



Hochschule für Angewandte
Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Bachelorthesis

Marvin Kübler

Modellierung des inneren Zellwiderstandes sowie der Polarisationskurve einer PEM-Elektrolysezelle

Department Maschinenbau und Produktion

*Department of Mechanical Engineering and
Production Management*

Marvin Kübler

**Modellierung des inneren Zellwiderstandes sowie der
Polarisationskurve einer PEM-Elektrolysezelle**

Bachelorarbeit eingereicht im Rahmen der Bachelorprüfung

im Studiengang Maschinenbau / Energie- und Anlagensysteme (B.Sc.)
am Department Maschinenbau und Produktion der Fakultät Technik und Informatik
der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Erstprüfer: Prof. Dr. Thorsten Struckmann

Zweitprüfer: Armin Laube (M.Sc.)

Abgabedatum: 01.06.2021

Zusammenfassung

Name des Studierenden:

Marvin Kübler

Thema der Bachelorthesis:

Modellierung des inneren Zellwiderstandes sowie der Polarisationskurve einer PEM-Elektrolysezelle

Stichworte:

Elektrolyse, PEMWE, Modellierung, ASR, Polarisationskurve

Kurzzusammenfassung:

Diese Arbeit befasst sich mit der nulldimensionalen Modellierung von Elektrolysezellen. Es wurde eine Literaturrecherche zu bestehenden Modellen durchgeführt. Aus den Erkenntnissen wurde ein Exceltool zur Berechnung des ASR von planaren und tubulären PEM-Elektrolysezellen entwickelt. Das Modell wurde mit Hilfe von experimentell ermittelten Daten validiert. Die Polarisationskurven verschiedener Zellen wurden mit einer Matlab-App modelliert und die Ergebnisse validiert.

Name of student:

Marvin Kübler

Title of the paper:

Modeling of the internal cell resistance and the polarization curve of a PEM electrolysis cell

Keywords:

Electrolysis, PEMWE, Modeling, ASR, Polarisationcurve

Abstract:

This work deals with zero dimensional modeling of electrolyser cells. A literature review of existing models was conducted. On this basis, an Exceltool was developed to calculate the ASR of planar and tubular PEM electrolysis cells. The model was validated using experimentally determined data. The polarization curves of different cells were modeled using a Matlab app and the results were validated.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	II
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen	VII
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	4
3 Theoretischer Hintergrund	5
3.1 Grundlagen der Wasserelektrolyse.....	5
3.2 Aufbau und Funktionsweise der PEM-Elektrolysezelle.....	6
3.3 Thermodynamische Grundlagen.....	8
3.4 Elektrochemische Verluste.....	9
4 Überblick des aktuellen Standes der PEM-Elektrolysemodellierung	11
4.1 Zusammenfassung relevanter Modelle für den inneren Zellwiderstand.....	11
4.1.1 Ohm'sches Modell nach Marangio et. al.....	12
4.1.2 Ohm'sches Modell nach Abdin et. al.....	15
4.1.3 Ohm'sches Modell nach Han et. al.....	17
4.2 Zusammenfassung relevanter Modelle für die Polarisationskurve	19
4.2.1 Zellspannung	20
4.2.2 Reversible Zellspannung.....	20
4.2.3 Aktivierungsüberspannung	21
4.2.4 Konzentrationsüberspannung.....	22
4.3 Fazit	22
5 Leitfähigkeitsmessung	24
5.1 Ziel des Versuchs	24
5.2 Grundlagen.....	24
5.3 Versuchsaufbau	25
5.3.1 Versuchsanordnung Widerstandsmessung.....	25
5.3.2 Versuchsaufbau Titanvließ	25
5.3.3 Prüfkörper Titanvlies	26
5.3.4 Versuchsaufbau additiv gefertigte Titan-Tubes	27
5.3.5 Prüfkörper additiv gefertigte Titan-Tubes.....	27
5.4 Messergebnisse.....	27

5.4.1	Titanvlies	27
5.4.2	Titan-Tubes.....	29
6	Modellierung des inneren Zellwiderstandes in EXCEL	31
6.1	Planares Zellmodell	31
6.1.1	Grundlegende Annahmen	31
6.1.2	Modellaufbau	35
6.1.3	Berechnung	38
6.1.4	Bedienung	41
6.1.5	Verifikation	42
6.1.6	Validierung	43
6.2	Tubuläres Zellmodell	47
6.2.1	Tubulärer Zellaufbau	48
6.2.2	Grundlegende Annahmen	49
6.2.3	Modellaufbau	54
6.2.4	Berechnung	55
6.2.5	Bedienung	57
6.2.6	Verifikation	57
6.2.7	Validierung	59
7	Modellierung der Polarisationskurve in MATLAB	63
7.1	Modell	63
7.2	Verifikation.....	64
7.3	Modellierung mit berechnetem ASR.....	67
8	Fazit und Ausblick.....	72
	Quellenverzeichnis	X
	Anhang.....	XIII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Strahlungsantrieb der langlebigen Treibhausgase, relativ zu 1750 [37].	1
Abbildung 1.2: Entwicklung energiebedingter Treibhausgas-Emissionen nach Quellgruppen [4].	2
Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle [7].	6
Abbildung 3.2: Aufbau der planaren Elektrolysezelle.	7
Abbildung 4.1: Äquivalentes elektrisches Ersatzschaltbild der Elektrode und der Platte nach Marangio et. al. [14].	13
Abbildung 4.2: Netzwerk aus Widerständen um einen Kanal [14].	13
Abbildung 4.3: Stern-/ Dreieckumwandlungen [14].	14
Abbildung 4.4: Äquivalentes elektrisches Ersatzschaltbild einer Halbzelle, nach Marr und Li [16].	16
Abbildung 4.5: Schema der Geometrie einer planaren Elektrolysezelle [21].	18
Abbildung 4.6: Äquivalentes elektrisches Ersatzschaltbild nach Han et. al. [21].	18
Abbildung 4.7: Anzahl der Veröffentlichungen zu PEM-Elektrolysemodellierung.	19
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung des Widerstandes.	25
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Prüfkörpers in der In-plane Leitfähigkeitsmessvorrichtung.	26
Abbildung 5.3: Links: Schematische Darstellung der additiv gefertigten Titan-Tubes; Rechts: Querschnitt und Bemaßung der Titan-Tubes.	27
Abbildung 5.4: Widerstand über die Länge aus der Messung des Titanvlieses ST/Ti/20/200/70 – 1 bei einem Strom von $I=0,8$ A.	28
Abbildung 5.5: Widerstand über die Länge aus der Messung der Proben 1 bis 3 des Titanvlieses ST/Ti/20/350/50 bei einem Strom von $I=0,8$ A.	28
Abbildung 5.6: Widerstand über die Länge aus der Messung der Proben 1 bis 3 des Titanvlieses ST/Ti/20/350/50 bei einem Strom von $I=0,8$ A.	29
Abbildung 5.7: Widerstand über die Länge aus der Messung der additiv gefertigten Titan-Tubes der Durchmesser D1 und D2 bei einem Strom von $I=0,8$ A und $I=0,2$ A.	30
Abbildung 6.1: Reihenschaltung der Einzelwiderstände.	31
Abbildung 6.2: Schema einer planaren Zelle mit dem betrachteten Ausschnitt in roter Umrandung.	32
Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau des Ausschnitts im Modell.	32
Abbildung 6.4: Parallelschaltung des Widerstandes einer Komponente im betrachteten Ausschnitt.	33
Abbildung 6.5: Elektronen- und Ionenleitung in der Katalysatorschicht am Beispiel einer CCM.	34
Abbildung 6.6: Aufbau des ASR-Modells für planare Zellen.	35
Abbildung 6.7: Ausgabe der Ergebnisse für die planare Zelle mit beispielhaften Werten.	37
Abbildung 6.8: Berechnung der Ohm'schen Überspannung für die planare Zelle.	37
Abbildung 6.9: Ohm'sche Überspannung η_{Ohm} [V] über Stromdichte i [mA/cm^2].	38
Abbildung 6.10: Abhängigkeit der, für die Ionenleitung relevanten Querschnittsfläche A_{ion} , gd vom Weganteil s_{ion} .	40
Abbildung 6.11: Geometrische Daten der vermessenen Zelle.	43
Abbildung 6.12: Spezifische Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Konzentration bei 25°C [24].	46
Abbildung 6.13: ASR über s_{ion} für die planare Zelle mit ALD-Beschichtung.	47
Abbildung 6.14: Aufbau der tubulären PEM-Elektrolysezelle mit gesintertem Titanvlies als Anode.	48
Abbildung 6.15: Baugruppe der tubulären Zelle mit Titanfilz-Anode.	49

Abbildung 6.16: Baugruppe der tubulären Zelle mit additiv gefertigter Titan-Anode	49
Abbildung 6.17: Schematische Darstellung des Querschnittes einer tubulären Zelle mit additiv gefertigter Titan-Tube als Anode.	50
Abbildung 6.18: Links: Schematische Darstellung der inneren Halbzelle; Rechts: Elektrisches Ersatzschaltbild der axialen Leitung	52
Abbildung 6.19: Definition der Länge <i>L_{zell}</i> bei Kontaktierung an beiden Zellenden	53
Abbildung 6.20: Aufbau des ASR-Modells für tubuläre Zellen.....	54
Abbildung 6.21: Ergebnisbox des ASR-Modells für tubuläre Zellen.....	55
Abbildung 6.22: Schematische Darstellung des verengten Elektronenpfads zwischen äußerer Gasdiffusionsschicht, Steg und Stromsammler	56
Abbildung 7.1: Benutzeroberfläche der Matlab-App zur Modellierung der Polarisationskurve	63
Abbildung 7.2: Polarisationskurve der planaren Zelle mit CCM aus Fitting Parametern.....	65
Abbildung 7.3: Polarisationskurve der planaren Zelle mit ALD-Beschichtung aus Fitting Parametern	65
Abbildung 7.4: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Vlies aus Fitting Parametern	66
Abbildung 7.5: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Tube aus Fitting Parametern.....	66
Abbildung 7.6: Polarisationskurve der planaren Zelle mit CCM aus berechnetem ASR	68
Abbildung 7.7: Polarisationskurve der planaren Zelle mit ALD-Beschichtung aus berechnetem ASR	69
Abbildung 7.8: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Vlies aus berechnetem ASR	70
Abbildung 7.9: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Tube aus berechnetem ASR.....	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bildungsenthalpie und Entropie von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser [10]	8
Tabelle 2: Parametersammlung aus veröffentlichten Modellen der PEMWE	23
Tabelle 3: Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit der vermessenen Titanvliese	29
Tabelle 4: Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit der vermessenen Titan-Tubes	30
Tabelle 5: Eingabeparameter zur Verifikation des planaren Zellmodells	42
Tabelle 6: Übersicht der Validierungsdaten für die Zelle mit CCM	44
Tabelle 7: Ergebnisse der Berechnung der planaren Zelle mit CCM	44
Tabelle 8: Übersicht der Validierungsdaten für die Zelle mit ALD-Beschichtung	45
Tabelle 9: Ergebnisse der Berechnung der planaren Zelle mit ALD-Beschichtung	47
Tabelle 10: Eingabeparameter zur Verifikation des tubulären Zellmodells	58
Tabelle 11: Übersicht der Validierungsdaten für die tubuläre Zelle mit einer Titan-Tube als innere Halbzelle	60
Tabelle 12: Ergebnisse der Berechnung einer tubulären Zelle mit einer Titan-Tube als innere Halbzelle	60
Tabelle 13: Übersicht der Validierungsdaten für die tubuläre Zelle mit einem Titanvlies als Anode	61
Tabelle 14: Ergebnisse der Berechnung einer tubulären Zelle mit Ti-Vlies als Anode	61
Tabelle 15: Fitting Parameter	64
Tabelle 16: Berechneter ASR als Eingabeparameter	67

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Formelzeichen		Einheit
A	Querschnittsfläche	[mm ²]
D	Durchmesser	[mm]
E^0	Normalpotenzial	[V]
F	Faradaykonstante	[C/mol]
F	Anpresskraft	[N]
g	Fallbeschleunigung	[m/s ²]
I	Elektrischer Strom	[A]
k	Verhältnis Protonen Rückpermeation zur totalen Permeation	-
K	Reaktionskoeffizient	-
l	Länge eines Leiters	[mm]
m	Masse	[kg]
N	Anzahl Zellen	-
n	Anzahl Messwerte	-
p	Druck	[Pa]
R	Ideale Gaskonstante	[J/mol K]
R	Elektrischer Widerstand	[Ω]
s	Standardabweichung	-
t	Dicke eines Leiters	[mm]
U	Elektrische Spannung	[V]
z	Ladungszahl	-
ΔG^0	Gibb'sche Freie Enthalpie	[J/mol]
ΔH^0	Molare Enthalpie	[J/mol]
ΔE^0	Reversible Zellspannung (unter Standardbedingungen)	[V]
U^0	Theoretische Zersetzungsspannung	[V]
U_{th}^0	Thermoneutrale Zersetzungsspannung	[V]
ΔS^0	Molare Entropie	[J/mol K]
T	Temperatur	[K]
α	Ladungstransferkoeffizient	-
ρ	Spezifischer elektrischer Widerstand	[$\Omega \cdot mm$]
σ	Spezifische Leitfähigkeit	[S/m]

Abkürzungen und Indizes	
<i>a</i>	Außen
<i>akt</i>	Aktivierung
<i>an</i>	Anode
<i>ASR</i>	Flächenspezifischer Widerstand
<i>ax</i>	Axial
<i>cc</i>	Stromsammler
<i>cl</i>	Katalysatorschicht
<i>co</i>	Externer Stromleiter
<i>Cu</i>	Kupfer
<i>eff</i>	Effektiv
<i>el</i>	Elektrisch
<i>eq</i>	Äquivalent
<i>fc</i>	Flowchannel
<i>gd</i>	Gasdiffusionsschicht
<i>ges</i>	Gesamt
<i>kat</i>	Kathode
<i>i</i>	Betrachteter Ausschnitt
<i>in</i>	Grenzfläche
<i>inn</i>	Innen
<i>ion</i>	Ionisch
<i>Komp</i>	Komponente
<i>Konz</i>	Konzentrationsüberspannung
<i>l</i>	Links
<i>Löt</i>	Lötstelle
<i>m</i>	Gemittelt
<i>me</i>	Membran
<i>n</i>	Negativ
<i>p</i>	Positiv
<i>pl</i>	Platte
<i>r</i>	Rechts
<i>rad</i>	Radial
<i>rev</i>	Reversibel
<i>st</i>	Steg
<i>th</i>	Theoretisch
<i>Zell</i>	Zelle

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Struckmann, für die Möglichkeit meine Bachelorarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe Elektrochemie anzufertigen zu können, bedanken. Ich konnte in dieser Zeit nützliche Erfahrungen und Eindrücke sammeln. Armin Laube möchte ich für die sehr gute und enge Betreuung und Unterstützung danken. Vielen Dank für die Zeit, die du für mich aufgebracht hast. Ich wünsche dir noch viel Erfolg bei deiner Doktorarbeit.

1 Einleitung

Die Begrenzung der menschengemachten Klimaerwärmung und Luftverschmutzung, und die damit verbundene Wende im Energie- und Verkehrssektor sind zentrale Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Die Erwärmung der Atmosphäre wird durch den Ausstoß von Treibhausgasen wie Methan, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid und diverse Flourchlorkohlenwasserstoffe begünstigt [1]. Vor allem Kohlenstoffdioxid wird durch industrielle Prozesse freigesetzt und trägt, nach Wasserdampf am meisten zur globalen Erwärmung bei [37]. In Abbildung 1.1 ist mit dem Strahlungsantrieb (Radiative Forcing) der Einfluss der langlebigen Treibhausgase auf das Klimasystem der Erde dargestellt. Der größte Anstieg des Strahlungsantriebs zwischen 1990 und 2019 ist Kohlenstoffdioxid zu zuordnen. Aus Abbildung 1.1 geht hervor, dass 2019 rund 62% des Strahlungsantriebs von langlebigen Treibhausgasen durch Kohlenstoffdioxid verursacht wurde.

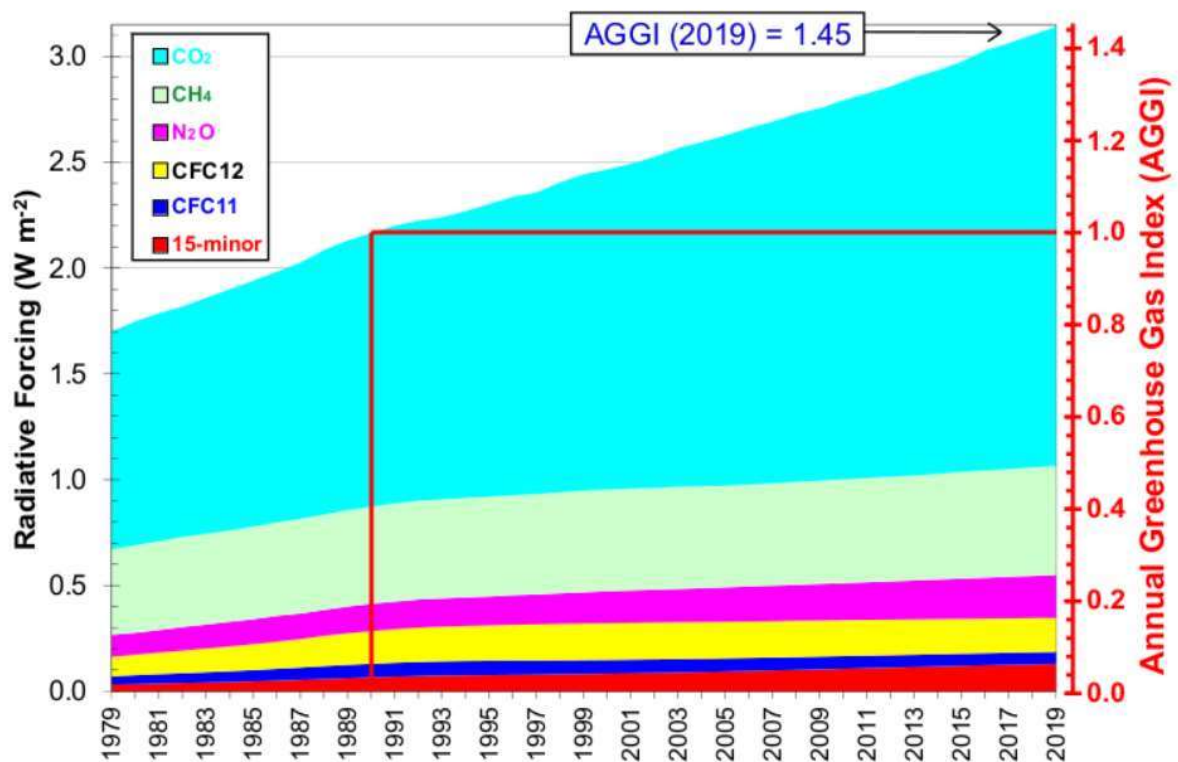


Abbildung 1.1: Strahlungsantrieb der langlebigen Treibhausgase, relativ zu 1750 [37].

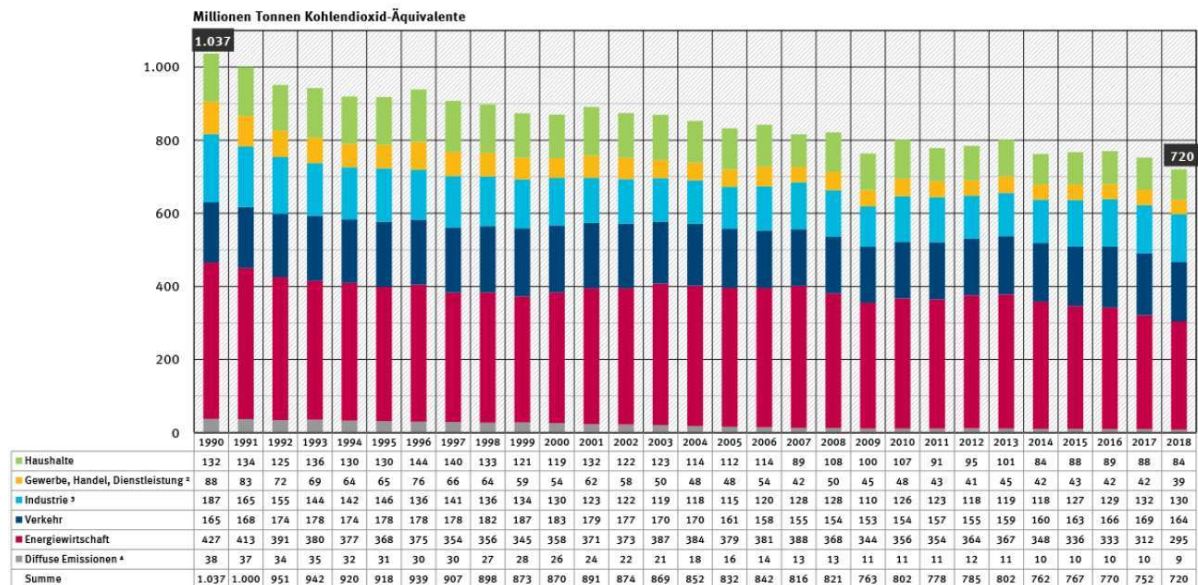
Da fossile Energieträger nach wie vor die Basis der Stromproduktion, Wärmebereitstellung und Kraftstoffe im Verkehrssektor bilden, ist der Wechsel auf regenerative Energien zur Begrenzung der globalen Erwärmung unumgänglich.

Die Reduktion des Ausstoßes von Treibhausgasen wurde erstmals 1997 auf internationaler Ebene und völkerrechtlich bindend von einigen Industriestaaten im Rahmen des sogenannten Kyoto-Protokolls auf der 3. Weltklimakonferenz in Japan vereinbart, welches 2005 in Kraft getreten ist. Für die EU gilt hieraus eine Minderung von 20% bis 2020 gegenüber 1990 von sieben Treibhausgasen. Als Nachfolgevereinbarung konnte auf der Weltklimakonferenz 2015 das Pariser Klimaschutzabkommen verhandelt werden. Als zentrales Ziel wird die Begrenzung der globalen Erwärmung auf deutlich unter 2 Grad Celsius gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter nun erstmals neben allen Industrienationen auch von allen Schwellen- und Entwicklungsländern

festgehalten. Außerdem soll die Weltwirtschaft zwischen 2050 und 2100 treibhausgasneutral werden [2]. Nationale Klimaschutzziele sollen selbst erarbeitet und vorgelegt werden. So ist es Ziel der deutschen Klimaschutzpolitik die nationalen Treibhausgas-Emissionen bis zum Jahr 2050 um 80 bis 95 % im Vergleich zu 1990 zu reduzieren [3].

Wie in Abbildung 1.2 zu erkennen, entstehen in Deutschland die größten energiebedingten Treibhausgas-Emissionen im Energiesektor, gefolgt von Verkehr, Industrie, den privaten Haushalten und Gewerbe.

Entwicklung der energiebedingten Treibhausgas-Emissionen¹ nach Quellgruppen



¹ in Kohlendioxid-Äquivalenten, berücksichtigt sind Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Lachgas (N₂O)
² einschließlich Militär und Landwirtschaft (energiebedingt)
³ enthält nur Emissionen aus Industrief Feuerungen, keine Prozessemissionen
⁴ durch Gewinnung, Umwandlung und Verteilung von Brennstoffen

Quelle: Umweltbundesamt, Nationale Transferstellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen 1990-2018, Stand 01/2020

Abbildung 1.2: Entwicklung energiebedingter Treibhausgas-Emissionen nach Quellgruppen [4]

Die Emissionen im Energiesektor sind vor allem auf die Verwendung von fossilen Brennstoffen zur öffentlichen Strom- und Wärmeerzeugung zurückzuführen. In der Stromerzeugung soll die Stilllegung emissionsintensiver Braunkohlekraftwerke mit schrittweisem Ersatz durch effizientere Kraftwerke sowie der Ausbau von regenerativen Energien wie Wind-, Wasser- und Solarenergie den Ausstoß von CO₂ reduzieren [4]. Die, durch die Industrie sowie in privaten Haushalten bedingte Freisetzung von Treibhausgasen wird größtenteils durch die Deckung des Wärmebedarfs durch konventionelle Heizstoffe verursacht. Als wesentlicher Nachteil der regenerativen Energien gilt die volatile Leistungsabgabe, durch die, bei hohem Anteil dieser Form der Energiegewinnung die Netzstabilität nicht gewährleistet werden kann [5]. Um die Schwankung der Verfügbarkeit elektrischer Energie zu kompensieren sind Energiespeichertechnologien nötig.

Durch die breiten Anwendungsmöglichkeiten von Wasserstoff als Energieträger zur Bereitstellung von Wärme und elektrischer Energie, als Kraftstoff und chemischem Speicher sowie als Rohstoff in der chemischen Industrie bei dessen Nutzung keinerlei Treibhausgase freigesetzt werden, gilt das Gas als vielversprechende Möglichkeit zur Abkehr von fossilen Energieträgern. Da Wasserstoff als Primärenergieträger in elementarer Form auf der Erde praktisch nicht vorkommt, muss er beispielsweise aus Wasser oder Kohlenwasserstoffen gewonnen werden. Die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser durch PEM-Elektrolyse ist durch die hohen Materialkosten für die Austauschmembran und die Edelmetallbeladung der Elektroden aktuell noch nicht

konkurrenzfähig. Das Ziel des Projektes „Tubulyze“ ist es, die üblicherweise planar ausgeführten Elektrolysezellen in eine tubuläre Form zu bringen, um die Materialkosten zu Senken ohne die Energieeffizienz zu vermindern [6].

Mathematische Modelle sind ein essenzielles Werkzeug in der Entwicklung von PEM-Elektrolysezellen, da sie den Einfluss verschiedener Parameter auf die Leistungsfähigkeit der Zelle offenbaren. Dadurch wird eine effiziente Optimierung der Zellen möglich. In dieser Arbeit soll ein Überblick veröffentlichter Modelle unterschiedlichster Komplexität erarbeitet werden, um die gewonnen Erkenntnisse in die Entwicklung eines OD-Modells zur Berechnung des flächenspezifischen Widerstandes (ASR) und in die Modellierung der Polarisationskurven von planaren und tubulären PEM-Elektrolysezellen fließen zu lassen.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projektes „Tubulyze“ zur Erforschung tubulärer Elektrolysezellen ist es nötig das Potenzial verschiedener Werkstoffkombinationen auszuloten, um die Leistungsfähigkeit der Zellen zu verbessern.

Aufgabe dieser Bachelorthesis ist es, ein 0-D Modell des elektrochemischen Verhaltens einer PEM-Elektrolysezelle zu entwickeln.

Folgende Unterziele sind hierfür definiert:

- 1.) Eine Literaturrecherche, um einen Überblick über den aktuellen Stand der Modellierung von PEM-Elektrolysezellen zu bekommen.
- 2.) Eine Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung von Eingabeparametern.
- 3.) Ein Excel-Modell zur Berechnung des inneren Zellwiderstandes.
- 4.) Ein Matlab-basiertes Modell zur Berechnung der Polarisationskurve.

Beide Modelle sind weder zeit- noch ortsabhängig.

Die Literaturrecherche soll den Fokus aktueller 0-D Modelle aufzeigen und vor allem die Modellierung des inneren Zellwiderstandes und der Polarisationskurve näher betrachten.

Als Input-Parameter für die Modellierung des inneren Zellwiderstandes, ist die elektrische Leitfähigkeit des Stromsammlers, der Elektroden und des Elektrolyts, die Geometrie der aktiven Fläche, sowie die Verbindung der Halbzellen und der Kontaktwiderstand vorgesehen. Als Output soll der Zellwiderstand der Halbzelle und der ganzen Zelle ausgegeben werden. Das entwickelte Modell soll mittels experimenteller Daten validiert werden.

Die Modellierung der Polarisationskurve soll aus einem bestehenden Matlab-Modell für Redox-Flow Batterien heraus entwickelt werden. Als Output soll die berechnete U-I Kurve der Zelle, unter Berücksichtigung relevanter Überspannungen geplottet werden. Außerdem soll zur Validierung des Modells eine Polarisationskurve aus experimentellen Daten eingelesen und dargestellt werden können.

3 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die notwendigen theoretischen Grundlagen einer PEM-Elektrolysezelle eingeführt. Hierzu zählt der Aufbau und die Funktionsweise einer Zelle sowie die thermodynamischen und elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten zur Berechnung der idealen Zellspannung, den Verlusten und der daraus resultierenden realen Zellspannung.

3.1 Grundlagen der Wasserelektrolyse

Als Elektrolyse bezeichnet man den Prozess der Zersetzung eines festen oder flüssigen Stoffs in seine Bestandteile durch elektrischen Strom. Über zwei Elektroden wird eine Spannung angelegt, welche eine Redox- Reaktion erzwingt. Damit diese kontrolliert abläuft, sind die beiden Elektroden durch ein Diaphragma, eine Membran oder einen festen O_2 -Leiter getrennt [7]. Grundsätzlich existieren aktuell drei verschiedene Verfahren zur Wasserelektrolyse: die alkalische Elektrolyse, die Membran-Elektrolyse und die Hochtemperatur-Elektrolyse. Die verschiedenen Verfahren können noch jeweils nach Betriebsdruck in atmosphärische Elektrolyse und Druckelektrolyse unterteilt werden [8]. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der sogenannten Polymer-Elektrolyt-Membran oder auch Proton Exchange Membrane Elektrolyse (PEM-Elektrolyse) bei atmosphärischem Druck. Die PEM-Elektrolyse hat ihren Ursprung in der Brennstoffzellentechnik und funktioniert auf invertierte Weise. Die gesamte Reaktion lässt sich mit folgender allgemeinen Reaktionsgleichung beschreiben:



Das Wasser wird der Anodenseite zugeführt. Während der Reduktion an der Anode gibt das Wasser Elektronen ab, wodurch Sauerstoffmoleküle und positiv geladene Wasserstoffionen (Kationen) frei werden. Die Reaktion dieser Halbzelle kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Um die Reduktion auf der Kathodenseite zu ermöglichen, muss die trennende Membran, das sogenannte Elektrolyt, durchlässig für Protonen sein aber isolierende Eigenschaften gegenüber Elektronen aufweisen. Die positiven Ladungsträger bewegen sich nun von der positiven Anodenseite auf die negative Kathodenseite, wo sie Elektronen aufnehmen und Wasserstoff entsteht:



3.2 Aufbau und Funktionsweise der PEM-Elektrolysezelle

Der Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle basiert auf der Nutzung von Kationen als Ladungsträger mit einer Polymermembran als Elektrolyt, wie in Abbildung 3.1 in planarer Ausführung schematisch dargestellt.

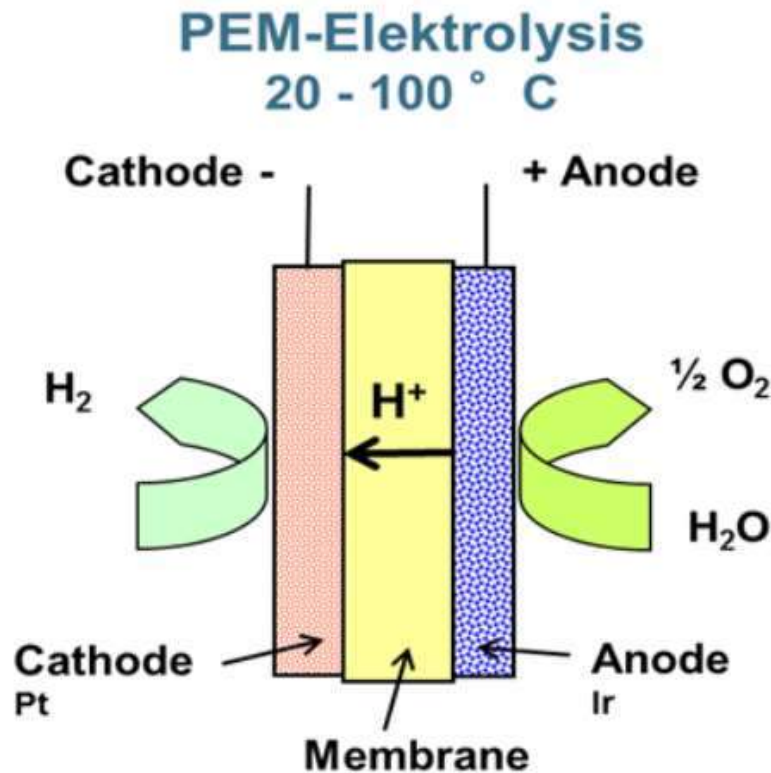


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle [7]

Die Polymermembran ermöglicht eine gute Protonenleitfähigkeit, während der Gasdurchtritt sehr gering gehalten wird. Dadurch besitzen die entstehenden Gase eine hohe Reinheit und es entwickelt sich keine Explosionsgefahr durch kritische Mischverhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas). Der Vorteil der PEM-Elektrolyse liegt unter anderem in der geringen Dicke der Membran (ca. 20-300 μm), was eine kompakte Bauweise ermöglicht [9]. Außerdem können Elektrolyseure dieser Bauart sehr gut dynamisch und auch reversibel betrieben werden, was sie für einen Einsatz als Power-to-Gas-Anlage an Solar- oder Windkraftanlagen qualifiziert.

Der Aufbau einer planaren PEM-Elektrolysezelle wird anhand Abbildung 3.2 erläutert.

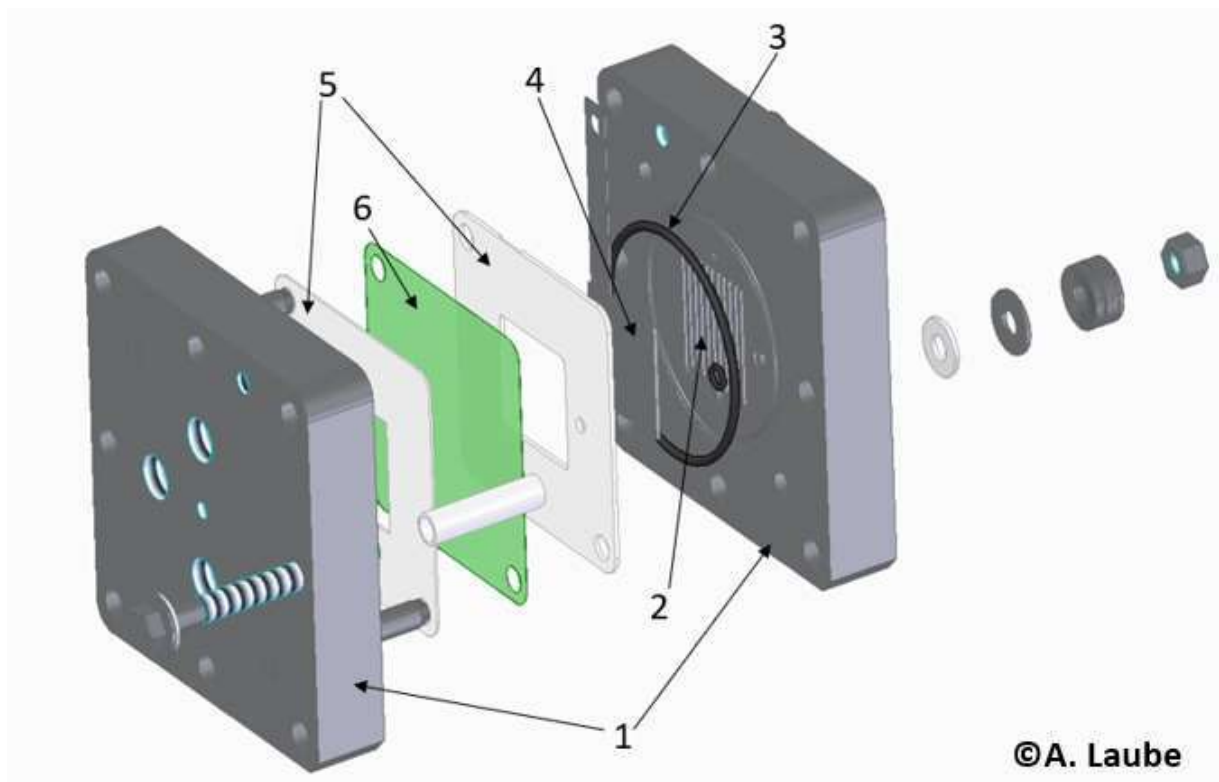


Abbildung 3.2: Aufbau der planaren Elektrolysezelle

Die Zelle besteht aus mehreren Komponenten, die mittels Schraubverbindungen montiert sind. Die Platten (1) an den Außenseiten der Zelle bilden die Stromsammler. Die Platten sind mit Vertiefungen versehen, die die Flowchannel (2) für das Wasser und die entstehenden Gase bilden. Um den Austritt dieser Stoffe zu verhindern, sind verschiedene Dichtungen verbaut. Die Flowchannel werden mithilfe von Dichtungsringen (3) abgedichtet. Außerdem sind zwischen den folgenden Komponenten weitere Dichtungen (5) eingesetzt. Die Elektroden (4) befindet sich zwischen der Platte (1) und der Membran (6). In Abbildung 3.2 ist nur eine der Elektroden erkennbar, es befindet sich jedoch auf beiden Seiten der Membran eine Elektrode. Die planaren Zellen, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete werden, besitzen eine Elektrode aus Titanvlies in der positiven, bzw. Grafitvlies in der negativen Halbzelle. Ist die Katalysatorschicht direkt auf die Membran aufgebracht, spricht man von einer Catalyst-coated Membrane (CCM). Es ist auch möglich die Katalysatorschicht mittels Atomlagenabscheidung (ALD) auf die Elektroden aufzubringen, was eine geringere Katalysatorbeladung ermöglicht. Die Membran besteht aus Perfloursulfonsäure (PFSA).

Während des Betriebs wird flüssiges Wasser bei etwa 60°C und atmosphärischem Druck der Anodenseite zugeführt. Hier findet die, in Gleichung (2) beschriebene Oxidation statt. Das Wasser erreicht die Katalysatorbeschichtung, wo die Moleküle Elektronen an die als Stromsammler fungierende Anode abgeben. Der entstandene, zweiatomige Sauerstoff wird innerhalb der Anode aus der Zelle abtransportiert, während die Protonen durch die PFSA Membran auf die Kathodenseite wandern. Die Elektronen werden durch einen externen Stromkreis über die Stromquelle und den Stromsammler an die Kathode geleitet. Hier treffen die Protonen auf die Katalysatorschicht der Kathode, wo Elektronen aufgenommen werden und, wie in Gleichung (3) beschrieben zweiatomiger Wasserstoff entsteht. Das Gas wird nun über Strömungskanäle im Stromsammler abgeleitet.

3.3 Thermodynamische Grundlagen

Um die Wassermoleküle elektrolytisch in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen muss Energie zugeführt werden. Die theoretische Zersetzungsspannung U_0 , ab der eine kontinuierliche Zersetzung der Wassermoleküle unter Standardbedingungen eintritt, lässt sich über die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen ΔE_{rev}^0 oder mithilfe der Gibb'schen Freien Reaktionsenthalpie der Zellreaktion ΔG^0 berechnen.

$$U_0 = -\Delta E_{rev}^0 = \frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (4)$$

Die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen ΔE_{rev}^0 berechnet sich nach Gleichung (5) durch die Differenz der Elektrodenpotenziale:

$$\Delta E_{rev}^0 = E_{Kat}^0 - E_{An}^0 \quad (5)$$

Der Normalwasserstoffelektrode (Kathode) wird ein Potenzial von 0 V unter Standardbedingungen zugeordnet, während die Sauerstoffelektrode (Anode) ein Potenzial von 1,23 V besitzt. Somit ergibt sich eine reversible Zellspannung von: $\Delta E_{rev}^0 = -1,23 \text{ V}$. Das negative Vorzeichen gibt an, dass es sich um eine endotherme Reaktion handelt.

Die Gibb'sche Freie Enthalpie der Zellreaktion lässt sich nach Gleichung (6) mithilfe von thermodynamischen Tabellenwerten berechnen.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (6)$$

Die benötigte Energie setzt sich aus der molaren Enthalpie ΔH^0 , die mittels elektrischen Stroms zugeführt wird, und dem entropischen Anteil $T\Delta S^0$ der als Wärme zugeführt werden muss und nicht in Nutzarbeit umgewandelt werden kann, zusammen.

Für 1 Mol flüssiges Wasser benötigt man unter Standardbedingungen ($T=298,15 \text{ K}$ und $p=1 \text{ bar}$) laut Tabelle 1 eine Freie Enthalpie von $\Delta G^0 = 237,13 \text{ kJ}$ [10]. Die Vorzeichen aus der Tabelle müssen umgekehrt werden, da es sich um Zersetzung und nicht um Bildung von Wasser handelt.

Tabelle 1: Bildungsenthalpie und Entropie von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser [10]

Stoff	molare Enthalpie ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	Gibb'sche Freie Enthalpie ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	molare Entropie S^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
O ₂ (g)	0	0	+205,14
H ₂ (g)	0	0	+130,68
H ₂ O(fl)	-285,83	-237,13	+69,91
H ₂ O(g)	-241,82	-228,57	+188,83

Mit einer Ladungszahl $z = 2$ und der Faradaykonstante $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ nun nach Gleichung (4) eine theoretische Zersetzungsspannung von $U_0 \approx 1,23 \text{ V}$, ab der theoretisch eine kontinuierliche Wasserelektrolyse einsetzt.

Beachtet man, dass keine externe Wärmequelle zur Verfügung steht, muss die gesamte Energie, die für die Reaktion nötig ist aus der elektrischen Energie bezogen werden. Die benötigte Spannung, um die Elektrolyse aufrecht zu erhalten ist also höher als U_0 . Diese sogenannte thermoneutrale Spannung betrachtet allein die molare Enthalpie ΔH^0 und berechnet sich nach Gleichung (7) [11].

$$U_{th}^0 = \frac{\Delta H^0}{z \cdot F} = \frac{285,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 1,48 \text{ V} \quad (7)$$

U_{th}^0 ist die fiktive Spannung, oberhalb derer die Elektrolyse Wärme freisetzt [10].

Die reversible Zellspannung E_{rev} , auch Nernst-Spannung genannt, ist abhängig von Temperatur und Konzentration, bzw. Druck der Reaktionspartner. Weichen diese Parameter von den Standardbedingungen ab, kann die reversible Zellspannung mit der Nernst-Gleichung berechnet werden [12]:

$$E_{rev} = \Delta E_{rev}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(K) \quad (8)$$

Der Reaktionsquotient K ist wie folgt definiert:

$$K = \frac{a(\text{Produkte})}{a(\text{Edukte})} \quad (9)$$

Die Variable a wird bei Festkörpern gleich 1 gesetzt, für Lösungen zu dem Verhältnis der Konzentration $a_i = \frac{c_i}{c_0}$ und bei Gasen zu dem Verhältnis des Partialdrucks zum jeweiligen Standardwert: $a_i = \frac{p_i}{p_0}$.

3.4 Elektrochemische Verluste

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten Gleichungen beschreiben einen verlustfreien Prozess. Sobald durch die Elektrolysezelle ein elektrischer Strom I fließt, stellen sich verschiedene Verlustmechanismen ein. Die praktische Zersetzungsspannung, die mindestens notwendig ist, um die fortlaufende Dissoziation von Wasser aufrecht zu erhalten, ergibt sich nach Gleichung (10) aus der reversiblen Zellspannung und der Summe der auftretenden Überspannungen [12]. Diese zu überwindenden Überspannungen lassen sich in faraday'sche und nicht faraday'sche Verluste unterteilen. Letztere sind die Ohm'sche Überspannung η_{ohm} , sowie die Konzentrationsüberspannung η_{konz} . Als faraday'scher Verlust wird die Aktivierungsüberspannung η_{akt} an den Elektroden bezeichnet.

$$U_{Zell} = E_{rev} + \eta_{akt} + \eta_{ohm} + \eta_{konz} \quad (10)$$

Die Berechnung der Ohm'schen Überspannung basiert auf dem Ohm'schen Gesetz, welches die elektrische Spannung U als proportional zum elektrischen Widerstand R und der elektrischen Stromstärke I definiert:

$$U = R \cdot I \quad (11)$$

Die Ohm'schen Verluste sind somit abhängig von dem elektrischen Widerstand der Zelle R_{Zell} und berechnet sich nach Gleichung (12).

$$\eta_{ohm} = I \cdot R_{Zell} \quad (12)$$

Wie sich der Zellwiderstand R_{Zell} zusammensetzt wird im Kapitel 4.1 beschrieben.

Die Aktivierungsüberspannung wird durch die benötigte Aktivierungsenergie und der Kinetik der Elektrodenreaktion hervorgerufen. Der Durchtrittsvorgang der Elektronen in die Elektrode durch den Tunneleffekt bestimmt die Aktivierungsüberspannung, wobei sich unterschiedliche Anteile der Aktivierungsverluste für die Sauerstoff- und für die Wasserstoffentwicklung ergeben [10]. Die Aktivierungsüberspannung kann mithilfe der Butler-Volmer Gleichung berechnet werden:

$$I = I_{0,kat} \left[\frac{c_{PE}}{c_{PS}} \cdot e^{\frac{\alpha_{kat} \cdot z \cdot F \cdot \eta_{akt,kat}}{R \cdot T}} - \frac{c_{RE}}{c_{RS}} \cdot e^{\frac{-(1-\alpha_{kat}) \cdot z \cdot F \cdot \eta_{akt,kat}}{R \cdot T}} \right] \quad (13)$$

Mit c_{PE} , c_{PS} , c_{RE} und c_{RS} werden die unterschiedlichen Konzentrationen der Produkte (P) und Edukte (R) in der Nähe der Elektrode (E) oder der Lösung (S) bezeichnet [13]. Gleichung (13) beschreibt die Reaktion an der Halbzelle. In diesem Fall die Kathode k mit dem Ladungstransferkoeffizient α und dem Austauschstrom I_0 . Zur Berechnung der Aktivierungsüberspannung können einige Annahmen getroffen und Vereinfachungen vorgenommen werden, welche im Kapitel 6 zur Modellierung der Polarisationskurve näher besprochen werden.

Die Konzentrationsüberspannung entsteht in den Elektrodenschichten und dem Stromsammler durch die begrenzte Geschwindigkeit des Stofftransports. Bei hohen Stromdichten blockieren die entstehenden Gasblasen die aktive Elektrodenfläche, wodurch die Versorgung mit Wasser gehemmt wird und die Zellspannung steigt. Die Konzentrationsüberspannung kann mittels der Nernst-Gleichung abgeschätzt werden [13]:

$$\eta_{konz} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c}{c_0} \quad (14)$$

Die Variable c beschreibt hier die Konzentration von Sauer- oder Wasserstoff an der Grenzfläche zwischen Membran und Elektrode und c_0 die Referenzkonzentration.

Abgesehen von den beschriebenen elektrochemischen Verlusten können durch Diffusion hervorgerufene Permeationsvorgänge auch Massenverluste bewirken, welche in dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

4 Überblick des aktuellen Standes der PEM-Elektrolysemodellierung

Um einen Einblick in die Modellierung von PEM-Elektrolysezellen zu gewinnen wurden wissenschaftliche Veröffentlichungen gesichtet, die verschiedene Ansätze wiedergeben. Diese Literaturrecherche soll als Fundament für die, in den nächsten Kapiteln vorgestellte Entwicklung einer 0-D Modellierung tubulärer Zellen dienen. Durch verschiedene Zielsetzungen weisen die vorgestellten Modelle einen unterschiedlichen Grad an Komplexität und Umfang auf. Um den Fokus der betrachteten Simulationen einordnen zu können, werden die Rahmenbedingungen, die relevanten Sub-Modelle und der jeweilige mathematische Ansatz besprochen.

Die veröffentlichten Modelle können in folgende Klassen unterteilt werden:

- Elektrochemische Modelle, die das elektrische Verhalten der Zelle beschreiben
- Elektrische Modelle, die das Verhalten einzelner Komponenten des Systems beschreiben
- Thermische Modelle zur Temperaturberechnung
- Modelle für den Stofftransport von Edukten und Produkten
- Fluidynamische Modelle zur Berechnung des Strömungsverhaltens

Der mathematische Ansatz der Modelle kann auf analytischen oder empirischen Gleichungen beruhen und sich wiederum auf den statischen Zustand begrenzen oder auch dynamisches Verhalten abbilden. Des Weiteren wird in einigen Modellen neben einzelnen Zellen oder Stacks auch das gesamte System bestehend aus Elektrolysezelle und Komponenten wie Pumpen, Wärmeübertrager oder die Spannungsquelle betrachtet.

Für diese Arbeit sind ausschließlich elektrochemische Modelle interessant, da die Zielsetzung die Berechnung der Polarisationskurve einer Zelle ist. Außerdem soll nur der statische Zustand dargestellt werden.

Einleitend wird eine kurze Zusammenfassung der gesichteten Veröffentlichungen gegeben, um anschließend einzelne PEM-Elektrolysemodelle näher zu betrachten und deren Vor- und Nachteile im Hinblick auf die geplante Modellierung zu diskutieren.

4.1 Zusammenfassung relevanter Modelle für den inneren Zellwiderstand

Die Verluste durch den Ohm'schen Widerstand stammen aus der begrenzten elektrischen Leitfähigkeit der Komponenten. Betrachtet werden kann die Membran, die Elektroden, die Katalysatorschicht, der Stromsampler und die Kontaktwiderstände. In allen Modellen liegt zur Berechnung der Ohm'schen Überspannung das Ohm'sche Gesetz nach Gleichung (11) zu Grunde. Diese Verluste werden in den gesichteten Modellen durch unterschiedliche Herangehensweisen mit einbezogen. Da angenommen wird, dass die Membran den größten Beitrag zum elektrischen Widerstand leistet, besteht die Möglichkeit die restlichen Komponenten zu vernachlässigen [13]. Ansonsten wird von einigen Autoren ein elektrisches Ersatzmodell des Zellaufbaus entwickelt, das die Komponenten als Verschaltung von äquivalenten Widerständen darstellt [14] [15] [16] [17] [21]. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines Gesamtwiderstandes der Zelle, der als Fitting-Parameter aus empirischen Daten gewonnen wird [18].

Zur Berechnung der Leitfähigkeit einer Nafion-Membran σ_{me} wird durchgehend Gleichung (15) verwendet [11]:

$$\sigma_{me} = (0,005139 \cdot \lambda - 0,00326) \cdot e^{1268 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T})} \quad (15)$$

Die Leitfähigkeit der Nafion-Membran ist temperaturabhängig und ihr Feuchtigkeitsgehalt ist durch λ gegeben.

Aus den relevanten Arbeiten sind die Ansätze für ein elektrisches Ersatzschaltbild von Marangio et. al., Abdin et. al. und Han et. al. besonders interessant und sollen im Folgenden vorgestellt werden:

4.1.1 Ohm'sches Modell nach Marangio et. al.

Das Modell von Marangio et. al. wurde entwickelt, um die Leistungsfähigkeit einer Hochdruck-PEM-Elektrolysezelle zu untersuchen. Dafür wurde ein elektrochemisches Modell des Stacks aufgebaut, mit dem Ziel die Polarisationskurve in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zu simulieren. Es werden zur Berechnung der Ohm'sche Überspannung die äquivalenten elektrischen Widerstände der Elektroden, der bipolaren Platten und der Membran miteinbezogen [14].

$$\eta_{ohm} = R_{me} \cdot I + (R_{eq,A} + R_{eq,K}) \cdot I \quad (16)$$

$R_{eq,A}$ und $R_{eq,K}$ bezeichnen die äquivalenten Widerstände, die sich aus der Elektrode und der Platte auf Anoden- bzw. Kathodenseite ergeben. Zur Berechnung dieser äquivalenten Widerstände wird das in Abbildung 4.2 dargestellte Ersatzschaltbild verwendet.

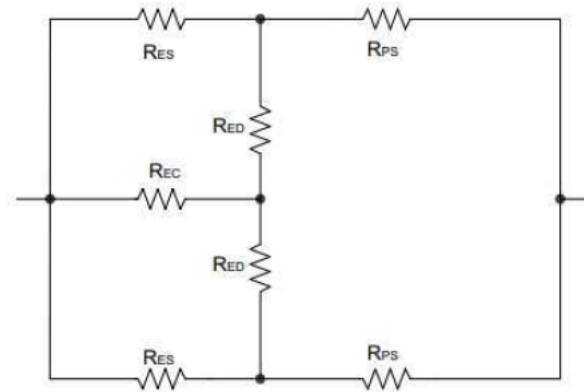
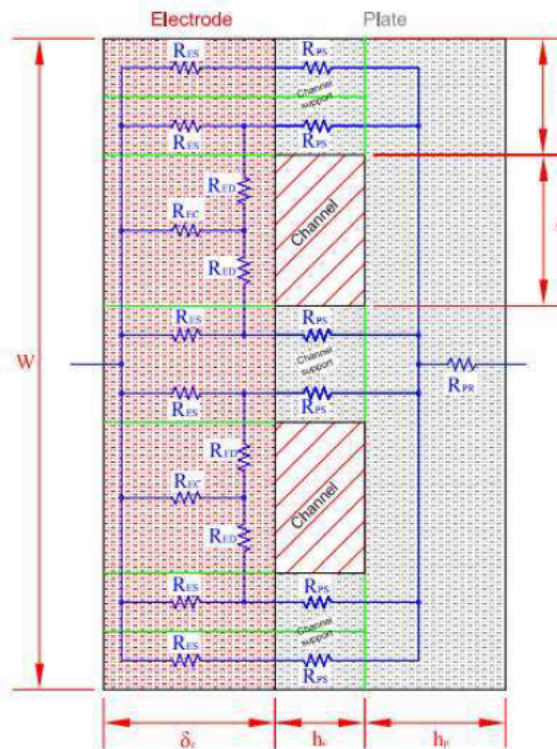


Abbildung 4.2: Netzwerk aus Widerständen um einen Kanal [14].

Abbildung 4.1: Äquivalentes elektrisches Ersatzschaltbild der Elektrode und der Platte nach Marangio et. al. [14].

Für ein 0D-Modell wird die Annahme getroffen, dass die Stromdichte am Übergang zwischen Elektrode und Membran über die Fläche konstant ist. Der Ohm'sche Widerstand eines Leiters lässt sich aus der Geometrie und dem spezifischen Widerstand ρ berechnen, wie in Gleichung (17) zu sehen:

$$R_{ohm} = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (17)$$

Die durchströmte Länge in Leitungsrichtung wird mit l bezeichnet, während A die Querschnittsfläche des Leiters senkrecht zur Strömungsrichtung ist. Die Elektrode und die Platte werden als Kombination aus jeweils zwei verschiedenen elektrischen Widerständen modelliert. Die Elektrode ist zwischen zwei benachbarten Kanälen in zwei Teile mit dem Widerstand R_{ES} aufgeteilt, die jeweils die Hälfte der Breite der Kanalabgrenzung messen. Die in Abbildung 4.2 verwendeten Widerstände werden mithilfe der folgenden Gleichungen berechnet:

$$R_{ES} = \rho_{el} \cdot \frac{\delta_{el}}{\frac{w_s}{2} \cdot L} \quad (18)$$

$$R_{EC} = \rho_{el} \cdot \frac{\delta_{el}}{w_c \cdot L} \quad (19)$$

$$R_{ED} = \rho_{el} \cdot \frac{\frac{w_c}{4}}{\delta_{el} \cdot L} \quad (20)$$

$$R_{PS} = \rho_{pl} \cdot \frac{h_c}{\frac{w_s}{2} \cdot L} \quad (21)$$

$$R_{PR} = \rho_{pl} \cdot \frac{h_p}{A} \quad (22)$$

In dem Teil der Elektrode, der an einen Kanal grenzt, können sich die Elektronen nicht auf direktem Wege zur Platte bewegen, weshalb hier die beiden Widerstände R_{EC} und R_{ED} eingeführt wurden. Als spezifischer Widerstand der Elektrode ρ_{el} wird der Wert des Elektrodenmaterials verwendet, ohne die Porosität zu beachten, wie bei den folgenden Modellen. Mit R_{PS} sind die Widerstände der Platte in den Kanalabgrenzungen bezeichnet, während R_{PR} den Widerstand des hinteren, ungeteilten Bereichs der Platte benennt. Die Abmessungen w_c , w_s , δ_{el} und h_p sind Abbildung 4.1 zu entnehmen. Die Länge der Membran, orthogonal zum Schnitt in Abbildung 4.1 wird hier L genannt. Die Gleichungen (18) bis (22) sind jeweils auf Anoden- und Kathodenseite anwendbar.

Um aus dem, in Abbildung 4.2 dargestellten Netzwerk aus Widerständen den äquivalenten Widerstand pro Kanal $R_{eq,fc}$ zu berechnen, werden von Marangio et. al. einige Umformungen vorgenommen, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind.

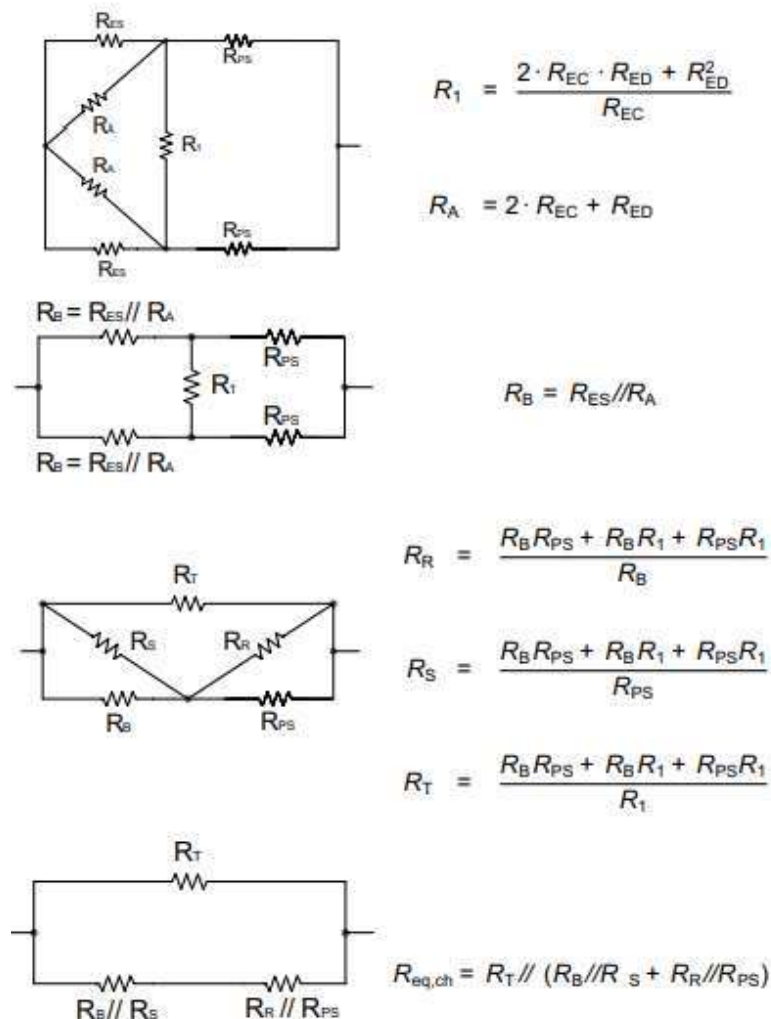


Abbildung 4.3: Stern-/Dreieckumwandlungen [14]

Es ist zu beachten, dass sich die Struktur aus Abbildung 4.2 mit der Anzahl der Kanäle $n_{fc,A}$ auf Anodenseite bzw. $n_{fc,K}$ auf Kathodenseite wiederholt. Der äquivalente Widerstand der jeweiligen Halbzelle berechnet sich schließlich nach Gleichung (23) und (24):

$$R_{eq,A} = \frac{R_{ES,A} + R_{PS,A}}{2} // \frac{R_{eq,fc,A}}{n_{fc,A}} + R_{PR,A} \quad (23)$$

$$R_{eq,K} = \frac{R_{ES,K} + R_{PS,K}}{2} // \frac{R_{eq,fc,K}}{n_{fc,K}} + R_{PR,K} \quad (24)$$

Zur Berechnung der, durch die Membran hervorgerufene Ohm'sche Überspannung wird für einen Nulldimensionalen Ansatz die folgende Gleichung empfohlen:

$$\eta_{Ohm,me} = \delta_{me} \cdot \frac{I}{A \cdot \sigma_{me}} \quad (25)$$

Um die Leitfähigkeit der Membran σ_{me} wird die, in Kapitel 4.1 vorgestellte empirische Gleichung (15) verwendet. Allerdings wird auch ein analytischer Ansatz von Bernardi und Verbugge vorgestellt [23]:

$$\sigma_{me} = \frac{F^2 C_{H^+} \cdot D_{H^+}}{R \cdot T_{Zell}} \quad (26)$$

Hierbei ist die Leitfähigkeit der Membran abhängig von der Konzentration und dem Diffusionsvermögen der Wasserstoffionen in der Membran C_{H^+} bzw. D_{H^+} und der Temperatur der Zelle T_{Zell} . Zur Berechnung der Leitfähigkeit der Membran mit Gleichung (15) wird ein Feuchtigkeitsgehalt von $\lambda = 25$ angenommen.

4.1.2 Ohm'sches Modell nach Abdin et. al.

Das Modell von Abdin et. al. wurde in Simulink entwickelt, um die Einflüsse verschiedener interner Komponenten auf die Zellspannung zu untersuchen und so eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit zu ermöglichen. Neben den gängigen Berechnungen der verschiedenen Überspannungen ist auch ein Untermodell zur Berechnung der Stoffströme integriert.

Die Berechnung der Ohm'schen Überspannung basiert grundsätzlich auf dem Ohm'schen Gesetz nach Gleichung (11). Die Ohm'schen Verluste der Zelle ergeben sich in diesem Modell aus dem Widerstand der Elektroden R_{el} , der bipolaren Platte R_{pl} und der Membran R_{mem} [16].

$$\eta_{Ohm} = (R_{el} + R_{pl} + R_{me}) \cdot I \quad (27)$$

Um die einzelnen Widerstände ermitteln zu können wird auf ein elektrisches Ersatzschaltbild zurückgegriffen, dass von Marr und Li zur Modellierung einer PEM-Brennstoffzelle veröffentlicht wurde [22].

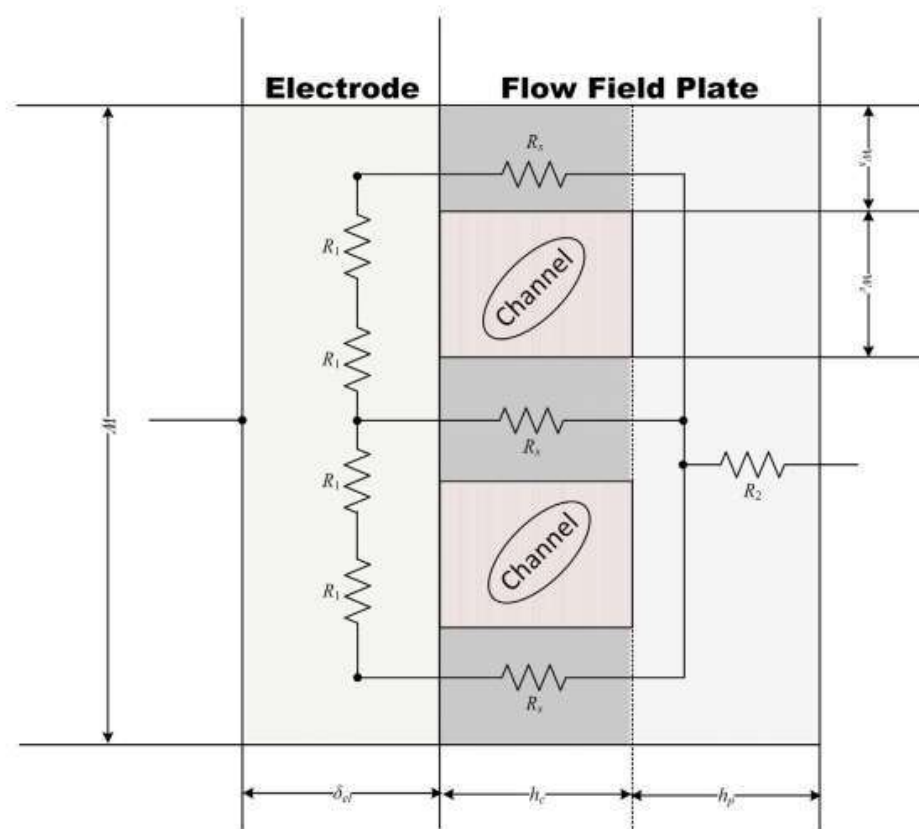


Abbildung 4.4: Äquivalentes elektrisches Ersatzschaltbild einer Halbzelle, nach Marr und Li [16]

Das Ersatzschaltbild ist etwas einfacher aufgebaut als in der Arbeit von Marangio et. al. und kommt mit drei verschiedenen Widerständen R_1 , R_s und R_2 aus. Die Berechnung der einzelnen Widerstände basiert auch hier auf Gleichung (17), jedoch wird für den Widerstand der Elektrode ein effektiver spezifischer Widerstand ρ_{eff} verwendet, der sich mit Hilfe der sogenannten Bruggemann Korrektur wie folgt berechnet:

$$\rho_{eff} = \frac{\rho_{el}}{(1 - \epsilon)^{1,5}} \quad (28)$$

Neben dem spezifischen Widerstand des Elektrodenmaterials ρ_{el} , fließt hier die Porosität der Elektrode ϵ mit ein. Von Han et. al. wird die Porosität ebenfalls beachtet, jedoch nicht mit dem Exponent 1,5 [21]. Des Weiteren wird angenommen, dass die mittlere Länge des Weges den ein Elektron zurücklegt, $\frac{w_c + w_s}{4}$ entspricht. Die Maße w_c und w_s können Abbildung 4.4 entnommen werden und beziehen sich auf die Breite des Kanals bzw. der Kanalabgrenzung. Die in Abbildung 4.4 dargestellten Ersatzwiderstände berechnen sich nun wie folgt:

$$R_1 = \frac{\rho_{eff}(w_c + w_s)}{4L \cdot n_{fc} \cdot \delta_{el}} \quad (29)$$

Mit L ist hier wiederum die Länge der Membran-Elektroden-Baugruppe orthogonal zum, in Abbildung 4.4 dargestellten Schnitt angegeben. n_{fc} und δ_{el} haben die gleiche Bedeutung wie im vorangegangenen Modell und geben die Anzahl der Strömungskanäle bzw. die Dicke der Elektrode an.

Auf Anode und Kathode angewendet ergibt sich aus Gleichung (30) der Gesamtwiderstand der Elektroden.

$$R_{el} = \frac{\rho_{eff}}{8L} \cdot \left[\frac{w_c^A + w_s^A}{n_{fc}^A \cdot \delta_{el}^A} + \frac{w_c^K + w_s^K}{n_{fc}^K \cdot \delta_{el}^K} \right] \quad (30)$$

Der hintere Teil der Platte wird durch den Widerstand R_2 dargestellt und kann nach Gleichung (31) berechnet werden.

$$R_2 = \frac{\rho_p \cdot h_p}{W \cdot L} \quad (31)$$

Gleichung (31) wird auf die Anoden- und die Kathodenseite angewendet und bezieht sich auf den spezifischen Widerstand der Platte ρ_p , die Strecke vom Rand der Platte bis zu den Strömungskanälen h_p und die Breite der Membran-Elektroden-Baugruppe W . Analog dazu wird der Widerstand R_s berechnet:

$$R_s = \frac{\rho_p \cdot h_c}{n_{fc}^s \cdot w_s \cdot L} \quad (32)$$

Der Parameter n_{fc}^s beschreibt die Anzahl der Kanalabgrenzungen, die betrachtet werden. Somit ergibt sich der Gesamtwiderstand der Platte R_{pl} wie folgt:

$$R_{pl} = (R_s^A + R_s^K) + (R_2^A + R_2^K) \quad (33)$$

Die Berechnung der Ohm'schen Überspannung, verursacht durch die Membran ist in Gleichung (34) dargestellt.

$$\eta_{Ohm}^{me} = \frac{\delta_{me} \cdot i}{\sigma_{me}} \quad (34)$$

Mit δ_{me} wird die Membrandicke mit einbezogen und mit σ_{me} die Leitfähigkeit, die mittels Gleichung (15) berechnet wird. Für die Ohm'sche Überspannung der gesamten Zelle werden die Verluste der einzelnen Komponenten aufsummiert.

$$\eta_{Ohm} = \eta_{Ohm}^{el} + \eta_{Ohm}^{pl} + \eta_{Ohm}^{me} \quad (35)$$

4.1.3 Ohm'sches Modell nach Han et. al.

Die Arbeit von Han et. al. zeichnet sich durch ein neu eingeführtes Modell der Ohm'schen Verluste aus, in dem nun auch die elektrischen Widerstände an den Grenzflächen zwischen Membran und Elektrode mit einbezogen werden. Zweck dieser Modellierung ist ein besseres Verständnis der Einflüsse von Designparametern und Betriebsbedingungen auf die Leistungsfähigkeit der Zelle. Im Zuge Dessen wurde Veränderungen in der Betriebstemperatur, dem Druck, der Austauschstromdichte und der Dicke der Elektrode und der Membran untersucht. Diese Untersuchungen ergaben einen signifikanten Einfluss der Dicke der Membran und Elektrode. Außerdem sind bei einer Stromdichte von 1,5 A/cm² etwa 31,8 % der gesamten Ohm'schen Verluste auf den elektrischen Widerstand der Grenzflächen zwischen Membran und Elektrode zurückzuführen [21].

Das Schema in Abbildung 4.5 wird zur Definition der Strecken genutzt, die in den Gleichungen verwendet werden.

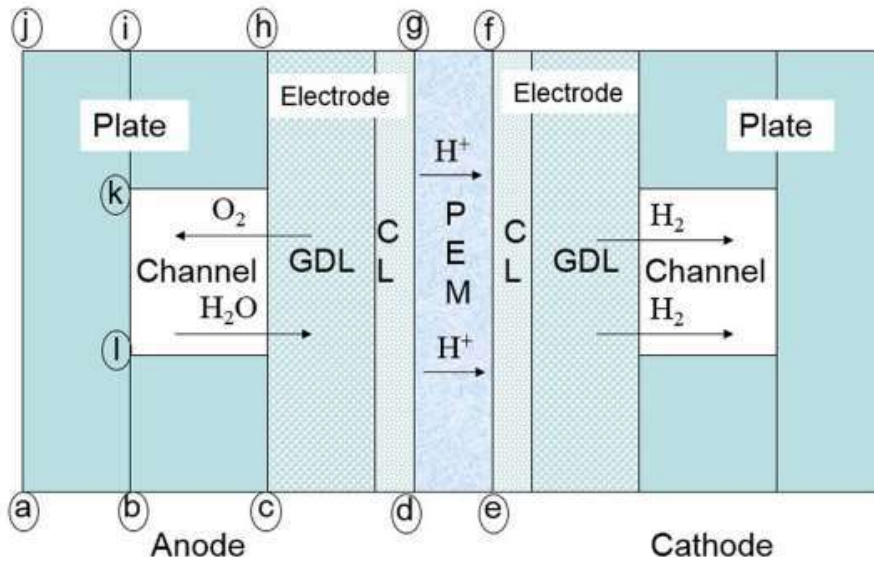


Abbildung 4.5: Schema der Geometrie einer planaren Elektrolysezelle [21]

Die Berechnung der Ohm'schen Überspannung ist im Vergleich mit den vorangegangenen Modellen noch um den elektrischen Widerstand der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Membran R_{in} erweitert. Die Ohm'schen Verluste der Zelle setzen sich wie folgt zusammen:

$$\eta_{Ohm} = (R_{p1,A} + R_{e2,A} + R_{in,A}) \cdot iA + (R_{p1,K} + R_{e2,K} + R_{in,K}) \cdot iA + R_{me} \cdot iA \quad (36)$$

In Abbildung 4.6 ist der Aufbau des äquivalenten elektrischen Ersatzschaltbilds des Zellausschnitts dargestellt.

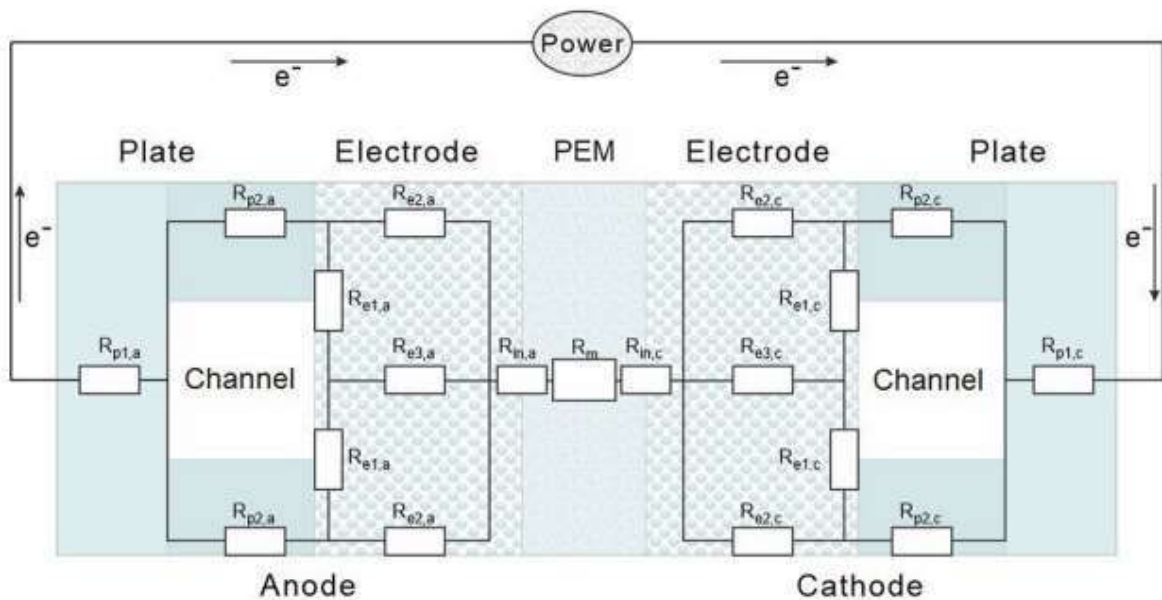


Abbildung 4.6: Äquivalentes elektrisches Ersatzschaltbild nach Han et. al. [21]

Die Ersatzwiderstände der Elektroden und der Platte werden mit Hilfe der spezifischen Widerstände des verwendeten Materials analytisch berechnet. Die folgenden Beziehungen können jeweils auf die Anoden- und die Kathodenseite angewandt werden.

$$R_{p1} = \rho_{pl} \cdot \frac{L_{ab}}{A} \quad (37)$$

$$R_{p2} = \rho_{pl} \cdot \frac{L_{bc}}{0,5L_{ik} \cdot L} \quad (38)$$

$$R_{e1} = \rho_e \cdot \frac{0,25L_{kl}}{\delta_e \cdot L(1 - \epsilon)} \quad (39)$$

$$R_{e2} = \rho_e \cdot \frac{\delta_e}{0,5L_{ik} \cdot L(1 - \epsilon)} \quad (40)$$

Die Porosität ϵ der Elektrode wird in die Berechnung des Widerstandes mit einbezogen, jedoch ohne den Exponenten 1,5, wie in der Arbeit von Abdin et. al. Die Länge der Membran-Elektroden Einheit ist mit L bezeichnet. Der elektrische Widerstand der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Membran R_{in} wird als $R_{in} = 2 \cdot R_{e2}$ angenommen. Diese Annahme passt für die verwendeten experimentellen Daten und muss somit für das hier zu entwickelnde Modell überdacht werden. Die durch die Membran verursachten Verluste werden mittels Gleichung (34) und der Leitfähigkeit der Membran nach Gleichung (15) berechnet. Der angenommene Feuchtigkeitsgrad der Membran λ liegt hier bei 22.

Von den vorgestellten Modellen bietet der Ansatz von Han et. al. ein detailreiches elektrisches Ersatzschaltbild und die Berücksichtigung von Kontaktwiderständen an Grenzflächen. Außerdem wird von Han et. al. und von Abdin et. al. der Einfluss der Porosität auf den elektrischen Widerstand der Elektrodenmaterialien in die Berechnung mit einbezogen. Für die Entwicklung des ASR-Modells bieten diese Erkenntnisse eine gute Basis.

4.2 Zusammenfassung relevanter Modelle für die Polarisationskurve

Die erste veröffentlichte Modellierung einer PEM-Elektrolysezelle stammt aus dem Jahr 2002 (Onda et. al.) und beschreibt eine 2-D Simulation der Stromdichte und der Temperatur entlang der Fließrichtung des Wassers. In den folgenden Jahren wurde durchschnittlich ein Paper jährlich veröffentlicht, bis 2008 die Anzahl der Arbeiten deutlich anstieg und 2016 und 2017 ihren Höhepunkt erreicht.

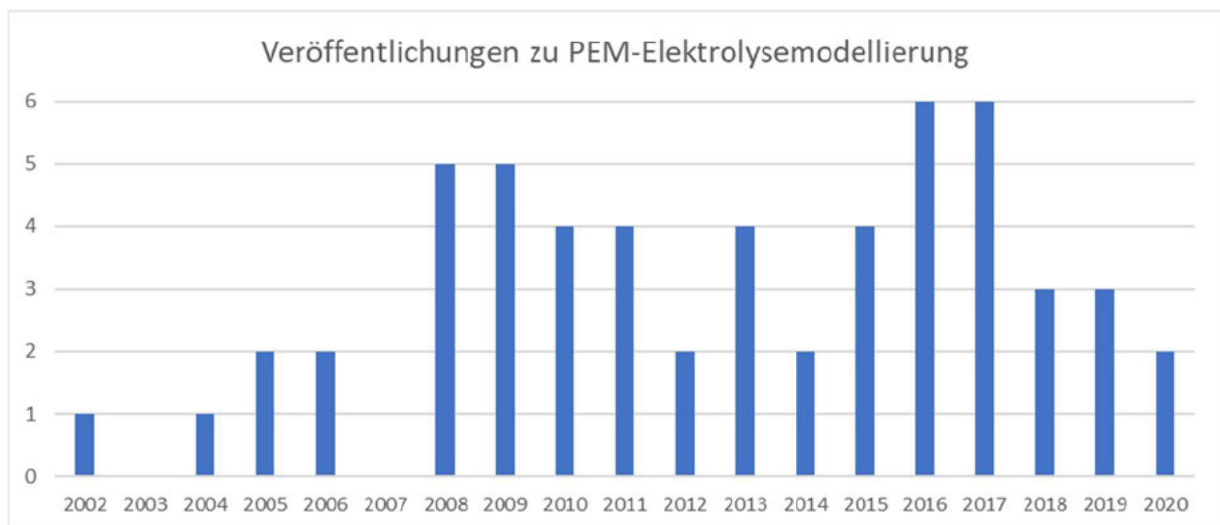


Abbildung 4.7: Anzahl der Veröffentlichungen zu PEM-Elektrolysemodellierung

Die Veröffentlichungen nach 2002 umfassen nun neben einfachen elektrochemischen Modellen auch elektrische, thermische, fluiddynamische Modelle und Simulationen zur Berechnung des Stoffumsatzes. Um diese Vielfalt an Paper einzuordnen sind bereits Arbeiten mit dem Ziel einen Überblick zu geben erstellt worden. Sehr hilfreich hiervon sind die Paper von Olivier et. al. (2017) und Falcao et. al. (2020).

Da die Reaktionszeit einer Zelle relativ kurz ist (etwa 50 ms bei einem PEMEL Stack) kann sie vernachlässigt werden, weshalb die meisten elektrochemischen Modelle auch auf statischen Berechnungen beruhen [13].

Im Folgenden werden nun unterschiedliche Ansätze in der Berechnung der Zellspannung, der reversiblen Zellspannung und der verschiedenen Überspannungen dargestellt.

4.2.1 Zellspannung

Um die Leistungsfähigkeit der Zelle zu veranschaulichen wird im Allgemeinen die Polarisationskurve genutzt, die die Zellspannung U_{zell} abhängig von der Stromdichte i wiedergibt. Im Großteil der verfügbaren Modelle wird die Zellspannung analytisch nach Gleichung (10) berechnet. Wahlweise wird ein Faktor N multipliziert, der die Anzahl an Zellen angibt und die Modellierung von Stacks ermöglicht. Hier ist zu erwähnen, dass nur wenige Autoren die Konzentrationsüberspannung in die Berechnung einbeziehen, wie zum Beispiel Marangio et. al. zur Modellierung von Hochdruck PEM-Elektrolyseuren [14]. Da diese Verluste erst bei hohen Stromdichten signifikant auftreten, werden sie meist vernachlässigt.

Neben dem analytischen Ansatz existieren vereinzelt auch empirische Berechnungen der Zellspannung. Gleichung (41) gibt den empirischen Ansatz von Atlam und Kolhe (2011) wieder [11]:

$$U_{zell} = 0,326 \cdot I + 1,476 \quad (41)$$

Gleichung (42) beschreibt den empirischen Ansatz von Sossan et. al. (2014):

$$U_{zell} = 33,1 - 43 \cdot 10^{-3} \cdot I \quad (42)$$

Da sich empirische Gleichungen aber auf einen bestimmten Versuchsaufbau und Betriebsbedingungen beziehen, müssen sie für das zu entwickelnde Modell kritisch betrachtet werden.

4.2.2 Reversible Zellspannung

Die reversible Zellspannung wird von fast allen Autoren analytisch über die Nernstgleichung (Gleichung (8)) berechnet. Der erste Term ΔE_{rev}^0 , die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen ist temperaturabhängig und beträgt 1,229 V bei 298 K [13]. In einigen Modellen wird eine temperaturabhängige Gleichung verwendet. Als Beispiele dienen Gleichung (43) von Dale et. al. (2008), Gleichung (44) von Hammoudi et. al. (2012) und Henao et. al. (2013) und Gleichung (45) die unter anderem von Görgün et. al. (2005) verwendet wird [13]:

$$\Delta E_{rev}^0 = 1,5241 - 1,2261 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,1858 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 5,6692 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (43)$$

$$\Delta E_{rev}^0 = 1,50342 - 9,956 \cdot 10^{-4} \cdot T + 2,5 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (44)$$

$$\Delta E_{rev}^0 = 1,229 - 8,5 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298) \quad (45)$$

Gleichung (43) und (44) basieren auf thermodynamischen Prinzipien und Tabellenwerten. Gleichung (44) wurde für die Modellierung einer alkalischen Elektrolysezelle aufgestellt. Gleichung (45) wird von der Mehrheit der Autoren verwendet. Im Temperaturbereich um 330 K sind die Differenzen der Ergebnisse der verschiedenen Gleichungen vernachlässigbar klein.

In Garcia-Valverde, Espinosa et al (2012) wird die reversible Zellspannung nicht nach Nernst, sondern basierend auf einer empirischen Gleichung berechnet [15]:

$$U_{rev} = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9,523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln(T) + 9,84 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (46)$$

In der Arbeit von Kim et. al. wird ein neuer Parameter k eingeführt, der abhängig von der Permeation durch die Membran ist [11].

$$U_{rev} = -(1 - k) \cdot \frac{\Delta G}{2 \cdot F} \quad (47)$$

Generell wird in den meisten Arbeiten die Temperatur an Anode und Kathode als gleich angenommen.

4.2.3 Aktivierungsüberspannung

Die Berechnung der Aktivierungsüberspannung basiert, bis auf wenige Ausnahmen auf Butler-Volmer nach Gleichung (12). In zwei der gesichteten Veröffentlichungen wird ein elektrisches Model vorgestellt, das auf Differentialgleichungen zur dynamischen Berechnung der Aktivierungsüberspannung oder auf eine empirische Gleichung zur Berechnung der Zellspannung zurückgreift [15] [17].

Im Großteil der Modelle wird die Aktivierungsüberspannung nach der Butler-Volmer Gleichung (48) als Summe der Aktivierungsüberspannung auf Anoden- und auf Kathodenseite berechnet [11]:

$$\eta_{akt} = \frac{RT_A}{\alpha_A F} \cdot \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,A}}\right) + \frac{RT_K}{\alpha_K F} \cdot \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,K}}\right) \quad (48)$$

Von einigen Autoren wird der Ladungstransferkoeffizient α zusätzlich mit dem Faktor 2 multipliziert [11]. Bei hoher Stromdichte i kann die Butler-Volmer Gleichung vereinfacht werden, wodurch man die Tafel Gleichung erhält [13] [15]:

$$\eta_{akt,A} = \frac{RT}{z \cdot \alpha_A \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i_A}{i_{0,A}}\right) \quad (49)$$

$$\eta_{akt,K} = -\frac{RT}{z \cdot \alpha_K \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i_K}{i_{0,K}}\right) \quad (50)$$

Der Ladungstransferkoeffizient α wird in der Literatur meist als $\alpha_A = \alpha_K = 0,5$ angenommen. Manche Autoren nutzen auch unterschiedliche Werte für die Anoden- und Kathodenseite, die aus einem Kurvenfitting stammen können. Die Werte der Austauschstromdichte i_0 unterscheiden sich in den Veröffentlichungen stark und werden entweder aus der Literatur ausgewählt oder als Fitting-Parameter eingefügt. Die Austauschstromdichte gilt außerdem als temperaturabhängig, weshalb von Garcia-Valverde et. al. (2012), durch Anwendung der Arrhenius Gleichung folgende Beziehung präsentiert wurde [15]:

$$i_0 = i_{0,ref} \cdot e^{-\frac{E_{Akt}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (51)$$

Die Referenz-Austauschstromdichte $i_{0,ref}$ bezieht sich auf die Referenz-Temperatur T_{ref} und soll aus Literatur oder Herstellerangaben entnommen, oder als Fitting-Parameter aus experimentellen Daten eingefügt werden. Die Variable E_{Akt} beschreibt die Aktivierungsenergie, die für die Elektrodenreaktion nötig ist.

4.2.4 Konzentrationsüberspannung

Der Einfluss der Konzentrationsüberspannung auf die Polarisationskurve ist vor allem bei hohen Stromdichten relevant, weshalb diese Verluste von einigen Autoren vernachlässigt werden [15] [20]. Ansonsten wird die Konzentrationsüberspannung η_{konz} in vielen Modellen durch Anwendung der Nernst-Gleichung, unter Berücksichtigung der Konzentrationen der Reaktionspartner berechnet [14] [16] [21].

$$\eta_{konz} = \frac{RT_A}{n_A F} \ln \left(\frac{C_{O_2,me}}{C_{O_2,ref}} \right) + \frac{RT_K}{n_K F} \ln \left(\frac{C_{H_2,me}}{C_{H_2,ref}} \right) \quad (52)$$

$C_{O_2,ref}$ und $C_{H_2,ref}$ geben die Sauerstoff-, bzw. Wasserstoffkonzentration an einer Referenzstelle an. Die Ladungszahl n , die die Anzahl der involvierten Elektronen angibt wurde, unter anderem von Abdin et. al. auf Anodenseite mit 4 und auf Kathodenseite mit 2 angenommen [16].

Des Weiteren kann die Konzentrationsüberspannung mit Hilfe der maximalen Stromdichte i_{lim} , mit der die Zelle betrieben werden kann berechnet werden [11].

$$\eta_{konz} = -\frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (53)$$

In der Arbeit von Garcia-Valverde et. al. wird eine ähnliche Gleichung zur Berechnung der Konzentrationsüberspannung genutzt [15]:

$$\eta_{konz,A} = \frac{RT}{\alpha_A z F} \ln \left(\frac{\frac{i_A}{i_{0,A}}}{1 - \frac{i_A}{i_{lim,A}}} \right) \quad (54)$$

Hier wird ausschließlich der Einfluss der Anodenseite betrachtet, da durch das größere Volumen hauptsächlich die Sauerstoffblasen die aktive Oberfläche blockieren.

4.3 Fazit

Aus den, in Kapitel 4.1 vorgestellten Ohm'schen Modellen können hilfreiche Schlüsse für die Entwicklung des ASR-Modells gezogen werden. Die Stromdichte sollte für ein OD-Modell als konstant über die Fläche angenommen werden. Das äquivalente Ersatzschaltbild kann unterschiedlich komplex aufgebaut werden. Wichtig ist den, durch die Flowchannel verengten Elektronenpfad beim Übergang zwischen Gasdiffusionsschicht und Stromsammler zu berücksichtigen. Zwischen den einzelnen Schichten treten Kontaktwiderstände auf, die nur in einem der besprochenen Modelle abgebildet werden. Statt berechnet zu werden, sollten diese Widerstände als Eingabewerte in das Modell einfließen. Die Anpassung der spezifischen Widerstände des porösen Elektrodenmaterials über die Bruggemann-Korrektur erhöht die Genauigkeit der Widerstandsberechnung, wenn keine Messwerte für die Eingabe vorliegen.

Für die Modellierung der Polarisationskurve nutzen die meisten Autoren analytische Gleichungen. Werden empirische Gleichungen verwendet, sollte eine Validierung mit experimentellen Daten zeigen, ob die empirische Berechnung dem Zellaufbau entspricht.

Aus den gesichteten Veröffentlichungen wurden die verwendeten Parameter gesammelt und in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Parametersammlung aus veröffentlichten Modellen der PEMWE

Autor	Ref.	$i_{0,A} / A/cm^2$	$i_{0,K} / A/cm^2$	alpha_A	alpha_K	z	T _{op} / °C
Hwang et al. (2009)	[25]	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,25	-	52
Dale et al. (2008)	[26]	$2,93 \cdot 10^{-5}$	0,21	-	0,5	2	10 bis 60
Kim et al. (2013)	[27]	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	55
Marangio et al. (2009)	[14]	10^{-13} bis 10^{-6}	10^{-13} bis 10^{-6}	2	0,5	2	50 bis 60
Ni et al. (2008)	[28]	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,5	2	80
Harrison et al. (2005)	[29]	$1 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,5	-	T(l)=0.168l+12.3
Choi et al. (2004)	[20]	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,5	-	80
Yigit and Selamet (2016)	[30]	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$	2	0,5	-	-
Abdin et al. (2015)	[16]	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,8	0,25	-	10 bis 90
Han et al. (2016)	[21]	$0,5 \cdot 10^{-6}$	0,1	-	-	-	80
Biaku et al. (2008)	[31]	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,303	0,257	0,5	-	-
Agbli et al. (2011)	[32]	$1,548 \cdot 10^{-3}$	$3,539 \cdot 10^{-2}$	0,7178	0,6935	-	-
Tijani et al. (2018)	[33]	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,864	0,216	-	-
Abdol Rahim, Tijani et al. (2015)	[11]	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Toghyani et al. (2019)	[34]	10^{-6} bis 10^{-1}	0,01 bis 10	-	-	-	80
Lebbal and Lecœuche (2009)	[35]	$0,13 \cdot 10^{-3}$	-	0,452	-	2	10 bis 60
Brown et al. (2008)	[36]	$0,01 \cdot 10^{-4}$	-	0,5	-	-	bis 80

5 Leitfähigkeitsmessung

5.1 Ziel des Versuchs

Um das ASR-Modell zu validieren werden experimentell ermittelte Widerstände von planaren und tubulären Zellen genutzt. In den vermessenen Zellen ist ein gesinterter Titanvlies oder eine Titan-Tube als Anode verbaut. Im Rahmen dieses Versuchs sollen die spezifischen Widerstände von diesen Titanelektroden experimentell bestimmt werden. Die ermittelten Werte dienen als Eingabeparameter zur Validierung des ASR-Modells. Hierzu sollen die folgenden Teilziele erfüllt werden:

1. Ermittlung der spezifischen In-plane Leitfähigkeit für gesinterte Titanvliese:
 - Validierung des Versuchsaufbaus
 - Ermittlung der In-plane Leitfähigkeit für das Ti-Vlies Bekaert ST/Ti/20/350/50
2. Ermittlung der spezifischen In-plane Leitfähigkeit für additiv gefertigte Titanpulver-Tubes

Das vollständige Messprotokoll ist im Anhang enthalten.

5.2 Grundlagen

Bei Gleichstrom ist die umgesetzte elektrische Leistung P das Produkt der Spannung U und der Stromstärke I :

$$P = U \cdot I \quad (55)$$

Bei der spezifischen Leitfähigkeit des Leiters handelt es sich um einen materialabhängigen Wert ist als Kehrwert des spezifischen Widerstandes definiert:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (56)$$

Der Kontaktwiderstand R_{Kontakt} ist der Widerstand einer elektrischen Kontaktfläche. Der Kontaktwiderstand kann durch den Quotienten aus spezifischem Kontaktwiderstand ρ_{Kontakt} und Querschnittsfläche des Widerstandes A_{Kontakt} beschrieben werden:

$$R_{\text{Kontakt}} = \frac{\rho_{\text{Kontakt}}}{A_{\text{Kontakt}}} \quad (57)$$

Bei der Querschnittsfläche A_{Kontakt} wird im Rahmen dieser Untersuchung jedoch nicht die mikroskopische Kontaktfläche, sondern die geometrische Kontaktfläche verwendet.

Der Druck p ist ein Maß für den Widerstand, den Materie einer Verkleinerung des zur Verfügung stehenden Raumes entgegengesetzt. Der Druck wird mit den Quotienten aus Kraft F und Fläche A gleichgesetzt:

$$p = \frac{F}{A} \quad (58)$$

5.3 Versuchsaufbau

5.3.1 Versuchsanordnung Widerstandsmessung

Der Versuch ist folgendermaßen aufgebaut:

Eine Stromquelle, ein Multimeter als Strommessgerät und ein Multimeter als Spannungsmessgerät, und eine Widerstandsmessvorrichtung (WMV) sind in einer Vierleitermessanordnung mittels Kupferleitungen miteinander angeschlossen. Dabei wird an der Stromquelle ein Strom eingestellt, der vom Strommessgerät gemessen wird und durch die äußere Leitung und den sogenannten Prüfkörper fließt. Der Prüfkörper befindet sich in der Widerstandsmessvorrichtung. Über die innere Leitung wird mit einem Spannungsmessgerät die Spannung abgegriffen und gemessen. Da es sich hier um ein hochohmiges Spannungsmessgerät handelt, ist der fließende Strom sehr klein und somit der Spannungsabfall sehr gering. Dadurch sind die Leiterwiderstände vernachlässigbar klein. Aus dem gemessenen Strom und der Spannung wird der Widerstand des Prüfkörpers ermittelt. Abbildung 5.1 zeigt das Schema des Versuchsaufbaus.

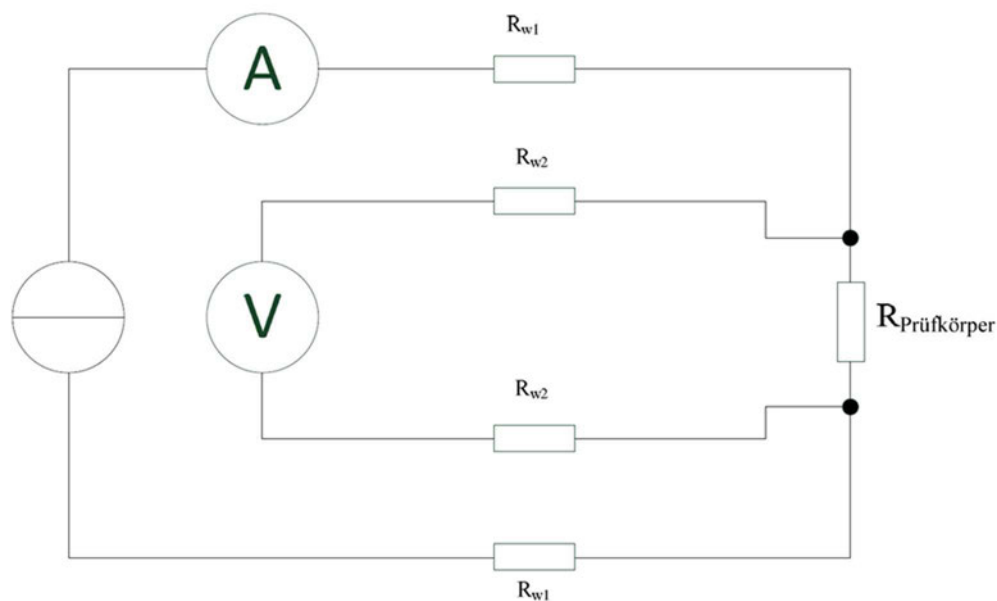


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung des Widerstandes

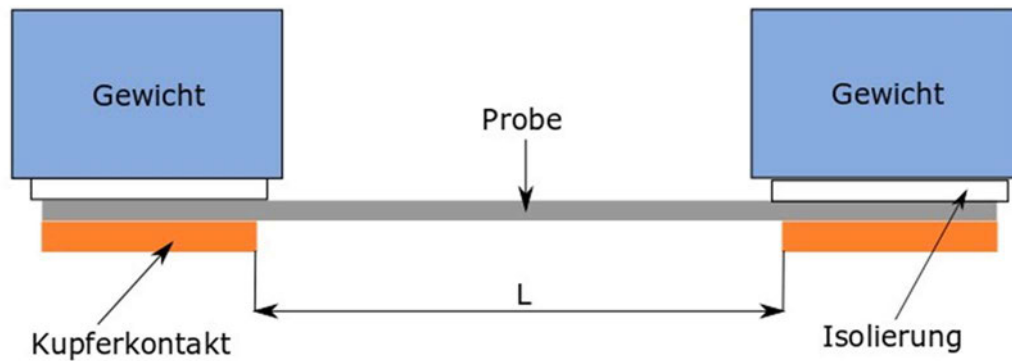
Der äußere Stromkreis beaufschlagt den Strom und über den inneren Stromkreis wird die über den Prüfkörper abfallende Spannung gemessen.

5.3.2 Versuchsaufbau Titanvließ

Um den In-plane Widerstand von Titanvliesen zu ermitteln, wird ein Titanvliesstreifen auf zwei Kupferkontakte aufgelegt und mit Gewichten angepresst und dann der Strom angelegt und die Spannung gemessen. In Abbildung 5.2 ist die Vorrichtung schematisch dargestellt.

Die Kupferkontakte sind quadratische Kupferplatten mit einer Fläche von 5 cm^2 . Der Abstand L zwischen den Kupferkontakten kann zwischen 200 mm und 30 mm variiert werden. Zwischen das Titanvlies und die Gewichte werden zur Isolierung und gleichmäßigen Anpressung Quadrate aus expandiertem PTFE gelegt.

5.3.3 Prüfkörper Titanvlies



© A. Laube

Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Prüfkörpers in der In-plane Leitfähigkeitsmessvorrichtung

Der Gesamtwiderstand R_{ges} setzt sich aus mehreren Teilwiderständen zusammen:

$$R_{ges} = R_{Probe} + 2 \cdot R_{Kontakt} + 2 \cdot R_{Cu} + 2 \cdot R_{Löt} \quad (59)$$

Der elektrische Widerstand des Prüfkörpers wird als R_{Probe} bezeichnet. Der Widerstand der Kupferkontakte und der Lötstellen zur Verbindung der Anschlusskabel mit den Kupferkontakten werden R_{Cu} bzw. $R_{Löt}$ genannt.

In vorangegangenen Messungen wurde für die Kupferkontaktscheiben ein Widerstand im $n\Omega$ Bereich ermittelt. Der erwartete Widerstand liegt im $m\Omega$ Bereich, weshalb der Widerstand R_{Cu} vernachlässigt werden. Für den Widerstand der Lötstellen und der Anschlusskabel wurde $2 \cdot R_{Löt} = 0,36175 \text{ m}\Omega$ ermittelt. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (59) zu:

$$R_{ges} = R_{Probe} + 2 \cdot R_{Kontakt} \quad (60)$$

Die Proben aus Titanvlies wurden in Streifen von 22,3 mm breite und einer Gesamtlänge von 220 mm zugeschnitten. Aus der Dicke und der Breite der Probe ergibt sich der leitende Querschnitt:

$$A = B \cdot t = 22,3 \text{ mm} \cdot 0,16 \text{ mm} = 3,568 \text{ mm}^2 \quad (61)$$

Die benötigte Gesamtmasse m der Gewichte ergibt sich nach Gleichung (62):

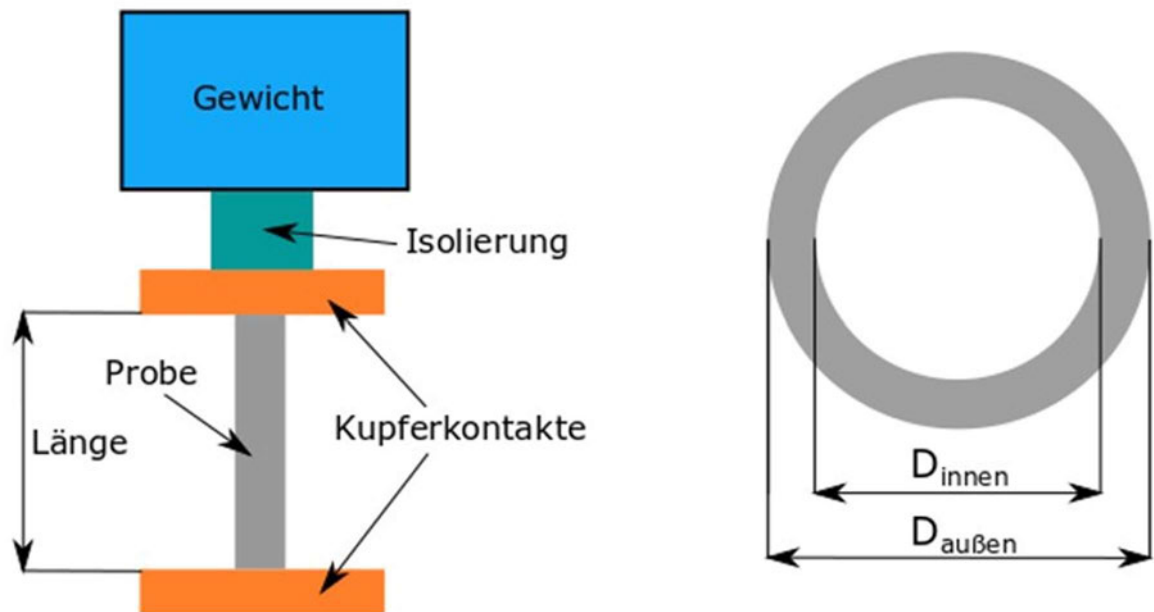
$$m = \frac{F}{g} = p \cdot \frac{A}{g} \quad (62)$$

Bei einer Kontaktfläche von 5 cm^2 und einem Anpressdruck von 5 psi ergibt sich eine Masse von $m \approx 1,75 \text{ kg}$.

5.3.4 Versuchsaufbau additiv gefertigte Titan-Tubes

Um die Leitfähigkeit der Titan Röhren aus additiv gefertigten Titanpulver zu ermitteln, wurde die vorhandene Vorrichtung zum Messen des through-plane Widerstandes verwendet. Um das Verkippen der länglichen Proben zu verhindern, wurden Hülsen mit einem Außendurchmesser von 28 mm und einem Innendurchmesser von 5mm hergestellt. Die Längen wurden entsprechend der Probenlänge angepasst. Dabei wurde ein Überstand der Probe von 2mm angestrebt. Der Außendurchmesser der Proben lag zwischen 4,5mm und 4,65mm.

5.3.5 Prüfkörper additiv gefertigte Titan-Tubes



© A. Laube

Abbildung 5.3: Links: Schematische Darstellung der additiv gefertigten Titan-Tubes; Rechts: Querschnitt und Bemaßung der Titan-Tubes

Der Widerstand der Proben kann analog zur in-plane Messung aus Gleichung (60) ermittelt werden. Der Leitende Querschnitt wird folgendermaßen ermittelt:

$$A = \frac{\pi \cdot (D_{\text{außen}}^2 - D_{\text{innen}}^2)}{4} \quad (63)$$

5.4 Messergebnisse

Die aufgenommenen Messdaten sind dem Anhang beigefügt.

5.4.1 Titanvlies

Der spezifische Widerstand und die elektrische Leitfähigkeit des Titanvlies werden nach Gleichung (17) bzw. Gleichung (56) aus den aufgenommenen Messdaten berechnet. Aus der angelegten Stromstärke und dem gemessenen Spannungsabfall wurde mithilfe des Ohm'schen Gesetzes der elektrische Widerstand berechnet. Die Ergebnisse aus der Messung des Vlieses mit der Bezeichnung ST/Ti/20/200/70 – 1 sind in Abbildung 5.4 dargestellt. In Abbildung 5.5 und 5.6 sind die Ergebnisse der Proben mit der Bezeichnung ST/Ti/20/350/50 in einzelner Darstellung und gemittelt dargestellt.

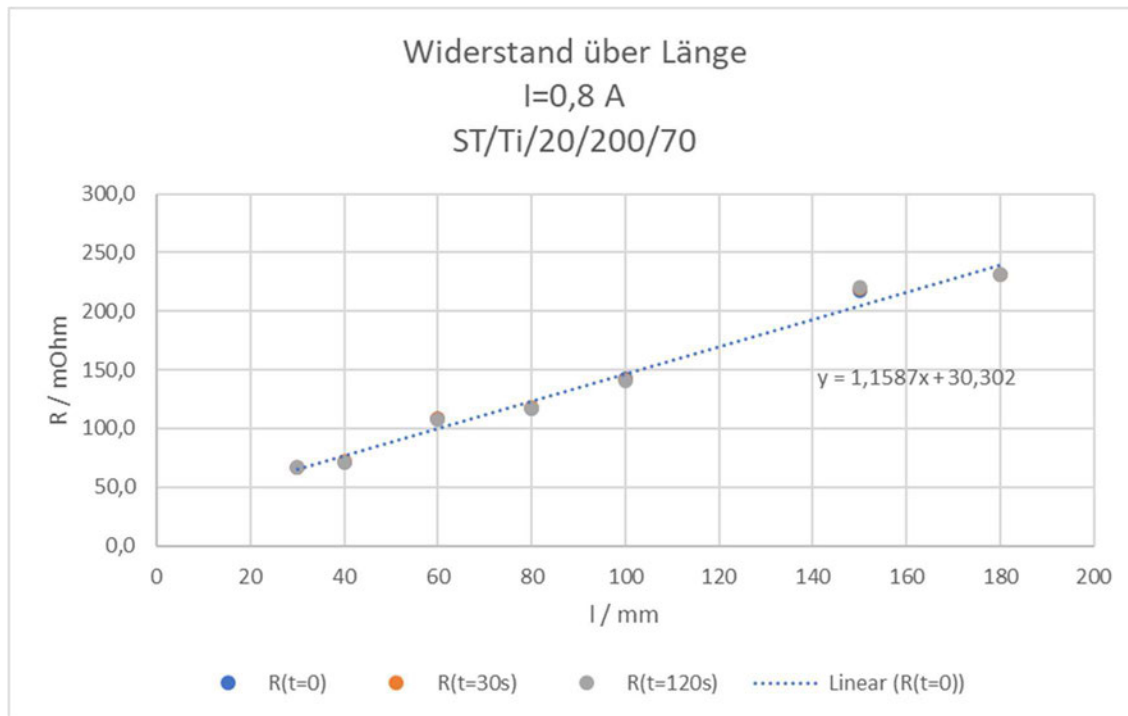


Abbildung 5.4: Widerstand über die Länge aus der Messung des Titanvlieses ST/Ti/20/200/70 – 1 bei einem Strom von $I=0,8\text{ A}$

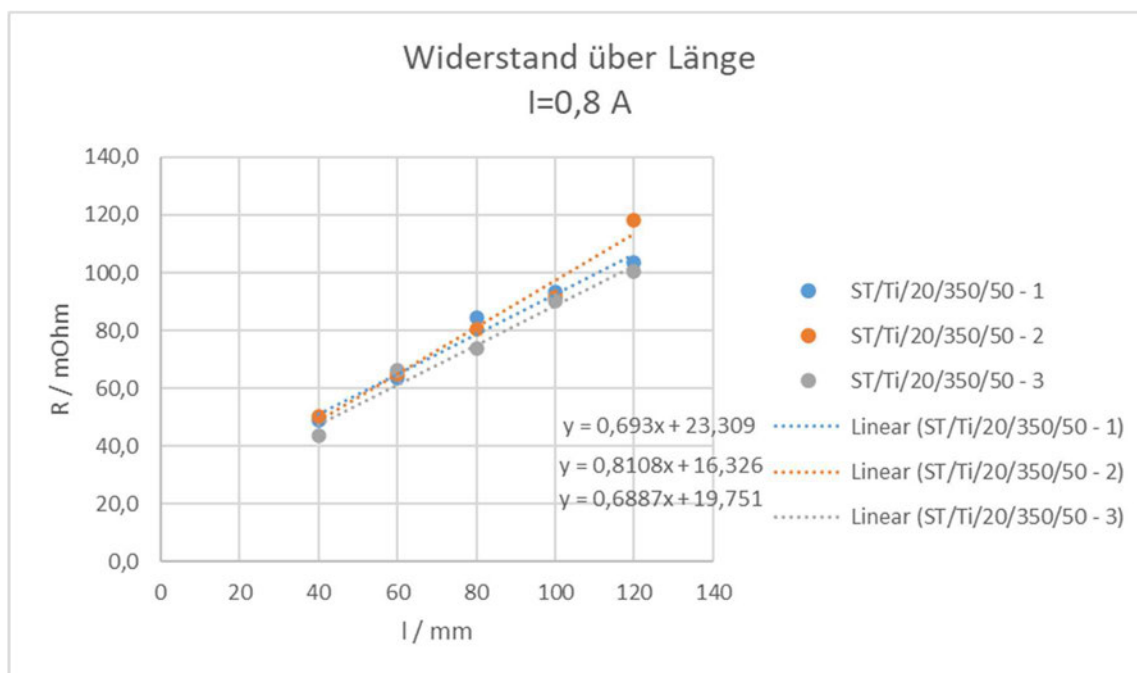


Abbildung 5.5: Widerstand über die Länge aus der Messung der Proben 1 bis 3 des Titanvlieses ST/Ti/20/350/50 bei einem Strom von $I=0,8\text{ A}$

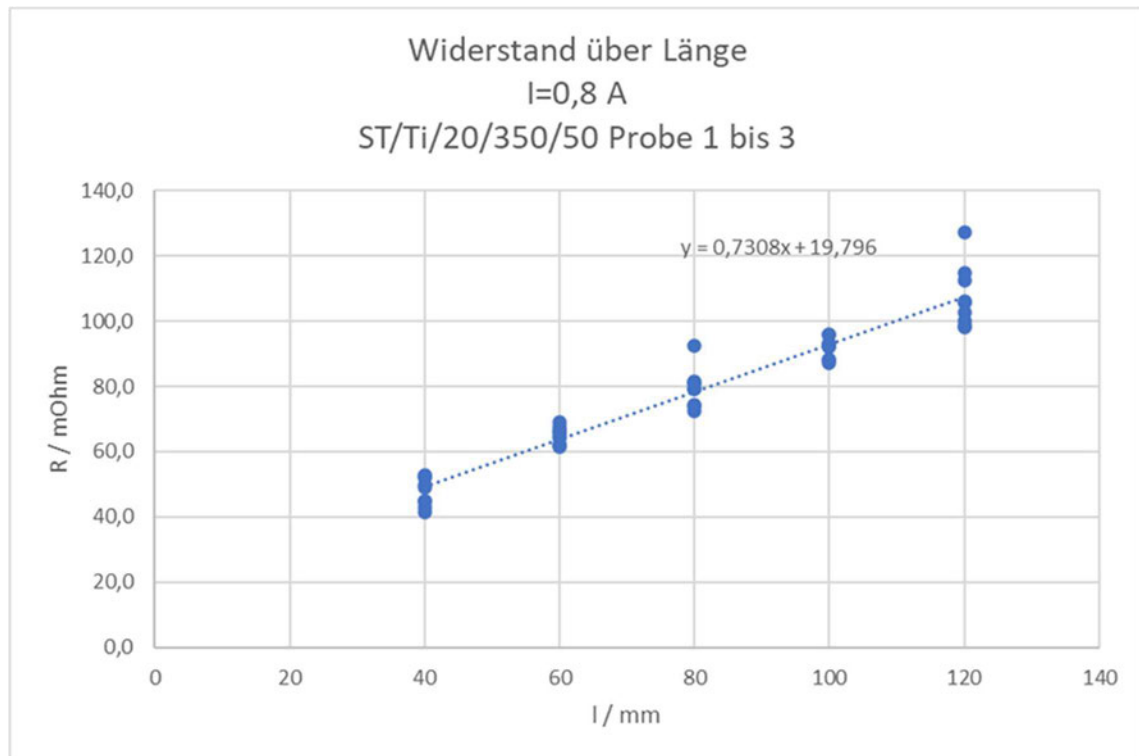


Abbildung 5.6: Widerstand über die Länge aus der Messung der Proben 1 bis 3 des Titanvlieses ST/Ti/20/350/50 bei einem Strom von I=0,8 A

Das Verhältnis $\frac{R}{l}$ kann aus der Steigung der Trendlinie entnommen werden, woraus mit der Fläche A der spezifische Widerstand ρ berechnet wurde. Die elektrische Leitfähigkeit σ ergibt sich aus dem Kehrwert des spez. Widerstandes.

Tabelle 3: Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit der vermessenen Titanvliese

Bezeichnung	ST/Ti/20/200/70	ST/Ti/20/350/50	
sp. Widerst.	0,00517	0,00260	Ohm*mm
Leitfähigkeit	1,94E+05	3,85E+05	S/m

Der Kontaktwiderstand ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Trendlinie mit der y-Achse. Für das Vlies ST/Ti/20/200/70 lässt sich ein Kontaktwiderstand von rund 30 mΩ ablesen. Die Proben des Vlieses ST/Ti/20/350/50 ergaben gemittelt einen Kontaktwiderstand von etwa 20 mΩ.

5.4.2 Titan-Tubes

Der berechnete Widerstand aus der Messung der Titan-Tubes ist in Abbildung 5.7 über die Länge dargestellt.

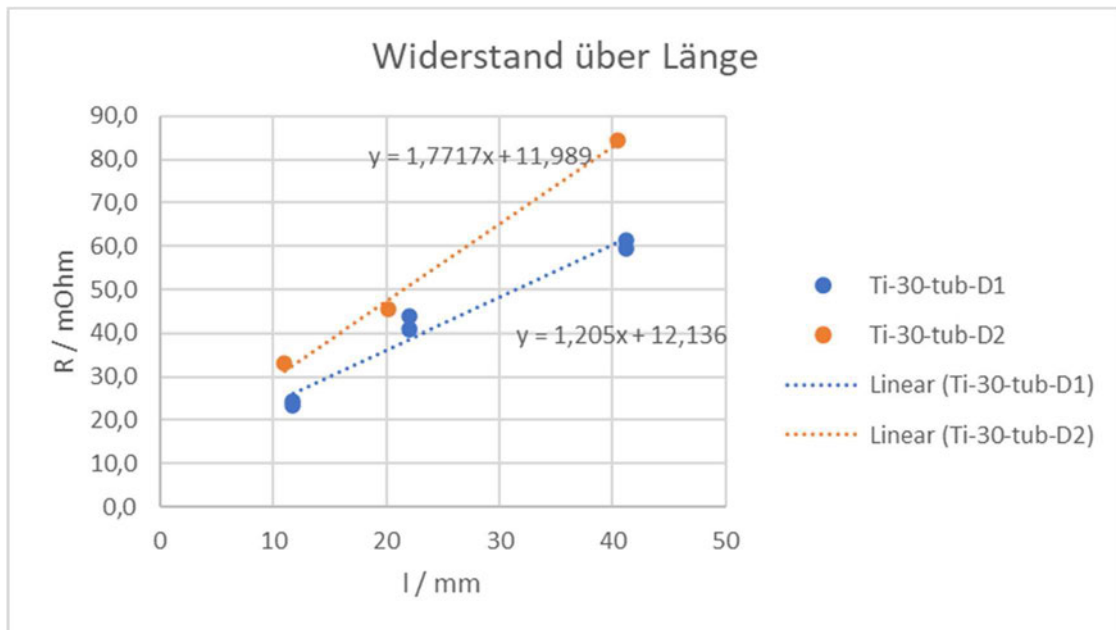


Abbildung 5.7: Widerstand über die Länge aus der Messung der additiv gefertigten Titan-Tubes der Durchmesser D1 und D2 bei einem Strom von $I=0,8\text{ A}$ und $I=0,2\text{ A}$

Analog zur Berechnung des Titanvlies wurde der spez. Widerstand und die elektrische Leitfähigkeit der additiv gefertigten Titan-Tubes berechnet.

Tabelle 4: Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit der vermessenen Titan-Tubes

Bezeichnung	Ti-30-tub-D1	Ti-30-tub-D2	
sp. Widerst.	0,0143	0,0182	Ohm*mm
Leitfähigkeit	6,99E+04	5,48E+04	S/m

Der elektrische Kontaktwiderstand lässt sich aus Abbildung 5.7 für beide Proben ablesen und beträgt rund 12 mΩ.

6 Modellierung des inneren Zellwiderstandes in EXCEL

Der Ohm'sche Widerstand bzw. der flächenspezifische Widerstand (ASR) und die daraus resultierende Ohm'sche Überspannung soll mithilfe eines Excel-Tools berechnet werden. Hierfür wird ein ASR-Modell für einen planaren und für einen tubulären Zellaufbau entwickelt. Das planare Modell wird als Basis für die Entwicklung des tubulären Modells genutzt.

6.1 Planares Zellmodell

Die Entwicklung des planares ASR-Modells basiert auf den Erkenntnissen aus der Literaturrecherche und ist an den Aufbau der in Kapitel 4.1 beschriebenen Ohm'schen Modelle angelehnt. In die Berechnung des Zellwiderstandes sollen die äußeren Platten aufgeteilt in Stromsammler (cc) und der durch Flowchannel durchgezogene Teil (cf), die Gasdiffusionsschicht (gd), die Katalysatorschicht (cl) und die Membran (me) mit einfließen. Zusätzlich zu den Platten als Stromsammler wird ein weiterer externer Stromsammler (co) an jeder Halbzelle in das Modell eingefügt, um bei Bedarf auch erweiterte Zellen modellieren zu können.

6.1.1 Grundlegende Annahmen

Um aus diesen Einzelwiderständen der Komponenten den Zellwiderstand zu berechnen ist ein äquivalentes elektrisches Ersatzschaltbild nötig. Die Verschaltung der Einzelwiderstände wird, wie in Abbildung 6.1 dargestellt in Reihe angenommen.



Abbildung 6.1: Reihenschaltung der Einzelwiderstände

Um die Zelle korrekt abzubilden wird ein Ausschnitt betrachtet, der jeweils die Hälfte zweier Flowchannel umfasst. In Abbildung 6.2 und 6.3 wird ein solcher Ausschnitt rot umrandet dargestellt, mit dem daraus resultierenden schematischen Aufbau, der im Modell verwendet wird.

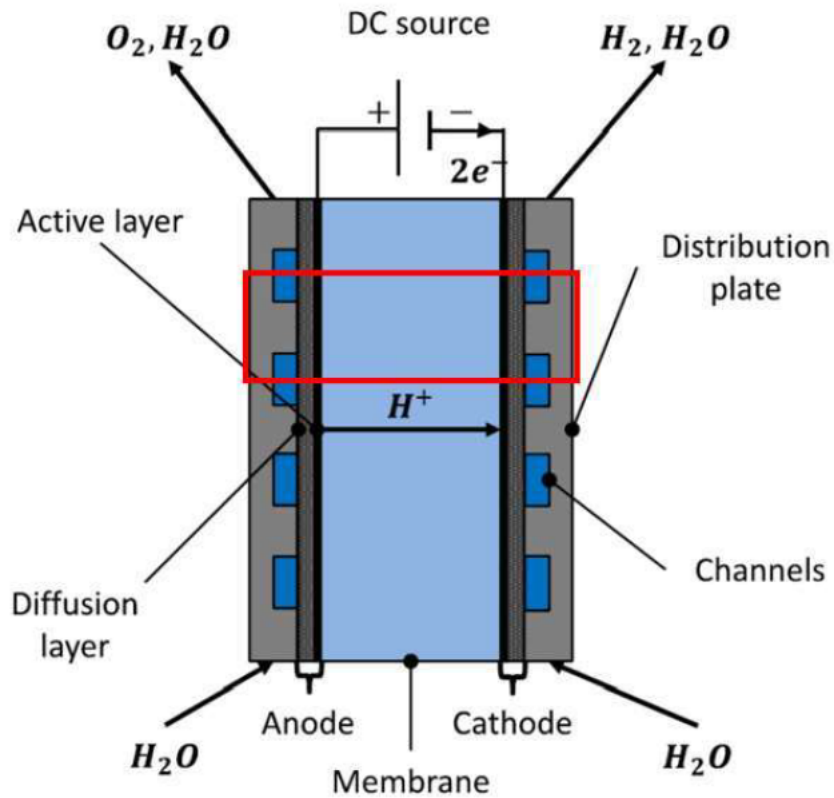


Abbildung 6.2: Schema einer planaren Zelle mit dem betrachteten Ausschnitt in roter Umrandung

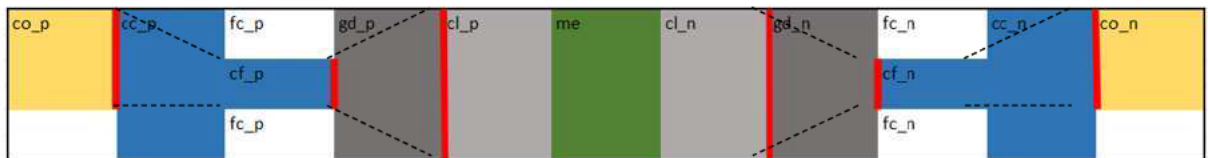


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau des Ausschnitts im Modell

Die Betrachtung eines solchen Ausschnitts ermöglicht eine bessere Darstellung des Elektronenpfades bei sich verändernder Querschnittsflächen wie in Abbildung 6.3 durch die gestrichelten Linien verdeutlicht. Um aus dem Widerstand des Ausschnitts einer Komponente R_i

den Widerstand der gesamten Komponente R_{Komp} zu berechnen, werden die Widerstände R_i als parallelgeschaltet angenommen.

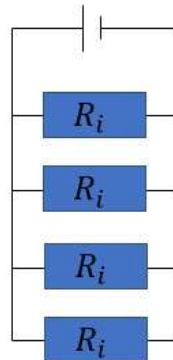


Abbildung 6.4: Parallelschaltung des Widerstandes einer Komponente im betrachteten Ausschnitt

Die Anzahl der parallelgeschalteten Widerstände ist abhängig von der Anzahl der Ausschnitte n , die eine komplette Zelle ergeben.

$$\frac{1}{R_{Komp}} = \frac{1}{R_i} \cdot n \quad (73)$$

Der Gesamtwiderstand R_{Zell} der Zellkomponenten wird nun wie in Abbildung 6.1 dargestellt aus den einzelnen Komponenten aufsummiert:

$$R_{Zell} = R_{co,p} + R_{cc,p} + R_{cf,p} + R_{gd,p} + R_{cl,p} + R_{me} + R_{cl,n} + R_{gd,n} + R_{cf,n} + R_{cc,n} + R_{co,n} + R_{in} \quad (74)$$

Innerhalb der Zelle treten Kontaktwiderstände R_{in} an Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten auf. In dem entwickelten Modell werden Kontaktwiderstände zwischen dem externen Stromsammler und der Platte, der Platte und der Gasdiffusionsschicht sowie zwischen Gasdiffusions- und Katalysatorschicht beachtet und wie in Gleichung (74) zum Zellwiderstand addiert.

Neben der Elektronenleitung in dem externen Stromsammler, der Platte und der Gasdiffusionsschicht bzw. der Katalysatorschicht, findet ein Transport der Wasserstoffionen durch die Membran auf die Kathodenseite statt, wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Für das Modell wird angenommen, dass die Dissoziation der Wassermoleküle innerhalb der Katalysatorschicht stattfindet. Daraus folgt, dass die Katalysatorschicht die freigesetzten positiven und negativen Ladungsträger leiten muss, wie in Abbildung 6.5 dargestellt ist. Der prozentuale Anteil der Schichtdicke, die für die Ionenleitung genutzt wird, ist im Modell mit s_{ion} bezeichnet.

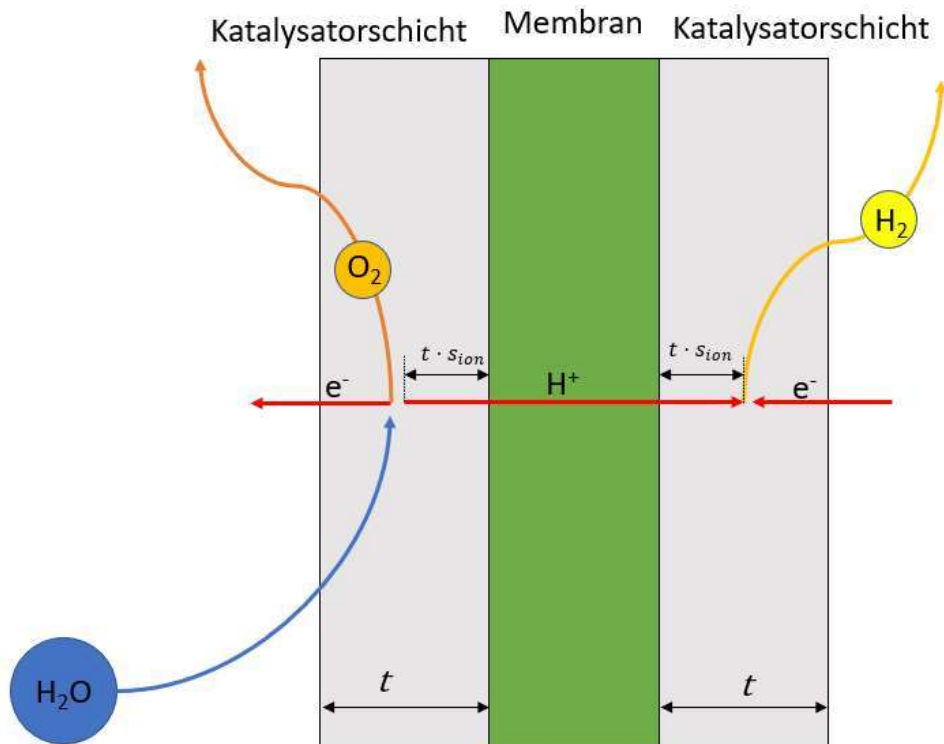


Abbildung 6.5: Elektronen- und Ionenleitung in der Katalysatorschicht am Beispiel einer CCM

In dem Modell wird zwei verschiedene Arten der Katalysatorbeschichtung unterschieden. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, kann der Katalysator direkt auf die Membran (CCM), oder mittels Atomlagenabscheidung (ALD) auf die Gasdiffusionsschicht aufgebracht werden.

Für eine Zelle mit CCM wird die Berechnung des ionischen Widerstands auf die Dicke der Katalysatorschicht bezogen. Handelt es sich um eine ALD-beschichtete Zelle, wird der Widerstand der Ionenleitung mit der Dicke der Gasdiffusionsschicht berechnet. In welchem Verhältnis die Dicke der leitenden Schicht nun für Elektronen- oder Ionenleitung genutzt wird, soll im Modell variabel über die Eingabe eines Prozentwertes gestaltet sein.

Wenn sich die für die Leitung zur Verfügung stehende Querschnittsfläche über die Dicke ändert, wie zum Beispiel in der Gasdiffusionsschicht, wird zur Berechnung des Widerstandes der Mittelwert aus der größten und kleinsten Querschnittsfläche genutzt.

Um die Bedienung des Tools übersichtlich zu gestalten, werden die verwendeten Abkürzungen und die farbliche Unterscheidung der Eingabe- bzw. Ausgabefelder im oberen Bereich erläutert. Auf die Eingabefelder für die Betriebstemperatur und die Länge und Breite der aktiven Fläche der Zelle folgt die Berechnung der aktiven Fläche. Wie in Abbildung 6.6 zu sehen, ist das Schema des betrachteten Zellausschnitts zentral positioniert. Seitlich neben der schematischen Darstellung befinden sich Dropdown-Menüs, mit deren Hilfe Einfluss auf die Berechnung genommen werden kann. Hiermit kann die Berücksichtigung der Porosität des Elektrodenmaterials in den Berechnungen ein- bzw. ausgeschaltet werden. Soll die Porosität berücksichtigt werden, wird der spez. Widerstand der Gasdiffusions- und der Katalysatorschicht über die Brüggemann Korrektur in einen Effektivwert umgerechnet. Andernfalls erfolgt die Berechnung des elektrischen Widerstandes mit dem eingegebenen spezifischen Widerstand. Des Weiteren kann für jede Halbzelle getrennt die Art der Katalysatorbeschichtung zwischen CCM und ALD gewählt werden.

Die Ein- und Ausgabefelder sind unter der betreffenden, schematisch dargestellten Komponente angeordnet. Auf die Eingabefelder der Schichtdicke folgen die Eingaben der Länge links bzw. Länge rechts. Diese dienen dazu die Veränderung der leitenden Querschnittsfläche durch die Flowchannel im Stromsammelr sowie im Übergang in die Gasdiffusionsschicht abzubilden. Aus diesen Angaben folgen Ausgabefelder mit den berechneten Querschnittsflächen. Es wird jeweils die Querschnittsfläche auf der linken und auf der rechten Seite der betreffenden Schicht ausgegeben. Aus beiden Ergebnissen wird dazu der Mittelwert gebildet. Es folgen darunter weitere Eingabefelder für den spezifischen Widerstand der einzelnen Komponenten, ausgenommen der Membran. Nach der optionalen Eingabe der Porosität der Elektroden folgt ein Eingabefeld für den Feuchtigkeitsgrad der Membran. Mit der Angabe des prozentualen Weganteils der Ionenleitung s_{ion} kann das Verhältnis der Ionen- bzw. Elektronenleitung in der Katalysatorschicht wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben beeinflusst werden. Die Werte der Kontaktwiderstände, die in den Zellwiderstand mit einberechnet werden sollen, können über sechs Eingabefelder angegeben werden. Darauf folgen einige Eingabemöglichkeiten zur Ionenleitfähigkeit. Die Leitfähigkeit der Membran kann nun entweder als Eingabe getätigt werden, oder aus dem angegebenen Feuchtigkeitsgrad der Membran berechnet werden. Bleibt das Eingabefeld ungenutzt wird die Leitfähigkeit automatisch berechnet und für die Weiteren Ergebnisse verwendet. Seitlich neben der Ausgabe der berechneten Membranleitfähigkeit sind Angaben zur Ionenleitfähigkeit der Katalysatorschicht vorgesehen. Aus diesen Angaben folgt die Berechnung des ionischen Widerstandes der Membran und der Katalysatorschichten. Darunter werden die elektrischen Widerstände der Komponenten im betrachteten Ausschnitt berechnet und daraus der Widerstand der gesamten Komponente. Aus diesen Ergebnissen wird pro Halbzelle der Widerstand der Platte als Summe der beiden Komponenten (cc & cf) und analog dazu der Widerstand der Anode bzw. Kathode aus Gasdiffusions- und Katalysatorschicht gebildet.

Die Berechneten Ergebnisse werden für eine übersichtliche Darstellung in einer Ergebnisbox zusammengefasst und der Zellwiderstand sowie der ASR gebildet.

Ergebnisse						
	Pos. HZ		Neg. HZ		Membran	
	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell
Elektronenleitung [mOhm]	0,023	0,08%	4,352	15,24%	-	-
Ionenleitung [mOhm]	0,643	2,25%	0,643	2,25%	22,901	80,18%
Kontakt [mOhm]	0,000	0,00%	0,000	0,00%	-	-
Summe [mOhm]	0,667	2,33%	4,996	17,49%	22,901	80,18%
R_Zell [Ohm]	0,029					
ASR [Ohm*cm ²]	0,142					
Vergleich mit Messung:						
ASR gemessen:	0,48	Ohm*cm ²				
Abweichung:	-70,4%					

Abbildung 6.7: Ausgabe der Ergebnisse für die planare Zelle mit beispielhaften Werten

In Abbildung 6.7 ist dargestellt, wie die errechneten Ergebnisse in positive und negative Halbzelle sowie der Membran zugehörig unterteilt werden. Des Weiteren wird dargestellt welchen Anteil Elektronen- bzw. Ionenleitung und Kontaktwiderstände sowie die gesamte positive und negative Halbzelle und die Membran am Zellwiderstand haben. Der berechnete Widerstand der Zelle und der daraus folgende ASR sind darunter angeordnet. Um den berechneten ASR mit gemessenen Werten vergleichen zu können, ist ein Eingabefeld für den Messwert und ein Ausgabefeld für die berechnete Abweichung vorgesehen.

Aus den errechneten Widerständen wird abschließend die Ohm'sche Überspannung der einzelnen Halbzellen, der Membran und daraus der gesamten Zelle berechnet. Hierfür existiert ein Eingabefeld für die maximale Stromdichte. Es werden die Ohm'schen Verluste für 0,01%, 0,1%, 1%, 5% und weiter in 5%-Schritten der maximalen Stromdichte berechnet. Die Ergebnisse sind, wie in Abbildung 6.9 zu sehen als Graph (η_{Ohm} über i) dargestellt.

i_max / mA/cm ²	1800	Pos. HZ (H2)			Neg. HZ (O2)			Membran	Gesamt	
external currr mA/cm ²	external currr mA	Platte V	Anode V	Gesamt V	Platte V	Kathode V	Gesamt V	V	V	
% i/i_max	i	eta_ohm	eta_ohm	eta_ohm	eta_ohm	eta_ohm	eta_ohm	eta_ohm	eta_ohm	
100%	1800	8951,2	0,00020	0,00576872	0,00597	0,00019796	0,04451992	0,04472	0,2050	0,2557
95%	1710	8503,7	0,00019	0,00548028	0,00567	0,00018806	0,04229392	0,04248	0,1947	0,2429
90%	1620	8056,1	0,00018	0,00519185	0,00537	0,00017816	0,04006792	0,04025	0,1845	0,2301
85%	1530	7608,5	0,00017	0,00490341	0,00507	0,00016826	0,03784193	0,03801	0,1742	0,2173
80%	1440	7161,0	0,00016	0,00461498	0,00477	0,00015837	0,03561593	0,03577	0,1640	0,2045
75%	1350	6713,4	0,00015	0,00432654	0,00448	0,00014847	0,03338994	0,03354	0,1537	0,1918
70%	1260	6265,9	0,00014	0,0040381	0,00418	0,00013857	0,03116394	0,03130	0,1435	0,1790
65%	1170	5818,3	0,00013	0,00374967	0,00388	0,00012867	0,02893795	0,02907	0,1332	0,1662
60%	1080	5370,7	0,00012	0,00346123	0,00358	0,00011878	0,02671195	0,02683	0,1230	0,1534
55%	990	4923,2	0,00011	0,0031728	0,00328	0,00010888	0,02448595	0,02459	0,1127	0,1406
50%	900	4475,6	0,00010	0,00288436	0,00298	9,8979E-05	0,02225996	0,02236	0,1025	0,1278
45%	810	4028,0	0,00009	0,00259592	0,00269	8,9081E-05	0,02003396	0,02012	0,0922	0,1151
40%	720	3580,5	0,00008	0,00230749	0,00239	7,9183E-05	0,01780797	0,01789	0,0820	0,1023
35%	630	3132,9	0,00007	0,00201905	0,00209	6,9286E-05	0,01558197	0,01565	0,0717	0,0895
30%	540	2685,4	0,00006	0,00173062	0,00179	5,9388E-05	0,01335597	0,01342	0,0615	0,0767
25%	450	2237,8	0,00005	0,00144218	0,00149	4,949E-05	0,01112998	0,01118	0,0512	0,0639
20%	360	1790,2	0,00004	0,00115374	0,00119	3,9592E-05	0,00890398	0,00894	0,0410	0,0511
15%	270	1342,7	0,00003	0,00086531	0,00090	2,9694E-05	0,00667799	0,00671	0,0307	0,0384
10%	180	895,1	0,00002	0,00057687	0,00060	1,9796E-05	0,00445199	0,00447	0,0205	0,0256
5%	90	447,6	0,00001	0,00028844	0,00030	9,8979E-06	0,002226	0,00224	0,0102	0,0128
1%	18	89,5	0,00000	5,7687E-05	0,00006	1,9796E-06	0,0004452	0,00045	0,0020	0,0026
0,10%	1,8	9,0	0,00000	5,7687E-06	0,00001	1,9796E-07	4,452E-05	0,00004	0,0002	0,0003
0,01%	0,18	0,9	0,00000	5,7687E-07	0,00000	1,9796E-08	4,452E-06	0,00000	0,0000	0,0000

Abbildung 6.8: Berechnung der Ohm'schen Überspannung für die planare Zelle

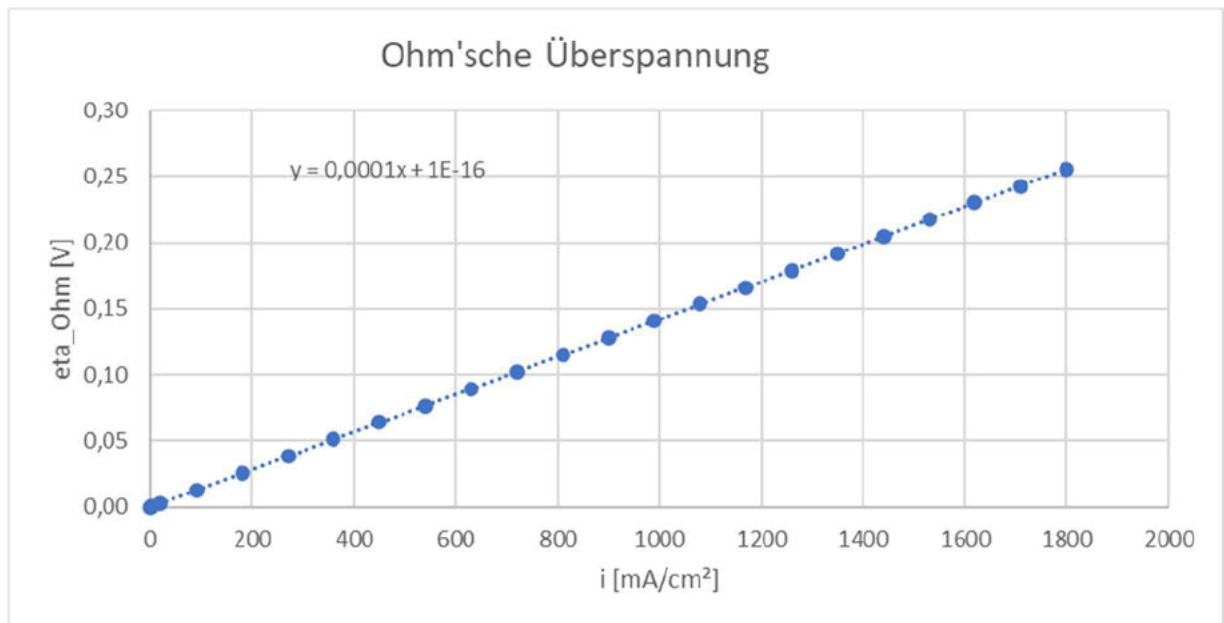


Abbildung 6.9: Ohm'sche Überspannung η_{Ohm} [V] über Stromdichte i [mA/cm²]

6.1.3 Berechnung

Im Folgenden werden die, in den Berechnungsfeldern verwendeten Gleichungen erläutert.

Die aktive Fläche A der Zelle wird aus den Eingaben der Länge L und der Breite B der Zelle in mm berechnet.

$$A = L \cdot B \quad (10)$$

Aus der Länge links l_l , der Länge rechts l_r und der Breite der Zelle berechnen sich die Querschnittsflächen des betrachteten Ausschnitts normal zur Bewegungsrichtung der Ladungsträger:

$$A_l = l_l \cdot B \quad (76)$$

$$A_r = l_r \cdot B \quad (77)$$

Zur Berechnung des Widerstandes wird der Mittelwert A_m der beiden Querschnittsflächen A_l und A_r in mm² gebildet.

$$A_m = \frac{A_l + A_r}{2} \quad (78)$$

Die Leitfähigkeit der Membran σ_{me} wird nach Gleichung (15) berechnet. Das Ergebnis aus Gleichung (15) hat die Einheit S/cm, weshalb die Berechnung im Modell mit dem Faktor 100 multipliziert wird, um den Wert in S/m zu erhalten. Da die Leitfähigkeit der Membran optional auch als Eingabe möglich ist, ist die Berechnung mit einer WENN-Funktion verbunden. Sollte der Eingabewert der Leitfähigkeit größer null sein, wird im Ausgabefeld der Berechnung nichts ausgegeben.

Die Berechnung der Widerstände basiert auf Gleichung (17).

Für die Berechnung des Widerstandes in der Membran $R_{i,ion,me}$ muss unterschieden werden, ob die Leitfähigkeit als Eingabe oder als Berechnungsergebnis vorliegt. Hierfür wird ebenfalls eine WENN-Funktion verwendet, die prüft ob eine Eingabe getätigt wurde. Der Widerstand des betrachteten Membranausschnitts wird nach Gleichung (79) in $m\Omega$ berechnet:

$$R_{i,ion,me} = \frac{1}{\sigma_{me}} \cdot \frac{t_{me}}{A_{m,me}} \cdot 10^6 \quad (79)$$

Die Berechnung des ionischen und elektrischen Widerstandes innerhalb der Katalysator- und Gasdiffusionsschicht, ist abhängig von der getroffenen Auswahl in den Dropdown-Menüs. Über zwei WENN-Funktionen wird unterschieden, ob die Porosität des Elektrodenmaterials berücksichtigt werden soll, und ob es sich um eine CCM oder ALD-Beschichtung handelt. Für die Katalysator- bzw. die Gasdiffusionsschicht wird jeweils ein Widerstand für die Elektronen- und für die Ionenleitung berechnet. Die Summe aus beiden ergibt den Gesamtwiderstand der Komponente.

Wenn die Porosität berücksichtigt werden soll, wird zur Berechnung des elektrischen Widerstandes der Katalysator- und der Gasdiffusionsschicht der angegebene spezifische Widerstand nach Gleichung (28) in einen Effektivwert umgerechnet.

Bei porösem Material wird die Bruggemann Korrektur nach Gleichung (80) ebenfalls auf die Ionenleitfähigkeit der Katalysatorschicht σ^+ angewandt. Ansonsten wird die eingegebene Leitfähigkeit direkt verwendet.

$$\sigma_{eff}^+ = \sigma^+ \cdot (1 - \epsilon)^{1,5} \quad (80)$$

Im Folgenden werden die Unterschiede, die sich durch eine CCM oder ALD-Beschichtung in der Berechnung ergeben erläutert:

Zelle mit CCM:

Im Fall einer CCM berechnet sich der ionische Widerstand des betrachteten Ausschnittes $R_{i,ion,cl}$ in $m\Omega$ über die Dicke der Katalysatorschicht t_{cl} und mit dem Weganteil s_{ion} :

$$R_{i,ion,cl} = \frac{1}{\sigma^+} \cdot s_{ion} \cdot \frac{t_{cl}}{A_{m,cl}} \cdot 10^6 \quad (81)$$

Die Berechnung des Widerstandes der Elektronenleitung in der Katalysatorschicht $R_{i,el,cl}$ wird nur durch die Auswahl der Porosität beeinflusst.

$$R_{i,el,cl} = \rho_{cl} \cdot \frac{t_{cl} \cdot (1 - s_{ion})}{A_{m,cl}} \quad (82)$$

Die Berechnung des elektrischen Widerstandes der Gasdiffusionsschicht $R_{i,el,gd}$ in $m\Omega$ ist in Gleichung (83) beschrieben:

$$R_{i,el,gd} = \rho_{gd} \cdot \frac{t_{gd}}{A_m} \quad (83)$$

Zelle mit ALD-Beschichtung:

Für eine mittels ALD-Beschichtung aufgebraachte Katalysatorschicht, bezieht sich die Berechnung auf die Dicke und die Querschnittsfläche der Gasdiffusionsschicht.

$$R_{i,ion,cl} = \frac{1}{\sigma^+} \cdot s_{ion} \cdot \frac{t_{gd}}{A_{ion,gd}(s_{ion})} \cdot 10^6 \quad (84)$$

Da sich die Querschnittsfläche der Gasdiffusionsschicht mit der Dicke t_{gd} verändert, ist die relevante Querschnittsfläche $A_{ion,gd}$ in der die Ionenleitung stattfindet abhängig vom Weganteil s_{ion} .

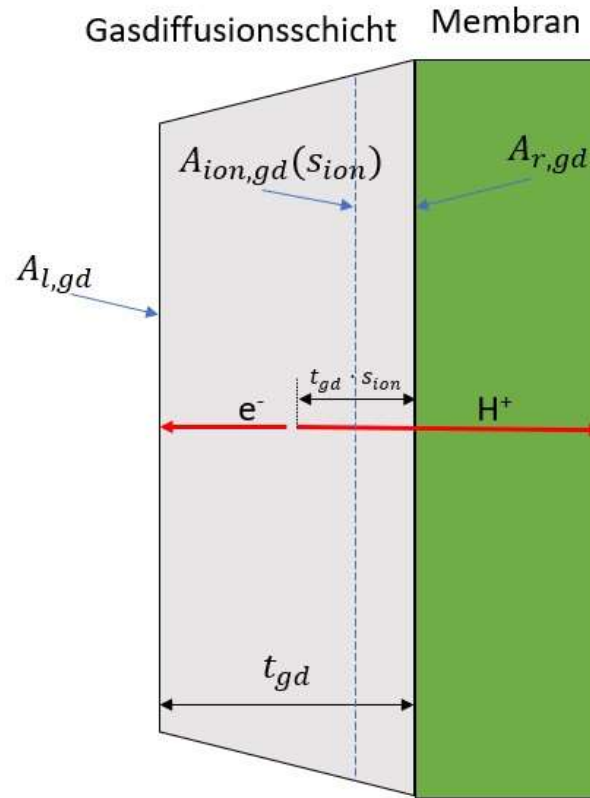


Abbildung 6.10: Abhängigkeit der, für die Ionenleitung relevanten Querschnittsfläche $A_{ion,gd}$ vom Weganteil s_{ion}

Aus Abbildung 6.10 lässt sich Gleichung (85) zur Berechnung von $A_{ion,gd}(s_{ion})$ exemplarisch für die Seite links der Membran ableiten:

$$A_{ion,gd}(s_{ion}) = A_{l,gd} + (A_{r,gd} - A_{l,gd}) \cdot \left(1 - \frac{s_{ion}}{2}\right) \quad (85)$$

Analog dazu ergibt sich die relevante Querschnittsfläche für die Elektronenleitung $A_{el,gd}(s_{ion})$ nach Gleichung (86):

$$A_{el,gd}(s_{ion}) = A_{l,gd} + (A_{r,gd} - A_{l,gd}) \cdot \frac{s_{ion}}{2} \quad (86)$$

Für die Berechnung des elektrischen Widerstandes der Gasdiffusionsschicht $R_{i,el,gd}$ des betrachteten Ausschnitts einer Zelle mit ALD-Beschichtung in $m\Omega$ wird Gleichung (87) verwendet:

$$R_{i,el,gd} = \rho_{gd} \cdot (1 - s_{ion}) \cdot \frac{t}{A_{el}(s_{ion})} \quad (87)$$

Die Berechnungen der anderen Komponenten sind von der Auswahl aus den Dropdown-Listen unabhängig.

Der elektrische Widerstand im betrachteten Ausschnitt berechnet sich für die übrigen Schichten identisch:

$$R_{i,el} = \rho \cdot \frac{t}{A_m} \quad (88)$$

Aus den Widerständen der Komponenten im betrachteten Ausschnitt, wird der Widerstand der gesamten Komponente, wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben basierend auf Gleichung (73) berechnet. Die Anzahl der Ausschnitte n ergibt sich aus dem Verhältnis der Länge der Zelle L zur Länge des Ausschnittes l_l .

$$R_{Komp} = R_i \cdot \frac{l_l}{L} \quad (89)$$

Für die Katalysatorschicht setzt sich der Widerstand im betrachteten Ausschnitt aus den Anteilen der Elektronen- und der Ionenleitung zusammen:

$$R_{i,cl} = R_{i,ion,cl} + R_{i,el,cl} \quad (90)$$

Die Widerstände der einzelnen Komponenten und die jeweiligen Kontaktwiderstände R_{in} , werden pro Halbzelle zum Widerstand der Platte R_{pl} und der Anode R_{an} bzw. Kathode R_{kat} zusammengefasst.

$$R_{pl} = R_{cc} + R_{cf} + R_{in,co-cc} + R_{in,cf-gd} \quad (91)$$

$$R_{an} = R_{gd} + R_{cl} + R_{in,gd-cl} \quad (92)$$

Der Widerstand der gesamten Zelle R_{Zell} wurde in Kapitel 6.1.1 als Summe aller Einzelwiderstände definiert. Der flächenspezifische Widerstand ASR in $\Omega \cdot cm^2$ wird als Produkt des Zellwiderstandes und der aktiven Fläche wie folgt berechnet:

$$ASR = R_{Zell} \cdot \frac{A}{100} \quad (93)$$

Die Ohm'sche Überspannung wird aus dem Widerstand der jeweiligen Komponente berechnet:

$$\eta_{Ohm} = R \cdot I \quad (94)$$

Die Ohm'sche Überspannung, die durch die Membran verursacht wird, berechnet sich nach Gleichung (25).

6.1.4 Bedienung

Die Bedienung des Tools erfordert das vollständige Ausfüllen der als Eingabeparameter markierten Felder. Außerdem muss die korrekte Auswahl in den Dropdown-Listen getroffen werden. Wenn bestimmte Schichten, wie z.B. der externe Stromleiter nicht vorhanden sind, werden die betreffende Länge und Dicke mit Null eingetragen. Die Porosität wird mit einem Wert zwischen 0 und 1 angegeben. Der Weganteil der Ionenleitung ist als Prozentwert zwischen 0% und 100% anzugeben.

6.1.5 Verifikation

Zur Verifizierung des ASR-Modells der planaren Zelle werden die Ergebnisse des Modells durch eine Handrechnung überprüft. Dazu werden vorrangig einstellige, ganze Zahlen als Eingabeparameter genutzt, um die händische Berechnung übersichtlich zu halten. Die Kontaktwiderstände sind gleich Null gesetzt. Die Betriebstemperatur soll 333,15 K betragen. Länge und Breite der Zelle sind mit 20 mm angenommen.

Tabelle 5: Eingabeparameter zur Verifikation des planaren Zellmodells

Komponente	Dicke t [mm]	Länge links l_l [mm]	Länge rechts l_r [mm]	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm]	Porosität	Weganteil Ionenleitung	Ionenleitfähigkeit [S/m]	Feuchtigkeitsgrad
co_p	1	2	2	1	-	-	-	-
cc_p	2	2	1	2	-	-	-	-
cf_p	3	1	1	2	-	-	-	-
gd_p	1	1	2	3	0,5	-	-	-
cl_p	2	2	2	3	0,5	50%	2	-
me	3	2	2	-	-	-	-	20
cl_n	1	2	2	3	0,5	50%	2	-
gd_n	2	2	1	3	0,5	-	-	-
cf_n	3	1	1	2	-	-	-	-
cc_n	1	1	2	2	-	-	-	-
co_n	2	2	2	1	-	-	-	-

Die folgende Berechnung wird exemplarisch für die Katalysatorschicht der positiven Halbzelle durchgeführt.

Querschnittsfläche links:

$$A_l = 2 \text{ mm} \cdot 20 \text{ mm} = 40 \text{ mm}^2$$

Querschnittsfläche rechts:

$$A_r = 2 \text{ mm} \cdot 20 \text{ mm} = 40 \text{ mm}^2$$

Gemittelte Querschnittsfläche:

$$A_m = \frac{(40 + 40) \text{ mm}^2}{2} = 40 \text{ mm}^2$$

Ionischer Widerstand im Ausschnitt:

$$R_{i,ion} = \frac{1}{2 \frac{S}{m}} \cdot \frac{1}{(1 - 0,5)^{1,5}} \cdot 0,5 \cdot \frac{2 \text{ mm}}{40 \text{ mm}^2} \cdot 10^6 = 35355,3 \text{ m}\Omega$$

Elektrischer Widerstand im Ausschnitt:

$$R_{i,el} = \frac{3 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}}{(1 - 0,5)^{1,5}} \cdot \frac{2 \text{ mm} \cdot (1 - 0,5)}{40 \text{ mm}^2} = 0,212 \text{ m}\Omega$$

Gesamte Komponente:

$$R_{cl} = (R_{i,ion} + R_{i,el}) \cdot \frac{2 \text{ mm}}{20 \text{ mm}} = 3535,6 \text{ m}\Omega$$

Die Ergebnisse aus der Handrechnung stimmen mit der Modellberechnung überein.

Die vollständigen Ergebnisse der Handrechnung sind dem Anhang angefügt.

6.1.6 Validierung

Zur Validierung des ASR-Modells werden experimentell ermittelte Daten von einer Zelle mit einer CCM und einer Zelle mit ALD-Beschichtung genutzt. Die Kontaktwiderstände wurden als Null angenommen. Die Geometrie der vermessenen Zelle ist in Abbildung 6.11 dargestellt:

- Aktive Fläche: 22,3mm x 22,3mm
- Kanalbreite: 1,1mm
- Kanaltiefe: 1mm
- Stegbreite: 0,9mm
- Dicke der Platte: 15mm

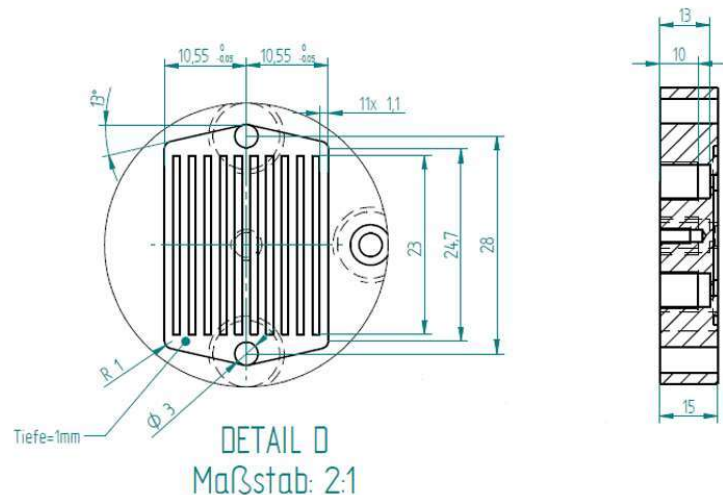


Abbildung 6.11: Geometrische Daten der vermessenen Zelle

Die für die Validierung genutzten Daten mit deren Quellen sind vollständig dem Anhang beigefügt. Die Betriebstemperatur beträgt $T = 333,15 \text{ K}$.

Der ASR der Zellen wurde durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) gemessen. Dieser Wert wird mit dem berechneten ASR verglichen und die Abweichung bestimmt.

6.1.6.1 Zelle mit CCM

Tabelle 6: Übersicht der Validierungsdaten für die Zelle mit CCM

Halbzelle	Komponente	Bezeichnung	Dicke [mm]	spez. Widerstand [mOhm*mm]	Leitfähigkeit [S/m] bei T=60°C
Pos.	Platte	Titan Grade 2	15	0,48	-
Pos.	GDL	Bekaert ST/Ti/20/350/50	0,16	2,6	-
Pos.	CL	IrRuOx 3mg/cm ²	0,01	2,6	15,63
-	Membran	Nafion N117	0,178	-	15,63
Neg.	CL	PT/C 3mg/cm ²	0,01	3100	15,63
Neg.	GDL	Sigracet ECM 130	0,6	3100	-
Neg.	Platte	Titan Grade 2	15	0,48	-

In Tabelle 6 ist eine Übersicht über die Komponenten der Zelle dargestellt. Der spezifische Widerstand der Gasdiffusionsschicht stammt aus der in Kapitel 5 beschriebenen Messung. Die Ionenleitfähigkeit der Nafion Membran stammt aus dem zugehörigen Datenblatt und wurde mit Gleichung (15) der Betriebstemperatur angepasst. Für die Katalysatorschicht wird die Ionenleitfähigkeit der Membran angenommen. Der Weganteil der Ionenleitung wird mit 50% angenommen. Die Porosität wird gleich Null gesetzt, da die eingetragenen Werte der spezifischen Widerstände aus Messungen stammen und die Porosität der Proben somit bereits in das Ergebnis mit einbezogen ist.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 7 dargestellt:

Tabelle 7: Ergebnisse der Berechnung der planaren Zelle mit CCM

Ergebnisse						
	Pos. HZ		Neg. HZ		Membran	
	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell
Elektronenleitung [mOhm]	0,029	0,08%	5,411	15,24%	-	-
Ionenleitung [mOhm]	0,800	2,25%	0,800	2,25%	28,471	80,18%
Kontakt [mOhm]	0,000	0,00%	0,000	0,00%	-	-
Summe [mOhm]	0,829	2,33%	6,211	17,49%	28,471	80,18%
R_Zell [Ohm]	0,036					
ASR [Ohm*cm ²]	0,142					
Vergleich mit Messung:						
ASR gemessen:	0,48	Ohm*cm ²				
Abweichung:	-70,4%					

Die EIS-Messung der Zelle ergab einen ASR von $0,48 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Der berechnete Wert des Modells liegt 70,4% unter der Messung. Es ist anzunehmen, dass in der realen Zelle einige Kontaktwiderstände auftreten, die in der Modellrechnung nicht berücksichtigt sind. Der größte Anteil am Zellwiderstand hat die Membran.

6.1.6.2 Zelle mit ALD-Beschichtung

Tabelle 8: Übersicht der Validierungsdaten für die Zelle mit ALD-Beschichtung

Halbzelle	Komponente	Bezeichnung	Dicke [mm]	spez. Widerstand [mOhm*mm]	Leitfähigkeit [S/m] bei T=60°C
Pos.	Platte	Titan Grade 2	15	0,48	-
Pos.	GDL	Bekaert ST/Ti/20/350/50 mit 1 mol/l Schwefelsäure	0,16	2,6	20
Pos.	CL	-	0	2,6	-
-	Membran	Fumasep F10100	0,1	-	15,63
Neg.	CL	-	0	3100	-
Neg.	GDL	Sigracet ECM 130 mit 1 mol/l Schwefelsäure	0,5	3100	20
Neg.	Platte	Titan Grade 2	15	0,48	-

Tabelle 8 enthält eine Übersicht über die Komponenten der Zelle. Der spezifische Widerstand der Gasdiffusionsschicht stammt aus der in Kapitel 5 beschriebenen Messung. Die Ionenleitfähigkeit der Fumasep Membran stammt aus dem Datenblatt des Herstellers und wurde mit Gleichung (15) der Betriebstemperatur angepasst. Die Zelle wurde mit 1-molarer Schwefelsäure betrieben, um eine ionische Leitfähigkeit über die gesamte Elektrodendicke zu ermöglichen. Die Ionenleitfähigkeit der Schwefelsäure wurde aus einer Messung der Universität Ulm, wie in Abbildung 6.12 dargestellt übernommen [24]. Der Weganteil der Ionenleitung wird mit 50% angenommen. Die Porosität wird gleich Null gesetzt, da die eingetragenen Werte der spezifischen

Widerstände aus Messungen stammen und die Porosität der Proben somit bereits in das Ergebnis mit einbezogen ist.

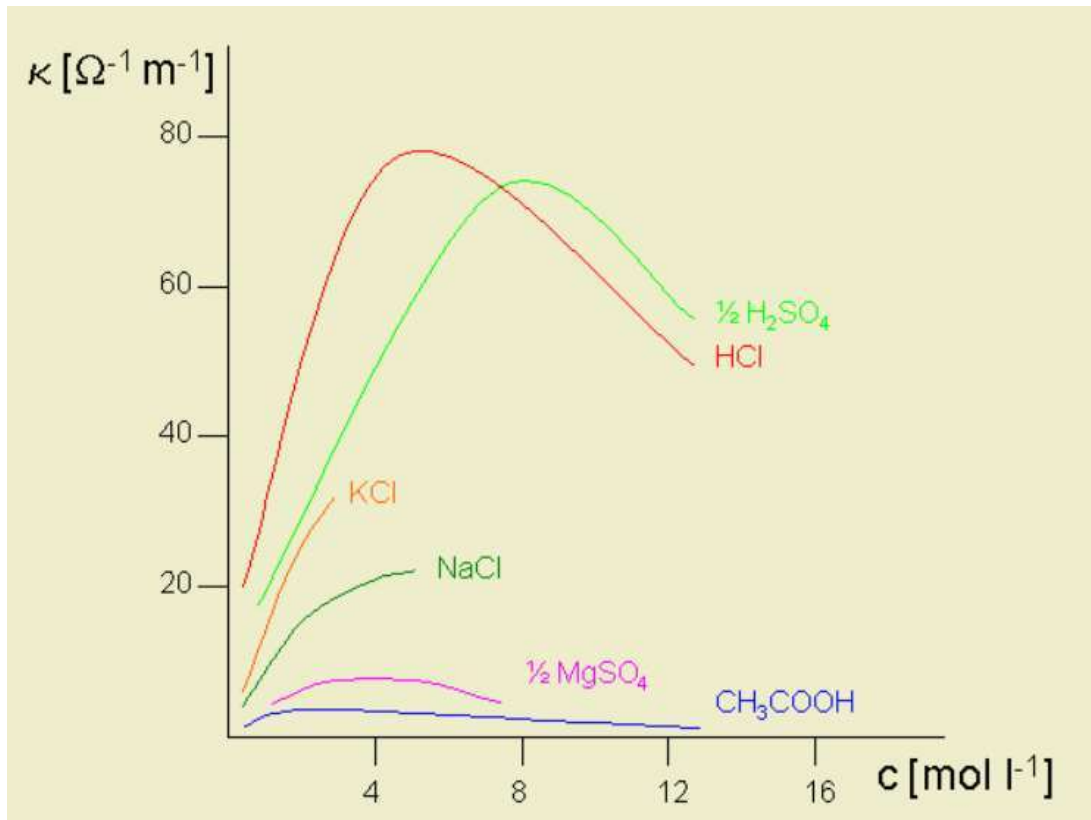


Abbildung 6.12: Spezifische Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Konzentration bei 25°C [24]

Die Ergebnisse der Modellrechnung sind in Tabelle 9 dargestellt:

Tabelle 9: Ergebnisse der Berechnung der planaren Zelle mit ALD-Beschichtung

Ergebnisse						
	Pos. HZ		Neg. HZ		Membran	
	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell
Elektronenleitung [mOhm]	0,023	0,04%	2,675	4,95%	-	-
Ionenleitung [mOhm]	9,326	17,26%	29,143	53,94%	12,866	23,81%
Kontakt [mOhm]	0,000	0,00%	0,000	0,00%	-	-
Summe [mOhm]	9,349	17,30%	31,818	58,89%	12,866	23,81%
R_Zell [Ohm]	0,054					
ASR [Ohm*cm ²]	0,269					
Vergleich mit Messung:						
ASR gemessen:	0,19	Ohm*cm ²				
Abweichung:	41,4%					

Die EIS-Messung der Zelle ergab einen ASR von $0,19 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Der berechnete Wert des Modells liegt 41,4% über der Messung. Auffällig ist der hohe Anteil der Ionenleitung in der negativen Halbzelle am Gesamtwiderstand.

Der Weganteil der Ionenleitung hat großen Einfluss auf den errechneten ASR. Die Variierung des Weganteils und der dadurch veränderte ASR ist in Abbildung 6.13 dargestellt.

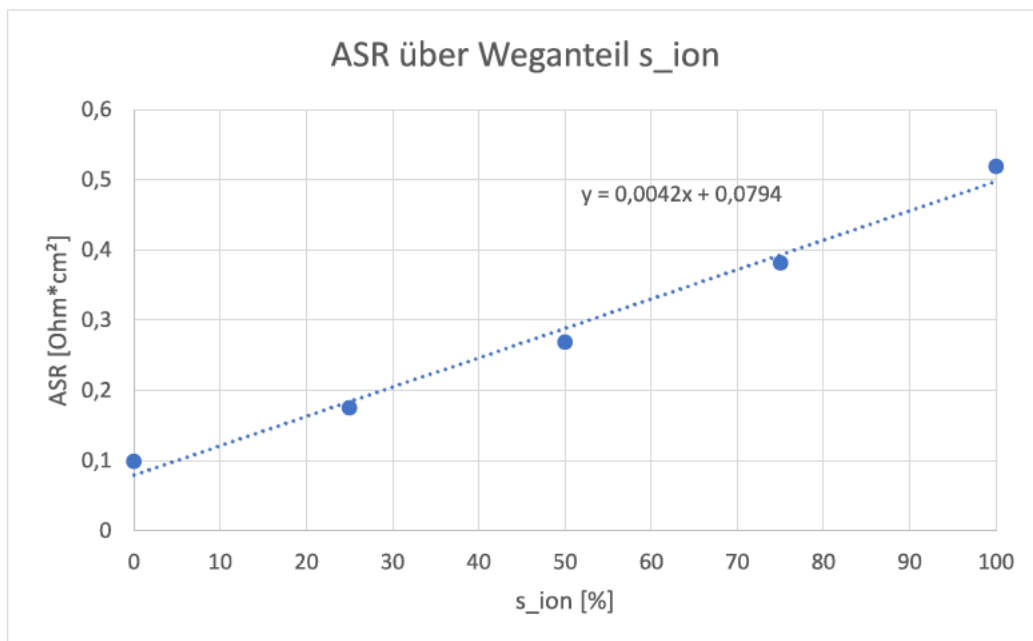


Abbildung 6.13: ASR über s_{ion} für die planare Zelle mit ALD-Beschichtung

Wird der Weganteil der Ionenleitung auf 25% heruntersgesetzt, ergibt die Berechnung eine gute Näherung an das Messergebnis.

6.2 Tubuläres Zellmodell

Das ASR-Modell der tubulären Zelle wird auf Basis des planaren Modells aufgebaut. Die Zelle setzt sich aus den gleichen Komponenten zusammen. Der tubuläre Zellaufbau und die notwendigen

Veränderungen im Modell, um die tubuläre Zelle korrekt abzubilden, werden im Folgenden erläutert.

6.2.1 Tubulärer Zellaufbau

Beim Aufbau der tubulären Zellen werden die Komponenten radial angeordnet, was unter anderem in verkürzten Dichtungslängen resultiert. In Abbildung 6.14 ist die Zusammensetzung der tubulären Zelle dargestellt.

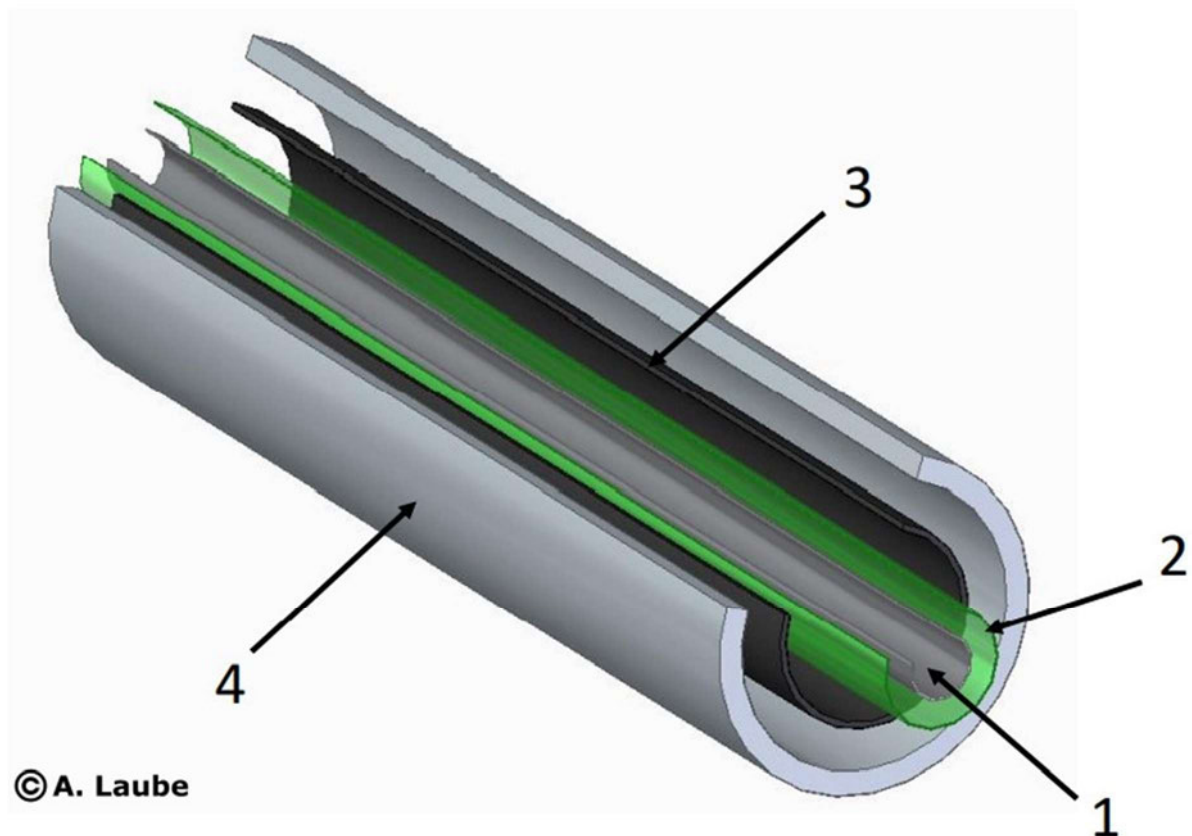


Abbildung 6.14: Aufbau der tubulären PEM-Elektrolysezelle mit gesintertem Titanvlies als Anode

Die Kathode (3) besteht aus Graphit-Filz, das durch Atomlagenabscheidung (ALD) mit Iridium als Katalysator beschichtet wurde. Als Elektrolyt wird eine extrudierte Membran aus Perfloursulfonsäure (PFSA) (2) mit einer Stärke von 100 μm und einem Innendurchmesser von 5 mm bzw. 4,5 mm (abhängig von der eingesetzten Anode) verwendet. Als Stromsammeler dient eine Röhre aus Titan Grade 2 (4) mit 8 Strömungskanälen mit jeweils 0,6 mm Tiefe für den Stofftransport. Es werden zwei verschiedene Ansätze zur Realisierung der Anode (1) verfolgt: eine Elektrode aus Titanfilz oder eine additiv gefertigte Titanelektrode jeweils mittels Atomlagenabscheidung mit Iridium als Katalysator beschichtet.

Je nach verwendeter Anode unterscheidet sich die Zusammensetzung der gesamten Zellbaugruppe.

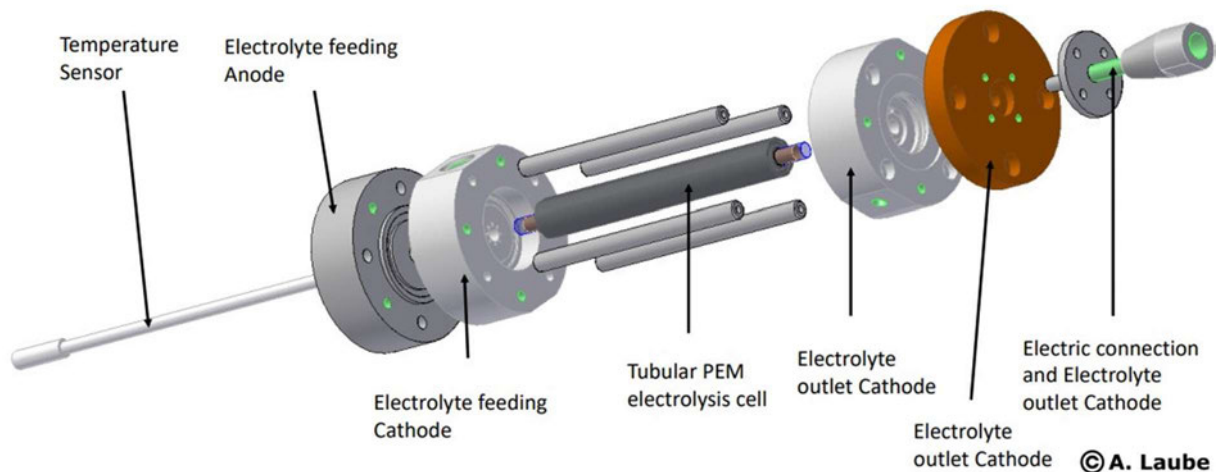


Abbildung 6.15: Baugruppe der tubulären Zelle mit Titanfilz-Anode

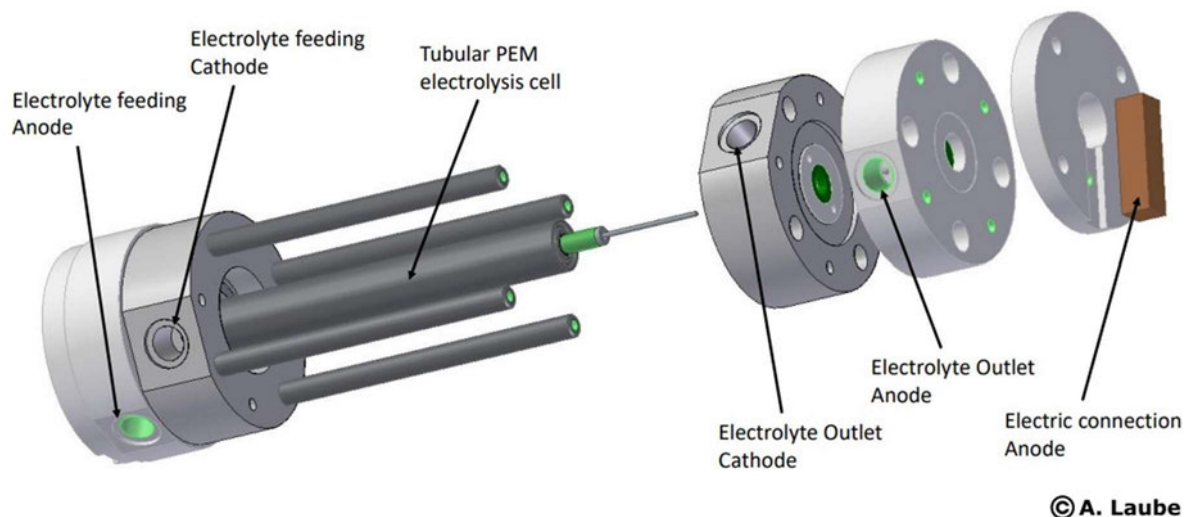


Abbildung 6.16: Baugruppe der tubulären Zelle mit additiv gefertigter Titan-Anode

Die elektrische Kontaktierung befindet sich an den Zellenden. Wird das Titanvlies als Anode eingesetzt, ist die innere Halbzelle an einem Ende kontaktiert. Die extrudierte Titan-Tube besitzt an beiden Seiten einen überstehenden Pin, der als elektrischer Kontakt genutzt wird.

6.2.2 Grundlegende Annahmen

Die Annahmen, die in Kapitel 6.1.1 für das planare Zellmodell getroffen wurden, gelten mit wenigen Anpassungen auch für das Modell der tubulären Zelle. Zur Berechnung der Widerstände, wird ebenfalls ein Ausschnitt der Zelle betrachtet. In Abbildung 6.17 ist der Querschnitt einer tubulären Zelle mit einer extrudierten Titan-Tube als Anode dargestellt. Die äußeren Flowchannel sind in Abbildung 6.17, ähnlich der realen Zelle als Dreiecke dargestellt, werden im Modell aber rechteckig angenommen.

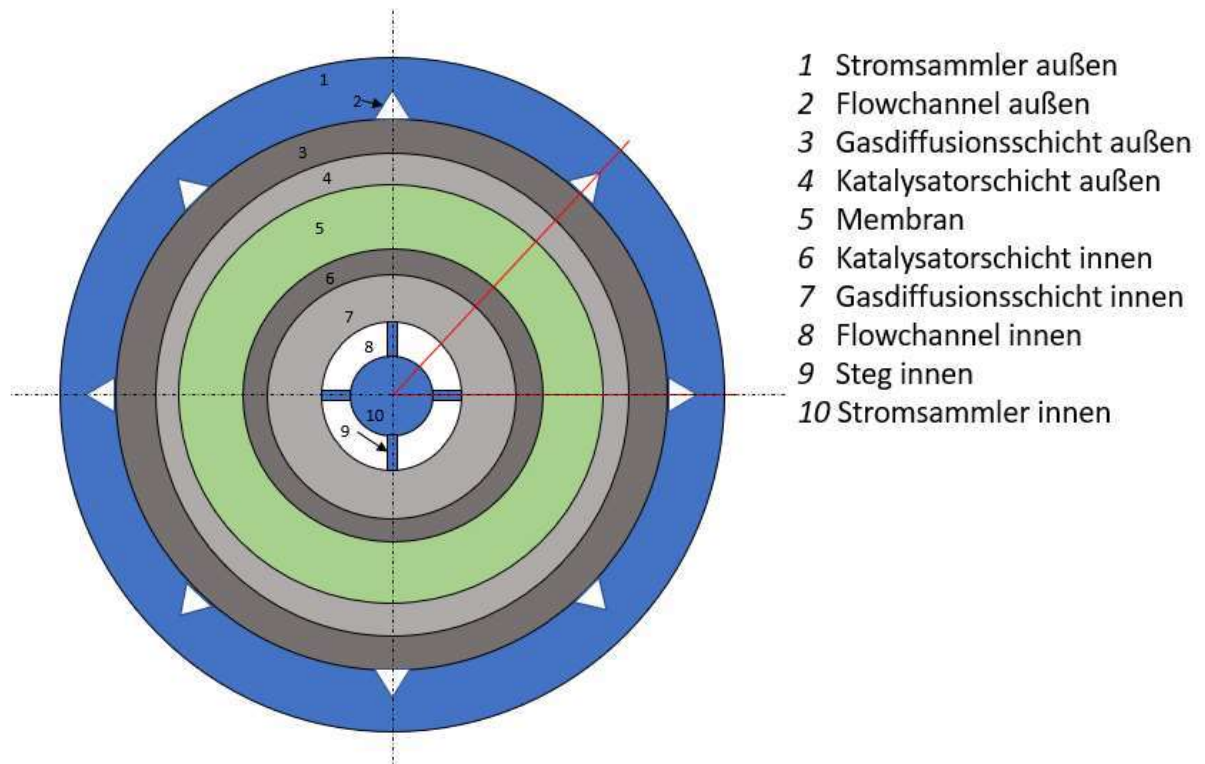


Abbildung 6.17: Schematische Darstellung des Querschnittes einer tubulären Zelle mit additiv gefertigter Titan-Tube als Anode.

Zur Berechnung der Widerstände der einzelnen Schichten in radialer Richtung, wird ein Achtel der Zelle als zu betrachtender Ausschnitt gewählt. In Abbildung 6.17 ist dieser Ausschnitt rot markiert. Der berechnete Widerstand R_i dieses Ausschnittes einer Komponente wird analog zum planaren Modell mittels Gleichung (73) für die gesamte Komponente berechnet. Die Anzahl der Ausschnitte ist hier konstant und beträgt $n = 8$.

Wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben, kann die tubuläre Zelle auch mit einem gesinterten Titanvlies als Anode aufgebaut werden. In diesem Fall entfällt der Steg (9) und der Stromsammler innen (10).

Die Querschnittsfläche der Zelle in radialer Richtung wächst mit dem Radius. Als Näherung wird zur Berechnung des Widerstandes der radialen Leitung, die gemittelte Fläche A_m aus äußerer und innerer Mantelfläche einer Komponente verwendet.

Die aktive Fläche, auf die sich die Berechnung des ASR bezieht, wird als die innere Mantelfläche der Membran definiert:

$$A_{mem} = 2 \cdot \pi \cdot r_{inn,me} \cdot L_{Zell} \quad (95)$$

Anders als im planaren Aufbau, findet in der tubulären Zellvariante neben radialer Leitung, auch elektrische Leitung in axialer Richtung statt. Die Kontaktierung findet am Ende der Zelle statt, wie in den Abbildungen 6.15 und 6.16 der Baugruppen zu erkennen. Das elektrische Ersatzschaltbild aus Kapitel 6.1.1 kann für die tubuläre Zelle übernommen werden. Jedoch muss die Berechnung des Zellwiderstandes mit Gleichung (74) um den Widerstand in axialer Richtung R_{ax} ergänzt werden.

Die axiale Leitung findet in der Inneren Halbzelle und im äußeren Stromsammler statt. Der Widerstand in axialer Richtung des äußeren Stromsammlers wird, aufgrund der vergleichsweise hohen Leitfähigkeit des Titanvollmaterials im Modell vernachlässigt. Im Folgenden gilt also die Annahme, dass die axiale Leitung ausschließlich in der inneren Halbzelle geschieht. Des Weiteren werden die Stege, die den inneren Stromsammler mit der Gasdiffusionsschicht verbinden als, in axialer Richtung durchgängig angenommen. In der realen Zelle sind die inneren Stege in axialer Richtung unterbrochen und tragen so auch nicht zur axialen Leitung bei. Im Modell sollen die inneren Stege mit sehr geringer Breite modelliert werden, was zu einem, vergleichsweise geringen Beitrag am axialen Widerstand führt. Auf diese Weise können auch Zellen modelliert werden, die z.B. Stützstrukturen im Inneren enthalten.

Der axiale Widerstand setzt sich also aus den Widerständen der inneren Halbzelle zusammen.

In Abbildung 6.18 ist die innere Halbzelle schematisch dargestellt.

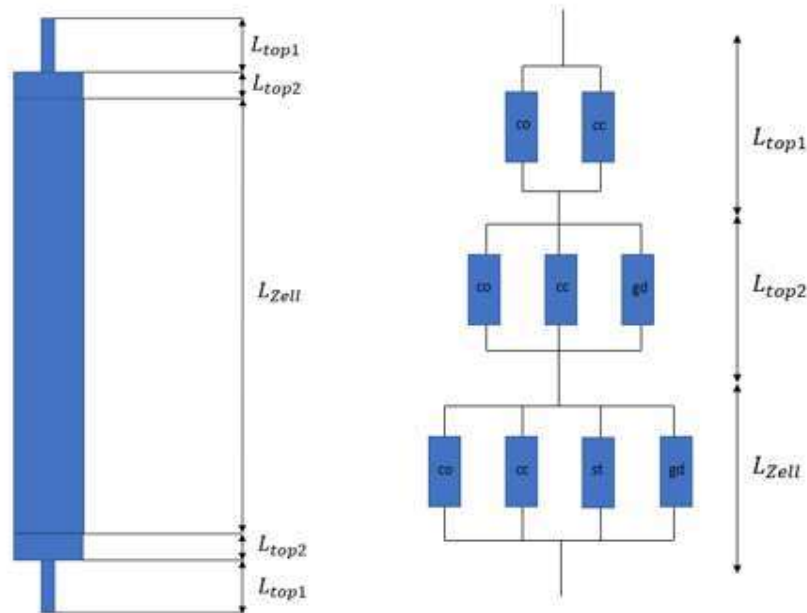
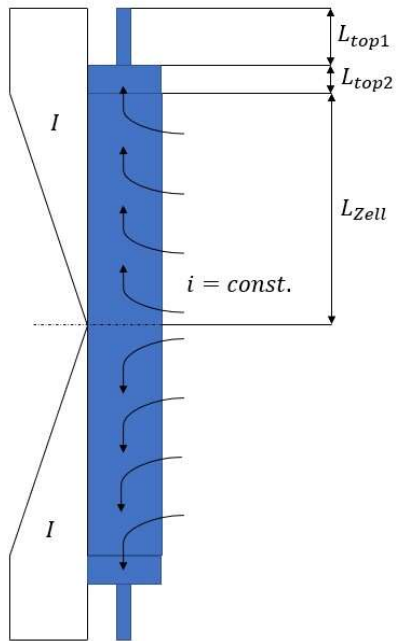


Abbildung 6.18: Links: Schematische Darstellung der inneren Halbzelle; Rechts: Elektrisches Ersatzschaltbild der axialen Leitung

Die Länge L_{zell} erstreckt sich über die aktive Fläche der Zelle. Die überstehenden Anteile L_{top1} und L_{top2} werden zur Kontaktierung genutzt. Mit der Länge L_{top1} wird der Kontaktpin der Titan-Tube abgebildet. Wird ein Titanvlies als Anode verwendet, existiert dieser Pin nicht und die Kontaktierung erfolgt über die Länge L_{top2} . Für den axialen Widerstand der gesamten inneren Halbzelle wird eine Reihenschaltung der Widerstände über L_{zell} , L_{top1} und L_{top2} angenommen. Diese Einzelwiderstände setzen sich wiederum aus den axialen Widerständen mehrerer Komponenten zusammen. Diese werden untereinander als parallelgeschaltet angenommen, wie in Abbildung 6.18 rechts dargestellt. Über die aktive Fläche werden der optionale zusätzliche Stromleiter (co), der Stromsammler innen (cc), die verbindenden Stege (st) und die Gasdiffusionsschicht (gd) als axial leitend angenommen. Über L_{top} fällt der Anteil der Stege weg und über L_{top1} sind nur innere Stromsammler mit dem optionalen zusätzlichen Leiter leitend.

Die Stromdichte i wird als konstant angenommen, woraus folgt, dass die in axialer Richtung fließende Stromstärke I über L_{zell} linear ansteigt. Abhängig von der Kontaktierung der Zelle, muss die Länge L_{zell} unterschiedlich definiert werden.



Wird die Zelle an beiden Enden kontaktiert, wird angenommen, dass sich die Stromdichte symmetrisch auf die obere und untere Zellhälfte aufteilt, wie in Abbildung 6.19 zu sehen ist. In diesem Fall beträgt die Länge L_{zell} , die in das Modell eingegeben wird nur die Hälfte der realen Zelllänge.

Abbildung 6.19: Definition der Länge L_{zell} bei Kontaktierung an beiden Zellenden

6.2.3 Modellaufbau

Der Aufbau des Tools wird von vom planaren Zellmodell übernommen. Die Eingabeparameter zur Geometrie wurden um die Angaben der Längen L_{top1} und L_{top2} ergänzt.

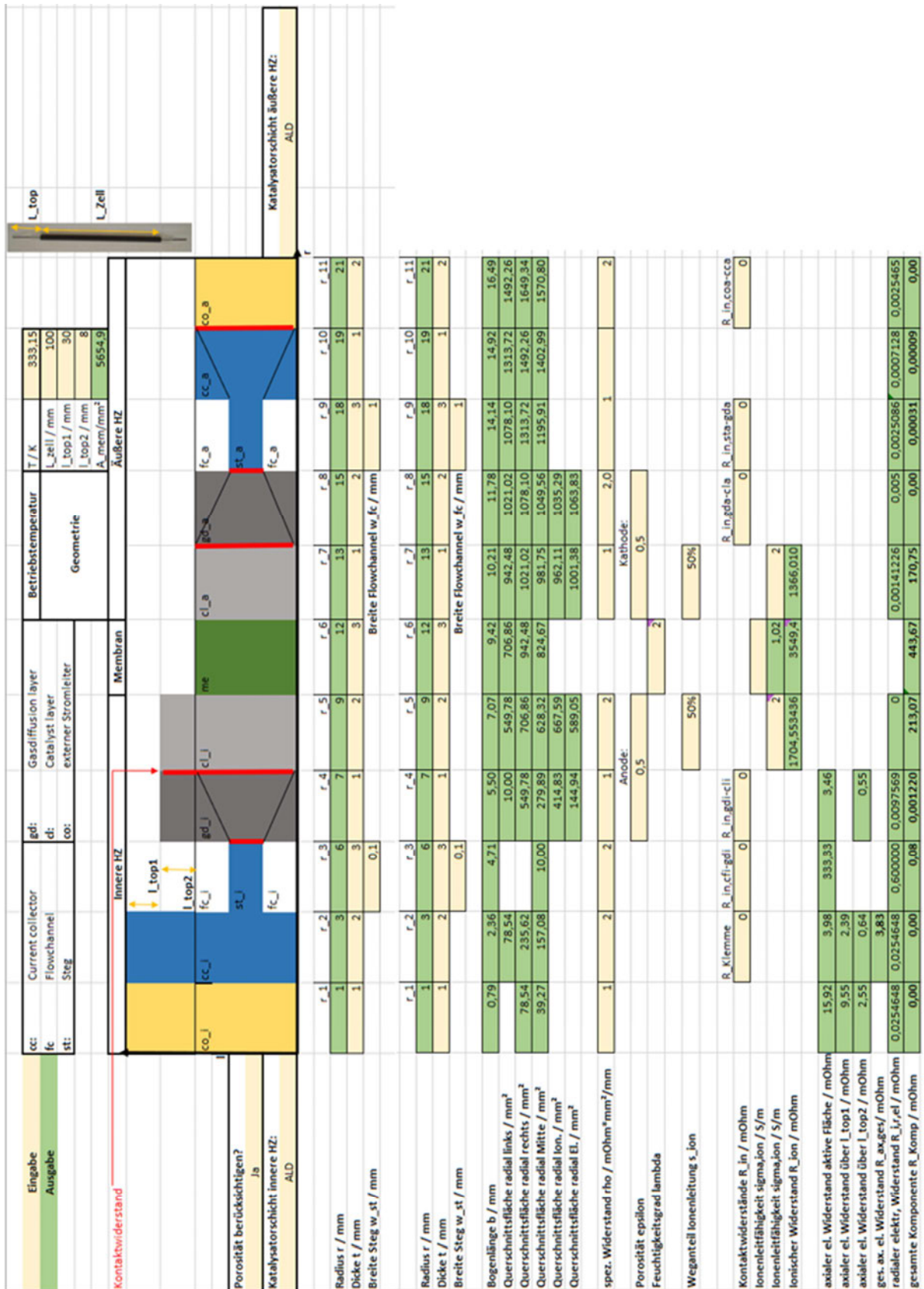


Abbildung 6.20: Aufbau des ASR-Modells für tubuläre Zellen

In der schematischen Darstellung des Zellaufbaus sind nun zusätzlich die überstehenden Längen abgebildet.

Die Eingabe der Breite des inneren Stegs und der äußeren Flowchannel sind erforderlich.

Da die Querschnittsflächen in radialer Richtung nun vom Radius abhängig sind, wird eine Zeile mit der Ausgabe der berechneten Radien hinzugefügt. Diese werden über die eingegebenen Schichtdicken berechnet. Eine weitere Zeile wurde zur Ausgabe der Bogenlänge eingerichtet. Darauf folgt die Berechnung der radialen Querschnittsflächen. Die radiale Querschnittsfläche des inneren Stegs, wird unabhängig vom Radius als konstant angenommen. Die Berechnung der, für die Ionen- und Elektronenleitung der Gasdiffusions- und Katalysatorschicht relevanten Querschnittsfläche ist als Ausgabefeld hinzugefügt. Die Ausgabefelder für die berechneten Widerstände wurden um die Widerstände der axialen Leitung ergänzt.

Ergebnisse						
	innere HZ		äußere HZ		Membran	
	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell
radial Elektronenleitung [mOhm]	0,192	0,03%	1,680	0,30%	-	-
radial Ionenleitung [mOhm]	27,770	4,92%	20,787	3,68%	8,854	1,57%
axiale Leitung [mOhm]	505,550	89,50%	-	-	-	-
Kontakt [mOhm]	0,000	0,00%	0,000	0,00%	-	-
Summe [mOhm]	533,512	94,45%	22,467	3,98%	8,854	1,57%
R_Zell [Ohm]	0,565					
ASR [Ohm*cm ²]	3,993					
Vergleich mit Messung:						
ASR gemessen:	3,96	Ohm*cm ²				
Abweichung:	0,8%					

Abbildung 6.21: Ergebnisbox des ASR-Modells für tubuläre Zellen

Die Ergebnisbox unterteilt sich jetzt statt positive und negative, in innere und äußere Halbzelle. Außerdem wurde die axiale Leitung der inneren Halbzelle mit der Berechnung des Anteils am Zellwiderstand ergänzt.

Bei der Berechnung der Ohm'schen Überspannung, wurden lediglich die Bezeichnungen angepasst und der Anteil der axialen Leitung hinzugefügt.

6.2.4 Berechnung

Die Bogenlänge für ein Achtel Kreisabschnitt berechnet sich über den Radius r nach Gleichung (96):

$$b = \frac{\pi}{4} \cdot r \quad (96)$$

Durch den tubulären Aufbau sind die radialen Querschnittsflächen der Komponenten vom Radius bzw. der Bogenlänge abhängig. Die innere und äußere Querschnittsfläche A_{innen} bzw. $A_{außen}$ berechnet sich wie folgt:

$$A_i = b_{inn} \cdot L_{zell} \quad (97)$$

$$A_a = b_a \cdot L_{zell} \quad (98)$$

Die radiale Querschnittsfläche des inneren Stegs wird als unabhängig vom Radius angenommen und berechnet sich aus der Breite des Stegs w_{st} und der Zelllänge.

$$A_{rad,st} = w_{st} \cdot L_{zell} \quad (99)$$

Die innere Querschnittsfläche der inneren Gasdiffusionsschicht ist gleich der radialen Querschnittsfläche des Stegs, um so die Einschnürung des Elektronenpfades wiederzugeben. Analog verhält es sich mit dem äußeren Steg und der äußeren Querschnittsfläche der äußeren Gasdiffusionsschicht sowie der inneren Querschnittsfläche des äußeren Stromsammlers, wie in Abbildung 6.22 dargestellt.

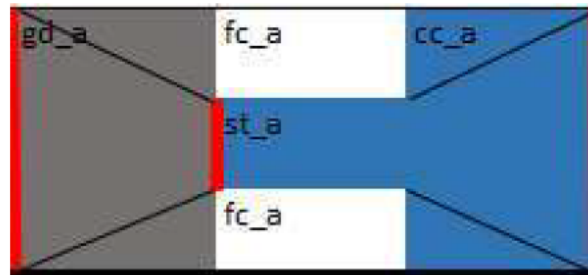


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung des verengten Elektronenpfades zwischen äußerer Gasdiffusionsschicht, Steg und Stromsammler

Für die Berechnung der radialen Querschnittsfläche des äußeren Stegs, muss die Breite der Flowchannel w_{fc} berücksichtigt werden.

$$A_{st,außen} = (b - w_{fc}) \cdot L_{zell} \quad (100)$$

Die relevanten Querschnittsflächen für die Elektronen- bzw. Ionenleitung in der Gasdiffusions- und Katalysatorschicht, berechnen sich wie im planaren Zellmodell nach Gleichung (85) und Gleichung (86).

Die Berechnung der radialen Widerstände bleibt bestehen, wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben, jedoch wird für jede Komponente die gemittelte Querschnittsfläche A_m nach Gleichung (78) verwendet.

In den Berechnungsfeldern für die axialen Widerstände der einzelnen Komponenten, wird mit WENN-Funktionen über die eingetragene Dicke überprüft, ob die betreffende Schicht vorhanden ist. So sollen Fehlermeldungen verhindert werden. Abhängig von der Porosität des Materials wird der spezifische Widerstand nach Gleichung (28) über die Brüggemann Korrektur berechnet. Die Widerstände der einzelnen Komponenten über die Zelllänge werden wie folgt berechnet:

$$R_{ax,Komp} = L_{zell} \cdot \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot (r_a^2 - r_{inn}^2)} \quad (101)$$

Die Berechnung der axialen Widerstände der einzelnen Komponenten über die Länge L_{top} bzw. L_{top2} basiert auf Gleichung (102). Die Länge L dient hier als Platzhalter für L_{top1} oder L_{top2} .

$$R_{ax,top} = L \cdot \frac{\rho}{\pi \cdot (r_a^2 - r_{inn}^2)} \quad (102)$$

Die axialen Widerstände der einzelnen Komponenten können wie folgt zusammengefasst werden:

$$R_{ax,top1} = \left(\frac{1}{R_{top1,coi}} + \frac{1}{R_{top1,cci}} \right)^{-1} \quad (103)$$

$$R_{ax,top2} = \left(\frac{1}{R_{top2,coi}} + \frac{1}{R_{top2,cci}} + \frac{1}{R_{top2,gdi}} \right)^{-1} \quad (104)$$

$$R_{ax,zell} = \left(\frac{1}{R_{ax,coi}} + \frac{1}{R_{ax,cci}} + \frac{1}{R_{ax,sti}} + \frac{1}{R_{ax,gdi}} \right)^{-1} \quad (105)$$

Der gesamte Widerstand in axialer Richtung berechnet sich nach dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 6.18:

$$R_{ax,ges} = R_{ax,top1} + R_{ax,top2} + R_{ax,zell} \quad (106)$$

Der radiale Widerstand der gesamten Komponente wird wie folgt berechnet:

$$R_{rad,Komp} = \frac{R_i}{8} \quad (107)$$

Der Zellwiderstand R_{zell} ergibt sich aus der Reihenschaltung als Summe aller Einzelwiderstände:

$$R_{zell} = R_{co,inn} + R_{cc,inn} + R_{cf,inn} + R_{gd,inn} + R_{cl,inn} + R_{me} + R_{cl,a} + R_{gd,a} + R_{cf,a} + R_{cc,a} + R_{co,a} + R_{ax,ges} + R_{in} \quad (108)$$

6.2.5 Bedienung

Die Bedienung des Tools erfolgt wie in Kapitel 6.1.4 beschrieben. Eventuell nicht vorhandene Komponenten werden mit der einer Dicke von Null eingetragen. Es ist zu beachten, dass bei Zellen, die an beiden Enden kontaktiert sind, die einzutragende Zelllänge L_{zell} der Hälfte der realen Zelllänge entspricht.

6.2.6 Verifikation

Zur Verifizierung des ASR-Modells der tubulären Zelle werden die Ergebnisse des Modells durch eine Handrechnung überprüft. Wie zu Verifikation der planaren Zelle in Kapitel 6.1.5 werden vorrangig einstellige, ganze Zahlen als Eingabeparameter genutzt, um die händische Berechnung übersichtlich zu halten. Die Kontaktwiderstände sind gleich Null gesetzt. Die Betriebstemperatur soll 333,15 K betragen. Länge und Breite der Zelle sind mit 20 mm angenommen. Für die Längen

der Zelle wird $L_{Zell} = 100 \text{ mm}$, $L_{top1} = 30 \text{ mm}$ und $L_{top2} = 8 \text{ mm}$ eingetragen. Die vollständigen Eingabeparameter sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Eingabeparameter zur Verifikation des tubulären Zellmodells

Komponente	Dicke t [mm]	Radius [mm]	Breite Steg [mm]	Breite FC [mm]	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm]	Porosität	Weganteil Ionenleitung	Ionenleitfähigkeit [S/m]	Feuchtigkeitsgrad
co_i	1	1	-	-	1	-	-	-	-
cc_i	2	3	-	-	2	-	-	-	-
st_i	3	6	0,1	-	2	-	-	-	-
gd_i	1	7	-	-	1	0,5	-	-	-
cl_i	2	9	-	-	2	0,5	0,5	2	-
me	3	12	-	-	-	-	-	-	2
cl_a	1	13	-	-	1	0,5	0,5	2	-
gd_a	2	15	-	-	2	0,5	-	-	-
st_a	3	18	-	1	1	-	-	-	-
cc_a	1	19	-	-	1	-	-	-	-
co_a	2	21	-	-	2	-	-	-	-
T [K]	333,15								
L_Zell [mm]	100								
L_top1 [mm]	30								
L_top2 [mm]	8								

Die folgende Berechnung wird exemplarisch für die Gasdiffusionsschicht der positiven Halbzelle durchgeführt.

Aktive Fläche:

$$A_{mem} = 2 \cdot \pi \cdot 9 \text{ mm} \cdot 100 \text{ mm} = 5654,9 \text{ mm}^2$$

Äußerer Radius:

$$r = (1 + 2 + 3 + 1) \text{ mm} = 7 \text{ mm}$$

Äußere Bogenlänge:

$$b = \frac{\pi}{4} \cdot 7 \text{ mm} = 5,5 \text{ mm}$$

Querschnittsfläche radial innen:

$$A_i = 0,1 \text{ mm} \cdot 100 \text{ mm} = 10 \text{ mm}^2$$

Querschnittsfläche radial außen:

$$A_a = 5,5 \text{ mm} \cdot 100 \text{ mm} = 550 \text{ mm}^2$$

Gemittelte Querschnittsfläche:

$$A_m = \frac{(10 + 550) \text{ mm}^2}{2} = 280 \text{ mm}^2$$

Querschnittsfläche für Ionenleitung:

$$A_{ion}(s_{ion}) = 10 \text{ mm}^2 + (550 - 10) \text{ mm}^2 \cdot \left(1 - \frac{0,5}{2}\right) = 415 \text{ mm}^2$$

Querschnittsfläche für Elektronenleitung:

$$A_{el}(s_{ion}) = 10 \text{ mm}^2 + (550 - 10) \text{ mm}^2 \cdot \frac{0,5}{2} = 145 \text{ mm}^2$$

Axialer elektrischer Widerstand über L_{Zell} :

$$R_{ax,zell} = \frac{1 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}}{(1 - 0,5)^{1,5}} \cdot \frac{100 \text{ mm}}{2 \cdot \pi \cdot (7^2 - 6^2) \text{ mm}^2} = 3,5 \text{ m}\Omega$$

Axialer elektrischer Widerstand über L_{top2} :

$$R_{ax,top} = \frac{1 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}}{(1 - 0,5)^{1,5}} \cdot \frac{8 \text{ mm}}{\pi \cdot (7^2 - 6^2) \text{ mm}^2} = 0,6 \text{ m}\Omega$$

Radialer elektrischer Widerstand:

$$R_{i,rad,el} = \frac{1 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}}{(1 - 0,5)^{1,5}} \cdot 0,5 \cdot \frac{1 \text{ mm}}{145 \text{ mm}^2} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}\Omega$$

Radialer elektrischer Widerstand der gesamten Komponente:

$$R_{rad,el} = \frac{9,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}\Omega}{8} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}\Omega$$

Die Ergebnisse aus der Handrechnung stimmen mit der Modellberechnung überein.

Die vollständigen Ergebnisse der Handrechnung sind dem Anhang angefügt.

6.2.7 Validierung

Zur Validierung des ASR-Modells werden experimentell ermittelte Daten von einer Zelle mit einer Titanvliesanode und einer Zelle mit additiv gefertigten Titan-Tubes genutzt. Die Kontaktwiderstände wurden als Null angenommen. Die für die Validierung genutzten Daten mit deren Quellen sind vollständig dem Anhang beigelegt. Die Betriebstemperatur beträgt $T = 333,15 \text{ K}$.

Der ASR der Zellen wurde durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) gemessen. Dieser Wert wird mit dem berechneten ASR verglichen und die Abweichung bestimmt.

6.2.7.1 Zelle mit additiv gefertigter Ti-Tube

Tabelle 11: Übersicht der Validierungsdaten für die tubuläre Zelle mit einer Titan-Tube als innere Halbzelle

Halbzelle	Komponente	Bezeichnung	Dicke [mm]	Breite Flowchannel [mm]	Breite Steg [mm]	spez. Widerstand [mOhm*mm]	Leitfähigkeit [S/m] bei T=60°C
Innen	Stromsammler	Titan Grade 5	0,3	-	-	4,2	-
Innen	Steg	Titan Grade 5	1,35	-	0,1	4,2	-
Innen	GDL	additiv gefertigte Ti-Tube	0,6	-	-	16	20
Innen	CL	-	0	-	-	-	-
-	Membran	FFT-6	0,1	-	-	-	15,63
Außen	CL	-	0	-	-	-	-
Außen	GDL	Sigracet ECM 130 mit 1 mol/l Schwefelsäure	0,55	-	-	3100	20
Außen	Steg	Titan Grade 2	0,6	1,2	-	0,48	-
Außen	Stromsammler	Titan Grade 2	3	-	-	0,48	-
T [K]	333,15						
L_Zell [mm]	50						
L_top1 [mm]	30						
L_top2	8						

In Tabelle 11 ist eine Übersicht über die Komponenten der Zelle dargestellt. Der spezifische Widerstand der Gasdiffusionsschicht stammt aus der in Kapitel 5 beschriebenen Messung. Es wurde der Mittelwert aus den Proben Ti-30-tub-D1 und D2 verwendet. Der Steg wird mit einer Breite von 0,1 mm modelliert. Die Ionenleitfähigkeit der Membran stammt aus einem Datenblatt einer Fumasep F10100 und wurde mit Gleichung (15) der Betriebstemperatur angepasst. Für die Gasdiffusionsschicht wird die Ionenleitfähigkeit von Schwefelsäure, aus einer Messung der Universität Ulm, welche in Abbildung 6.12 dargestellt ist übernommen [24]. Der Weganteil der Ionenleitung wird mit 50% angenommen. Die Porosität wird gleich Null gesetzt, da die eingetragenen Werte der spezifischen Widerstände aus Messungen stammen und die Porosität der Proben somit bereits in das Ergebnis mit einbezogen ist. Als Zelllänge werden 50 mm eingesetzt.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 12 dargestellt:

Tabelle 12: Ergebnisse der Berechnung einer tubulären Zelle mit einer Titan-Tube als innere Halbzelle

Ergebnisse						
	innere HZ		äußere HZ		Membran	
	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell
radial Elektronenleitung [mOhm]	0,192	0,03%	1,680	0,30%	-	-
radial Ionenleitung [mOhm]	27,770	4,92%	20,787	3,68%	8,854	1,57%
axiale Leitung [mOhm]	505,550	89,50%	-	-	-	-
Kontakt [mOhm]	0,000	0,00%	0,000	0,00%	-	-
Summe [mOhm]	533,512	94,45%	22,467	3,98%	8,854	1,57%
R_Zell [Ohm]	0,565					
ASR [Ohm*cm ²]	3,993					
Vergleich mit Messung:						
ASR gemessen:	3,96	Ohm*cm ²				
Abweichung:	0,8%					

Die EIS-Messung der Zelle ergab einen ASR von 3,96 Ω · cm². Der berechnete Wert des Modells liegt 0,8% über der Messung. Den größten Anteil am Zellwiderstand hat die axiale Leitung mit ca. 90%.

6.2.7.2 Zelle mit einem gesinterten Ti-Vlies

Tabelle 13: Übersicht der Validierungsdaten für die tubuläre Zelle mit einem Titanvlies als Anode

Halbzelle	Komponente	Bezeichnung	Dicke [mm]	Breite Flowchannel [mm]	Breite Steg [mm]	spez. Widerstand [mOhm*mm]	Leitfähigkeit [S/m] bei T=60°C
Innen	Stromsammler	-	0	-	-	-	-
Innen	Steg	-	2,43	-	0	-	-
Innen	GDL	Bekaert ST/Ti/20/350/50 mit 1 mol/l Schwefelsäure	0,16	-	-	2,6	20
Innen	CL	-	0	-	-	-	-
-	Membran	FFT-6	0,1	-	-	-	15,63
Außen	CL	-	0	-	-	-	-
Außen	GDL	Sigracet ECM 130 mit 1 mol/l Schwefelsäure	0,5	-	-	3100	20
Außen	Steg	Titan Grade 2	0,6	1,2	-	0,48	-
Außen	Stromsammler	Titan Grade 2	2,8	-	-	0,48	-
T [K]	333,15						
L_Zell [mm]	100						
L_top1 [mm]	0						
L_top2	8						

In Tabelle 13 ist eine Übersicht über die Komponenten der Zelle dargestellt. Der spezifische Widerstand der Gasdiffusionsschicht stammt aus der in Kapitel 5 beschriebenen Messung. Die Ionenleitfähigkeit der Membran stammt aus einem Datenblatt einer Fumasep F10100 und wurde mit Gleichung (15) der Betriebstemperatur angepasst. Für die Gasdiffusionsschicht wird die Ionenleitfähigkeit von Schwefelsäure, aus einer Messung der Universität Ulm, welche in Abbildung 6.12 dargestellt ist übernommen [24]. Der Weganteil der Ionenleitung wird mit 50% angenommen. Die Porosität wird gleich Null gesetzt, da die eingetragenen Werte der spezifischen Widerstände aus Messungen stammen und die Porosität der Proben somit bereits in das Ergebnis mit einbezogen ist. Als Zelllänge werden 100 mm eingesetzt.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 14 dargestellt:

Tabelle 14: Ergebnisse der Berechnung einer tubulären Zelle mit Ti-Vlies als Anode

	Ergebnisse					
	innere HZ		äußere HZ		Membran	
	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell	Widerstand	Anteil an R_Zell
radial Elektronenleitung [mOhm]	0,000	0,00%	0,675	0,87%	-	-
radial Ionenleitung [mOhm]	2,588	3,33%	8,491	10,92%	3,993	5,14%
axiale Leitung [mOhm]	61,985	79,74%	-	-	-	-
Kontakt [mOhm]	0,000	0,00%	0,000	0,00%	-	-
Summe [mOhm]	64,573	83,07%	9,166	11,79%	3,993	5,14%
R_Zell [Ohm]	0,078					
ASR [Ohm*cm ²]	1,221					
Vergleich mit Messung:						
ASR gemessen:	0,762	Ohm*cm ²				
Abweichung:	60,2%					

Aus der EIS-Messung der Zelle geht ein ASR der Zelle von 0,762 Ω · cm² hervor. Der berechnete Wert liegt 60,2% über dem Messwert. Der Anteil der axialen Leitung am Zellwiderstand ist im

Vergleich zu der Zelle mit Titan-Tube gesunken. Dieser ist mit rund 80% vom Gesamtwiderstand nach wie vor am höchsten.

7 Modellierung der Polarisationskurve in MATLAB

7.1 Modell

Für die Modellierung der Polarisationskurve wird ein bestehendes Matlab-Tool für Vanadium-Redox-Flow-Batterien verwendet. Die Benutzeroberfläche ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

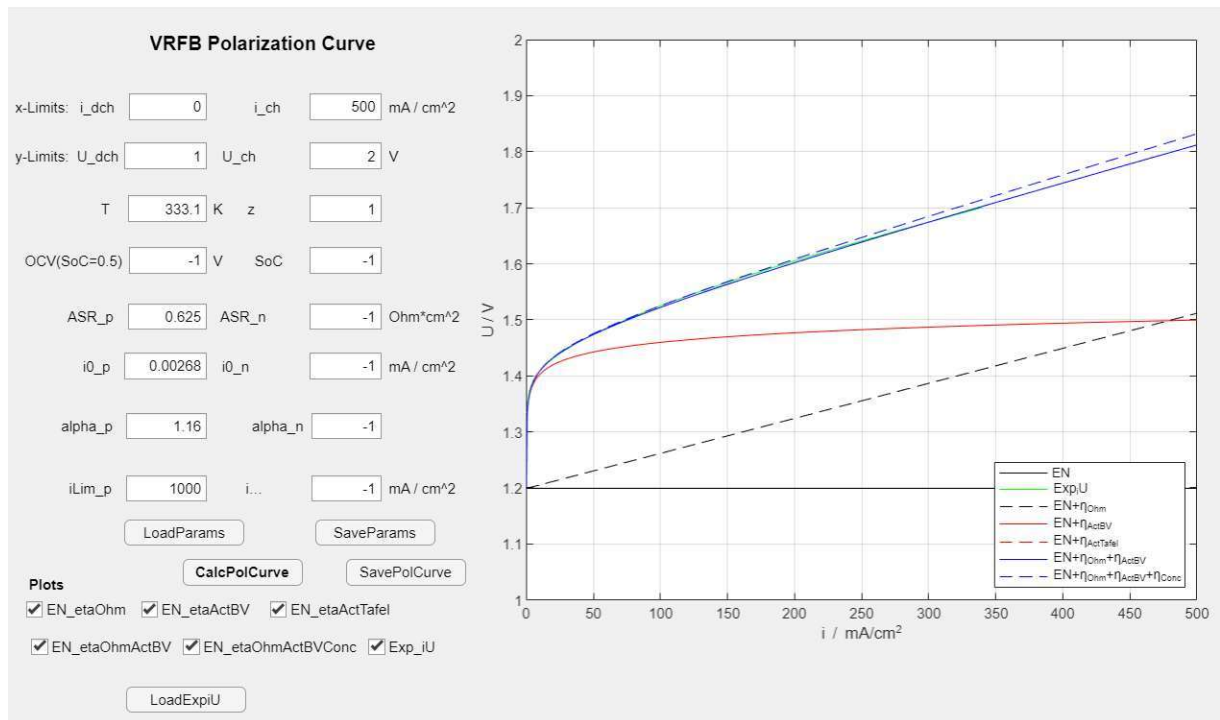


Abbildung 7.1: Benutzeroberfläche der Matlab-App zur Modellierung der Polarisationskurve

Mit den obersten vier Eingabefeldern lässt sich der dargestellte Bereich der x- und y-Achse verändern. Darunter erfolgt die Eingabe der Betriebstemperatur sowie die Ladungszahl der Reaktion. Für die Modellierung einer Elektrolysezelle sind lediglich die Angaben des ASR (ASR_p), der Grenzstromdichte i_0 (i0_p), des Ladungstransferkoeffizienten α (alpha_p) und der Grenzstromdichte i_{lim} (iLim_p) relevant. Für die übrigen Parameter wird der Wert -1 angegeben, wie in Abbildung 7.1 zu sehen. Damit werden diese Werte in der Berechnung nicht berücksichtigt. Unter den Eingabefeldern befinden sich Schaltflächen, um Parameter zu laden (LoadParams) oder zu speichern (SaveParams) und die Polarisationskurve zu plotten (CalcPolCurve) oder zu speichern (SavePolCurve). Welche der Überspannungen im Plot dargestellt sein soll, lässt sich über diverse Checkboxes wählen. Zusätzlich zu den berechneten Kurven können auch experimentell ermittelte Polarisationskurven im Plot angezeigt werden. Um diese zu laden existiert eine weitere Schaltfläche (LoadExpiU).

Um das Modell für die Berechnung von Elektrolysezellen anzupassen, muss die Berechnung der Nernstspannung verändert werden. Da für die Verwendung der Nernst-Gleichung aus Gleichung (8) die Verhältnisse der Partialdrücke nötig sind, wird Gleichung (45) aus Kapitel 4.2.1 angewendet. Die Ohm'sche Überspannung berechnet sich nach Gleichung (109):

$$\eta_{Ohm} = i \cdot \frac{ASR}{1000} \quad (109)$$

Die Aktivierungsspannung wird sowohl über die Tafel-Gleichung nach Gleichung (49) als auch über die Butler-Volmer Gleichung berechnet. Mit der Annahme, dass die Diffusion kein begrenzender Prozess ist, ergibt sich nach Olivier et al. folgende Gleichung [13]:

$$i(\eta_{akt}) = i_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha z F \eta_{akt}}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot z F \eta_{akt}}{RT}} \right) \quad (11)$$

Der Wert für η_{akt} stammt aus der Tafel Approximation.

Die Berechnung der Konzentrationsüberspannung basiert auf der Butler-Volmer Gleichung.

$$\eta_{Konz} = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(1 - \frac{|i|}{i_{lim}} \right) \quad (111)$$

7.2 Verifikation

Zur Verifikation des Modells werden als Eingabewerte Fitting Parameter aus gemessenen Polarisationskurven verwendet. Die berechneten Kurven werden mit den gemessenen Ergebnissen verglichen, um das Modell zu überprüfen. Hierzu stehen Daten von vier verschiedenen Zellen zur Verfügung, welche in Tabelle 15 dargestellt sind.

Tabelle 15: Fitting Parameter

Zelle	ASR [Ohm*cm ²]	i ₀ [mA/cm ²]	alpha
planar CCM	0,625	0,00268	1,16
planar ALD	0,667	0,0001011	1,068
tubulär Vlies	2,03	0,00164	0,78
tubulär Tube	4,19	0,01201	0,44

Weitere Eingabeparameter sind die Betriebstemperatur von $T = 333,15 \text{ K}$, die Ladungszahl $z = 1$ und die Grenzstromdichte i_{lim} . Für die Grenzstromdichte existieren keine Messwerte. Es wird im Folgenden $i_{lim} = 1000 \text{ mA/cm}^2$ angenommen. Die Nernstspannung wird abhängig von der Temperatur im Modell berechnet.

Aus den genannten Eingabeparameter ergeben sich folgende Polarisationskurven:

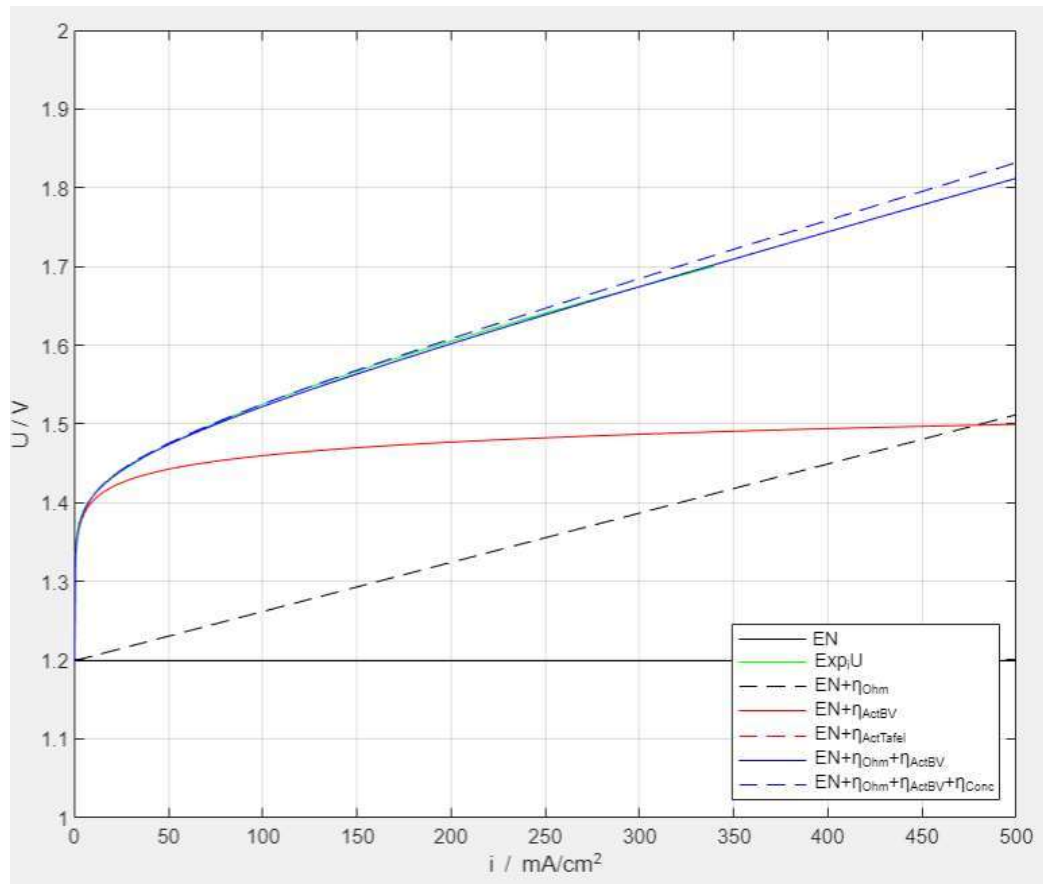


Abbildung 7.2: Polarisationskurve der planaren Zelle mit CCM aus Fitting Parametern

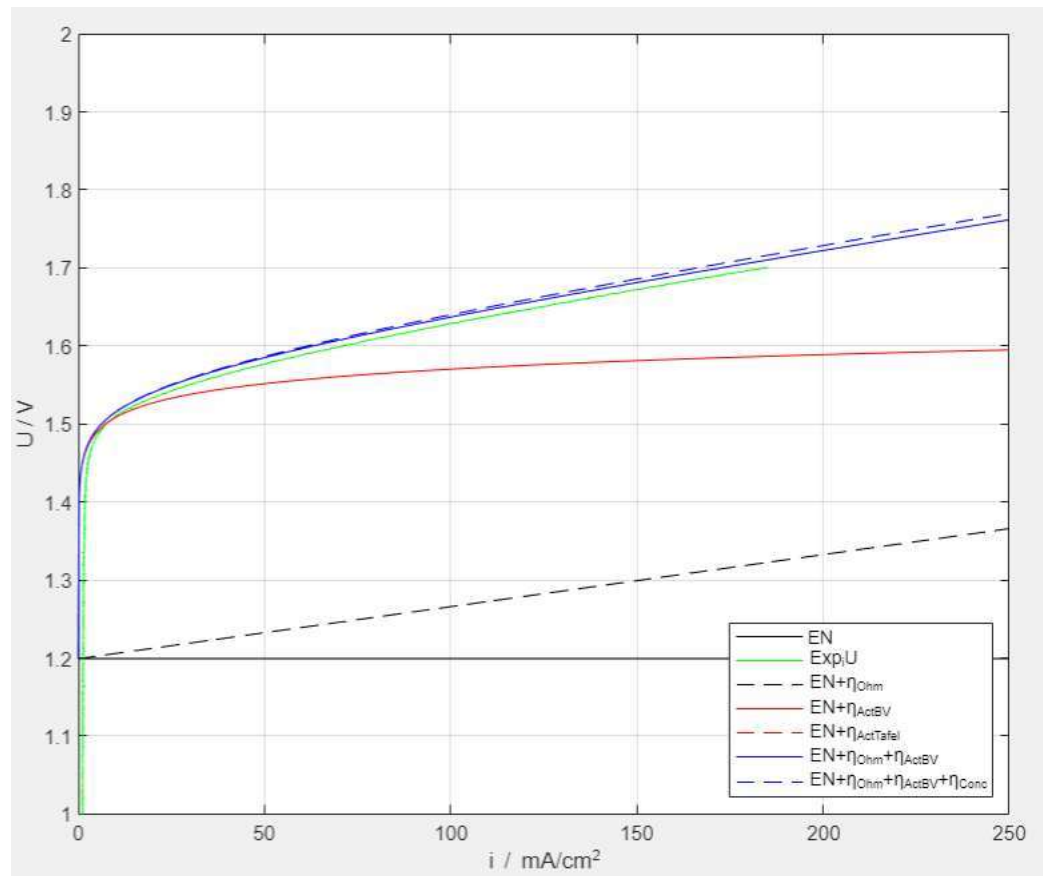


Abbildung 7.3: Polarisationskurve der planaren Zelle mit ALD-Beschichtung aus Fitting Parametern

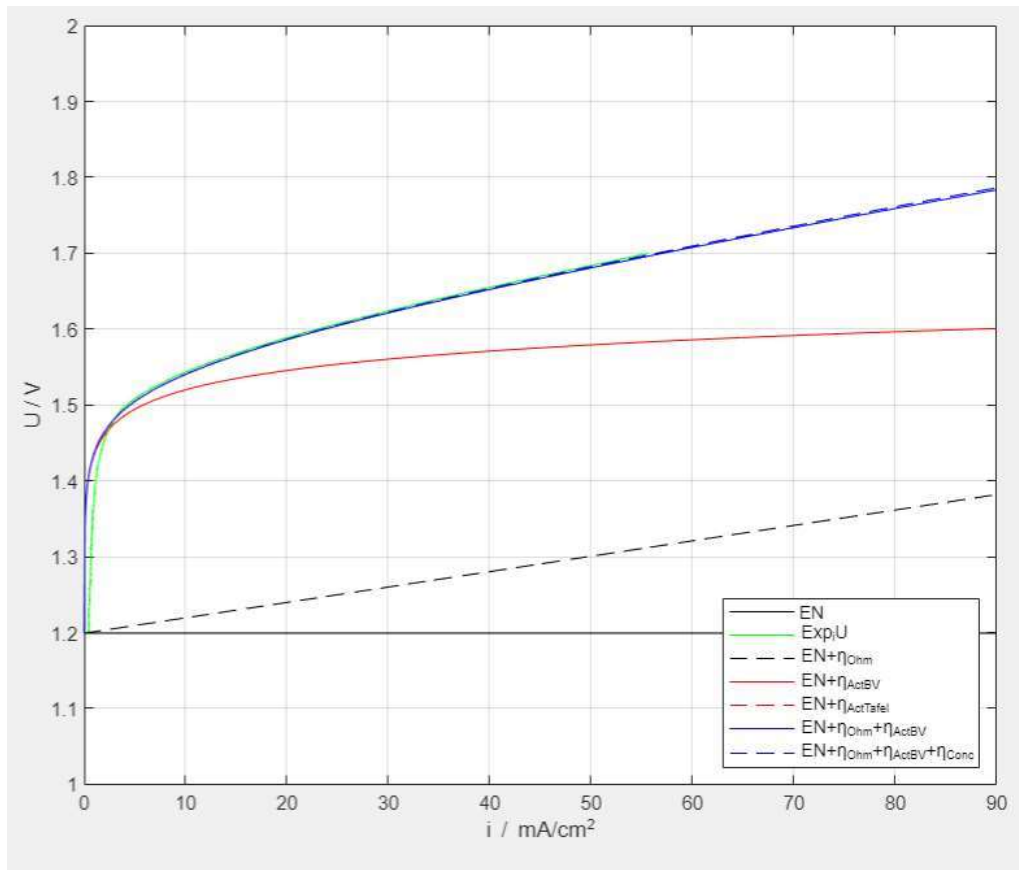


Abbildung 7.4: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Vlies aus Fitting Parametern

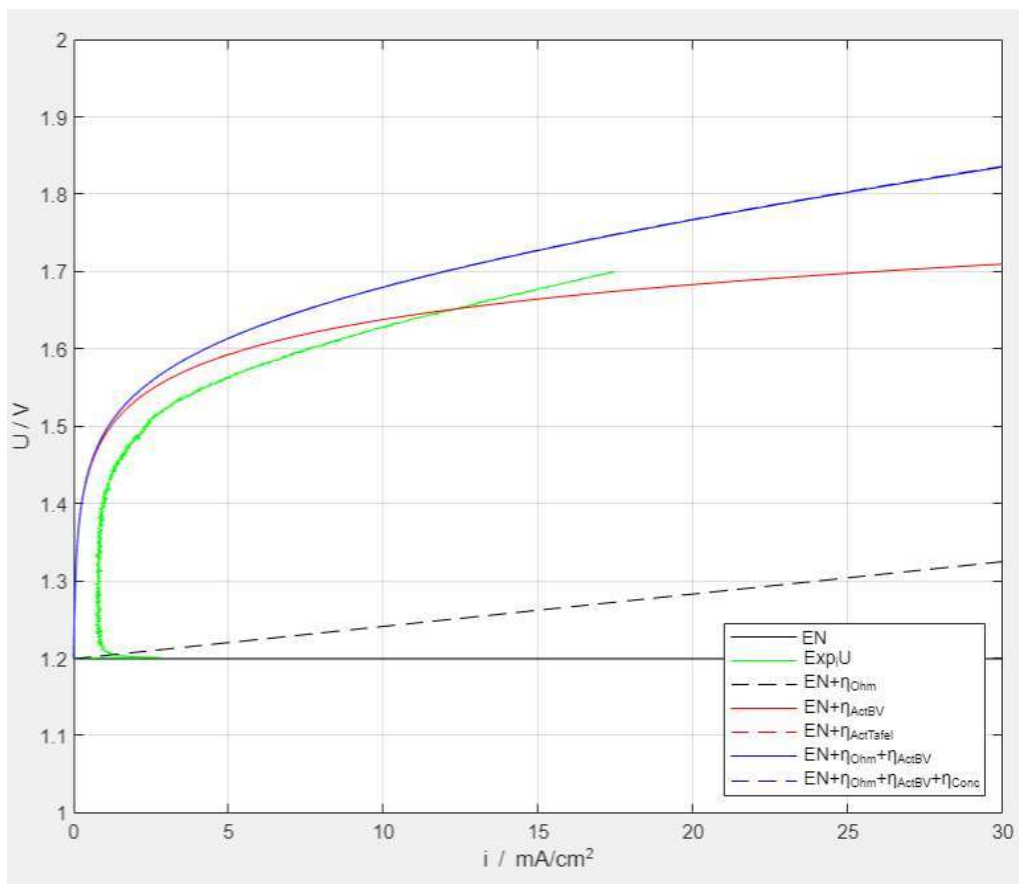


Abbildung 7.5: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Tube aus Fitting Parametern

Bis auf die Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Titan-Tube in Abbildung 7.5, ist eine Übereinstimmung der berechneten und der experimentell ermittelten Kurve zu erkennen. Die experimentell ermittelte Kurve aus Abbildung 7.5 weist eine Verschiebung in x-Richtung auf. Abgesehen von dieser Verschiebung, scheint die Steigung der Kurven gleich zu sein, was auf eine korrekte Berechnung der Überspannungen hindeutet.

Aus den Polarisationskurven ist zu erkennen, dass die Konzentrationsüberspannung erst bei hohen Stromdichten Einfluss hat. Aus Abbildung 7.2 lässt sich ablesen, dass bei einer Stromdichte von 500 mA/cm² die Zellspannung durch die Konzentrationsüberspannung nur um etwa 1% erhöht ist.

7.3 Modellierung mit berechnetem ASR

Für die Modellierung der Polarisationskurven werden nun die berechneten Werte des ASR verwendet. Die restlichen Eingabeparameter werden aus Tabelle 15 übernommen.

Die berechneten Werte des ASR der Zellen sind in Tabelle 16 dargestellt:

Tabelle 16: Berechneter ASR als Eingabeparameter

Zelle	planar CCM	planar ALD	tubulär Vlies	tubulär Tube
ASR [Ohm*cm ²]	0,142	0,269	1,221	3,993

Mit den genannten Eingabeparametern ergeben sich folgende Polarisationskurven:

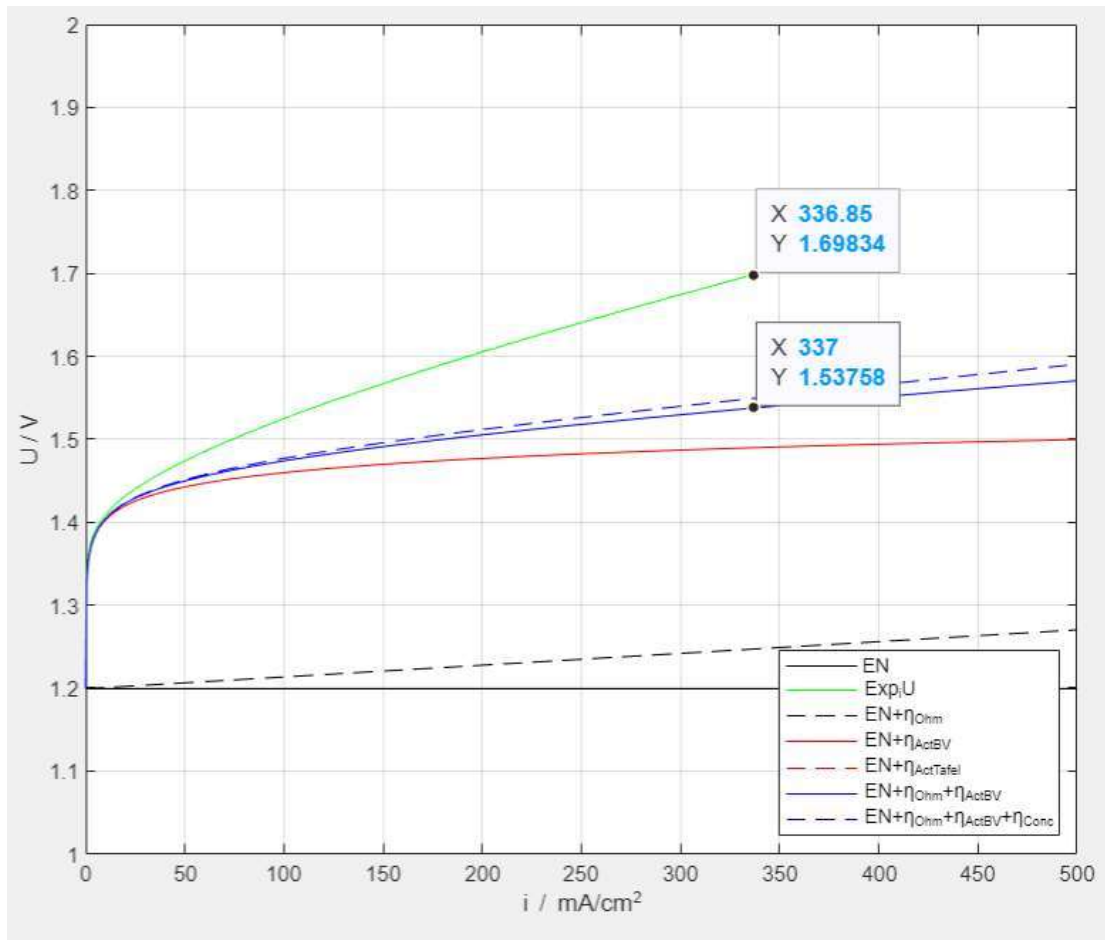


Abbildung 7.6: Polarisationskurve der planaren Zelle mit CCM aus berechnetem ASR

Für die planare Zelle mit CCM liegt die berechnete Zellspannung bei einer Stromdichte von 337 mA/cm² ca. 10% unter dem Messwert von 1,7V. Die Aktivierungsspannung dominiert bis etwa 1,43 V. Der Einfluss der Konzentrationsüberspannung ist minimal.

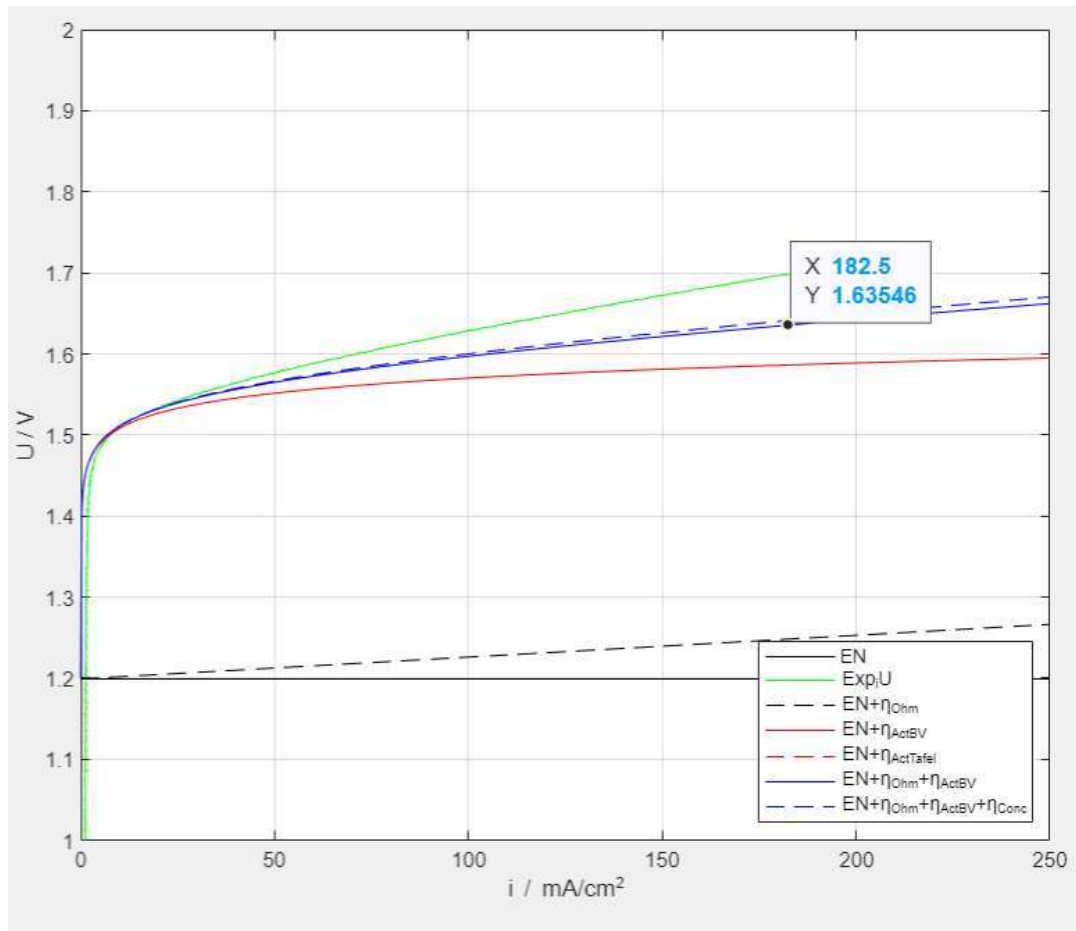


Abbildung 7.7: Polarisationskurve der planaren Zelle mit ALD-Beschichtung aus berechnetem ASR

Für die planare Zelle mit ALD-Beschichtung liegt die berechnete Zellspannung bei einer Stromdichte von rund 183 mA/cm^2 ca. 4% unter dem Messwert von 1,7V. Die Aktivierungsspannung dominiert bis etwa 1,52 V. Der Einfluss der Konzentrationsüberspannung ist vernachlässigbar klein.

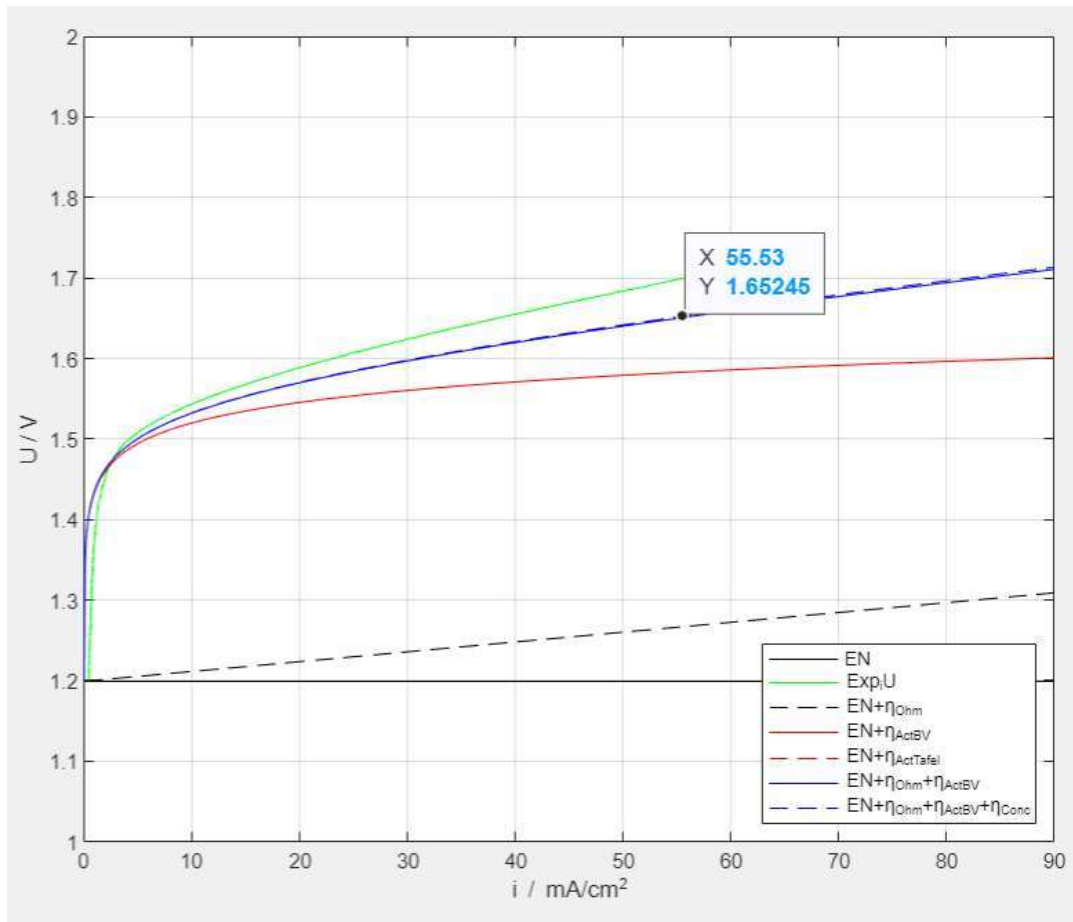


Abbildung 7.8: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Vlies aus berechnetem ASR

Für die tubuläre Zelle mit Titanvlies liegt die berechnete Zellspannung bei einer Stromdichte von rund 56 mA/cm^2 ca. 3% unter dem Messwert von 1,7V. Die Aktivierungsspannung dominiert bis etwa 1,5 V. Der Einfluss der Konzentrationsüberspannung ist nicht zu erkennen.

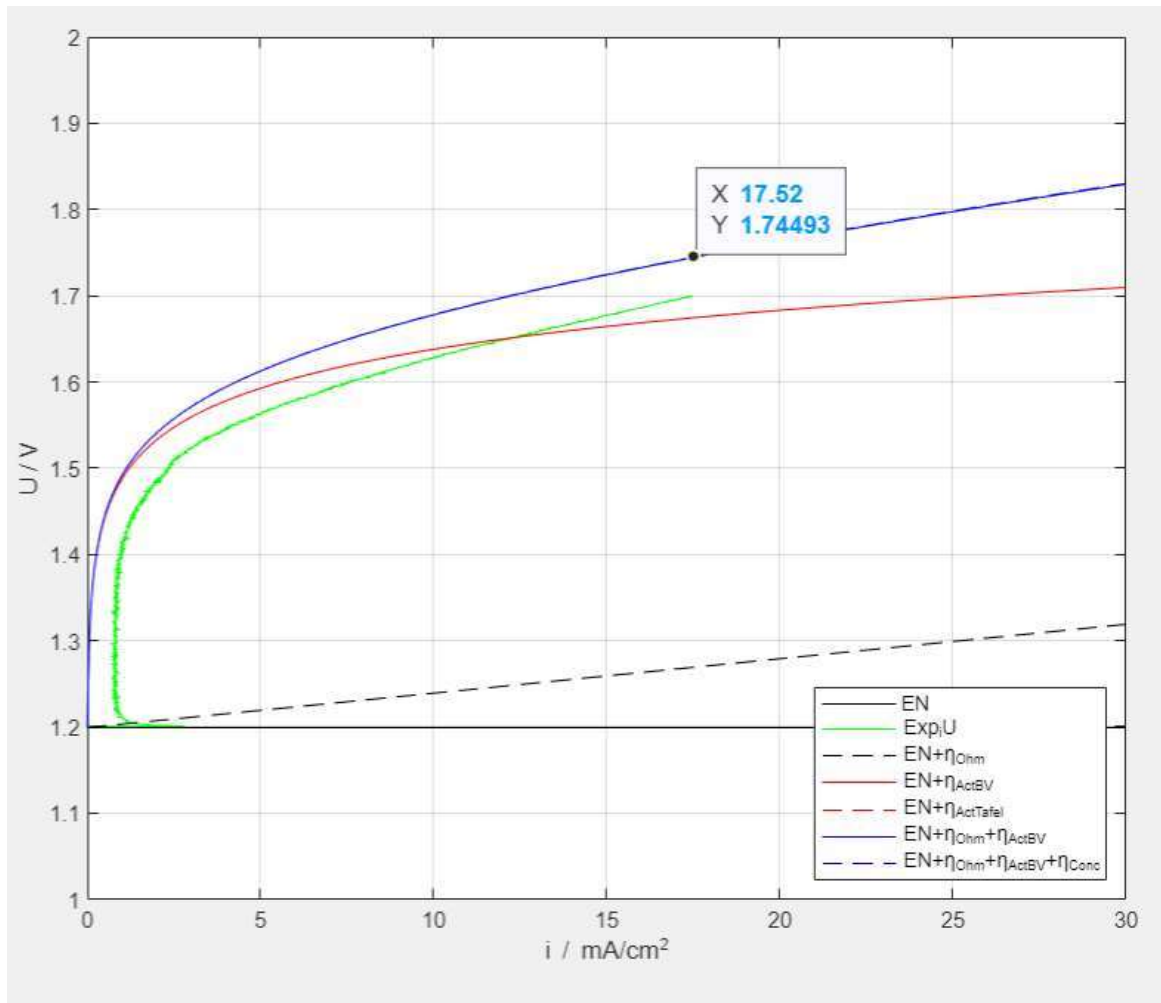


Abbildung 7.9: Polarisationskurve der tubulären Zelle mit Ti-Tube aus berechnetem ASR

Bei der tubulären Zelle mit Titan-Tube liegt die berechnete Zellspannung bei einer Stromdichte von rund 17,5 mA/cm² ca. 3% über dem Messwert von 1,7V. Die Aktivierungsspannung dominiert bis etwa 1,5 V. Der Einfluss der Konzentrationsüberspannung ist nicht zu erkennen.

8 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Modellierung des ASR und der Polarisationskurven von planaren und tubulären PEM-Elektrolysezellen. Im Laufe der Arbeit hat sich der Fokus auf die Entwicklung des ASR-Modells verlagert, weshalb die Anpassung des Polarisationskurventools auf die funktionalen Aspekte begrenzt wurde. Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Unterziele zusammengefasst.

Um den aktuellen Stand der PEM-Elektrolysemodellierung zu überblicken, wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt. Es wurden relevante Veröffentlichungen gesichtet und zusammengefasst. Aus den Arbeiten wurden die verwendeten Parameter gesammelt und dargestellt. Besonders die Erkenntnisse zum Aufbau eines Ohm'schen Modells der Zelle mittels äquivalenten Ersatzschaltbildern sind für die Entwicklung des ASR-Tools wertvoll.

Für die Validierung des Modells waren keine belastbaren Daten zur Leitfähigkeit des Anodenmaterials vorhanden. Dazu ist in einer Labormessung die Leitfähigkeit des Titanvlies und der Titan-Tubes ermittelt worden. Die Ergebnisse dienen als Eingabeparameter für die Anode.

Basierend auf der Literaturrecherche wurde ein sehr umfangreiches Exceltool zur Berechnung des ASR entworfen, das sowohl planare als auch tubuläre Strukturen abbilden kann. Pro Halbzelle kann für die Katalysatorbeschichtung zwischen CCM und ALD gewählt werden. Tubuläre Zellen können mit und ohne Innenstruktur berechnet werden. Die Materialparameter sind für jede Komponente variabel gestaltet.

Das entwickelte ASR-Modell weist bei der Validierung mit experimentellen Daten eine minimale Abweichung von 0,8% (bei der tubulären Zelle mit Titan-Tube) bis zu einer maximalen Abweichung von 70% (bei der planaren Zelle mit CCM, ohne Berücksichtigung der Kontaktwiderstände) auf, was für ein analytisches Modell durchaus akzeptabel erscheint. Das Modell ist somit ein nützliches Tool, um den Einfluss von Veränderungen der Zellgeometrie sowie der verwendeten Materialien abzuschätzen.

Die Polarisationskurve wurde mit einem bestehenden Matlabtool für Vanadium-Redoxflow Batterien modelliert. Hierzu waren nur wenige Änderungen im Programmcode nötig. Mit dem Zellwiderstand aus dem ASR-Modell ergibt sich für die Polarisationskurve bei einer Zellspannung von 1,7V, eine durchschnittliche Abweichung von rund 5% zum Messwert. Die Ergebnisse dieser Arbeit, lassen sich für die Optimierung der Leistungsfähigkeit der beschriebenen Elektrolysezellen nutzen.

Die Grenzen der beschriebenen Modelle liegen vor allem in dem OD-Ansatz. So sind die berechneten Ergebnisse weder zeit- noch ortsabhängig, wodurch kein dynamisches Verhalten der Zelle wiedergegeben werden kann. Außerdem ist das Modell auf Niedertemperaturzellen ausgelegt. Neben dem optionalen externen Stromleiter können auch keine zusätzlichen Komponenten modelliert werden. Über diese Arbeit hinaus, lässt sich das Exceltool durchaus noch in manchen Punkten ergänzen oder verändern. Die Anzahl der Flowchannel ist im tubulären Zellmodell fix. Durch relativ wenige Änderungen könnte diese Anzahl auch als Eingabeparameter eingefügt werden. Außerdem könnte die Ausgabe von gewissen Zwischenergebnissen, wie z.B. der Flächenberechnung der einzelnen Komponenten aus Gründen der Übersichtlichkeit bei Bedarf wegfallen. Das Polarisationskurventool ist nur geringfügig angepasst worden und lässt dementsprechend optisch und inhaltlich noch einige Änderungen zu. In der Benutzeroberfläche können z.B. die unnötigen Eingabeparameter entfernt werden.

Quellenverzeichnis

- [1] Lashof, D.A. u. Ahuja, D.R.: Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature* 344 (1990) 6266, S. 529-531
- [2] Deutscher Bundestag - Aktuelle Klimaschutzziele auf internationaler, europäischer und nationaler Ebene (2018), Verfügbar unter:
<https://www.bundestag.de/resource/blob/543798/743f401f49bea64a7af491c6d9a0b210/wd-8-009-18-pdf-data.pdf>, Aufgerufen am 05.01.2021
- [3] BMWi – Deutsche Klimaschutzpolitik, Verfügbar unter:
<https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-deutsche-klimaschutzpolitik.html#:~:text=Zentrales%20Ziel%20der%20deutschen%20Klimaschutzpolitik,Niveau%20von%201990%20zu%20reduzieren.>, Aufgerufen am 05.01.2021
- [4] Umweltbundesamt – Energiebedingte Emissionen (2020), Verfügbar unter:
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energiebedingte-emissionen#energiebedingte-treibhausgas-emissionen>, Aufgerufen am 05.01.2021
- [5] Bundesregierung – Erneuerbare Energien und stabile Netze (2015), Verfügbar unter:
<https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/erneuerbare-energien-und-stabile-netze-422384>, Aufgerufen am 05.01.2021
- [6] DECHEMA - Tubulyze- Entwicklung eines tubulären PEM-Wasserelektrolyseurs (2019), Verfügbar unter: <https://dechema-dfi.de/Arbeitsgruppen/Elektrochemie/Laufende+Projekte/Tubulyze-p-132220.html>, Aufgerufen am 05.01.2021
- [7] Töpler, J. & Lehmann, J.: Wasserstoff und Brennstoffzelle. Springer Vieweg 2014
- [8] Sterner, M. & Stadler, I.: Energiespeicher. Springer Vieweg 2017
- [9] Carmo, M., Fritz, D., Mergel, J. & Stolten, D.: A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4901-4934
- [10] Kurzweil, P. & Dietlmeier, O.: Elektrochemische Speicher. Springer Vieweg 2015
- [11] Falcao, D.S. & Pinto, A.M.F.R.: A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners. *Journal of Cleaner Production* 261 (2020)
- [12] Kurzweil, P.: Angewandte Elektrochemie. Springer Vieweg 2020
- [13] Olivier, P.: Low-temperature electrolysis system modelling: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 (2017) 280-300
- [14] Marangio, F.: Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1143-1158
- [15] Garcia-Valverde, R., Espinosa, N. & Urbina, A.: Simple PEM water electrolyser model and experimental validation. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1927-1938

-
- [16] Abdin, Z., Webb, C.J. & Gray, E.: Modelling and simulation of a proton exchange membrane (PEM) electrolyser cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 13243-13257
- [17] Hernandez-Gomez, A., Ramirez, V. & Guilbert, D.: Development of an adaptive static-dynamic electrical model based on input electrical energy for PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 18817-18830
- [18] Olivier, P., Bourasseau, C. & Bouamama, B.: Modelling, simulation and analysis of a PEM electrolysis system. *IFAC-PapersOnLine* 49-12 (2016) 1014–1019
- [19] Atlam, O. & Kolhe, M.: Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser. *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 2952-2957
- [20] Choi, P., Bessarabov, D. & Datta, R.: A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. *Solid State Ionics* 175 (2004) 535 – 539
- [21] Han, B., Stehen, S., Mo, J. & Zhang, F.: Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 7006-7016
- [22] Marr C, Li X. An engineering model of proton exchange membrane fuel cell performance. *ARI- An International Journal for Physical and Engineering Sciences* 50 (1997) 190-200
- [23] Bernardi DM, Verbrugge MW. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE Journal* (1991) 37:1151–63.
- [24] Universität Ulm – Spezifische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen, Verfügbar unter: https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.251/Didactics/elekleit/html/index042.html, Aufgerufen am 08.04.2021
- [25] Hwang, J.J., Lai, L.K., Wu, W., Chang, W.R.: Dynamic modeling of a photovoltaic hydrogen fuel cell hybrid system. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 9531-9542
- [26] Dale, N.V., Mann, M.D., Salehfar, H.: Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. *J. Power Sources* 185 (2008) 1348-1353
- [27] Kim, H., Park, M., Lee, K.S.: One-dimensional dynamic modeling of a highpressure water electrolysis system for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2596-2609
- [28] Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C.: Energy and exergy analysis of hydrogen production by a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer plant. *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 2748-2756
- [29] Harrison, K.W., Hernandez-Pacheco, E., Mann, M., Salehfar, H.: Semiempirical model for determining PEM electrolyzer stack characteristics. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 3 (2005) 220-223
- [30] Yigit, T., Selamet, O.F.: Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system. *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 13901-13914
- [31] Biaku, C.Y., Dale, N.V., Mann, M.D., Salehfar, H., Peters, A.J., Han, T.: A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6 kW PEM electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4247-4254

- [32] Agbli, K.S., Pera, M.C., Hissel, D., Rallieres, O., Turpin, C., Doumbia, I.: Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: energetic macroscopic representation approach. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 1382-1398
- [33] Tijani, A.S., Binti Kamarudin, N.A., Binti Mazlan, F.: A Investigation of the effect of charge transfer coefficient (CTC) on the operating voltage of polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer. *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 9119-9132
- [34] Toghyani, S., Afshari, E., Baniasadi, E., 2018. Three-dimensional computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane electrolyzer with new flow field pattern. *J. Therm. Anal. Calorim.* 135 (2019) 1911-1919
- [35] Lebbal, M.E., Lecœuche, S.: Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5992-5999
- [36] Brown, T.M., Brouwer, J., Samuelsen, G.S., Holcomb, F.H., King, J.: Dynamic first principles model of a complete reversible fuel cell system. *J. Power Sources* 182 (2008) 240-253
- [37] Global Monitoring Laboratory – Annual Greenhouse Gas Index (AGGI), Verfügbar unter: <https://gml.noaa.gov/aggi/aggi.html>
Aufgerufen am 17.05.2021

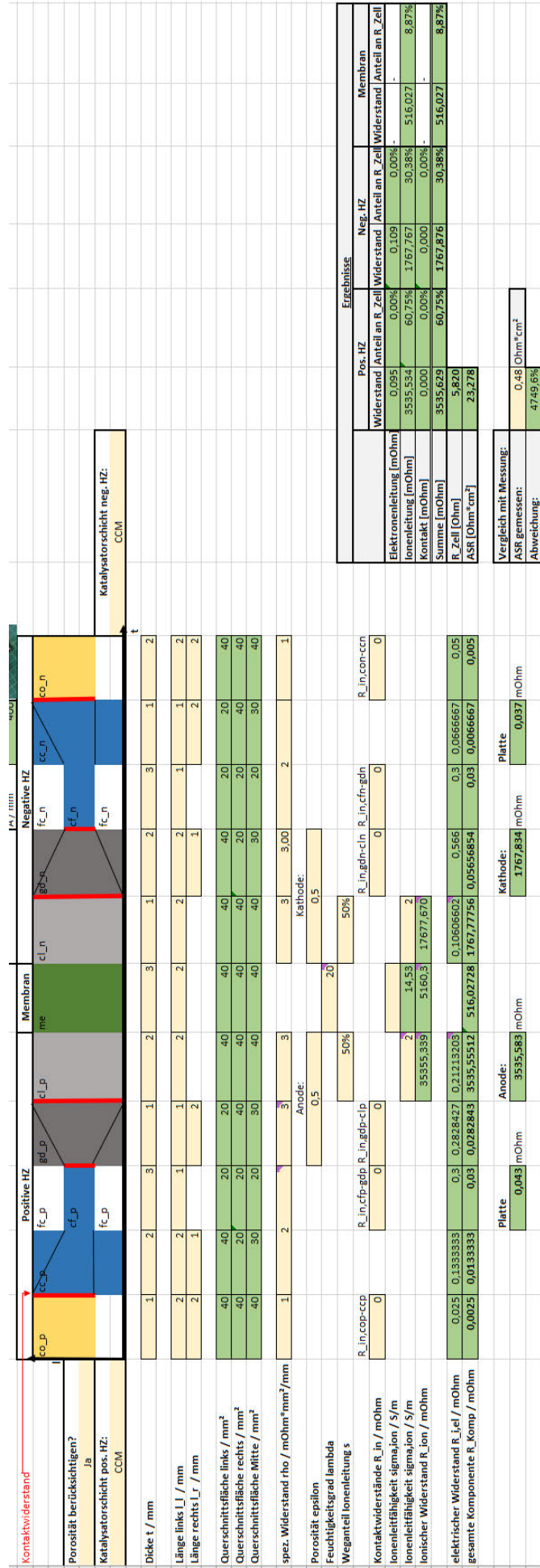
Anhang

- A** **Verifikation des Modells**
- B** **Messprotokoll Leitfähigkeitsmessung**
- C** **Messdaten**
- D** **Datenblätter**
- E** **Validierungsdaten**

A) Verifikation des Modells

Ergebnisse der Handrechnung zur Verifikation des planaren Zellmodells:

Komponente	A_l [mm ²]	A_r [mm ²]	A_m [mm ²]	el. Widerstand Ausschnitt [mOhm]	Ionische Leitf. [S/m]	Ionischer Wid. [mOhm]	Widerstand Komponente [mOhm]		R_Zell [Ohm]	ASR [Ohm*cm ²]
co_p	40	40	40	0,025	-	-	0,0025		5,81957277	23,2782911
cc_p	40	20	30	0,133	-	-	0,0133			
cf_p	20	20	20	0,3	-	-	0,03			
gd_p	20	40	30	0,283	-	-	0,0283			
cl_p	40	40	40	0,212	-	35355	3535,6			
me	40	40	40	-	14,53	5161	516			
cl_n	40	40	40	0,106	-	17678	1767,8			
gd_n	40	20	30	0,566	-	-	0,057			
cf_n	20	20	20	0,3	-	-	0,03			
cc_n	20	40	30	0,0667	-	-	0,00667			
co_n	40	40	40	0,05	-	-	0,005			



Ergebnisse der Handrechnung zur Verifikation des tubulären Zellmodells:

Komponente	A _j [mm ²]	A _r [mm ²]	A _m [mm ²]	A _{ion} [mm ²]	A _{el} [mm ²]	ionische Leitf. [S/m]	ionischer Wrd. [mOhm]	el. Widerstand ax. L_Zell [mOhm]	el. Widerstand ax. L_top1 [mOhm]	el. Widerstand ax. L_top2 [mOhm]	el. Widerstand ax. Ges. [mOhm]	Rad. El. Widerstand Ausschnitt [mOhm]	Widerstand Komponente [mOhm]	R_Zelle [Ohm]	ASR [Ohm*cm ²]
co_i	-	78,54	39,27	-	-	-	-	15,92	9,55	2,55	2,26	0,025	0,0031	0,83	46,9
cc_i	78,54	235,62	157,08	-	-	-	-	3,98	2,39	0,64	-	0,025	0,0031		
st_i	10	10	10	-	-	-	-	333,3	-	-	-	0,60	0,075		
gd_i	10	549,78	279,89	414,84	144,95	-	-	3,46	-	0,55	-	0,0098	0,0012		
cl_i	549,78	706,86	628,32	667,59	589,05	-	1704,57	-	-	-	-	0,0096	213,07		
me	706,86	942,48	824,67	-	-	1,02	3566,5	-	-	-	-	-	445,81		
cl_a	942,48	1021,02	981,75	962,12	1001,39	-	1366,01	-	-	-	-	0,0014	170,75		
gd_a	1021,02	1078,1	1049,56	1035,29	1063,83	-	-	-	-	-	-	0,0053	0,00066		
st_a	1078,1	1313,72	1195,91	-	-	-	-	0,16	-	-	-	0,0025	0,00031		
cc_a	1313,72	1492,26	1402,99	-	-	-	-	0,43	-	-	-	0,00071	0,00009		
co_a	1492,26	1649,34	1570,8	-	-	-	-	0,4	-	-	-	0,0025	0,00031		

	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8	r_9	r_10	r_11
Radius r / mm	1	3	6	7	9	12	13	15	18	19	21
Dicke t / mm	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
Breite Steg w_st / mm			0,1			Breite Flowchannel w_fc / mm				1	
Bogenlänge b / mm	0,79	2,36	4,71	5,50	7,07	9,42	10,21	11,78	14,14	14,92	16,49
Querschnittsfläche radial innen / mm ²		78,54		10,00	549,78	706,86	942,48	1021,02	1078,10	1313,72	1492,26
Querschnittsfläche radial außen / mm ²	78,54	235,62		549,78	706,86	942,48	1021,02	1078,10	1313,72	1492,26	1649,34
Querschnittsfläche radial Mitte / mm ²	39,27	157,08	10,00	279,89	628,32	824,67	981,75	1049,56	1195,91	1402,99	1570,80
Querschnittsfläche radial Ion. / mm ²				414,83	667,59		962,11	1035,29			
Querschnittsfläche radial El. / mm ²				144,94	589,05		1001,38	1063,83			
spez. Widerstand rho / mOhm*mm ² /mm	1	2	2	1	2		1	2,0	1		2
Porosität epsilon				Anode: 0,5			Kathode: 0,5				
Feuchtigkeitsgrad lambda						2					
Weganteil Ionenleitung s_ion					50%		50%				
Kontaktwiderstände R_in / mOhm		R_Klemme	R_in,cfi-gdi	R_in,gdi-cli				R_in,gdo-clo	R_in,cfo-gdo		R_in,coo-cco
Ionenleitfähigkeit sigma_ion / S/m		0	0	0			0	0	0		0
Ionenleitfähigkeit sigma_ion / S/m					2	1,02	2				
Ionischer Widerstand R_ion / mOhm					1704,553436	3549,4	1366,010				
					1704,55344						
axialer el. Widerstand aktive Fläche / mOhm	15,92	3,98	333,33	3,46					0,16	0,43	0,40
axialer el. Widerstand über l_top1 / mOhm	9,55	2,39									
axialer el. Widerstand über l_top2 / mOhm	2,55	0,64		0,55							
ges. ax. el. Widerstand / mOhm		2,26									
radialer elektr. Widerstand R_l,el / mOhm	0,0254648	0,0254648	0,600000	0,0097569	0,0096		0,00141226	0,005	0,0025086	0,0007128	0,0025465
gesamte Komponente R_comp / mOhm	0,003	0,003	0,075	0,001220	213,07	443,67	170,75	0,00066	0,00031	0,00009	0,0003

B) Messprotokoll Leitfähigkeitsmessung

Ziel des Versuchs

Im Rahmen dieses Versuchs sollen die spezifischen Widerstände von Titan Elektroden experimentell bestimmt werden. Die ermittelten Werte dienen zur Validierung des entwickelten ASR-Modells.

Hierzu sollen die folgenden Teilziele erfüllt werden:

1. Ermittlung der spezifischen In-plane Leitfähigkeit für gesinterte Titanvliese:
 - Validierung des Versuchsaufbaus
 - Ermittlung der In-plane Leitfähigkeit für das Ti-Vlies Bekaert ST/Ti/20/350/50
2. Ermittlung der spezifischen In-plane Leitfähigkeit für additiv gefertigte Titanpulver-Tubes

Grundlagen

Elektrische Leistung bei Gleichstrom

Bei Gleichstrom ist die umgesetzte elektrische Leistung P das Produkt der Spannung U und der Stromstärke I :

$$P = U \cdot I \quad (1)$$

Spezifische Leitfähigkeit

Bei der spezifischen Leitfähigkeit des Leiters handelt es sich um einen materialabhängigen Wert ist als Kehrwert des spezifischen Widerstandes definiert:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

Kontaktwiderstände

Der Kontaktwiderstand R_{Kontakt} ist der Widerstand einer elektrischen Kontaktfläche. Er entsteht durch die mikroskopische Unebenheit einer Kontaktfläche, durch welche die wirksame Berührungsfläche verringert wird, was zu einem eingegengten Stromfluss führt. Der Kontaktwiderstand kann durch den Quotienten aus spezifischem Kontaktwiderstand ρ_{Kontakt} und Querschnittsfläche des Widerstandes A_{Kontakt} beschrieben werden:

$$R_{\text{Kontakt}} = \frac{\rho_{\text{Kontakt}}}{A_{\text{Kontakt}}} \quad (3)$$

Bei der Querschnittsfläche A_{Kontakt} wird im Rahmen dieser Untersuchung jedoch nicht die mikroskopische Kontaktfläche, sondern die geometrische Kontaktfläche verwendet.

Druck

Der Druck p ist ein Maß für den Widerstand, den Materie einer Verkleinerung des zur Verfügung stehenden Raumes entgegensetzt. Der Druck wird mit den Quotienten aus Kraft F und Fläche A gleichgesetzt:

$$p = \frac{F}{A} \quad (4)$$

Versuchsaufbau

Versuchsordnung Widerstandsmessung

Der Versuch ist folgendermaßen aufgebaut:

Eine Stromquelle, ein Multimeter als Strommessgerät und ein Multimeter als Spannungsmessgerät, und eine Widerstandsmessvorrichtung (WMV) sind in einer Vierleitermessanordnung mittels Kupferleitungen miteinander angeschlossen. Dabei wird an der Stromquelle ein Strom eingestellt, der vom Strommessgerät gemessen wird und durch die äußere Leitung und den sogenannten Prüfkörper fließt. Der Prüfkörper befindet sich in der Widerstandsmessvorrichtung. Über die innere Leitung wird mit einem Spannungsmessgerät die Spannung abgegriffen und gemessen. Da es sich hier um ein hochohmiges Spannungsmessgerät handelt, ist der fließende Strom sehr klein und somit der Spannungsabfall sehr gering. Dadurch sind die Leiterwiderstände vernachlässigbar klein. Aus dem gemessenen Strom und der Spannung wird der Widerstand des Prüfkörpers ermittelt. Abbildung 5.1 zeigt das Schema des Versuchsaufbaus.

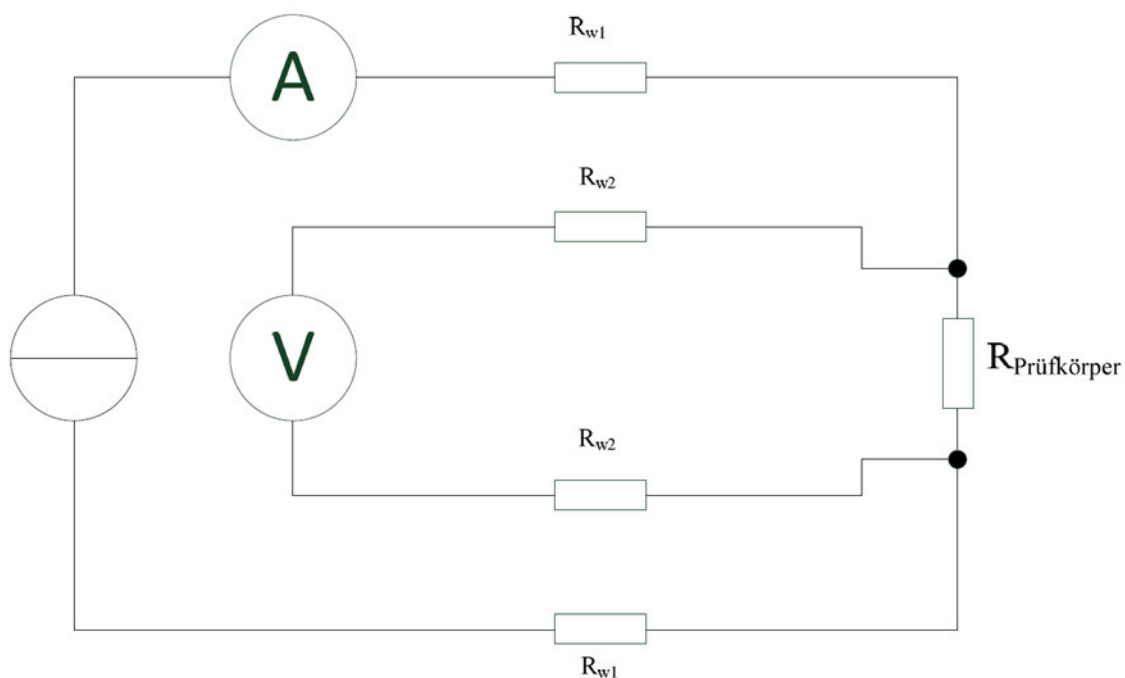


Abbildung B.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung des Widerstandes

Der äußere Stromkreis beaufschlagt den Strom und über den inneren Stromkreis wird die über den Prüfkörper abfallende Spannung gemessen.

Versuchsaufbau Titanvlies

Um den In-plane Widerstand von Titanvliesen zu ermitteln, wird ein Titanvliesstreifen auf zwei Kupferkontakte aufgelegt und mit Gewichten angepresst und dann der Strom angelegt und die Spannung gemessen. In Abbildung 5.2 ist die Vorrichtung zu sehen.



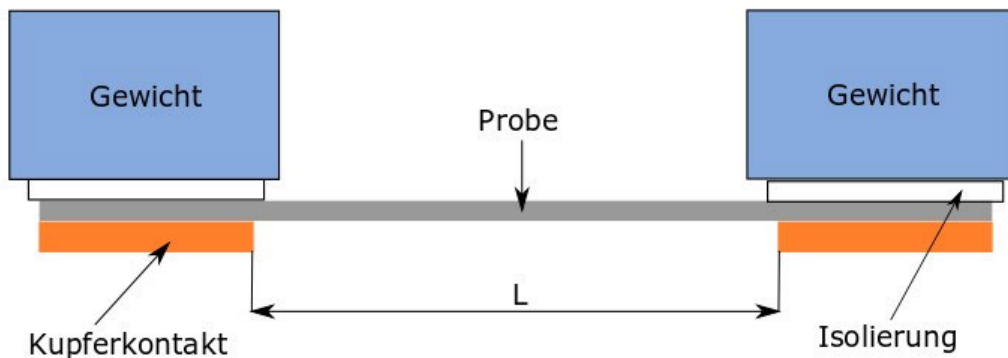
Abbildung B.2: Vorrichtung zur Messung des in-plane Widerstandes von Titanvliesen

Die Kupferkontakte sind quadratische Kupferplatten mit einer Fläche von 5 cm^2 . Der Abstand zwischen den Kupferkontakten kann zwischen 200 mm und 30 mm variiert werden. Zwischen das Titanvlies und die Gewichte werden zur Isolierung und gleichmäßigen Anpressung Quadrate aus expandiertem PTFE gelegt.



Abbildung B.3: Links: Positionierung der Quadrate aus expandiertem PTFE; Rechts: Position des expandierten PTFE zwischen Titanvlies und Gewicht

Prüfkörper Titanvlies



© A. Laube

Abbildung B.4: Schematische Darstellung des Prüfkörpers in der In-plane Leitfähigkeitsmessvorrichtung

Der Gesamtwiderstand R_{ges} setzt sich aus mehreren Teilwiderständen zusammen:

$$R_{ges} = R_{probe} + 2 \cdot R_{Kontakt} + 2 \cdot R_{Cu} + 2 \cdot R_{Löt} \quad (5)$$

Der elektrische Widerstand des Prüfkörpers wird als R_{probe} bezeichnet. Der Widerstand der Kupferkontakte und der Lötstellen zur Verbindung der Anschlusskabel mit den Kupferkontakten werden R_{Cu} bzw. $R_{Löt}$ genannt.

In vorangegangenen Messungen wurde für die Kupferkontaktscheiben ein Widerstand im $n\Omega$ Bereich ermittelt. Der erwartete Widerstand liegt im $m\Omega$ Bereich, weshalb der Widerstand R_{Cu} vernachlässigt werden. Für den Widerstand der Lötstellen und der Anschlusskabel wurde $2 \cdot R_{Löt} = 0,36175 m\Omega$ ermittelt. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (5) zu:

$$R_{ges} = R_{probe} + 2 \cdot R_{Kontakt} \quad (6)$$

Die Proben aus Titanvlies wurden in Streifen von 22,3 mm breite und einer Gesamtlänge von 220 mm zugeschnitten. Aus der Dicke und der Breite der Probe ergibt sich der leitende Querschnitt:

$$A = B \cdot t = 22,3 \text{ mm} \cdot 0,16 \text{ mm} = 3,568 \text{ mm}^2 \quad (7)$$

Die benötigte Gesamtmasse m der Gewichte ergibt sich nach Gleichung (8):

$$m = \frac{F}{g} = p \cdot \frac{A}{g} \quad (8)$$

Bei einer Kontaktfläche von 5 cm^2 und einem Anpressdruck von 5 psi ergibt sich eine Masse von $m \approx 1,75 \text{ kg}$.

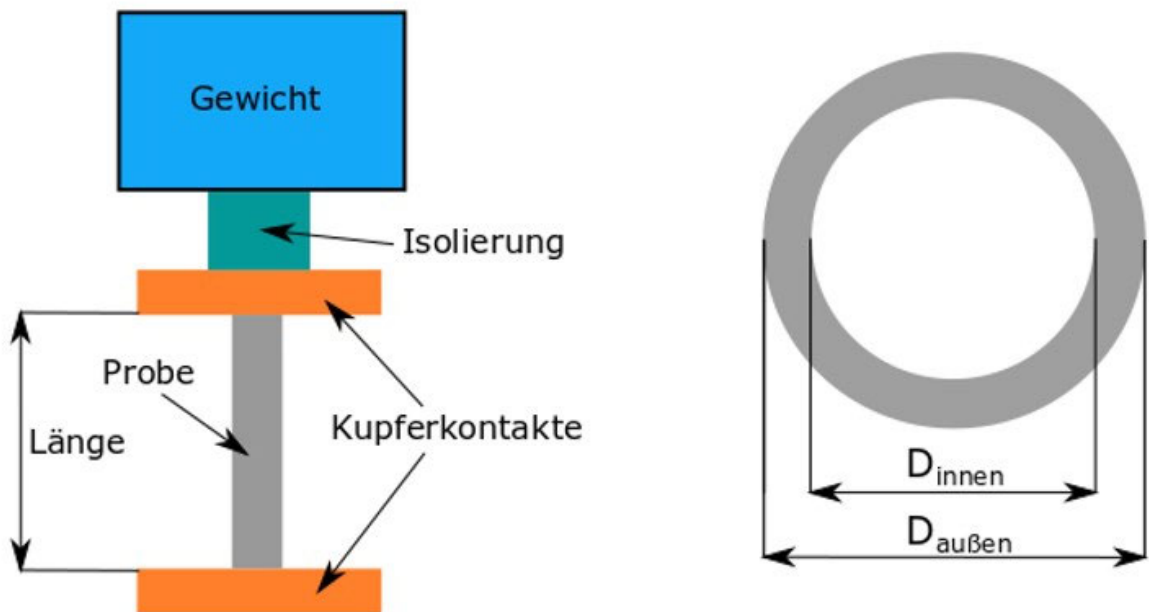
Versuchsaufbau additiv gefertigte Titan-Tubes

Um die Leitfähigkeit der Titan Röhren aus additiv gefertigten Titanpulver zu ermitteln, wurde die vorhandene Vorrichtung zum Messen des through-plane Widerstandes verwendet. Um das Verkippen der länglichen Proben zu verhindern, wurden Hülsen mit einem Außendurchmesser von 28 mm und einem Innendurchmesser von 5mm hergestellt. Die Längen wurden entsprechend der Probenlänge angepasst. Dabei wurde ein Überstand der Probe von 2mm angestrebt. Der Außendurchmesser der Proben lag zwischen 4,5mm und 4,65mm.



Abbildung B.5: Links: Messaufbau der Leitfähigkeitsmessung der additiv gefertigten Titanröhren; Rechts: Messaufbau mit aufgelegtem Gewicht, Distanzhülsen und Proben

Prüfkörper additiv gefertigte Titan-Tubes



© A. Laube

Abbildung B.6: Links: Schematische Darstellung der additiv gefertigten Titan-Tubes; Rechts: Querschnitt und Bemaßung der Titan-Tubes

Der Widerstand der Proben kann analog zur in-plane Messung aus Gleichung (6) ermittelt werden. Der leitende Querschnitt wird folgendermaßen ermittelt:

$$A = \frac{\pi \cdot (D_{\text{außen}}^2 - D_{\text{innen}}^2)}{4} \quad (9)$$

Messgeräte und Sensoren

Die verwendeten Multimeter zur Spannungs- und Stromstärkenmessung sind mit den zugehörigen Messbereichen und Messfehlern in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 1: Verwendete Multimeter

Pos.	Bezeichnung	Hersteller- Bez.	Messbereich	Messfehler
1	Spannungs- messgerät	Agilent 34450A	100.0000 mV	0.018+0.008
			1.000000 V	0.015+0.005
			10.00000 V	0.015+0.005
			100.0000 V	0.015+0.005
			1000.000 V	0.015+0.005
2	Strommessgerät	Agilent 34410A	100.000µA	0.05+0.025
			1.00000mA	0.05+0.006
			10.0000mA	0.05+0.02
			100.000mA	0.05+0.005
			1.00000A	0.10+0.01
			3.0000A	0.15+0.02

Versuchsvorbereitung und Durchführung

Im Zuge der Versuchsvorbereitung wurden die Abmaße der verwendeten Proben ermittelt. Diese sind in Tabelle 4 und 5 dargestellt.

Tabelle 2: Probenabmaße Titanvlies, Hersteller: Bekaert

Titanvlies	Bezeichnung	Länge	Breite	Dicke
ST/Ti/20/350/50	ST/Ti/20/350/50-1	220mm	22,3mm	0,16mm
ST/Ti/20/350/50	ST/Ti/20/350/50-2	220mm	22,3mm	0,16mm
ST/Ti/20/350/50	ST/Ti/20/350/50-3	220mm	22,3mm	0,16mm
ST/Ti/20/200/70	ST/Ti/20/200/70-1	220mm	22,3mm	0,2mm
ST/Ti/20/200/70	ST/Ti/20/200/70-2	220mm	22,3mm	0,2mm

Tabelle 3: Abmaße additiv gefertigter Titan-Tubes

Bezeichnung	Länge [mm]	D _{außen} [mm]	D _{innen} [mm]
Ti-30-tub-D1-1	11,7mm	4,65mm	2,55mm
Ti-30-tub-D1-2	22mm	4,65mm	2,55mm
Ti-30-tub-D1-3	41,2mm	4,65mm	2,55mm
Ti-30-tub-D2-1	11mm	4,4mm	2,5mm
Ti-30-tub-D2-2	20,2mm	4,4mm	2,5mm
Ti-30-tub-D2-3	40,4mm	4,4mm	2,5mm

In-plane Messung Titanvlies

Zur Vorbereitung der Messung wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Die Kupferscheiben werden poliert (ALS PK-3 Electrode Polishing kit (cat # 013223 – 2 Tropfen 1 µm polishing diamond auf Diamond polishing pad, dann leichtes Reiben der Kupferscheiben auf der Polierflüssigkeit)
- Die Titanvliese werden in Streifen mit 22,3mm Breite in benötigter Länge zugeschnitten

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte zur Durchführung der Messung beschrieben:

- Der Abstand zwischen den Kupferscheiben wird mittels eines Messschiebers eingestellt.
- Der Titanvliesstreifen wird einseitig bündig auf beide Kupferkontakte aufgelegt.
- Das Titanvlies wird auf dem Kupferkontakt am Ende der Messvorrichtung ausgerichtet und der Isolator aufgelegt.
- Ein Gewicht von ca. 1,75 kg wird auf den Isolator gestellt.
- Das Titanvlies wird über dem zweiten Kupferkontakt ausgerichtet und der Isolator aufgelegt.
- Ein Gewicht von ca. 1,75 kg wird auf den Isolator gestellt.
- Vor Einschalten des Stromes wird per Sichtprüfung kontrolliert, ob ein Kontakt zwischen dem Probenstreifen und den Gewichten besteht.
- Nach jedem eingestellten Strom wird 30 Sekunden gewartet, dann werden Spannung und Stromstärke notiert.

Um zu überprüfen ob die Wiederholbarkeit der Messung durch den Versuchsaufbau gewährleistet ist, wird zu Beginn eine Probe des Vlieses bei gleichbleibender Länge und Stromstärke mehrmals sofort nach Einschalten der Stromquelle und jeweils nach 30s und 120s gemessen. Nach 120s wird die Probe von der Vorrichtung genommen und neu aufgelegt. Analog dazu wird anschließend bei konstanter Länge die Stromstärke variiert, um die Stromabhängigkeit des gemessenen Spannungsabfalls zu überprüfen.

Für den Filztyp ST/Ti/20/200/70 wurde ein Prüfling vermessen. Für den Typ ST/Ti/20/350/50 wurden drei Prüflinge vermessen.

In-plane Messung additiv gefertigter Titan-Tubes

Die verwendeten Kupferkontakte werden vor Beginn der Messung poliert (ALS PK-3 Electrode Polishing kit (cat # 013223 – 2 Tropfen 1 μm polishing diamond auf Diamond polishing pad, dann leichtes Reiben der Kupferscheiben auf der Polierflüssigkeit). Von den Titanröhren wird pro Außendurchmesser D1 und D2 jeweils drei Prüflinge mit verschiedenen Längen gemessen. Die Messung wird in folgenden Schritten durchgeführt:

- Der Prüfling wird in die Distanzhülse eingeführt und beides in die Messvorrichtung eingesetzt.
- Der obere Kupferkontakt wird aufgesetzt.
- Die Isolierung und das Gewicht wird auf den Kupferkontakt gesetzt.
- Die Stromquelle wird eingeschaltet und nach 30s Spannungsabfall und Stromstärke notiert.

Für jeden Prüfling wird die Messung dreimal wiederholt.

Validierung

Um die Reproduzierbarkeit des Versuchsaufbaus zu validieren werden im Vorfeld weitere Versuche durchgeführt. Die Validierung bezieht sich auf die In-Plane Messung mit dem Titanvlies ST/Ti/20/200/70.

Wiederholbarkeit

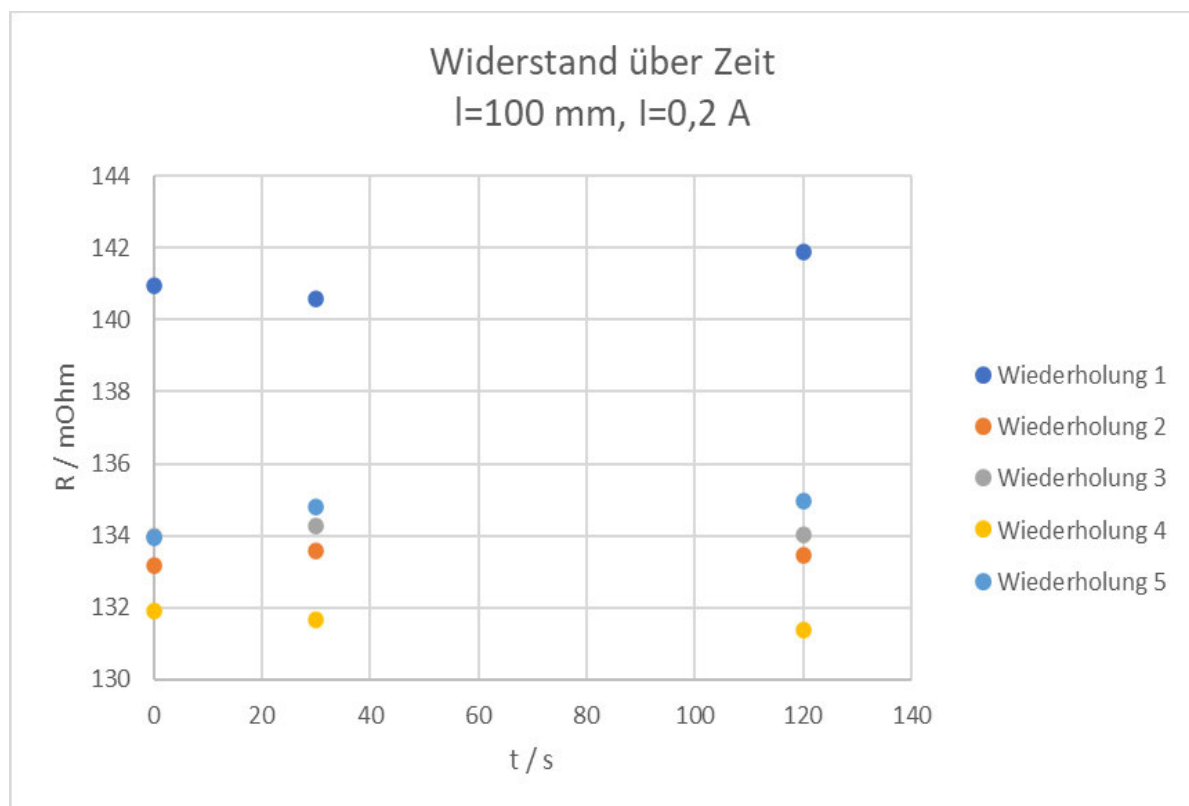


Abbildung B.7: Widerstand über die Zeit aus der Messung des Titanvlieses ST/Ti/20/200/70 – 1 bei einem Strom von $I=0,2\text{ A}$ und der Länge $l=100\text{ mm}$

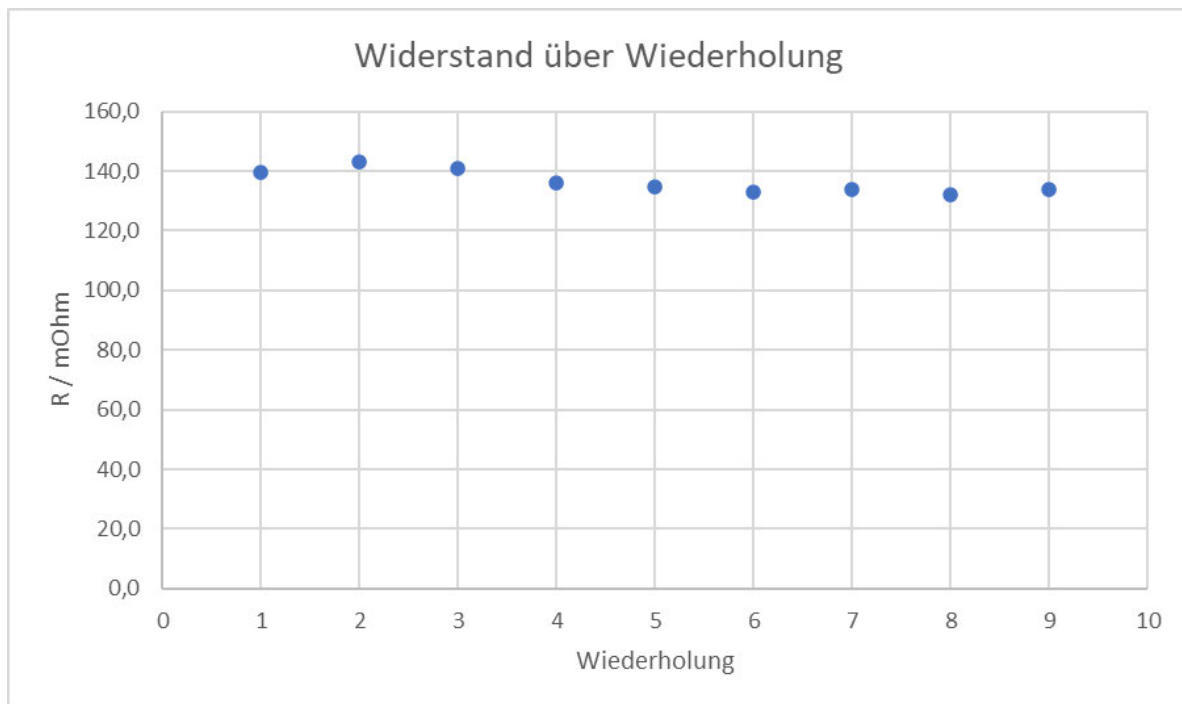


Abbildung B.8: Widerstand über die Wiederholungen aus der Messung des Titanvlieses ST/Ti/20/200/70 – 1 bei einem Strom von $I=0,2\text{ A}$ und der Länge $l=100\text{ mm}$

Als Maß für die Streuung der Ergebnisse wird die Standardabweichung nach Gleichung (10) berechnet:

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2} \quad (10)$$

Die Anzahl der einbezogenen Werte wird mit n bezeichnet.

Die Standardabweichung der in Abbildung 5.7 und 5.8 dargestellten Werte beträgt $3,9\text{ mOhm}$, weshalb die Messergebnisse als reproduzierbar angesehen werden. Die Zeitabhängigkeit kann ebenso vernachlässigt werden.

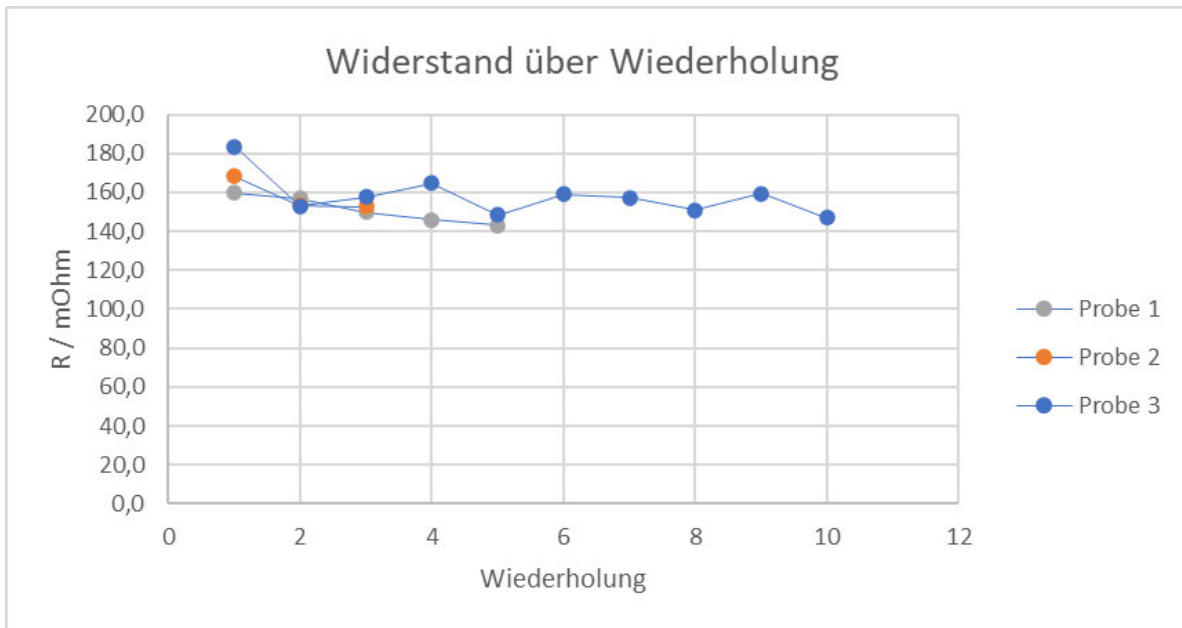


Abbildung B.9: Widerstand über die Wiederholung aus der Messung der Proben 1 bis 3 des Titanvlieses ST/Ti/20/200/70 bei einem Strom von $I=0,8$ A und der Länge $l=100$ mm

Die Messung verschiedener Proben bei einer Stromstärke von 0,8A ergaben eine Standardabweichung von 7,2 mOhm von Probe 1 und 5,6 mOhm von Probe 3. Probe 2 wurde nicht ausreichend oft vermessen, um aussagekräftige Werte zu erhalten. Auf Basis dieser Abweichungen werden die Messergebnisse als reproduzierbar angesehen.

Stromabhängigkeit

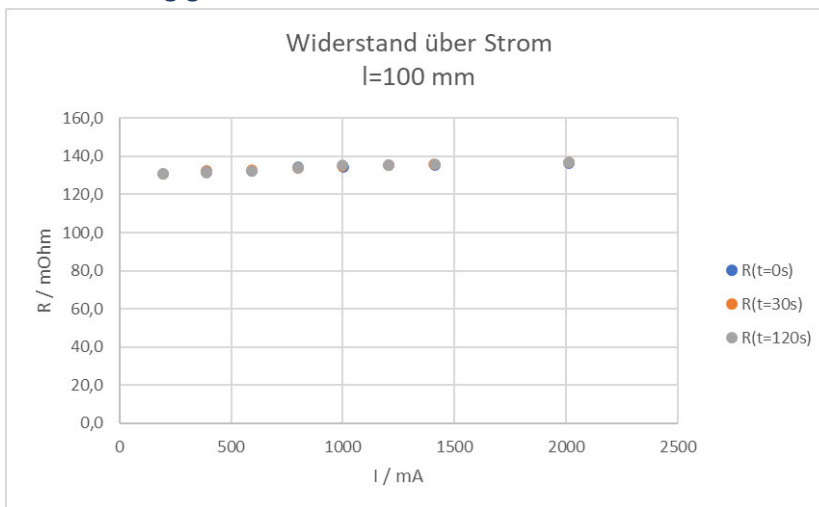


Abbildung B.10: Widerstand über den angelegten Strom aus der Messung des Titanvlieses ST/Ti/20/200/70 – 1 bei einer Länge $l=100$ mm

Der ermittelte Widerstand zeigt eine gewisse Abhängigkeit von der genutzten Stromstärke, jedoch beträgt der Anstieg des Widerstandes im Bereich von 0,2 A bis 2 A nur etwa 5 % und ist somit vernachlässigbar.

Fehlerfortpflanzung

Die folgende Berechnung der Fehlerfortpflanzung nach Gauß bezieht sich auf die Messungenauigkeiten der eingesetzten Multimeter, mit $\delta U=0,018+0,008$ mV bzw. $\delta I=0,5+0,005$ mA aus Tabelle 3 und einen Messfehler von $\delta l=0,1$ mm des Messschiebers.

Der absolute Fehler eines Messergebnisses berechnet sich nach Gleichung (11).

$$\epsilon y = \pm \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \epsilon x_i \right)^2} \quad (11)$$

Der Fehler des, aus dem gemessenen Spannungsabfall berechneten Widerstandes ergibt sich demnach aus Gleichung (13).

$$\epsilon R = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial U} \cdot \delta U \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial I} \cdot \delta I \right)^2} \quad (12)$$

Über das Ohm'sche Gesetz ergibt sich folgende Gleichung:

$$\epsilon R = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{I} \cdot \delta U \right)^2 + \left(-\frac{U}{I^2} \cdot \delta I \right)^2} \quad (13)$$

Die Berechnung wird exemplarisch für die Messung des Ti-Vlieses mit der Bezeichnung ST/Ti/20/200/70 – 1 mit einer Länge von 180 mm und den gemittelten Werten des gemessenen Stroms I und der Spannung U durchgeführt.

$$\epsilon R = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{801,33 \text{ mA}} \cdot 0,026 \text{ mV} \right)^2 + \left(-\frac{185,15 \text{ mV}}{(801,33 \text{ mA})^2} \cdot 0,055 \text{ mA} \right)^2}$$

$$\epsilon R = \pm 0,036 \text{ m}\Omega$$

Analog dazu wird der absolute Fehler des spezifischen Widerstandes berechnet.

$$\rho = \frac{R}{l} \cdot A \quad (14)$$

$$\epsilon \rho = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial R} \cdot \epsilon R \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial l} \cdot \delta l \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial A} \cdot \epsilon A \right)^2} \quad (15)$$

$$\epsilon \rho = \pm \sqrt{\left(\frac{A}{l} \cdot \epsilon R \right)^2 + \left(-\frac{R \cdot A}{l^2} \cdot \delta l \right)^2 + \left(\frac{R}{l} \cdot \epsilon A \right)^2} \quad (16)$$

Zur Berechnung des absoluten Fehlers der Querschnittsfläche ϵA wird ein Messfehler für die Messung der Breite von $\delta b=0,1 \text{ mm}$ und für die Messung der Dicke von $\delta d=0,005 \text{ mm}$ angenommen.

$$A = b \cdot d \quad (17)$$

$$\epsilon A = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial b} \cdot \delta b \right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial d} \cdot \delta d \right)^2} \quad (18)$$

$$\epsilon A = \pm \sqrt{(d \cdot \delta b)^2 + (b \cdot \delta d)^2} \quad (19)$$

Für das Titanvlies ergibt sich somit folgender absoluter Fehler der Querschnittsfläche:

$$\epsilon A = \pm \sqrt{(0,2 \text{ mm} \cdot 0,1 \text{ mm})^2 + (22,2 \text{ mm} \cdot 0,005 \text{ mm})^2}$$

$$\epsilon A = \pm 0,11 \text{ mm}^2$$

Zur Berechnung des absoluten Fehlers des spezifischen Widerstandes wurden für den ohmschen Widerstand R die gemittelten Werte aus der Messung des Ti-Vlieses mit der Bezeichnung ST/Ti/20/200/70 – 1 bei einer Länge von l=100 mm genutzt.

$$\epsilon\rho = \pm \sqrt{\left(\frac{4,44 \text{ mm}^2}{180 \text{ mm}} \cdot 0,036 \text{ m}\Omega\right)^2 + \left(-\frac{231,06 \text{ m}\Omega \cdot 4,44 \text{ mm}^2}{(180 \text{ mm})^2} \cdot 0,1 \text{ mm}\right)^2 + \left(\frac{231,06 \text{ m}\Omega}{180 \text{ mm}} \cdot 0,11 \text{ mm}^2\right)^2}$$

$$\epsilon\rho = \pm 0,14 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}$$

Der berechnete systematische Fehler $\epsilon R = \pm 0,036 \text{ m}\Omega$ beträgt 0,2% des maximal gemessenen Widerstandes und ist im Vergleich zu der Standardabweichung von 7,2 mΩ, was 3,1% des maximal gemessenen Widerstandes entspricht vernachlässigbar klein. Der berechnete systematische Fehler $\epsilon\rho = \pm 0,14 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}$ beträgt 2,7% des berechneten spezifischen Widerstandes von $\rho = 5,17 \text{ m}\Omega \cdot \text{mm}$.

Messergebnisse

Die aufgenommenen Messdaten sind dem Anhang beigefügt.

Titanvlies

Der spezifische Widerstand und die elektrische Leitfähigkeit des Titanvlies werden nach Gleichung (17) bzw. Gleichung (56) aus den aufgenommenen Messdaten berechnet. Aus der angelegten Stromstärke und dem gemessenen Spannungsabfall wurde mithilfe des Ohm'schen Gesetzes der elektrische Widerstand berechnet. Die Ergebnisse aus der Messung des Vlieses mit der Bezeichnung ST/Ti/200/70 – 1 sind in Abbildung 5.11 dargestellt. In Abbildung 5.12 und 5.13 sind die Ergebnisse der Proben mit der Bezeichnung ST/Ti/20/350/50 in einzelner Darstellung und gemittelt dargestellt.

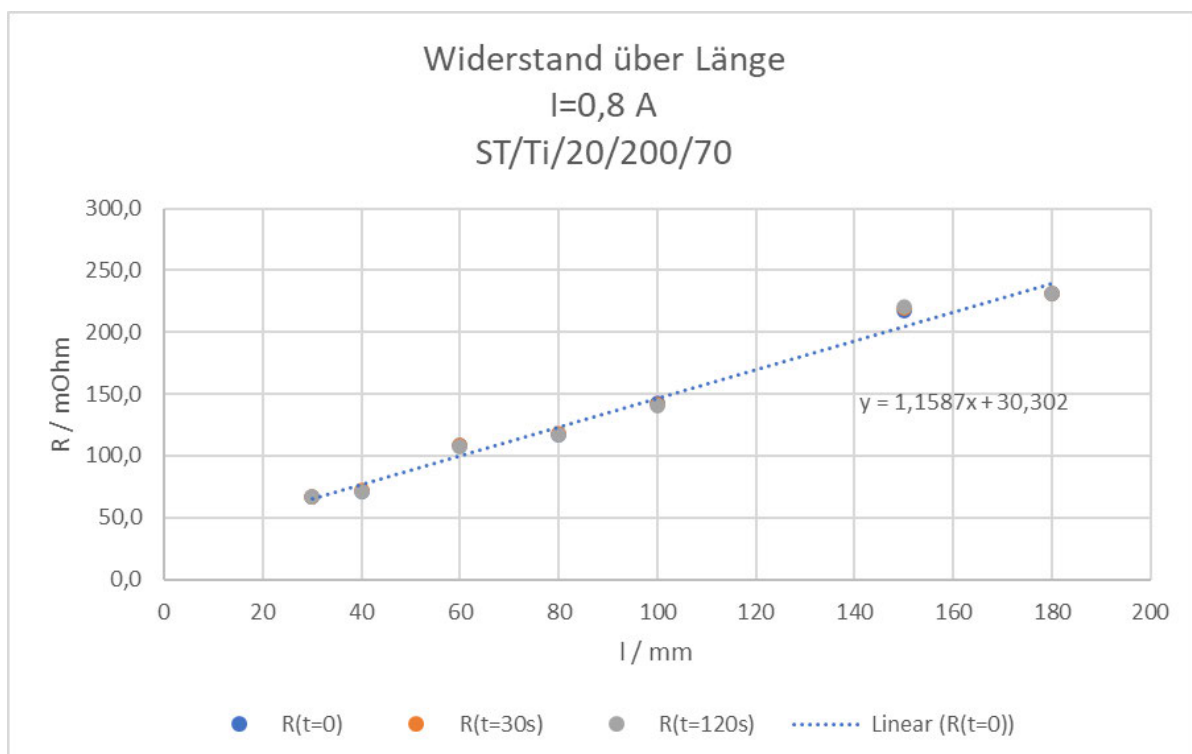


Abbildung B.11: Widerstand über die Länge aus der Messung des Titanvlieses ST/Ti/20/200/70 – 1 bei einem Strom von I=0,8 A

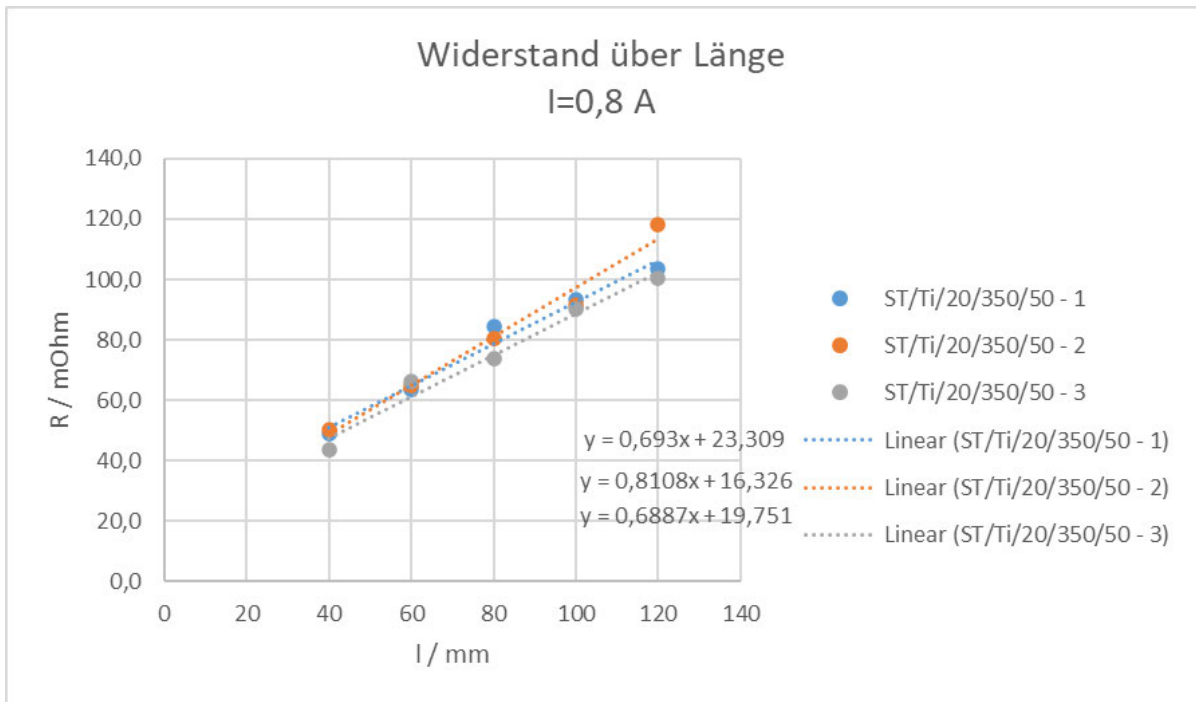


Abbildung B.12: Widerstand über die Länge aus der Messung der Proben 1 bis 3 des Titanvlieses ST/Ti/20/350/50 bei einem Strom von $I=0,8$ A

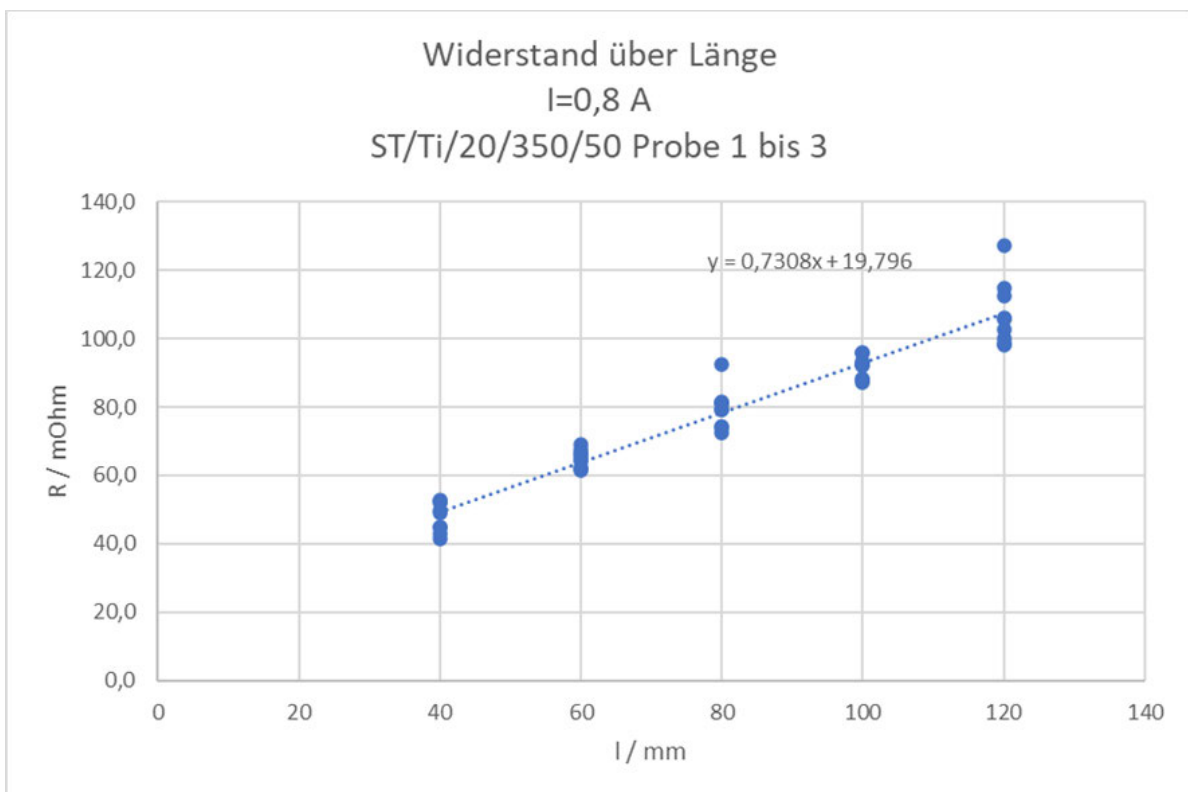


Abbildung B.13: Widerstand über die Länge aus der Messung der Proben 1 bis 3 des Titanvlieses ST/Ti/20/350/50 bei einem Strom von $I=0,8$ A

Das Verhältnis $\frac{R}{l}$ kann aus der Steigung der Trendlinie entnommen werden, woraus mit der Fläche A der spezifische Widerstand ρ berechnet wurde. Die elektrische Leitfähigkeit σ ergibt sich aus dem Kehrwert des spez. Widerstandes.

Tabelle 4: Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit der vermessenen Titanvliese

Bezeichnung	ST/Ti/20/200/70	ST/Ti/20/350/50	
sp. Widerst.	0,00517	0,00260	Ohm*mm
Leitfähigkeit	1,94E+05	3,85E+05	S/m

Der Kontaktwiderstand ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Trendlinie mit der y-Achse. Für das Vlies ST/Ti/20/200/70 lässt sich ein Kontaktwiderstand von rund 30 mΩ ableiten. Die Proben des Vlieses ST/Ti/20/350/50 ergaben gemittelt einen Kontaktwiderstand von etwa 20 mΩ.

Titan-Tubes

Der berechnete Widerstand aus der Messung der Titan-Tubes ist in Abbildung 5.14 über die Länge dargestellt.

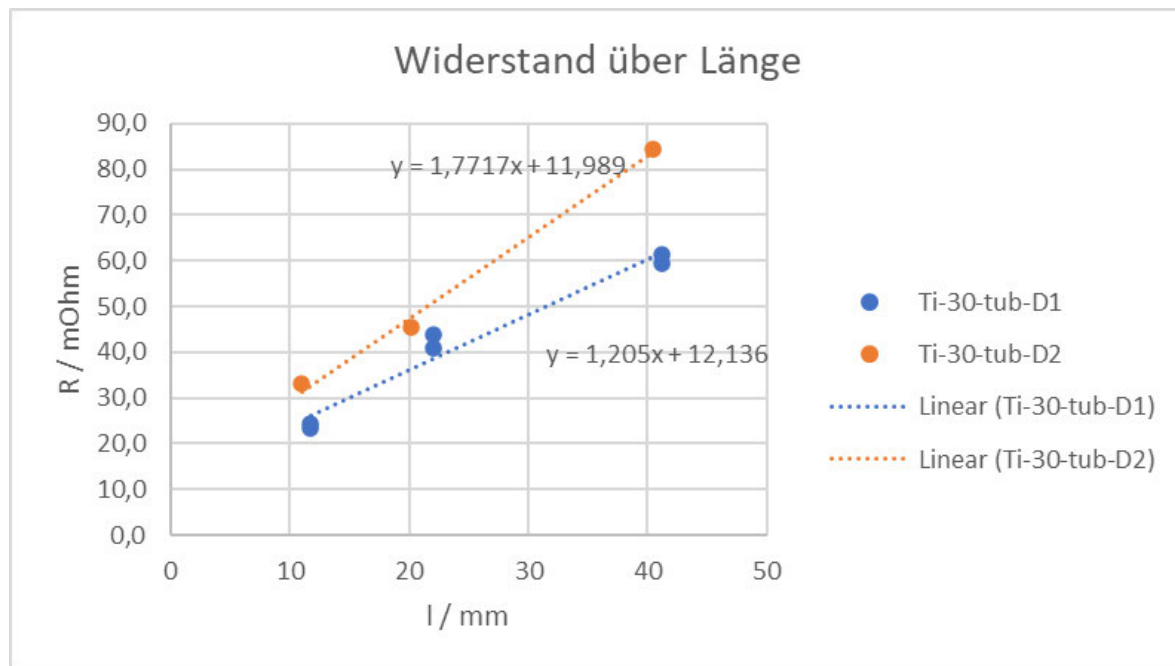


Abbildung B.14: Widerstand über die Länge aus der Messung der additiv gefertigten Titan-Tubes der Durchmesser D1 und D2 bei einem Strom von $I=0,8\text{ A}$ und $I=0,2\text{ A}$

Analog zur Berechnung des Titanvlies wurde der spez. Widerstand und die elektrische Leitfähigkeit der additiv gefertigten Titan-Tubes berechnet.

Tabelle 5: Spezifischer Widerstand und Leitfähigkeit der vermessenen Titan-Tubes

Bezeichnung	Ti-30-tub-D1	Ti-30-tub-D2	
sp. Widerst.	0,0143	0,0182	Ohm*mm
Leitfähigkeit	6,99E+04	5,48E+04	S/m

Der elektrische Kontaktwiderstand lässt sich aus Abbildung 5.14 für beide Proben ablesen und beträgt rund 12 mΩ.

C) Messdaten

Überprüfung der Reproduzierbarkeit:

Bez.	Länge / mm	U (t=0) / mV	I (t=0) / mA	U (t=30s) / mV	I (t=30s) / mA	U (t=120) / mV	I (t=120s) / mA	R (t=0) / mOhm	R (t=30s) / mOhm	R (t=120s) / mOhm
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	27,65	198	27,66	199	27,7	198	139,6	139,0	139,9
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	28,47	199	-	-	28,61	198	143,1	-	144,5
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	27,77	197	27,7	197	27,95	197	141,0	140,6	141,9
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	26,7	196	-	-	26,6	197	136,2	-	135,0
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	26,53	197	-	-	26,75	196	134,7	-	136,5
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	26,1	196	26,18	196	26,16	196	133,2	133,6	133,5
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	26,13	195	26,18	195	26,27	196	134,0	134,3	134,0
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	25,85	196	25,67	195	25,62	195	131,9	131,6	131,4
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	26,25	196	26,42	196	26,32	195	133,9	134,8	135,0

Bez.	Länge / mm	U (t=0) / mV	I (t=0) / mA	U (t=30s) / mV	I (t=30s) / mA	U (t=120) / mV	I (t=120s) / mA	R (t=0) / mOhm	R (t=30s) / mOhm	R (t=120s) / mOhm
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	128,57	804	128,53	803	128,37	804	159,9	160,1	159,7
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	126,87	803	126,53	803	126,09	804	158,0	157,6	156,8
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	121,03	803	120,53	804	120,06	802	150,7	149,9	149,7
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	118,08	802	117,53	803	117,1	802	147,2	146,4	146,0
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	115,53	803	115,01	802	114,84	802	143,9	143,4	143,2
ST/Ti/20/200/70 - 2	100	136,17	803	-	-	135,1	803	169,6	168,2	168,2
ST/Ti/20/200/70 - 2	100	124,21	802	123,62	803	123,22	803	154,9	153,9	153,4
ST/Ti/20/200/70 - 2	100	122,67	803	122,54	802	122,56	802	152,8	152,8	152,8
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	148,67	803	147,6	804	146,46	803	185,1	183,6	182,4
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	123,82	802	122,77	803	122,03	802	154,4	152,9	152,2
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	128,04	803	-	-	126,67	803	159,5	157,7	157,7
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	133,09	803	132,02	802	-	-	165,7	164,6	-
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	119,73	803	119,06	802	-	-	149,1	148,5	-
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	128,64	802	127,72	803	-	-	160,4	159,1	-
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	127,54	802	126,35	803	-	-	159,0	157,3	-
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	122	803	121,05	802	-	-	151,9	150,9	-
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	128,8	803	128,03	803	-	-	160,4	159,4	-
ST/Ti/20/200/70 - 3	100	118,35	803	117,9	803	-	-	147,4	146,8	-

Überprüfung der Stromabhängigkeit:

Bez.	Länge / mm	U (t=0) / mV	I (t=0) / mA	U (t=30s) / mV	I (t=30s) / mA	U (t=120) / mV	I (t=120s) / mA	R (t=0) / mOhm	R (t=30s) / mOhm	R (t=120s) / mOhm
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	25,79	197	25,68	196	25,6	196	130,9	131,0	130,6
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	51,72	391	51,58	391	51,53	392	132,3	131,9	131,5
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	51,51	391	51,61	390	51,61	391	131,7	132,3	132,0
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	78,88	595	78,96	594	78,86	595	132,6	132,9	132,5
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	107,2	799	107,12	799	106,94	799	134,2	134,1	133,8
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	134,51	1001	134,75	1000	135	998	134,4	134,8	135,3
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	163,5	1206	163,17	1206	163,52	1206	135,6	135,3	135,6
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	191,19	1412	192,05	1411	192,04	1412	135,4	136,1	136,0
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	275,04	2013	275,79	2013	275,92	2014	136,6	137,0	137,0

Widerstandsmessung bei veränderbarer Länge für das Vlies ST/Ti/20/200/70-1:

Bez.	Länge / mm	U (t=0) / mV	I (t=0) / mA	U (t=30s) / mV	I (t=30s) / mA	U (t=120) / mV	I (t=120s) / mA	R (t=0) / mOhm	R (t=30s) / mOhm	R (t=120s) / mOhm
ST/Ti/20/200/70 - 1	180	185,15	802	184,91	801	185,4	801	230,9	230,8	231,5
ST/Ti/20/200/70 - 1	150	174,07	801	176,01	801	176,91	801	217,3	219,7	220,9
ST/Ti/20/200/70 - 1	100	113,67	800	112,72	799	112,17	800	142,1	141,1	140,2
ST/Ti/20/200/70 - 1	80	93,78	800	93,94	799	93,64	800	117,2	117,6	117,1
ST/Ti/20/200/70 - 1	60	86,27	799	86,5	799	85,73	800	108,0	108,3	107,2
ST/Ti/20/200/70 - 1	40	56,87	799	57,51	799	56,94	798	71,2	72,0	71,4
ST/Ti/20/200/70 - 1	30	53,56	799	53,41	799	53,27	798	67,0	66,8	66,8

Widerstandsmessung bei veränderbarer Länge für das Vlies ST/Ti/20/350/50:

Bez.	1		2		3		4		5		gemittelt		
	Messung: Länge / mm	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U (t=30s) / mV I (t=30s) / mA	U_mittel / mV I_mittel / mA	R (t=30s) / mOhm	
ST/Ti/20/350/50- 1	120	92,49	87,08	798	84,59	798	84,37	799	78,77	798	82,6	798,3	103,4
ST/Ti/20/350/50- 1	100	79,92	74,8	798	76,37	798	73,73	798	73,5	798	74,5	798,0	93,4
ST/Ti/20/350/50- 1	80	64,09	61,58	797	63,34	798	73,88	798	64,72	798	67,3	798,0	84,4
ST/Ti/20/350/50- 1	60	50,72	50,15	797	51,74	798	51,04	797	48,93	798	50,6	797,3	63,4
ST/Ti/20/350/50- 1	40	47,09	41,06	798	41,74	797	41,57	797	34,15	797	39,2	797,0	49,1
ST/Ti/20/350/50- 2	120	89,97	96,99	798	91,77	799	89,93	798	101,59	798	94,4	798,3	118,3
ST/Ti/20/350/50- 2	100	80,77	74,89	798	74,22	799	74,35	798	70,63	798	73,1	798,0	91,6
ST/Ti/20/350/50- 2	80	75,28	67	798	63,15	798	64,99	798	64,86	798	64,3	798,0	80,6
ST/Ti/20/350/50- 2	60	54,4	50,23	797	52,99	798	49,81	798	52,68	798	51,8	797,7	65,0
ST/Ti/20/350/50- 2	40	49,65	48,64	797	39,13	797	42,12	798	39,65	799	40,3	798,0	50,5
ST/Ti/20/350/50- 3	120	93,87	85,21	800	82,14	799	78,43	798	79,93	798	80,2	798,3	100,4
ST/Ti/20/350/50- 3	100	75,01	74,11	798	70,21	798	76,41	798	69,72	798	72,1	798,0	90,4
ST/Ti/20/350/50- 3	80	84,77	60,26	798	59,17	798	59,38	797	57,64	797	58,7	797,3	73,7
ST/Ti/20/350/50- 3	60	56,15	51,3	798	55	799	53,82	797	49,47	798	52,8	798,0	66,1
ST/Ti/20/350/50- 3	40	41,66	34,83	798	35,69	798	32,96	798	35,9	798	34,9	798,0	43,7

D) Datenblätter

Membran Fumatech F10100:

Some naval and aerospace applications are utilising the PFSA fumapem® membranes in thickness 80 - 120 µm since high reliability is required. The system runs on pure Hydrogen and Oxygen and the fuel cell unit is operated at increased pressure on cathode side. Both LSC and SSC materials, either as plain or reinforced films meet the target values with respect power, durability, pressure operation and very low hydrogen cross-over.

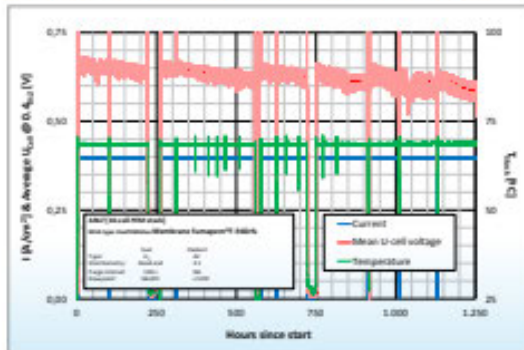
All fumapem® fuel cell's membranes comply well with most common membrane-electrode-assembly techniques, such as hot pressing of membrane with GDE or transferring the electrode by decal method onto membrane's surface or direct coating of membrane by catalytic ink.

Selected properties of PEMFC membranes are summarised in the table below.

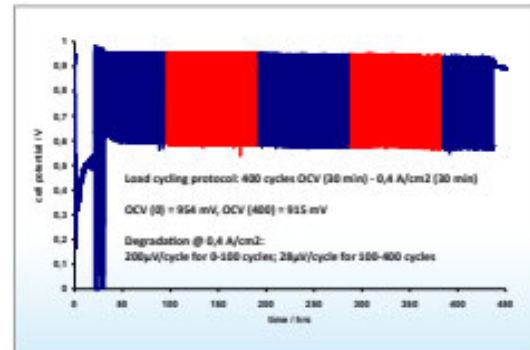
Overview of fuel cell fumapem® membranes

Membrane	Thickness [µm]	IEC [meq/g]	Reinforcement	Conductivity in-plane [mS/cm]	Young Modulus [MPa]	Preferred application
FS-715-RFS	15	1.40	Yes	> 150	> 250	Automotive
FS-930-RFS	30	1.15	Yes	> 120	> 250	Autom./stat.
F-940-RFS	40	1.04	Yes	> 95	> 300	Stationary
F-950	50	1.04	No	> 95	> 350	Stationary
F-10100	100	1.04	No	> 95	> 400	Military
F-10120	120	1.04	No	> 95	> 400	Military
FS-990-PK	95	1.15	Yes	> 120	> 1,000	Military

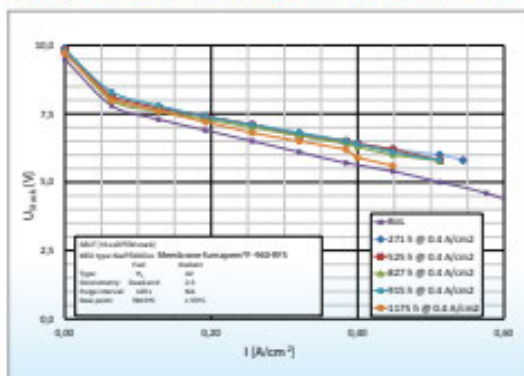
Operation profile of stack built with F-940-RFS (project partner's data, by courtesy of IRD Fuel cells, Denmark), T (stack) = 69 °C



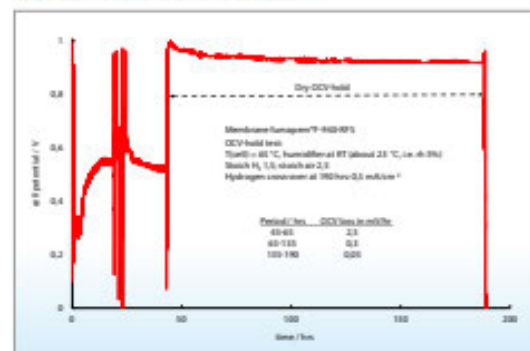
Load cycling of F-940-RFS



Polarisation curves of stack built with F-940-RFS (project partner's data, by courtesy of IRD Fuel cells, Denmark), T (stack) = 69 °C



Dry OCV-hold test of fumapem® F-940-RFS at 85 °C. Hydrogen cross-over estimated by LSV measurement at 0,3 V as average from scan-up and scan-down curves.



Membran Nafion N117:

Nafion®

Ion Exchange Materials

Table 1. Properties of Nafion® PFSA Membrane

Thickness and Basis Weight Properties ¹		
Membrane Type	Typical Thickness (µm)	Basis Weight (g/m ²)
Nafion® N115	127	250
Nafion® N117	183	360
Nafion® N1110	254	500
Physical and Other Properties ²		
	Typical Value	Test Method
Physical Properties		
Tensile Modulus, MPa (kpsi)		
50% RH, 23 °C (73 °F)	249 (36)	ASTM D882
water soaked, 23 °C (73 °F)	114 (16)	ASTM D882
water soaked, 100 °C (212 °F)	64 (9.4)	ASTM D882
Tensile Strength, Max., MPa (kpsi)		
50% RH, 23 °C (73 °F)	43 (6.2) in MD, 32 (4.6) in TD	ASTM D882
water soaked, 23 °C (73 °F)	34 (4.9) in MD, 26 (3.8) in TD	ASTM D882
water soaked, 100 °C (212 °F)	25 (3.6) in MD, 24 (3.5) in TD	ASTM D882
Elongation at Break, %		
50% RH, 23 °C (73 °F)	225 in MD, 310 in TD	ASTM D882
water soaked, 23 °C (73 °F)	200 in MD, 275 in TD	ASTM D882
water soaked, 100 °C (212 °F)	180 in MD, 240 in TD	ASTM D882
Tear Resistance—Initial, g/mm		
50% RH, 23 °C (73 °F)	6000 in MD, TD	ASTM D1004
water soaked, 23 °C (73 °F)	3500 in MD, TD	ASTM D1004
water soaked, 100 °C (212 °F)	3000 in MD, TD	ASTM D1004
Tear Resistance ³ —Propagating, g/mm		
50% RH, 23 °C (73 °F)	>100 in MD, >150 in TD	ASTM D1922
water soaked, 23 °C (73 °F)	92 in MD, 104 in TD	ASTM D1922
water soaked, 100 °C (212 °F)	74 in MD, 85 in TD	ASTM D1922
Specific Gravity	1.98	—
Other Properties		
Conductivity, S/cm	0.10 min.	See footnote ⁴
Available Acid Capacity, meq/g	0.90 min.	See footnote ⁵
Total Acid Capacity, meq/g	0.95–1.01	See footnote ⁵
Hydrolytic Properties ²		
Water Content, % water ⁶	5	ASTM D570
Water Uptake, % water ⁷	38	ASTM D570
Thickness Change, % increase		
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 23 °C (73 °F)	10	ASTM D756
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 100 °C (212 °F)	14	ASTM D756
Linear Expansion, % increase ⁸		
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 23 °C (73 °F)	10	ASTM D756
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 100 °C (212 °F)	15	ASTM D756

¹Measurements taken with membrane conditioned to 23 °C (73 °F), 50% RH.

²Physical properties measured for Nafion® N115. Where specified, MD—machine direction, TD—transverse direction. Conditioning state of membrane given. Measurements taken at 23 °C (73 °F), 50% RH.

³Tear resistance (g/mm) of dry membrane increases with thickness. Values given measured using 50 µm membranes.

⁴Conductivity measurement as described by Zawodzinski, et al. J. Phys. Chem., 95 (15), 6040 (1991). Membrane conditioned in 100 °C (212 °F) water for 1 hr. Measurement cell submerged in 25 °C (77 °F) DI water during experiment. Membrane impedance (real) taken at zero imaginary impedance.

⁵A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer and uses the measurement to calculate the acid capacity or equivalent weight of the membrane.

⁶Water content of membrane conditioned to 23 °C (73 °F), 50% relative humidity (RH), compared to dry weight basis.

⁷Water uptake from dry membrane to water soaked at 100 °C (212 °F) for 1 hr (dry weight basis).

⁸Typical MD and TD values. MD expansion is slightly less than TD.

Grafitvlies Sigracet ECM 130:



SIGRACET[®] ECM 130

Electroconductive mat (surface treated)

Non-standard / developmental material

Material Properties (preliminary)

Properties		Units	Range	Actual Value
Area weight ¹⁾		g/m ²		130
Thickness ²⁾	5 psi	µm		950
	0.6 MPa	µm		500
TP area-specific resistance	(@ 0.6 MPa)	mΩ x cm ²		24
	(@ 1 MPa)	mΩ x cm ²		19

© registered trademarks of SGL CARBON SE

This information is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. It should therefore not be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. Any existing industrial property rights must be observed. The quality of our products is guaranteed under our "General Conditions of Sale".



Fuel Cell Components | SGL CARBON GmbH

Werner-von-Siemens-Straße 18 | 86405 Meitingen/Germany

Phone +49 8271 83 3360

fuelcellcomponents@sglgroup.com

www.sigracet.com | www.sglgroup.com

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG, MASSEANTEIL IN %

C	N	H	Fe	O	Ti
≤ 0,08	≤ 0,03	≤ 0,015	≤ 0,30	≤ 0,25	Rest

MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN BEI RAUMTEMPERATUR

R _m min.	R _{p0,2} min.	A ₅ min.	HB
(N / mm ²)	(N / mm ²)	(%)	(typ. Wert)
≥ 345	≥ 275	≥ 20	≤ 150

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN BEI 20 °C

Dichte (g / cm ³)	4,51
Elastizitätsmodul (kN / mm ²)	105
Elektrische Leitfähigkeit (Ω • mm ² / m)	0,48
Wärmeausdehnungskoeffizient (K ⁻¹ • 10 ⁻⁶)	8,9
Wärmeleitfähigkeit (W / m • K)	20

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN

Korrosionsbeständigkeit sehr gut

ANWENDUNGSBEREICH

Implantate und Instrumente der Medizintechnik

Wärmetauscherbauteile in Meer-/ Brackwasser

Gestelle für Galvanotechnik

Komponenten der Luft-/ Raumfahrtindustrie

Motorsport

Sportzubehör

Komponenten in

Rachgasentschwefelungsanlagen

VERARBEITUNG

Plasma, Laser od.	ja
Elektrodenstrahlschweißen	ja
WIG-Schweißen	ja
MIG-Schweißen	ja
Zerspanung	ja

Planare Zelle mit ALD-Beschichtung:

Komponente	Bezeichnung	Anmerkung / untersuchte Spezifikationen	Dicke t (mm)	Länge links l _l [mm]	Länge rechts l _r [mm]	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm]	Quelle	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm] <i>alternativ (nicht genutzt)</i>	Quelle	Porosität	Weganteil Ionenleitung	Ionenleitfähigkeit [S/m]	Quelle	Feuchtigkeitsgrad
co_p	-		0	0	0	-				-	-	-		-
cc_p	Titan Grade 2		15	2	0,9	0,48	Werkstoffdatenblatt			-	-	-		-
cf_p	Titan Grade 2		1	0,9	-	0,48	Werkstoffdatenblatt			-	-	-		-
gd_p	Bekaert ST/Ti/20/350/50 mit 1 mol/l Schwefelsäure	in-plane	0,16	0,9	2	2,6	Messung Laube/Kübler (in-plane)			0	-	20	Messung Universität Ulm	-
cl_p	-		0	2	-	-				0	0,5	-		-
me	Fumasep F10100		0,1	2	-	-				-	-	10 bei T=25°C 15,63 bei T=60°C	Datenblatt F10100	-
cl_n	-		0	2	-	-				0	0,5	-		-
gd_n	Sigracet ECM 130 mit 1 mol/l Schwefelsäure	47% Komp. Through-plane	0,5	2	0,9	3100	Messung Böttcher (through-plane)	4800	Datenblatt Sigracet ECM 130	0	-	20	Messung Universität Ulm	-
cf_n	Titan Grade 2		1	0,9	-	0,48	Werkstoffdatenblatt			-	-	-		-
cc_n	Titan Grade 2		15	0,9	2	0,48	Werkstoffdatenblatt			-	-	-		-
co_n	-		0	0	0	-				-	-	-		-

Tubuläre Zelle mit Titanvlies:

Betriebstemp. [K]		333,15														
L_Zell [mm]		100														
L_top1 [mm]		0														
L_top2 [mm]		8														
Komponente	Bezeichnung	Anmerkung / untersuchte Spezifikationen	Dicke t [mm]	äußerer Radius [mm]	Breite Steg [mm]	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm]	Quelle	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm] alternativ/nicht genutzt	Quelle	Porosität	Weganteil Ionenleitung	Ionenleitfähigkeit [S/m]	Quelle	Ion. Leitfähigkeit [S/m] alternativ (nicht genutzt)	Quelle	Feuchtigkeitsgrad
co_i	kein Material		0	0	-	-				-	-	-		-		-
cc_i	kein Material		0	0	-	-				-	-	-		-		-
st_i	kein Material		2,34	2,34	0	-				-	-	-		-		-
gd_i	ST/Ti/20/350/50 mit 1 mol/l Schwefelsäure	in-plane bei 5 psi	0,16	2,5	-	2,6	Messung Laube/Köbler (in-plane)	-		0	-	-		-		-
d_i	-		0	2,5	-	-				0	0,5	20	Messung Schwefelsäure Universität Ulm	-		-
me	FFT-6		0,1	2,6	-	-				-	-	10 bei T=25°C 15,63 bei T=60°C	Datenblatt Fumatech	3	Messung Dechems, Projektbericht Feb.	-
d_a	-		0	2,6	-	-				0	0,5	20	Messung Schwefelsäure Universität Ulm	-		-
gd_a	Sigraacet ECM 130 mit 1 mol/l Schwefelsäure	47% Komp. Through-plane	0,5	3,1	-	3100	Messung Böttcher (through-plane)	4800	Datenblatt Sigraacet ECM 130	0	-	-		-		-
st_a	Titan Grade 2	Flowchannelbreiter: 1,2 mm	0,6	3,7	-	0,48	Werkstoffdatenblatt	-		-	-	-		-		-
cc_a	Titan Grade 2		2,8	6,5	-	0,48	Werkstoffdatenblatt	-		-	-	-		-		-
co_a	-		0	6,5	-	-				-	-	-		-		-

Tubuläre Zelle mit Titan-Tube:

Komponente	Bezeichnung	Anmerkung / untersuchte Spezifikationen	Dicke t [mm]	äußerer Radius [mm]	Breite Steg [mm]	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm]	Quelle	Spez. Widerstand rho [mOhm*mm] alternativ/ nicht genutzt	Quelle	Porosität	Weganteil Ionenleitung	Ionenleitfähigkeit [S/m]	Quelle	Ion. Leitfähigkeit [S/m] alternativ (nicht genutzt)	Quelle	Feuchtigkeitsgrad
Betriebstemp. [K]	333,15															
L_Zell [mm]	50															
L_top1 [mm]	30															
L_top2	8															
co_i	-		0	0	-	-										
cc_i	Titan Grade 5		0,3	0,3	-	4,2	Messung Laube	1,71	Datenblatt Titan Grade 5	-	-	-				
st_i	Titan Grade 5	Verbindung zwischen innerem Current Collector und GDL	1,35	1,65	0,1	4,2	Messung Laube	1,71	Datenblatt Titan Grade 5	-	-	-				
gd_i	Ti-3D-Tube	Mittelwert aus Probe Ti-30-tub-D1 und D2; in-plane	0,6	2,25	-	16	Messung Laube/Kübler (in-plane)	-		0	-	-				
cl_i	-		0	2,25	-	-		-		0	0,5	20	Messung Schwefelsäure Universität Ulm	-		
me	FFT-6		0,1	2,35	-	-		-		-	-	15,63	Datenblatt Fumatech	3	Messung Dechema, Projektbericht Feb.	
cl_a	-		0	2,35	-	-		-		0	0,5	20	Messung Schwefelsäure Universität Ulm	-		
gd_a	Sigracet ECM 130 mit 1 mol/l Schwefelsäure	47% komp. Through-plane	0,55	2,9	-	3100	Messung Böttcher (through-plane)	4800	Datenblatt Sigracet ECM 130	0	-	-				
st_a	Titan Grade 2	Flowchamellebreite: 1,2 mm	0,6	3,5	-	0,48	Werkstoffdatenblatt	-		-	-	-				
cc_a	Titan Grade 2		3	6,5	-	0,48	Werkstoffdatenblatt	-		-	-	-				
co_a	-		0	6,5	-	-		-		-	-	-				



Erklärung zur selbstständigen Bearbeitung einer Abschlussarbeit

Gemäß der Allgemeinen Prüfungs- und Studienordnung ist zusammen mit der Abschlussarbeit eine schriftliche Erklärung abzugeben, in der der Studierende bestätigt, dass die Abschlussarbeit „– bei einer Gruppenarbeit die entsprechend gekennzeichneten Teile der Arbeit [(§ 18 Abs. 1 APSO-TI-BM bzw. § 21 Abs. 1 APSO-INGI)] – ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich zu machen.“

Quelle: § 16 Abs. 5 APSO-TI-BM bzw. § 15 Abs. 6 APSO-INGI

Dieses Blatt, mit der folgenden Erklärung, ist nach Fertigstellung der Abschlussarbeit durch den Studierenden auszufüllen und jeweils mit Originalunterschrift als letztes Blatt in das Prüfungsexemplar der Abschlussarbeit einzubinden.

Eine unrichtig abgegebene Erklärung kann -auch nachträglich- zur Ungültigkeit des Studienabschlusses führen.

Erklärung zur selbstständigen Bearbeitung der Arbeit

Hiermit versichere ich,

Name: Kübler

Vorname: Marvin

dass ich die vorliegende Bachelorarbeit bzw. bei einer Gruppenarbeit die entsprechend gekennzeichneten Teile der Arbeit – mit dem Thema:

Modellierung des inneren Zellwiderstandes sowie der Polarisationskurve einer PEM-Elektrolysezelle

ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

- die folgende Aussage ist bei Gruppenarbeiten auszufüllen und entfällt bei Einzelarbeiten -

Die Kennzeichnung der von mir erstellten und verantworteten Teile der -bitte auswählen- ist erfolgt durch:

Hamburg

Ort

27.05.21

Datum


Unterschrift im Original