



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 53 EWN

## Entwicklung von mit Mikrogasmesstechnik gekoppelten massenfertigungstauglichen Referenzelektroden zur Gewährleistung des sicheren Betriebs von PEM-Brennstoffzellen-Systemen (SAFEREF)

**Laufzeit:**

01.04.2020 – 31.03.2023

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH  
Duisburg

Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V.  
Institut für Mikro- und Informationstechnik  
Villingen-Schwenningen

**iuta.de**

# Schlussbericht vom 31.08.23

---

zu IGF-Vorhaben Nr. **53 EWN**

Thema

**Entwicklung von mit Mikrogasmesstechnik gekoppelten massenfertigungs-  
tauglichen Referenzelektroden zur Gewährleistung des sicheren Betriebs von  
PEM-Brennstoffzellen-Systemen (SAFEREF)**

Berichtszeitraum

01.04.2020 bis 31.03.2023

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH, Duisburg – ZBT

FE 2: Institut für Mikro- und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft e.V.,  
Villingen-Schwenningen - Hahn-Schickard (HS)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhalt

1	Zusammenfassung.....	5
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung und Forschungsziel .....	8
2.1	Einleitung und Problemstellung.....	8
	Referenzelektroden in der PEMFC .....	10
2.2	Low Cost Messzellen.....	11
2.3	Forschungsziel.....	12
2.3.1	Arbeitsplan der Forschungsstellen .....	12
2.4	Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse .....	13
3	Ergebnisse des ZBT .....	15
3.1	Entwicklung und Erprobung einer „Low-Cost“ PEMFC.....	15
3.1.1	Konzept der passiven „Low Cost“ PEMFC .....	15
3.1.2	Fertigung der einzelnen Komponenten der passiven PEMFC .....	17
3.1.3	Montage der passiven PEMFC.....	24
3.1.4	Treiber für die DHE .....	25
3.1.5	Entwicklung der Testumgebung für den Betrieb der passiven PEMFC bzw. dem Shortstack 26	
3.1.6	Betrieb und Charakterisierung der passiven PEMFC.....	27
3.1.7	Schlussfolgerungen Passive PEMFC.....	31
3.2	Validierung der DHE-Module .....	31
3.2.1	Funktionsweise der DHE.....	31
3.2.2	Ausführungen der eingesetzten Referenzelektroden .....	32
3.2.3	Messtechnische Erprobung der DHE Module.....	34
3.3	Charakterisierung einer PEMFC unter Verwendung der mittels der integrierten DHE ermittelten Elektrodenpotentiale .....	37
3.3.1	Integration der DHE in die MEA.....	37
3.3.2	Mischpotentialbildung.....	39
3.3.3	Selbstbefeuchtung.....	40
3.3.4	Polarisierung von Anode und Kathode.....	40
3.3.5	Lokale Anodenpotentiale bei Anreicherung von Inertgasen.....	42
3.3.6	Haltbarkeit der in die MEA integrierten DHE .....	43
3.3.7	Schlussfolgerungen zu den in die MEA integrierten DHE Elektroden .....	43
3.4	Aufbau und Einsatz einer Testumgebung zur Ermittlung der optimalen Purgestrategie.....	44
3.4.1	Aufbau der Testumgebung .....	44
3.4.2	Ermitteln der Inertgase.....	45
3.4.3	Bestimmung einer optimalen Purge-Strategie .....	46

3.4.4	Schlussfolgerung zur Entwicklung der optimalen Purge-Strategie .....	48
3.5	Aufbau und Betrieb eines mit DHE-MEA ausgestatteten Shortstacks.....	49
3.5.1	Design und Montage des Shortstacks .....	49
3.5.2	Testumgebung zum automatisierten Betrieb eines DHE-MEA Shortstacks .....	50
3.5.3	Grundlegende Charakterisierung des Shortstacks .....	51
3.5.4	Automatisierter Betrieb des Shortstacks basierend auf den Anodenpotentialen .....	53
3.5.5	Schlussfolgerung zum automatisierten Betrieb eines mit DHE-MEA ausgestatteten Shortstacks .....	54
3.6	Abschließende Betrachtung der vom ZBT durchgeführten Arbeiten .....	54
4	Ergebnisse des Hahn-Schickard .....	56
4.1	Konzeptphase .....	56
4.2	Weiterentwicklung der Sensorik für die Anoden-Sensoreinheit (ASE).....	59
4.2.1	Modul thermischer Strömungssensor .....	59
4.2.2	Strömungsmessplatz für unterschiedliche H <sub>2</sub> -Gemische .....	60
4.2.3	Charakterisierung des thermischen Strömungssensors.....	63
4.2.4	Modul thermischer Gassensor .....	67
4.2.5	Theorie und Messverfahren thermischer Gassensor .....	69
4.2.6	Charakterisierung des H <sub>2</sub> Sensors.....	74
4.3	Elektronik- und Software-Entwicklung für die ASE.....	76
4.4	Gehäuse und Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT), Integration der ASE.....	79
4.4.1	Komponenten der ASE.....	80
4.4.2	Aufbau der ASE .....	81
4.5	Charakterisierung und Kalibrierung der ASE .....	85
4.5.1	Messplatz-Software .....	85
4.5.2	Installation des virtuellen USB-Treibers .....	86
4.5.3	Geräte-Treiber „gasSens.vi“ .....	86
4.5.4	Hauptprogramm „SafeRef.vi“ - Aufnahme von Messwerten .....	88
4.5.1	Zusammenfassung der Messergebnisse.....	92
4.6	Design und Fertigung der flexiblen-DHE Sensoren .....	97
4.7	Aufbau und Verbindungstechnik (AVT) der flexiblen-DHE .....	101
4.8	Elektronikdesign für die flexible-DHE .....	101
4.8.1	Einführende Überlegungen .....	101
4.8.2	Schaltungskonzept und Aufbau .....	102
4.8.3	Inbetriebnahme .....	103
4.9	Charakterisierung der flexiblen-DHE Sensoren in Referenzflüssigkeiten .....	106
4.10	Evaluierung der Ergebnisse .....	108

5	Projektplan und Umsetzung.....	109
6	Verwendung der Zuwendung.....	113
6.1	Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)	113
6.2	Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)	113
6.3	Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 2 (HS)	113
6.4	Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 2 (HS)	114
7	Nutzen der Forschungsergebnisse .....	115
7.1	Wissenschaftliches und Wirtschaftliches Nutzen für die KMU.....	115
7.2	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	117
7.3	Plan zum Ergebnistransfer in die Forschung und Lehre .....	118
8	Danksagung .....	119
9	Literatur.....	120
10	Anhang / technische Zeichnungen .....	121

## 1 Zusammenfassung

Im IGF Vorhaben Nr. 53 EWN: Entwicklung von mit Mikrogasmesstechnik gekoppelten massenfertigungstauglichen Referenzelektroden zur Gewährleistung des sicheren Betriebs von PEM-Brennstoffzellen-Systemen (SAFEREF) wurde eine Sensortechnik zur frühzeitigen und zuverlässigen Detektion zellschädigender, auf lokalem Wasserstoffmangel basierender Betriebsbedingungen von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) entwickelt.

Dazu wurden in die Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) **Dynamische-Wasserstoff-Referenzelektroden (DHE)** integriert sowie eine **Anoden-Sensor-Einheit (ASE)** zur Überwachung der Gasparameter Druck, Temperatur, Durchfluss und Wasserstoff-(H<sub>2</sub>)-Konzentration des Gasgemisches im Rezirkulations-Zweig der Anode entwickelt. Ergänzend wurden Algorithmen zur Auswertung der Sensorsignale sowie zur optimalen, auf diesen Signalen basierenden Steuerung des PEMFC-Systems erarbeitet. Mit der produktionstauglichen Herstellung der DHE in Dünnschichttechnik auf flexiblem Trägermaterial konnten frühere Versuchsaufbauten aus filigranen einzelnen Pt-Drähten erfolgreich ersetzt werden.

Kern der ASE-Entwicklung war ein auf MEMS basierender Temperaturleitfähigkeitssensor zur korrelativen Ermittlung der Gaszusammensetzung aus verschiedenen physikalischen Gasparametern. Zusätzlich kann der Gaskonversionsfaktor zur Korrektur des Strömungssignals des thermischen Massenstromsensors dynamisch adaptiert werden, um eine erhöhte Messgenauigkeit des Gasmassenstroms zu erzielen. Die ASE lässt sich in bestehende PEMFC-Systeme integrieren.

Mit einer kostengünstigen Sensor- und Steuerungstechnik soll bei optimaler Wasserstoffausnutzung insbesondere die Lebensdauer und damit die Wirtschaftlichkeit von PEMFC-Systemen erhöht werden, wovon KMUs als Zulieferer für die mit DHE- und ASE-Messtechnik ausgestatteten MEAs und für weitere PEMFC-Komponenten profitieren können. Abbildung 1-1 zeigt das erarbeitete SAFEREF-Szenario mit Integration der ASE und DHE.

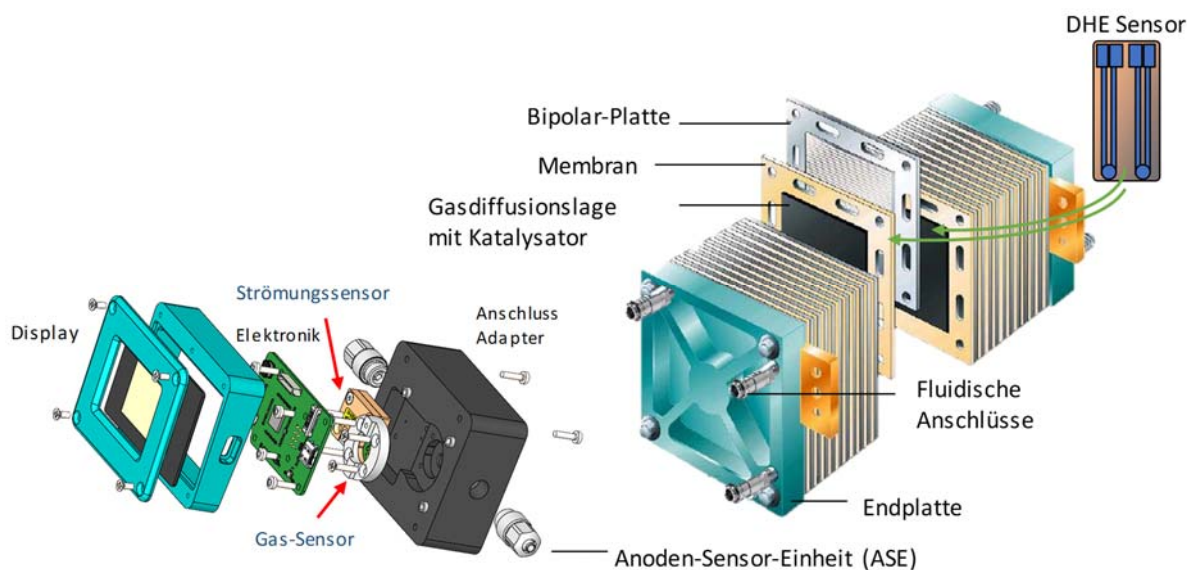


Abbildung 1-1: SAFEREF-Szenario: Anoden-Sensor-Einheit (ASE) zur Charakterisierung der Eigenschaften des Gasgemisches im Rezirkulations-Zweig der Anode sowie in die Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) integrierbare Dynamische-Wasserstoff-Referenzelektrode (DHE) zur direkten Messung des Zell-Potentials.

Durch genaues Monitoring der Prozess-Parameter kann die Betriebsführung einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) optimiert, deren Lebensdauer erhöht und somit die Effizienz gesteigert werden.

### **Anoden-Sensor-Einheit (ASE)**

Kritische Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle können aufgrund von Systemdefekten oder einer unzureichenden Wasserstoffversorgung auftreten – andererseits verursachen robust arbeitende Purge-Strategien hohe Wasserstoffverluste, da mit kontinuierlichem H<sub>2</sub>-Überschuss gearbeitet wird und zusätzlich in zeitlichen Intervallen präventiv mögliche schädigende Inertgase wie Stickstoff oder Wasserdampf aus dem Anodenraum mit reinem Wasserstoffgas an die Umwelt ausgeblasen werden. Mit einem permanenten Monitoring des Gasgemisches im Rezirkulations-Zweig der Anode soll die Betriebsführung des PEMFC-Stacks im Hinblick auf Effizienz und Lebensdauer optimiert werden. Die Anoden-Sensor-Einheit misst Temperatur, Druck, Durchfluss und H<sub>2</sub>-Konzentration (Abbildung 1-2).

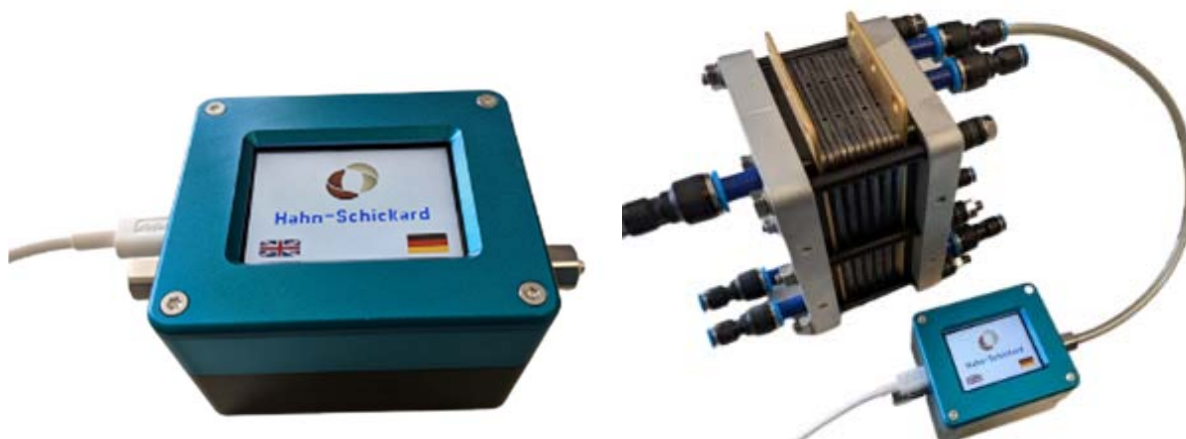


Abbildung 1-2: Realisierter SAFEREF-Demonstrator als Messgerät für den Anodenkreis einer PEMFC-Brennstoffzelle.

### **Integrierbare Dynamische-Wasserstoff-Referenzelektrode (DHE)**

Insbesondere bei den im Dead End Modus einfacher zu betreibenden PEMFC der unteren Leistungsklasse können sich im Anodenraum Inertgase wie Stickstoff oder Wasserdampf anreichern. In diesen, meist lokal um den Auslass des Anodenraums begrenzten Bereichen kommt es zu einem starken Anstieg der Potentiale der Anode sowie der Kathode, wodurch insbesondere auf der Kathode starke Degradationseffekte des Katalysators hervorgerufen werden. Diese Potentiale können mittels einer an die MEA angeschlossenen bzw. mit einer in die MEA integrierten Referenzelektrode gemessen werden. Diese Referenzelektroden stellen prinzipiell eine robuste Methode zur Detektion eines lokalen H<sub>2</sub> Mangels dar, mit welcher dieser wesentlich sensitiver detektiert werden kann als z.B. anhand des Abfalls der Zellspannung.

Die ersten Arbeiten zur DHE wurden, in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Arbeiten, mit filigran aus Pt-Drähten aufgebauten Elektroden durchgeführt. In Hinblick auf einen Einsatz der DHE in per Massenproduktion hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) wurden im Rahmen dieses Projekts kompakte, auf dünnen und flexiblen Trägermaterialien basierende DHE Module entwickelt. Diese robusten Module können prinzipiell sowohl in Serienproduktion hergestellt, als auch einfach in randverstärkte MEA integriert werden.

Bei der Konzeptionierung des SAFEREF-Projekts wurde davon ausgegangen, dass mittels dieser Elektroden die Potentiale der Membran bzw. der Anode der PEMFC im laufenden Betrieb der Zelle zuverlässig ermittelt werden und somit kritische, zu Degradationen der Zelle führende Betriebszustände wie z.B. ein lokaler Wasserstoffmangel zuverlässig detektiert werden kann. Ebenso wurde angenommen, dass die mittels der Referenzelektroden gemessenen Elektroden- bzw. Membranpotentiale als Grundlage bzw. als eine wichtige Zusatzinformation für eine gegenüber dem jetzigen Stand der Technik optimierte Betriebsführung verwendet werden können. Ergänzend zu den integrierten Referenzelektroden war die Entwicklung eines Sensorbündels vorgesehen, mit dem die Eigenschaften des aus der Anode der PEMFC bzw. des Stacks austretenden Gasstrom wie Volumenstrom und Wasserstoffanteil ermittelt werden können.

Damit diese Messtechniken in bestehende, handelsübliche PEMFC bzw. Systeme eingesetzt werden können, wurde für die Referenzelektrode die Technologie der „Dynamischen Wasserstoff Referenzelektrode“ (DHE) eingesetzt. Eine Aufgabenstellung des SAFEREF Projekts war es dabei, die DHE, welche konventionell aus zwei einzelnen Pt-Drähten aufgebaut wird, in Form eines dünnen und leicht handhabbaren Moduls herzustellen und mit in die MEA zwischen Randverstärkung und Membran zu integrieren. Bei dieser Art der Wasserstoff-Referenzelektroden wird der zum Betrieb der Elektrode erforderliche Wasserstoff per Elektrolyse generiert. Bei der Konzeptionierung des Projekts wurde angenommen und in späteren Experimenten bestätigt, dass für den Betrieb der DHE die in der Membran einer MEA enthaltene Feuchtigkeit ausreichend ist. Im Laufe des Projekts konnte an im Dead-End-Modus betriebenen einzelnen PEMFC bzw. eines Short-Stacks gezeigt werden, dass mittels der integrierten DHE ein lokaler Wasserstoffmangel sehr sensitiv und sehr frühzeitig anhand eines sehr starken Anstiegs des Anoden- bzw. des Membranpotentials detektiert werden kann. Basierend auf diesen Messwerten konnte eine zuverlässige Betriebssteuerung, in diesem Fall des Purgens des im Dead-End Modus betriebenen Short-Stacks, realisiert werden. Bei den für diese, sich teilweise über mehrere Wochen hinweg erstreckenden Versuche eingesetzten DHE-Modulen selber konnten keine Degradationserscheinungen verzeichnet werden.

### **Einzel- und Short-Stack Messzellen zur Versuchsdurchführung**

Ein weiterer Bestandteil dieses Projekts war die Fertigung geeigneter Einzelzellen und Short-Stacks für die Durchführung der im Rahmen dieses Projekts anfallenden Versuche. Diese als passive, mit einer offenen, selbstatmenden Kathode versehenen Messzellen wurden als einfach zu fertigende „Low-Cost“ Zellen ausgelegt, die größtenteils mittels kostengünstigen und teilweise für Hobbyanwendungen konzipierten 3D-Druckern und CNC-Fräsen aus kommerziell leicht erhältlichen Materialien gefertigt werden können. Trotz ihres einfachen und kostengünstigen Aufbaus zeigten diese Zellen und Short-Stacks alle charakteristischen Eigenschaften einer PEMFC. Im Laufe des Projekts erwiesen sich diese Zellen als äußerst robust und wiesen eine hohe Zuverlässigkeit auf. Diese größtenteils mittels des 3D-Drucks gefertigten PEMFC wurden für alle im Rahmen des SAFEREF Projekts durchgeführten In-Stiu Messungen zur Entwicklung und Charakterisierung von mit DHE ausgestatteten MEA eingesetzt. Zusätzlich zu den rein projektbezogenen Messungen wurden diese Zellen für Ausbildungszwecke wie z.B. Chemieunterricht in der Schule oder Schulpraktika eingesetzt.

### **Ergebnis und Ausblick**

Hinsichtlich der Entwicklung der in die MEA integrierten DHE-Elektroden, der Charakterisierung des PEMFC bzw. Short-Stack Betriebs sowie der Steuerung des Betriebs dieser Zellen basierend auf den mittels der DHE gemessenen Elektrodenpotentiale konnten



alle im Projektantrag aufgeführten Themenbereiche und Entwicklungsziele bearbeitet bzw. erreicht werden.

Unmittelbar im Anschluss an dieses Projekt (Stand 02.05.2023) konnte mit der Hochschule Mannheim (Arbeitsgruppe Frau Prof. Baba) eine Bildungseinrichtung für den Transfer der Forschungsergebnisse gewonnen werden. Im Rahmen einer zur Zeit laufenden Bachelorarbeit wird dabei untersucht wie sowohl die 3D-gedruckten „Low-Cost“ PEMFC, als auch die in die MEA integrierten DHE für den Aufbau von Praktikumsversuchen geeignet sind. Es ist vorgesehen, dass sowohl die Rahmen von Experimentalvorlesungen als auch im Rahmen von Praktika vorgesehenen Experimente auf den im SAFEREF Projekt entwickelten PEMFC sowie der Messtechnik der integrierten DHE basieren.

HS konnte sein Prozess-Portfolio für die Strukturierung von Edelmetallen auf flexiblen Materialien etablieren und nach außen anbieten.

Mit der Präsentation des ASE Demonstrators bei Fach-Messen, insbesondere auf der Sensor&Test, konnten mehrere Interessenten gewonnen werden, die mit HS kooperieren wollen. So konnten direkte bilaterale Projekte mit zwei KMUs akquiriert und bereits eine Auftragsstudie zur Wasserstoff-Sensorik abgeschlossen werden. Die Ergebnisse von SAFEREF fließen direkt in das regionale Transformationsnetzwerk "Automotive Transformation für den Südwesten" (AutoS) der Region Schwarzwald-Baar-Heuberg, einem der insgesamt 11 Transformations-Hubs in Deutschland ein, indem die entwickelte H<sub>2</sub>-Sensorik an die speziellen Anforderungen der Wasserstoff-Infrastruktur für den Automobilbereich angepasst wird. So werden direkt die neuen Erkenntnisse der H<sub>2</sub>-Sensorik in die Vernetzungs- und Wissensangebote der Landesagentur e-mobil BW transferiert. Ebenso konnten auf Grundlage der Vorhabensergebnisse zwei interdisziplinäre Forschungsanträge zur Material- und Transport-Sicherheit von mit Wasserstoff angereicherten Brenngasen mit Forschungspartnern aus dem Kunststoffbereich eingereicht werden.

## **2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Aufgabenstellung und Forschungsziel**

### **2.1 Einleitung und Problemstellung**

Die Brennstoffzellen zeichnen sich durch einen hohen chemisch – elektrischen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von chemischer Energie, meist in Form von Wasserstoff in elektrische Energie aus. Ein weiterer Vorteil ist, dass dieser Umwandlungsprozess mit einer sehr niedrigen Geräusentwicklung und gleichzeitig sehr geringen bis keine Emissionen abläuft. Insbesondere die Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzellen (PEMFC) eignen sich auf Grund ihrer prinzipiell hohen Leistungsdichte, vergleichsweise sehr kurzen Startzeiten, guten modularen Skalierbarkeit sowie der Fähigkeit zu einer sehr dynamischen Betriebsweise sehr gut für unterschiedliche Anwendungen aus dem Bereich der stationären und mobilen Anwendungen. Mit einem Leistungsbereich zwischen wenigen Watt bis hin zu mehreren 100 kW zählen hierzu unter anderem der Freizeitbereich [1], militärische [2] und industrielle [3, 4] Anwendungen, die Hausenergieversorgung [5], Notstromversorgungen für z.B. Telekommunikations-Anwendungen<sup>1</sup> [6-9], Einsatz in Personenkraftfahrzeugen und Lastkraftwagen, Schienenfahrzeugen bis hin zu Spezialanwendungen wie z.B. unbemannte Luftfahrzeuge (UAV) [10, 11] kann die PEMFC etliche der sich aktuell im Aufbau befindlichen Massenmärkte abdecken.

---

<sup>1</sup> [www.smarterworld.de/smart-power/stromversorgung/artikel/92651](http://www.smarterworld.de/smart-power/stromversorgung/artikel/92651), 2012

Für einen wirtschaftlichen Einsatz der PEMFC sind geringe Anschaffungs- und Betriebskosten sowie eine hohe Zuverlässigkeit über einen gesamten Betriebszeitraum von > 5000 Stunden für mobile und > 40000 Stunden für stationäre Anwendungen erforderlich. Diese Anforderungen können nur erreicht werden, wenn möglichst wenig des hochpreisigen, meistens kohlenstoffgeträgerten Katalysators eingesetzt und der als Brennstoff verwendete Wasserstoff möglichst vollständig umgesetzt wird. Angesichts der sehr knapp bemessenen Katalysatormenge ist es zwingend erforderlich, dass durch eine entsprechend optimierte Betriebsführung die zellschädigenden, insbesondere zu Degradationen des kohlenstoffgeträgerten Katalysators führenden Betriebsbedingungen vermieden werden.

Je nach Leistungsklasse des PEMFC-Systems ist die Wasserstoffversorgung entweder mit einer Anodenrezirkulation oder dem sogenannten „Dead-End Betrieb“ ausgelegt. Bei der Anodenrezirkulation, diese kommt bei Systemen der oberen Leistungsklasse zum Einsatz, wird dabei der Wasserstoff auf der Anode im Kreis gepumpt und, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Wasserstoffs über der Anode zu erreichen. Idealerweise wird hierbei nur die Menge an Wasserstoff in den Anodenkreislauf nachdosiert, welche im Zuge der elektrochemischen Reaktion in elektrische Energie umgesetzt wird. Bei Systemen der unteren Leistungsklasse wird häufig der wesentlich einfacher zu realisierende Dead-End-Modus angewendet. Bei diesem Betriebsmodus wird, wenn der Anodenraum mit Wasserstoff gefüllt ist, das Auslassventil geschlossen. Im weiteren Verlauf wird auch hier nur der Wasserstoff nachgeliefert, der durch die elektrochemische Reaktion verbraucht wird. In beiden Fällen besteht jedoch die Gefahr, dass sich im Anodenraum Inertgase anreichern. Bei diesen Inertgasen handelt es sich meistens um durch die Membran von der Kathode zur Anode Diffundierender Stickstoff, oder um Feuchtigkeit, also Wasserdampf. Hierdurch kann es insbesondere bei im Dead-End-Modus betriebenen Systemen zur Ausbildung von lokal begrenzten Bereichen mit einem erheblichen Wasserstoffmangel kommen. Garantiert eine ausreichende Wasserstoffkonzentration auf der Anode niedrige elektrochemische Potentiale, die einen sicheren Betrieb der PEMFC ermöglichen, so kommt es in den Bereichen, in denen ein Wasserstoffmangel vorliegt, zu einem starken Anstieg der Elektrodenpotentiale (Abbildung 2-1) [12, 13]. Bei den dann vorliegenden sehr hohen elektrochemischen Potentialen sind die meistens kohlenstoffbasierten Katalysatorträger nicht mehr beständig und es kommt zu starken Degradationen des Katalysators. Dieses führt insbesondere dann, wenn die PEMFC mit minimaler Platinmenge und somit quasi ohne *Katalysatorreserve* ausgestattet wird, zu einem vorzeitigen Ausfall des PEMFC Systems.

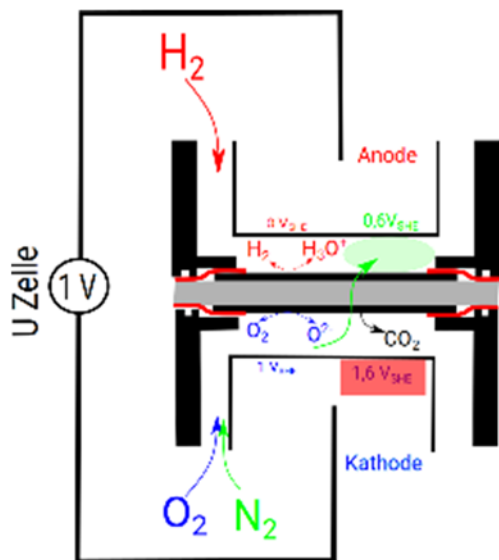


Abbildung 2-1:  
Ausbildung der Elektrodenpotentiale in einer PEMFC bei ausreichender H<sub>2</sub>-Versorgung sowie lokalem H<sub>2</sub>-Mangel

## Referenzelektroden in der PEMFC

Für die im praktischen Einsatz verwendeten PEMFC Systeme kommen neben der Erfassung der gesamten Stack-Spannung als „lokale“ Messtechniken ggf. die Erfassung der Spannungen der einzelnen Zellen des Stacks zum Einsatz. Insbesondere bei den im Dead-End-Modus betriebenen Stacks erstrecken sich die Bereiche des Wasserstoffmangels jedoch nur über einen kleinen Bereich der Anode der jeweiligen Einzelzellen bzw. der aus gastechnischer Sicht letzten Zelle eines Stacks. Dementsprechend können diese lokal sehr begrenzten, jedoch bereits zu starken Degradationen der Katalysatorschicht führenden kritischen Betriebszustände mit den bisher zur Verfügung stehenden Messmethoden wie z.B. der Einzelzellspannungserfassung nur unzureichend und vor allen Dingen nicht rechtzeitig erfasst werden. Mit der Integration bzw. Ankopplung von Referenzelektroden können diese Bedingungen prinzipiell anhand des Anstiegs des gemessenen Elektroden- bzw. Membranpotentials jedoch lokal sehr genau, sehr sensibel und vor allen Dingen sehr frühzeitig detektiert werden [12, 13]. Diese messtechnischen Fähigkeiten konnten durch die Erfassung der lokalen Membranpotentiale bei der Inbetriebnahme einer PEMFC verdeutlicht werden [19], da beim erstmaligen Befüllen der Anode mit Wasserstoff kurzzeitig wasserstofffreie bzw. mit Luft/Sauerstoff gefüllte Bereiche auftreten, die sich in einem lokal auf der MEA begrenzten sehr hohen Elektroden- bzw. Membranpotential bemerkbar machen.

Gemäß des Stands der Technik zur Integration bzw. Ankopplung von Referenzelektroden in bzw. an ein PEMFC Stack können jedoch keine für den Praxiseinsatz tauglichen Messtechniken aufgebaut werden. Der Ansatz der externen, über Elektrolytbrücken an die MEA angekoppelten Referenzelektroden [14, 19] ist zu filigran und mechanisch zu anfällig. Die Aufbringung von Wasserstoff-Referenzelektroden auf der Membran der MEA ist zwar mechanisch gesehen robuster, erfordert aber eine separate Wasserstoffversorgung, welche den Aufbau und somit die Fertigung der entsprechenden Stacks aufwändig macht bzw. starke Modifikationen an bestehenden Stacks erfordert [15-22] (Abbildung 2-2 links, Mitte). Einen Vorschlag für die Implementierung der prinzipiell sehr aussagekräftigen Messtechnik der Referenzelektroden in eine PEMFC wurde bereits mit der Integration einer Dynamischen Wasserstoff Referenzelektrode (DHE) gezeigt, die durch zwei händisch in die Membran einer MEA einlamierte Platindrähte realisiert wurde [23] (Abbildung 2-2 rechts). Bei einer DHE handelt es sich prinzipiell um eine Wasserstoff-Referenzelektrode, bei der der für die Generierung des Potentials an einem Platinkatalysator in sauren Elektrolyten erforderliche Wasserstoff mittels eines Elektrolyseprozesses erzeugt wird. Nach dem in der Literatur beschriebenen Stand der Technik ist dazu die vorhandene Feuchtigkeit in dem Ionomer der MEA. Somit konnte zwar bereits eine MEA mit einer Referenzelektrode, welche ohne Modifikationen an den bestehenden PEMFC bzw. Stacks betrieben werden kann, realisiert werden, die händische Fertigung der entsprechenden MEA sowie die filigrane Kontaktierung der entsprechend dünnen Platindrähte verhindern jedoch eine Massenproduktion und somit den Einsatz in der Serienfertigung. Diese bisherige Problematik der DHE führt somit zu der ersten messtechnischen Aufgabenstellung dieses SAFEREF-Projekts: Es sollte herausgefunden werden ob und wie auf Dünnschichttechnik basierende DHE-Module mit prinzipiell für die Massenfertigung geeigneten Fertigungsverfahren hergestellt und in die MEA integriert werden können.

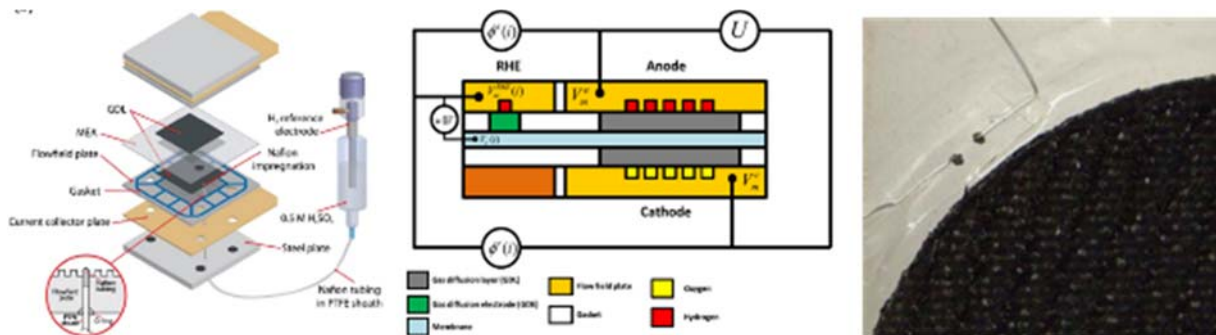


Abbildung 2-2 bisherige, in der Literatur beschriebene Methoden zur Ermittlung des lokalen Anodenpotentials einer PEMFC; links: Ankoppeln externer Referenzelektrode; Mitte: auf Membran aufgebraute RHE mit eigener H<sub>2</sub>-Versorgung; rechts: Pt-Draht DHE in MEA

## 2.2 Low Cost Messzellen

Für eine effiziente Durchführung von Entwicklungsprojekten ist die Verfügbarkeit von den erforderlichen Ressourcen wie Messzellen und Messständen eine zwingende Voraussetzung. Im praktischen Betrieb kann es jedoch häufig zu Engpässen und Limitierungen bei diesen Ressourcen kommen. Als Ursachen kommen dabei unter anderem in Frage:

- Die hohen Anschaffungskosten der für den Betrieb von Brennstoffzellen erforderlichen Prüfstände, die häufig das Projektbudget für das aktuelle Entwicklungsvorhaben überstrapaziert.
- Die zur Verfügung stehenden (hochpreisigen) Prüfstände werden häufig für mehrere Arbeiten und Projekte benötigt, so dass die für das jeweilige Projekt zur Verfügung stehenden Messzeiten häufig limitiert sind.
- Wie an der Weltwirtschaft der zurückliegenden Jahre zu beobachten war, können Beeinträchtigungen in den Lieferketten mitunter die zeitnahe Verfügbarkeit der Prüftechnik verhindern.
- Für die Entwicklung neuer Messtechniken, wie im Fall des SAFEREF-Projekts die Entwicklungen von in die MEA integrierten Referenzelektroden sind häufig speziell angefertigte Messzellen erforderlich, die sich mit den bisherigen konventionellen Fertigungsverfahren nur in aufwändigen, langwierigen und somit hochpreisigen Einzelanfertigungen herstellen lassen.
- Insbesondere im Bereich von Schulen, Hochschulen und sonstigen Bildungseinrichtungen stellt ein auf anschaulichen, möglichst von den Studierenden bzw. Schülerinnen selber durchzuführenden Experimenten basierender Unterricht die effizienteste Art der Wissensvermittlung dar. Diese vorlesungs- bzw. unterrichtsbegleitenden Versuche sind, was mindestens als genauso wichtig einzustufen ist, die beste Methode die künftige Generation für den Themenbereich Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnik zu begeistern. Insbesondere im schulischen Umfeld ist die Durchführung der entsprechenden Experimente jedoch auf Grund die hohen Anschaffungskosten der Brennstoffzellen sowie der entsprechenden Teststände kaum zu realisieren.

Von diesen Limitierungen war auch das SAFEREF Projekt betroffen. Als Abhilfe wurden deshalb Arbeiten zur Entwicklung und Erprobung von kostengünstig herzustellenden und in einer minimalistisch aufgebauten Prüfumgebung zu betreibenden PEMFC bzw. Stacks mit in das Projekt aufgenommen. Als Ansatz für die PEMFC wurde das Konzept einer passiven, mit einer offenen selbstatmenden Kathode versehenen PEMFC verfolgt. Diese Zellen können mit einem Minimum an Peripheriegeräten, im einfachsten Fall mit einer elektronischen Last sowie einer einfachen Wasserstoffversorgung, betrieben werden. Bei einem Betrieb im sogenannten

„Dead End“ Modus kann auf eine Durchflussregelung für den Wasserstoff verzichtet werden, was den Aufwand und somit die Gesamtkosten für den Versuchsaufbau weiter reduzieren. Trotz des sehr einfachen und kostengünstigen Aufbaus dieser Art von PEMFC sind diese geeignet, um sowohl die Auswirkungen eines lokalen Wasserstoffmangels in Folge von angereicherten Inertgasen, als auch dessen Auswirkung auf z.B. die Degradation der meistens kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren zu ermitteln [12]. Mit dem Schwerpunkt der messtechnischen Erfassung von lokalen Membranpotentialen mittels in der MEA integrierten DHE erscheinen somit diese einfachen passiven PEMFC für eine kostengünstige und insgesamt auf umfangreichen Versuchsreihen basierende Durchführung dieses Projekts geeignet.

Unabhängig von den für den Betrieb von PEMFC erforderlichen Prüfständen stellt die Beschaffung der PEMFC eine weitere Hürde dar. Dieses trifft insbesondere dann zu, wenn für die Entwicklung von z.B. neuen Messtechniken besondere Geometrien zur Hervorhebung lokaler Effekte wie z.B. der Anreicherung von Inertgasen, oder zu mechanischen Integration der entsprechenden Messtechnik benötigt werden. Diese Zellen ließen sich bisher ohne einen direkten Zugang zu entsprechenden mechanischen Werkstätten kaum fertigen. In den letzten Jahren wurden erhebliche Fortschritte im Bereich des Rapid Prototypings, angefangen von CAD-Software, über Werkzeugmaschinen wie z.B. CNC-Fräsen bis hin zu 3D-Druckverfahren sowohl hinsichtlich der technischen Möglichkeiten, als auch einer erheblichen Reduzierung der damit verbundenen Kosten erzielt. Hierdurch ist die gesamte Produktionskette von der Entwicklung bis hin zur Fertigung von Prototypen, die bisher nur dem professionellen Bereich vorbehalten war, auch für den Hobby- und Schulbereich erschwinglich geworden.

Im elektrochemischen Bereich, beispielweise zur Herstellung von einfachen Korrosionsmesszellen, wurde der Einsatz des kostengünstigsten und insbesondere im Hobby- und Schulbereich am weitesten verbreitetsten Druckverfahrens des Fused Deposition Modelling (FDM) beschrieben [24]. In Anbetracht des prinzipiell sehr einfachen Aufbaus einer passiven PEMFC liegt es nahe, diese CAD und Fertigungswerkzeuge für die Entwicklung und den Aufbau der im Rahmen des SAFEREF Projekts eingesetzten Messzellen einzusetzen.

## 2.3 Forschungsziel

### 2.3.1 Arbeitsplan der Forschungsstellen

Die Durchführung des Forschungsvorhabens beruhte auf der Zusammenarbeit der Forschungsstellen:

1. ZBT – Zentrum für Brennstoffzellentechnik, Duisburg
2. HS Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. – Hahn-Schickard, Villingen-Schwenningen

Nachfolgend ist der gemeinsame Arbeitsplan der beiden Forschungsstellen in Form einer schematischen Übersicht dargestellt:

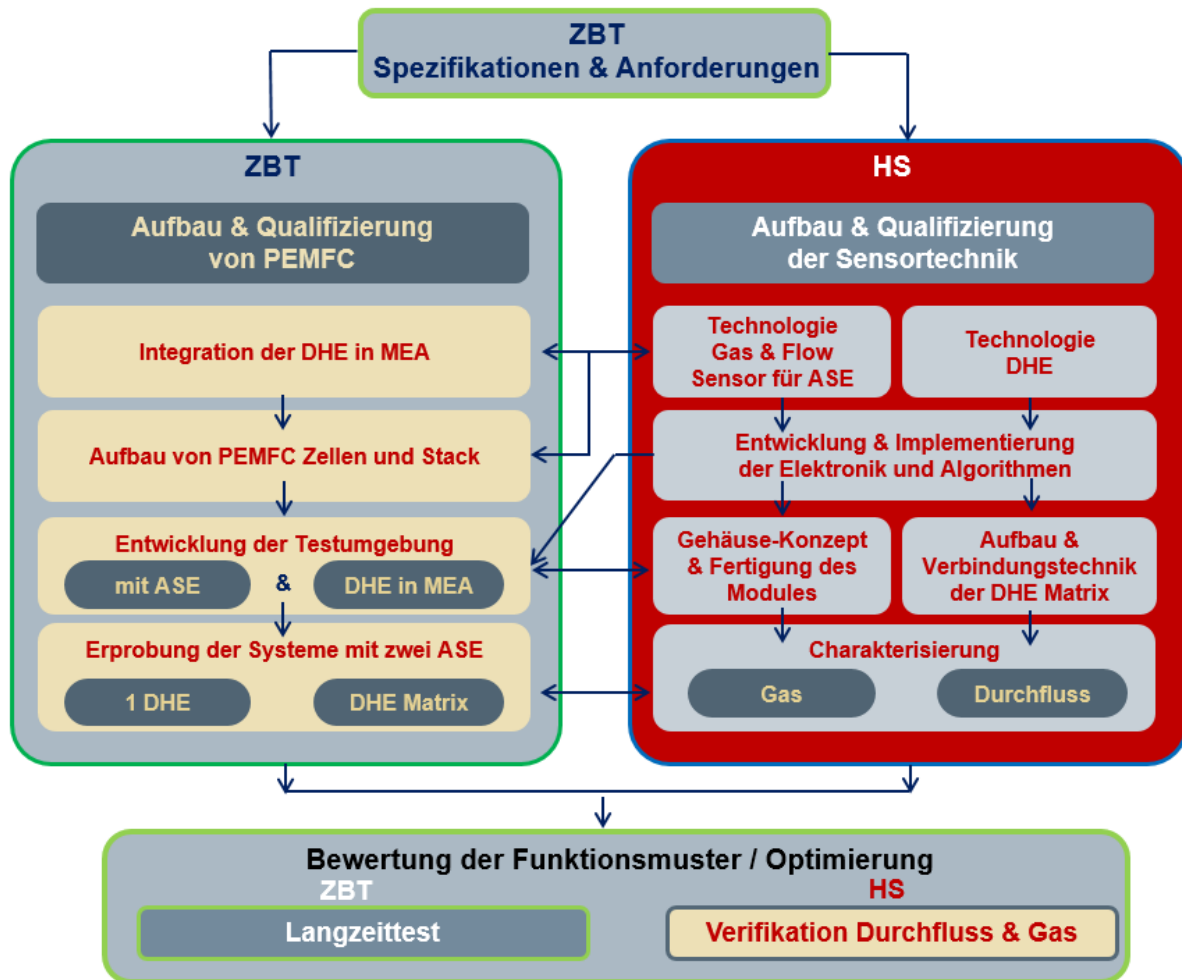


Tabelle 2-1: Arbeitsplan der beiden Forschungsstellen

## 2.4 Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

Das Ziel des Vorhabens besteht in der Entwicklung und Validierung integrierter Mikrosensorsysteme, mit der zuverlässigen Bestimmung der thermischen Gaseneigenschaften und des Durchflusses als Anoden-Sensor-Einheit (ASE) zur Charakterisierung des Gasmischtes der Anoden-Rezirkulation, sowie der Entwicklung Dynamischer Wasserstoff Referenzelektroden (DHE), die direkt in die Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) integriert werden können, um den effizienten und sicheren Betrieb von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) zu gewährleisten.

Dieses Vorhaben wurde in folgende Bereiche unterteilt:

- Entwicklung einer miniaturisierten DHE-Baugruppe zur Integration in randverstärkte MEAs
- Entwicklung einer kompakten Anoden-Sensoreinheit (ASE) zur Erfassung von Massenstrom, Zusammensetzung, Gasdruck, Temperatur des Wasserstoff-Gemischs an der Anode einer PEMFC einschließlich der erforderlichen Auswerteelektronik
- Erarbeitung einer auf den Messsignalen der integrierten DHE und der ASE basierenden Betriebsstrategie zum effizienten, degradationsarmen Betrieb von PEMFC (demonstriert für den „Dead End“ Modus)

Eine weitere Herausforderung zur Gewährleistung einer späteren Verwertung waren die Ziele, ein kostengünstiges und robust arbeitendes Sensorsystem (ASE) und massenfertigungstaugliche Referenzelektroden (DHE) zu entwickeln. In der nachfolgenden

Tabelle 2-2 sind Projekt-Ziele und Projekt-Ergebnisse für die einzelnen Arbeitspakete gegenübergestellt. Die Beschreibung der detaillierten Arbeitsschritte und Maßnahmen zur Ziel-Erreichung wird in Kapitel 5 präsentiert.

Tabelle 2-2: Zielsetzung gemäß Forschungsantrag

<b>Arbeitspaket</b>	Zielsetzung erreicht?
<b>ZBT</b>	
AP 1.1 Herstellung MEA mit RV und Platindraht-DHE	ja
AP 1.2 Charakterisierung in Einzelzellen mit Betriebsparametervariation der DHE	ja
AP 1.3 Herstellung Shortstack (5-Zeller) mit 5 Platindraht-DHE	ja
AP 1.4 Entwicklung einer Testumgebung zur Untersuchung der DHE mit dem Shortstack	ja
AP 1.5 Betrieb des Shortstacks mit den DHE und externen Sensoren	ja
AP 1.6 Entwicklung und Testung einer optimierten Betriebsführungsstrategie	ja
AP 1.7 Integration der flexiblen-DHE in die MEA	ja
AP 1.8 Langzeittest eines Shortstack mit flexiblen-DHE, ASE	zum Teil
<b>Hahn-Schickard (HS)</b>	
AP 2.1 Konzeptphase	ja
AP 2.2 Weiterentwicklung der Sensorik für die Anoden-Sensoreinheit (ASE)	ja
AP 2.3 Elektronik- und Software-Entwicklung für die ASE	ja
AP 2.4 Gehäuse und Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT), Integration der ASE	ja
AP 2.5 Charakterisierung und Kalibrierung der ASE	zum großen Teil
AP 2.6 Design und Fertigung der flexiblen-DHE Sensoren	ja
AP 2.7 Aufbau und Verbindungstechnik (AVT) der flexiblen-DHE	ja
AP 2.8 Elektronikdesign für die flexible-DHE	ja
AP 2.9 Charakterisierung der flexiblen-DHE Sensoren in Referenzflüssigkeiten	zum Teil
AP 2.10 Evaluierung der Ergebnisse	zum teil

Die Forschungsinstitute stellen ihre Ergebnisse jeweils nacheinander dar.

### 3 Ergebnisse des ZBT

Thematisch lassen sich die vom ZBT im Rahmen des SAFEREF Projekts durchgeführten Arbeiten in 5 Bereiche unterteilen, wobei sich diese einzelnen Themenbereiche mitunter über mehrere der gemäß dem Arbeitsplan für das ZBT vorgesehenen einzelnen Arbeitspakete erstrecken können. Diese einzelnen, in sich abgeschlossenen Themenbereiche werden in den einzelnen folgenden Unterkapiteln beschrieben:

- Entwicklung und Erprobung einer „Low Cost“ PEMFC (Kap. 3.1)
- Validierung der DHE-Module (Kap.3.2)
- Charakterisierung einer PEMFC unter Verwendung der mittels der integrierten DHE ermittelten Elektrodenpotentiale (Kap. 3.3)
- Aufbau und Einsatz einer Testumgebung zur Ermittlung der optimalen Purgestrategie (Kap.3.4)
- Aufbau und Betrieb eines mit DHE-MEA ausgestatteten Shortstacks (Kap.3.5)

#### 3.1 Entwicklung und Erprobung einer „Low-Cost“ PEMFC

Eine ausreichende Verfügbarkeit von Ressourcen wie PEM-Brennstoffzellen und Prüfstände stellt eine zwingende Voraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung von Entwicklungsprojekten dar. Insbesondere die im Allgemeinen sehr hochpreisigen und voluminösen, für den Betrieb der konventionell aufgebauten PEMFC zwingend erforderlichen Prüfstände können aus finanziellen und räumlichen Gründen nicht einfach angeschafft werden. Diese Limitierungen treffen, wenn auch nicht in dem Ausmaß, auf die PEMFC-Messzellen zu. Unter Verwendung konventionellen Fertigungstechniken ist die Produktion von maßgeschneiderten Test-, bzw. PEM-Brennstoffzellen ist mitunter sehr aufwändig, langwierig und dementsprechend teuer. Die Verfügbarkeit von sowohl den Prüfständen als auch den Messzellen kann daher schnell zu einem limitierenden Faktor werden, der einer effizienten Durchführung des aktuellen Forschungsvorhabens entgegensteht. Als Abhilfe wurde daher im Rahmen dieses Projekts die Möglichkeiten, die die modernen Verfahren des Rapid Prototypings wie CNC-Fräsen und insbesondere des 3D-Druck bieten, zur Fertigung von sowohl kostengünstigen als auch mit einem minimalen apparativen Aufwand zu betreibenden Messzellen erprobt.

##### 3.1.1 Konzept der passiven „Low Cost“ PEMFC

Für eine kostengünstige und prinzipiell in jeder Schule bzw. Bildungseinrichtung durchzuführende Fertigung der passiven Messzelle wurden kostengünstig kommerziell verfügbare Materialien, CNC-Fräsen bzw. 3D-Drucker sowie teilweise kostenfrei zur Verfügung stehende CAD- bzw. CAM-Software eingesetzt. Mit den im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Entwicklungsarbeiten sollen zudem interessierte Bildungseinrichtungen in die Lage versetzt werden, die entsprechenden Brennstoffzellen nachzubauen und für deren eigene Bildungs- und Forschungsprojekte einzusetzen oder anzupassen. Das in diesem Kapitel vorgestellte Grundkonzept der Low Cost PEMFC und die entsprechenden erarbeiteten Fertigungstechniken wurden im weiteren Verlauf dieses Projekt zur Fertigung der einzel-PEMFC sowie der Brennstoffzellen-Stacks eingesetzt.

##### 3.1.1.1 Vorstellung des Konzepts der zu entwickelnden PEMFC

Für die im Rahmen des SAFEREF Projekts durchgeführten Arbeiten zur Entwicklung und Erprobung der in die MEA integrierten Referenzelektroden sowie der auf diesen Messwerten basierenden Betriebsstrategie wurde die in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 PEMFC dargestellt. Die in dieser Konstruktion eingesetzten Schrauben dienen sowohl zum Verspannen der Zelle, als auch als Positionsstifte zum Ausrichten der einzelnen Bauteile übereinander.



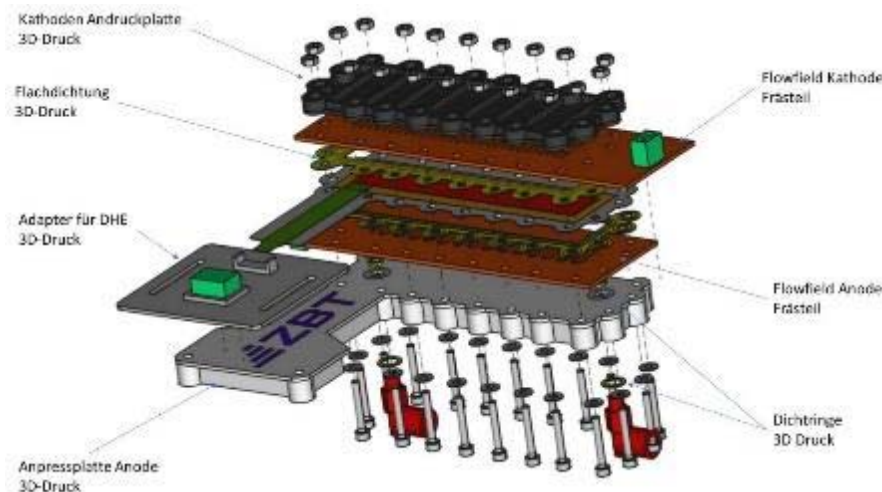


Abbildung 3-1: Explosionsdarstellung des CAD-Modells der im Rahmen des SAFEREF Projekts eingesetzten passiven PEMFC

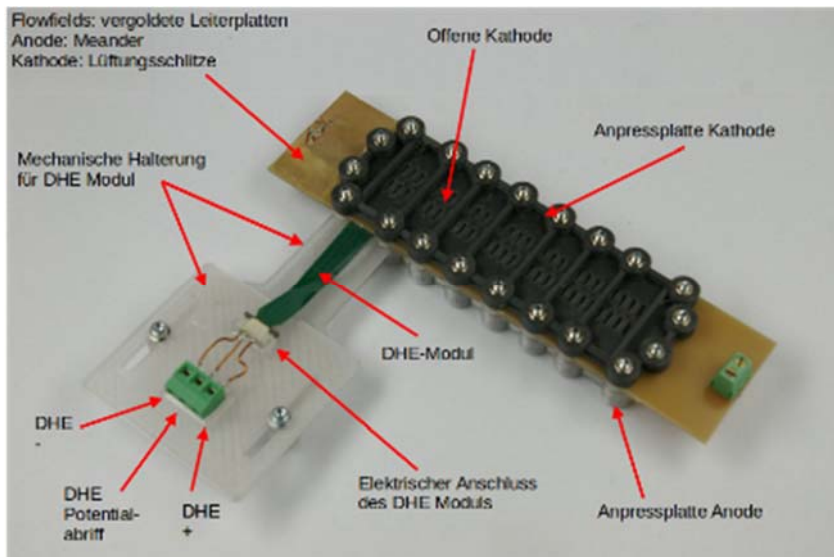


Abbildung 3-2  
Die im Rahmen des SAFEREF Projekts entwickelte und aufgebaute passive PEMFC mit integrierter DHE

Für die längliche Bauform der PEMFC mit einer gesamten aktiven Fläche von 15 cm<sup>2</sup> spricht neben einer gleichmäßigen Verteilung der durch die Endplatten aufgebrachtten Anpresskräfte auch die Unterbindung der Durchmischung von Wasserstoff und ggf. angereichertem Inertgas im Anodenraum. Eine experimentelle Validierung dieses Designkonzepts wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels aufgeführt.

### 3.1.1.2 Eingesetzte Werkzeuge

Für die Entwicklung und Fertigung der im Rahmen des SAFEREF Projekts eingesetzten passiven PEMFC wurden folgende Software, CNC-Maschinen und 3D-Drucker eingesetzt:  
CAD-Software: Die Grundlage eines jeden Entwicklungs- und Fertigungsprozesses im Bereich des Rapid Prototypings sind die mittels eines geeigneten CAD-Programms erstellten digitalen Modelle des Werkstücks. Als kostenfrei verfügbares CAD-Programm wurde im Rahmen dieses Projekts die Software „FreeCAD“<sup>2</sup>, eingesetzt. Das FreeCAD Programm weist alle grundlegenden Bearbeitungspunkte und wird ebenso mit der gleichen Arbeitskette bedient wie die kommerziellen CAD Programme, so dass es sich gut für die Ausbildung im Bereich des CAD bzw. der „State of the art“ Produktentwicklung eignet.

<sup>2</sup> <https://www.freecad.org>

CNC-Fräse: Für die frästechnischen Arbeiten in diesem Projekt, konkret der Fertigung der Flowfield-Platten sowie der Nachbearbeitung der 3D-gedruckten Anoden-Endplatten wurde die „D420“ CNC-Fräse des Herstellers „STPCRAFT GmbH & Co KG“<sup>3</sup> (Abbildung 3-3) eingesetzt. Diese Maschine bzw. die entsprechende Modellreihe werden seitens des Herstellers für den Hobby-Modellbau vermarktet.

3D-Drucker: Für die in diesem Projekt anfallenden 3D-Drucken wurde das Modell I3 MK3s von Prusa Research<sup>4</sup> eingesetzt. Damit die zum Aufbau der Andruckplatten eingesetzten Carbon-Faser verstärkten Filamente verarbeitet werden können, wurde der Extruder mit einer Rubin-Extruder-Düse ausgestattet. Zur Verarbeitung mehrerer unterschiedlicher Materialien in einem Werkstück, wurde der Drucker mit einem Filament-Wechsler (Multi Material Unit) (MMU) ausgestattet.

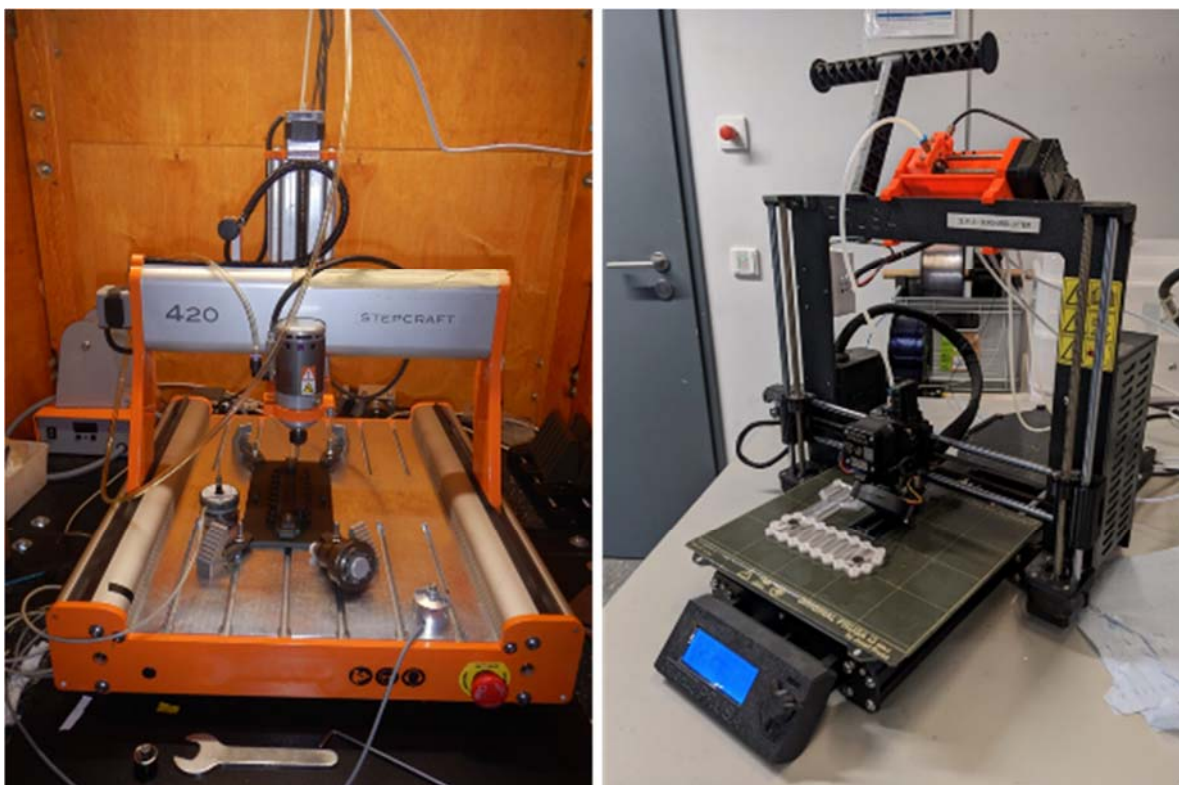


Abbildung 3-3: Für die Fertigung der passiven PEMFC eingesetzten Werkzeuge: Links) STEPCRAFT D420 CNC-Fräse mit Schleppmesser + 3D Taster; rechts) Prusa I3MK3S mit MMU2S 3D-Drucker

### 3.1.2 Fertigung der einzelnen Komponenten der passiven PEMFC

#### 3.1.2.1 Kathoden Anpressplatte

Die Funktion der kathodenseitigen Andruckplatte (Abbildung 3-4) ist es, eine gleichmäßige Verspannung der passiven PEMFC zu gewährleisten. Damit diese 3D-gedruckte Anpressplatte eine ausreichend hohe Steifigkeit aufweist, wurde als Werkstoff ein Carbon-Faser verstärktes PETG eingesetzt. Dieses weist ein etwa doppelt so hohes Biegemodul auf, als das reine PETG. Damit die Montage der gesamten PEMFC so einfach wie möglich ablaufen kann, werden die für die Verschraubung erforderlichen M3-Muttern in entsprechende, in die Kathoden Andruckplatte vorgesehene Taschen eingelegt. Die Muttern sind somit ausreichend gesichert, so dass bei der Montage der Zelle bzw. des Stacks auf einen entsprechenden Schraubenschlüssel verzichtet werden kann. Damit das Prinzip der passiven,

<sup>3</sup> <https://www.stepcraft-systems.com/>

<sup>4</sup> <https://www.prusa3d.com/de>

offenen Kathode realisiert werden kann, weist die Kathoden Andruckplatte zudem Lüftungsschlitze auf, welche im montierten Zustand der PEMFC deckungsgleich mit denen der kathodenseitigen Flowfield-Platte sind.

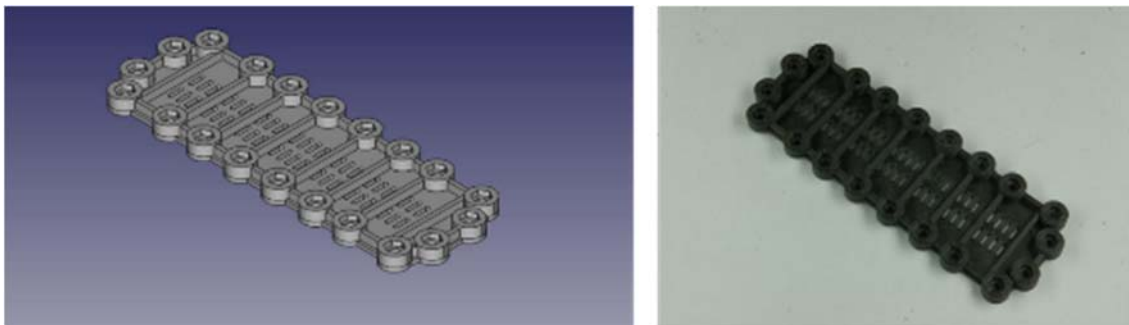


Abbildung 3-4: Links) CAD Modell; rechts) realisierte Kathoden Andruckplatte

### 3.1.2.2 Kathoden Flowfield

Das Kathoden-Flowfield ist aus einem kommerziell verfügbaren, einseitig mit einer 35 µm dicken Kupferschicht versehenen Leiterplattenmaterial gefertigt. Die verwendeten Leiterplatten basieren auf einem 1,6 mm dicken Epoxidharz-Trägermaterial aufgebaut. Dieses Material zeichnet sich sowohl durch eine hohe Temperatur- und Feuchtebeständigkeit, als auch einer hohen mechanischen Belastbarkeit und Steifigkeit aus. Auf Grund der hohen Abrasivität dieses Basismaterials wurden für die spanenden Bearbeitungsschritte diamantbeschichtete, diamantverzahnte Fräser (Abbildung 3-5) zum eingesetzt. Die in den Leiterplatten vorhandenen Löcher wurden mit entsprechenden Voll-Hartmetall Bohrern gefertigt. Wie aus der Explosionsdarstellung (Abbildung 3-1) zu erkennen ist, fungieren die zur Verspannung der Zelle eingesetzten Schrauben gleichzeitig als Positionierungsstifte der einzelnen Komponenten der PEMFC. Die in den Flowfield-Platten vorgesehenen Bohrungen dienen dementsprechend auch zur Positionierung dieser Bauteile. Damit über diese Schrauben kein Kurzschluss zwischen den anoden- und kathodenseitigen Flowfield-Platten hergestellt wird, ist es zwingend erforderlich, dass im Bereich der Randbereiche der Durchgangslöcher die Kupferschicht mittels eines Senkers entfernt wird.



Abbildung 3-5: Diamantbeschichteter diamantverzahnter Fräser zur Herstellung der Flowfield-Platten

Generell ist bei den aus Leiterplattenmaterialien gefertigten Flowfield-Platten zu beachten, dass das Kupfer zwar einen guten elektrischen Leiter darstellt, dieses jedoch insbesondere unter den feuchten, leicht sauren Bedingungen einer PEMFC zu Korrosionen neigt. Durch diese Korrosionsprozesse sind sowohl eine erhebliche Erhöhung des elektrischen Kontaktwiderstands zwischen der MEA und der Flowfield-Platten, als auch eine Vergiftung der MEA durch die bei dem Korrosionsvorgang freigesetzten Kupfer-Ionen wahrscheinlich. Damit diese Korrosionsvorgänge unterbunden werden, müssen diese Flowfield-Platten mit einer Goldschicht versehen werden. Bei der in Abbildung 3-6 dargestellten Flowfield-Platte wurde dazu zunächst galvanisch eine Nickel-Sperrschicht und anschließend eine Goldschicht aufgetragen.

Gemäße der Konzeption der passiven, mit einer offenen Kathode versehenen PEMFC ist das Kathoden-Flowfield mit Lüftungsschlitzen ausgestattet (Abbildung 3-25; Abbildung 3-4).

Gemäße der Konzeption der passiven, mit einer offenen Kathode versehenen PEMFC ist das Kathoden-Flowfield mit Lüftungsschlitzen ausgestattet (Abbildung 3-25; Abbildung 3-4).

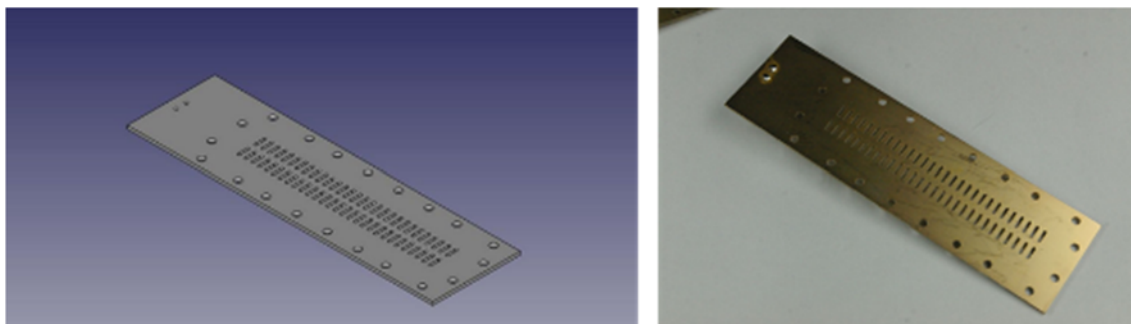


Abbildung 3-6: Links) CAD Modell; rechts) realisierte Kathoden Flowfield-Platte

### 3.1.2.3 Flachdichtungen

Die Flachdichtungen werden zwischen den jeweiligen Flowfield-Platten und der MEA angeordnet (Abbildung 3-1). Bei konventionell gefertigten Flowfieldplatten sind in diesen Nuten für die Montage der Dichtungen vorgesehen. Diese Nuten erlauben den Einsatz dickerer, z.B. aus entsprechenden Elastomer-Matten ausgeschnittenen oder mittels eines Dispensers aufgetragener Dichtungen. Auf Grund des für die Flowfield-Platten eingesetzten Basismaterials, diese werden aus einfachen, kommerziell verfügbaren Leiterplatten gefertigt, ist es nicht möglich Nuten zur Einlegen von Dichtungsmaterialien in diese Platte zu fräsen. Dementsprechend müssen die Dichtungen sehr dünn gefertigt werden. Die Dicke dieser Dichtungen darf nur im Bereich der Dicke der jeweils eingesetzten GDL-Materialien liegen. Gleichzeitig muss diese Flachdichtung noch ausreichend flexibel sein, um die durch die in die MEA integrierte DHE hervorgerufenen Unebenheiten auszugleichen. Die herkömmliche, im Bereich des Prototypenbaus übliche Vorgehensweise, bei der die entsprechenden Dichtungen aus entsprechenden Matten ausgeschnitten wird, konnte im Rahmen dieses Projekts nicht umgesetzt werden. Dieses lag hauptsächlich daran, dass ein sehr flexibles und dabei nur etwa 0,35 mm dickes Ausgangsmaterial nicht zu beschaffen war. Des Weiteren ist dieses Fertigungsverfahren mit einem hohen Materialverlust, hervorgerufen durch den Verschnitt, verbunden. Ein weiteres, unter anderem am ZBT eingesetztes Verfahren zur Herstellung entsprechender Dichtungen auf den Flowfieldplatten ist mit dem Aufbringen von entsprechenden, aus einem Silikonmaterial bestehenden Dichtungsschnüren mittels eines Dispenserverfahrens gegeben. Hierbei wird als Ausgangsmaterial häufig ein 2 Komponenten Silikon zum Einsatz, welches nach dem Anmischen nur über eine sehr begrenzte Topfzeit verfügt. Für die ressourcenschonende Fertigung von speziell an die jeweiligen Anforderungen angepassten Flachdichtungen wurde auch hier der 3D-Druck eingesetzt. Als Basismaterial für die Dichtungen wurde das Filament „Filaflex 70A“ des Herstellers „Recreus“<sup>5</sup> eingesetzt. Insbesondere gegenüber der bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von Dichtungen konnten hierdurch mehrere Vorteile realisiert werden.

- Das Ausgangsmaterial, das thermoplastische Elastomer ist quasi unbegrenzt haltbar. Dementsprechend können die Dichtungen auch ohne weiteres in geringen Stückzahlen gefertigt werden, ohne dass Materialverluste durch zwar vorbereitetes aber nicht rechtzeitig verarbeitetes Ausgangsmaterial auftreten.

<sup>5</sup> <https://recreus.com/de/filamente/6-filaflex-70a.html>

- Bei diesem additiven Fertigungsverfahren wird das Ausgangsmaterial nur an den erforderlichen Stellen aufgetragen. Es treten somit kaum Materialverluste z.B. in Folge von Verschnitt auf.
- Mit den 3D-Druckern können ohne Probleme dreidimensional strukturierte Dichtungen aufgebaut und somit speziell an die vorliegenden Anforderungen angepasst werden. In der Abbildung 3-7 ist die Flachdichtung dargestellt, welche für den Aufbau der in diesem Projekt eingesetzte passive PEMFC eingesetzt wurde. In diesem Beispiel konnte der auf der mit Führungslochern zur einfachen Positionierung der Dichtung in der PEMFC ausgestatteten Basis der Dichtung ein zusätzlicher dünner Dichtungssteg aufgebracht werden. Mit einer Höhenauflösung von 0,05 mm des eingesetzten Druckers konnte dieser Dichtungssteg an die Dicke der eingesetzten GDL Materialien angepasst werden.

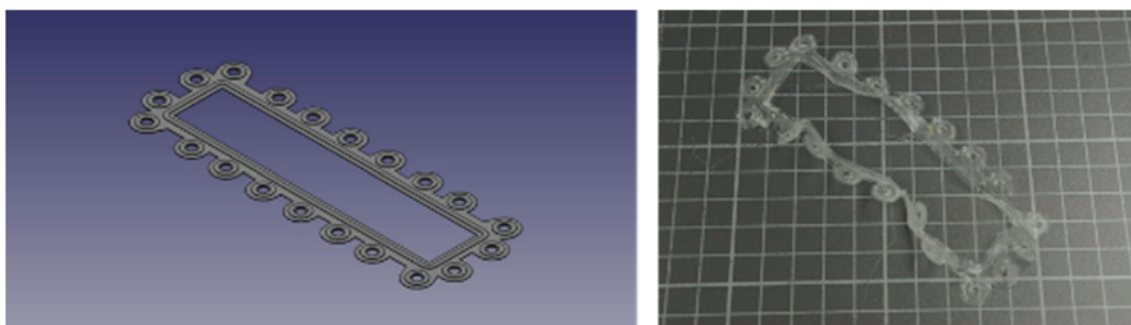


Abbildung 3-7: Links) CAD Modell der 3D gedruckten Flachdichtung; rechts): aus Filaflex 70A gedruckte Dichtung

#### 3.1.2.4 MEA

Für die MEA dieser Messzelle wurde gemäß dem Projektantrag eine Randverstärkte MEA, in die ggf. die DHE mit zwischen der Randverstärkung und der Membran mit einlaminiert ist, verwendet. Für den Aufbau der MEA wurden für die Membran, GDL sowie den Randverstärkungen folgende Materialien eingesetzt:

- Membran: Nafion HP – diese PFSA basierte Ionomer-Membran weist eine Dicke von 20  $\mu\text{m}$  auf.
- GDL/GDE: Freudenberg H23C9 mit MPL; Katalysatorbeladung 0,72  $\text{mG}/\text{cm}^2$
- Randverstärkung: Büro-Laminier-Folie
- Optional ein DHE Modul

Für den Einsatz der Büro-Laminier-Folie als Randverstärkung sprechen sowohl deren niedriger Preis, der leichten Verfügbarkeit, als auch dick aufgetragenen Schicht eines Schmelzklebstoffs. Eine vergleichsweise dicke Schicht des Schmelzklebstoffs ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn die MEA mit einer DHE bzw. einem DHE Modul ausgestattet werden. Die anfänglich im Rahmen des SAFEREF-Projekts eingesetzten DHE-Module weisen eine Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  auf, wodurch eine Kante zwischen dem DHE Modul und der restlichen MEA entsteht. Diese Kante bildet zusammen mit einer einfachen Randverstärkungsfolie einen Kanal, eine Leckage vom Anodenraum nach außen. Dieser Kanal wird beim Laminieren der randverstärkten MEA durch den Schmelzkleber ausgefüllt. Für die Integration des DHE Moduls, wird dieses so zwischen der Randverstärkung und der Membran platziert, dass die Pt-Elektroden des DHE-Moduls auf der Anodenseite der Membran aufliegen.

Für die Herstellung der MEA gemäß Abbildung 3-8 wurde zunächst eine randverstärkte Membran mit ggf. integrierter DHE gefertigt. Bei dieser Vormontage werden die Randverstärkungsfolien sowie die zu verstärkende Membran mittels der in Abbildung 3-9 dargestellten Montage-Schablone übereinander ausgerichtet und mittels einer Hand-Heißpresse zusammengeheftet. In einem weiteren Montageschritt wurden beidseitig die Anoden- bzw. Kathoden Gasdiffusionselektroden auf die freie Membrane aufgelegt und mittels einer Heißpresse verpresst. Die resultierende einsatzbereite MEA ist ebenfalls in Abbildung 3-9 dargestellt.

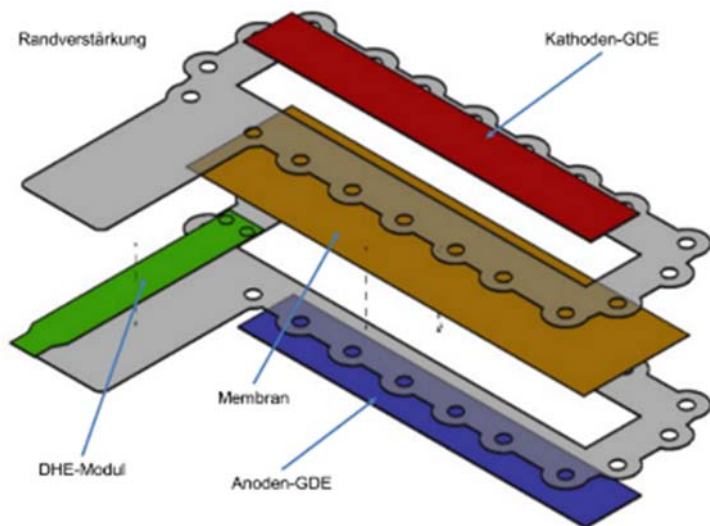


Abbildung 3-8  
CAD-Modell der randverstärkten  
MEA mit integriertem DHE-Modul

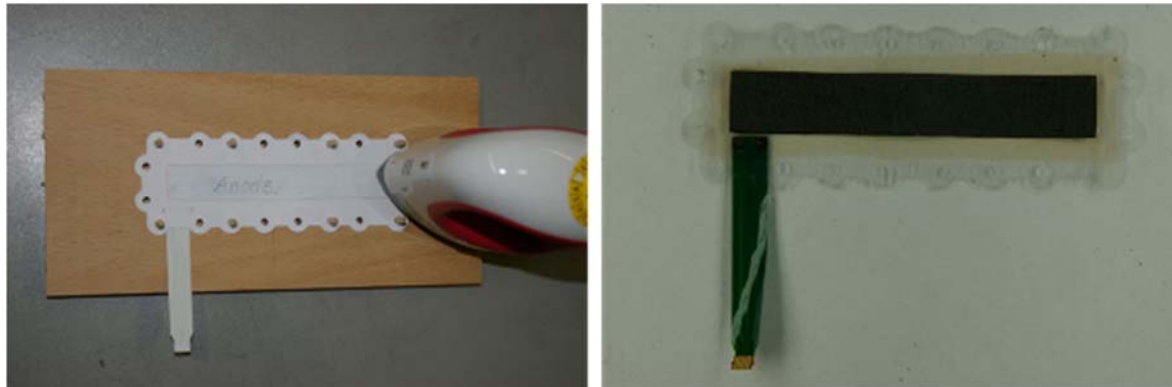


Abbildung 3-9: Links) händische Vormontage der MEA (hier Papiermodell); rechts) fertig laminierte, mit DHE ausgestattete MEA

### 3.1.2.5 Anoden Flowfield

Hinsichtlich des Ausgangsmaterials und dessen Bearbeitung zur Herstellung der Flowfieldplatte sind die in Kapitel 3.1.2.2 (Kathoden Flowfield) aufgeführten Angaben zu beachten. Für das Flowfield wurde ein ein-Kanal Mäander gemäß Zeichnung (Abbildung 3-10) in das Substrat der Leiterplatte gefräst. Das FR4-Basissubstrat der Leiterplatten ist gasdicht und bezogen auf die PEMFC ausreichend beständig.

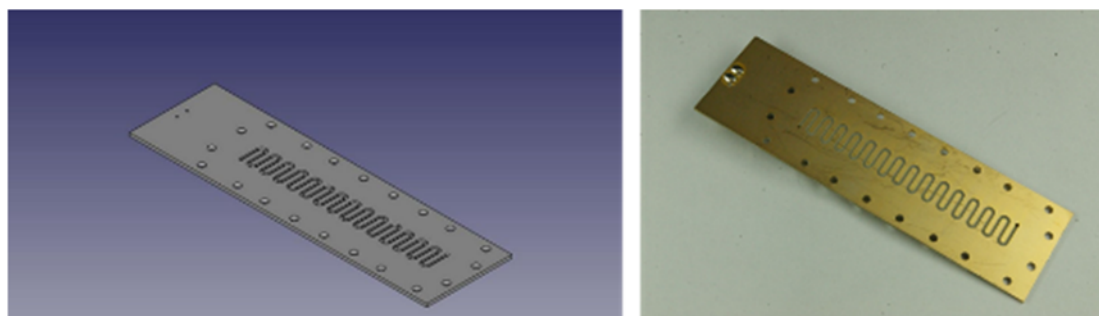


Abbildung 3-10: Links) CAD Modell; rechts realisierte Anoden Flowfield-Platte

### 3.1.2.6 Anoden Andruckplatte

Mittels der anodenseitigen Andruckplatte (Abbildung 3-11) wird sowohl eine gleichmäßige Verspannung der PEMFC, als auch der Anschluss der Medien, in diesem Fall des Wasserstoff bewerkstelligt. Für die Gasversorgung müssen gasdichte Kanäle mit in die Andruckplatte integriert werden. Für diese, in einem Stück 3D-gedruckte Andruckplatte wurde PETG eingesetzt. Im Gegensatz zur Kathoden Andruckplatte weist die Anoden Andruckplatte einen Ausleger auf. Dieser ist zwar für den Betrieb der eigentlichen PEMFC nicht erforderlich, wurde jedoch im weiteren Verlauf dieses Projekts für einen mechanisch und elektrisch robusten Anschluss der DHE bzw. der DHE Module eingesetzt (Kap. 3.3.1).

Für den 3D-Druck dieser Gaskanäle wurde eine Anpassung der Druckparameter erforderlich. In der Regel sind die mittels des FDM-3D-Drucks unter Verwendung der Standardeinstellungen gedruckte Bauteile weder wasser- geschweige denn gasdicht. Zur nachträglichen Abdichten dieser Bauteile können nachträgliche Imprägnierungen eingebracht werden. Ein Beispiel für derartige Imprägnierungsmittel ist das Nano-Seal 180W. Dieses dünnflüssige Imprägnierungsmittel zieht in die feinen Kapillaren zwischen den einzelnen, beim 3D-Druck aufgetragenen Schichten ein [25]. Eine derartige Nachbehandlung wurde, insbesondere in Hinblick auf Bauteile mit komplexeren Geometrien der gasdichten Kanälen, als wenig plausibel erachtet. Durch eine Optimierung der Druckparameter konnte der FDM-Druck, zumindest bei Verwendung des PETG Filaments so angepasst werden, dass direkt gasdichte Bauteile hergestellt werden können.

Die üblicherweise eingesetzten „Standardparameter“ für den FDM-Druck sind in der Regel auf eine hohe mechanische Präzision des Produkts optimiert. Häufig bleiben hierbei jedoch kleine Lücken zwischen den einzelnen übereinander aufgetragenen Schichten bestehen. Als Abhilfe kann sowohl die Temperatur des Extruders des Druckers um etwa 15°C gegenüber den Standardeinstellungen (von ~ 235°C für PETG auf 250°C), als auch der Extrusions-Koeffizient von 100% auf 115% erhöht werden. Durch diese Überextrusion in Kombination mit der erhöhten Temperatur des Extruders, welches zu einer niederviskoserer Schmelze des Polymers führt, werden sowohl die Lücken zwischen den einzelnen Schichten besser ausgefüllt, als auch ein besseres Verschmelzen der einzelnen Polymerschichten miteinander erreicht. Im Laufe der Entwicklungen dieses Druckprozesses zeigte sich, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Gasdichtigkeit hat. Wird der resultierende Gas-Kanal zwar mit einem Extrusions-Koeffizienten von 115 %, jedoch mit einer verringerten Extruder-Temperatur von nur 240°C gedruckt, so treten Leckagen im Bauteil auf.

Zwar können mittels dieser optimierten Parameter zwar gasdichte Bauteile gedruckt werden, jedoch wird die mechanische Präzision der entsprechenden Bauteile stark verringert. Damit in der in einem Druckprozess hergestellten Anoden-Andruckplatte bzw. dem Mittelteil sowohl die

gasdichten Kanäle, als auch die hohe mechanische Präzision erreicht werden kann, werden die für die gasdichten Bauteile optimierten Parameter nur für die Bereiche der Gaskanäle eingesetzt, wohingegen für die restlichen Bereiche dieses Bauteils die Standard-Druckparameter eingesetzt werden. Bei dem eingesetzten 3D-Drucker (Prusa I3MK3S + MMU2S) bzw. dem Slicer Programm ist dazu ein Wechsel der Filamente erforderlich. Dementsprechend sind bei den in Abbildung 3-11 bzw. Abbildung 3-12 dargestellten Baugruppen wurden die gasdichten Bereich mit einem schwarzen Kunststoff, die mit hoher mechanischer Präzision gefertigten Bereiche aus einem weißen bzw. farblosen Filament mit den jeweiligen Parametern gedruckt.



Abbildung 3-11: Links) CAD Modell der Anoden-Andruckplatte der einzelnen PEMFC; rechts) 3D gedruckte Anoden Anpressplatte mit eingesetzten Schrauben bzw. Zugankern und eingelegten Dichtringe

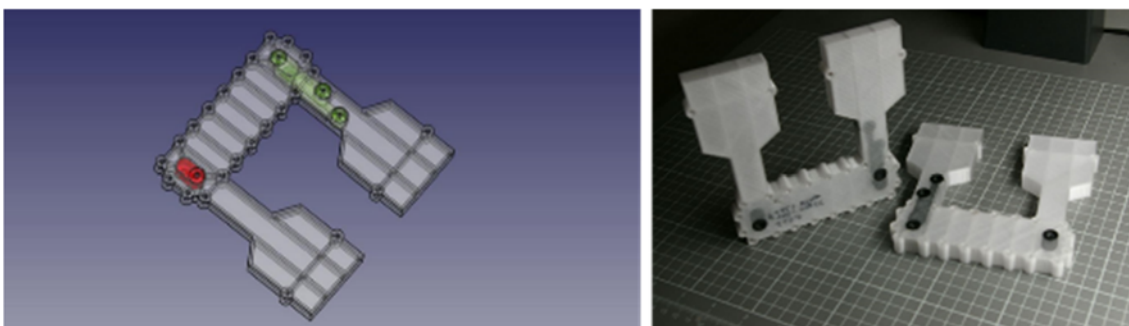


Abbildung 3-12: Links) CAD Modell; rechts realisierte Anoden Flowfield-Platte CAD-Modell; rechts) 3D gedrucktes Anoden-Mittelteil des passiven, doppelseitigen 2er-PEMFC Stacks mit integrierten Gaskanälen

Strukturen wie das M6-Gewinde zum Einschrauben der SMC-Schlauchverbinder bzw. zum Einlegen der Dichtringe zwischen Anoden-Endplatte und Flowfield-Platte wurden nachträglich mittels einer CNC-Fräse in die Endplatte gewirbelt bzw. gefräst (Abbildung 3-13). Für eine reproduzierbare Ausrichtung der Anoden-Endplatte auf der CNC-Fräse war die Fertigung einer entsprechenden Aufspannvorrichtung (Abbildung 3-13) erforderlich.



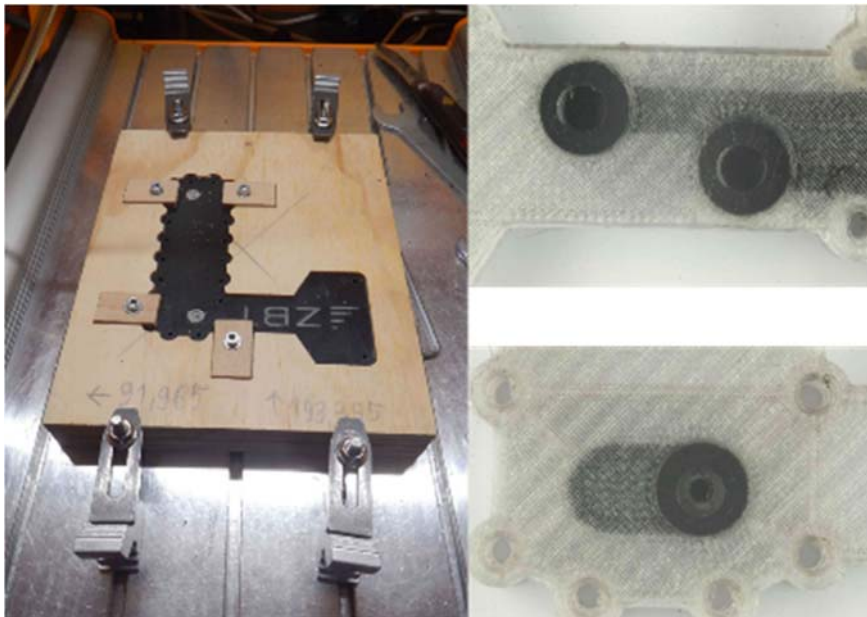


Abbildung 3-13  
Fräsen bzw. Wirbeln  
von Dichtnuten bzw.  
M6-Gewinde in die  
Anodenandruckplatte;  
rechts) Platte in  
Vorrichtung auf der  
Fräse; rechts oben)  
gewirbelte M6-  
Gewinde; rechts unten)  
gefräste Dicht-Nut

### 3.1.2.7 Dichtringe

Für die Dichtungen zwischen der Anoden-Endplatte und dem Anoden-Flowfield sowie an dem Einschrauben für die Schlauchverbindungen gelten die gleichen Angaben wie für die Herstellung der Flachdichtungen (Kap. 3.1.2.3). Hier wurde das gleiche Elastomer mit den gleichen Druckereinstellungen verwendet. Die Abmaßen des Dichtrings wurde experimentell ermittelt. Wie auch bei den klassischen O-Ringdichtungen müssen diese Dichtungen um etwa  $\frac{1}{4}$  der Bauteilhöhe komprimiert werden, um eine gasdichte Verbindung zu gewährleisten.

### 3.1.2.8 Druckluftadapter für die Kathode

Für den Betrieb der ursprünglich als passive, mit offener Kathode konzipierten PEMFC unter höheren Gasflüssen unter Bedingungen einer erzwungenen Konvektion, teilweise mit zusätzlich befeuchteter bzw. trockener Luft, wurde ein optional einsetzbarer Druckluftadapter entwickelt (Abbildung 3-14). Dieser kann bei Bedarf auf die kathodenseitige Endplatte gesteckt werden.

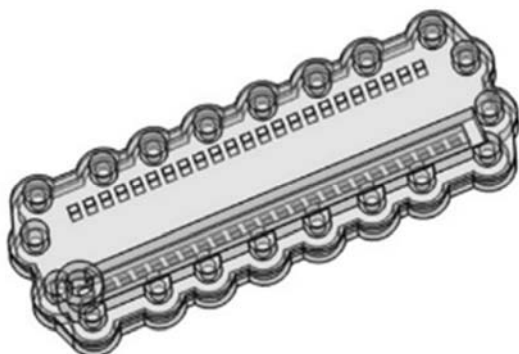


Abbildung 3-14: Links) CAD Modell; rechts) realisierter Druckluftadapter für die Kathode

### 3.1.3 Montage der passiven PEMFC

Die für den Aufbau der passiven PEMFC erforderlichen Komponenten sind in Abbildung 3-15 linke Seite dargestellt. Als Basis für die Montage der Zelle wird die anodenseitige Endplatte mit den M3 Schrauben (Abbildung 3-11 rechts) versehen und die weiteren einzelnen Komponenten wie Dichtungen, Flowfield-Platten, der MEA sowie der kathodenseitigen

Endplatte gemäß der in Abbildung 3-1 dargestellten Reihenfolge übereinandergeschichtet. Hierbei fungieren die Schrauben für alle Komponenten auch als Führungsstifte, wodurch eine exakte Positionierung der einzelnen Komponenten in der Zelle bzw. in dem auf diesem Zellkonzept basierenden Stack erreicht wird. Bevor die Schrauben angezogen werden, ist es ratsam die Zelle mittels einer Schraubzwinde leicht zu verspannen. Die Schrauben werden, von den mittleren Schrauben beginnend, immer über Kreuz mit Hilfe eines Drehmomentschlüssels angezogen. Dabei wird, beginnend mit etwa  $0,3 \text{ N}\cdot\text{m}$  das Anzugsdrehmoment in etwa  $0,5 \text{ N}\cdot\text{m}$  Schritten gesteigert, bis ein abschließendes Anzugsdrehmoment von  $1,7 \text{ N}\cdot\text{m}$  erreicht ist.

Für den abschließenden Dichtigkeitstest wurde die Zelle in ein Wasserbad getaucht und bei verschlossenem Auslass mit Druckluft mit einem Druck von etwa  $0,3 \text{ bar}$  beaufschlagt. Nach Unterbrechung der Druckluftversorgung wird sowohl über die Zeit der Druckabfall in der Zelle beobachtet, als auch auf eventuelle Gasblasen, die aus der Zelle entweichen, geachtet.

Im Laufe der Entwicklungen von sowohl der Fertigungstechniken der einzelnen Komponenten, als auch der Montage der Zelle konnten mit den oben aufgeführten Parametern und Vorgehensweisen ausreichend gasdichte Zellen hergestellt werden.



Abbildung 3-15: Links) einzelne Bauteile der passiven PEMFC; rechts) fertig montierte passive PEMFC - Ansicht von Kathoden- bzw. Anodenseite

### 3.1.4 Treiber für die DHE

Für den Betrieb einer in die MEA integrierten DHE ist ein konstanter Strom von etwa  $10 \mu\text{A}$  erforderlich. Bei der Auswahl bzw. der Auslegung der entsprechenden Konstant-Stromquelle, dem DHE-Treiber ist darauf zu achten, dass diese keine galvanische Verbindung mit dem restlichen Teststand, insbesondere der elektronischen Last vorhanden ist, die DHE muss gegenüber dem Teststand potentialfrei betrieben werden. Falls kein potentialfreier Betrieb der DHE in Bezug auf den restlichen Teststand vorhanden ist, können zwischen der DHE und dem Teststand fließende Kriechströme die Messwerte der lokalen Anodenpotentiale extrem stark

verfälschen. Werden zwei oder mehrere DHE innerhalb einer einzelnen PEMFC oder wie im Rahmen des SAFEREF Projekt durchgeführt, in einem Stack betrieben, so müssen auch die DHE Treiber untereinander potentialfrei aufgebaut werden. Jede DHE muss mit einem eigenen, separat aufgebauten Treiber versorgt werden. Im Rahmen des Projekts wurde dieser potentialfreie Aufbau durch den Einsatz eines DC/DC Wandlers (Abbildung 3-16), dieses Bauteil gewährleistet eine Potentialtrennung, eingesetzt wurde. Dieser Treiber kann wahlweise über ein (externer) Netzteil, oder über einen im Gehäuse integrierten 9 V Akku betrieben werden.

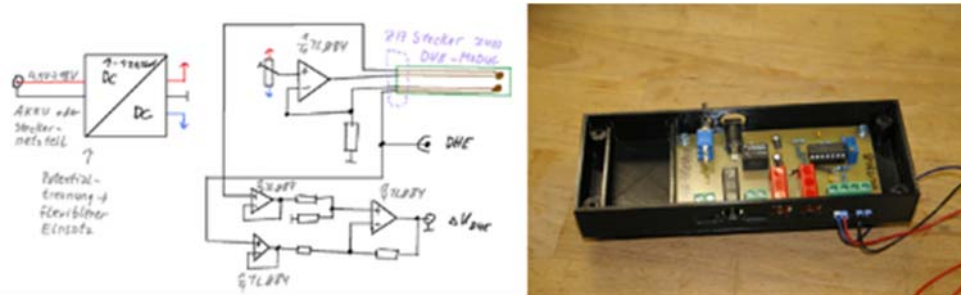


Abbildung 3-16  
Schaltplan und  
realisierter  
Aufbau des  
DHE-Treibers

### 3.1.5 Entwicklung der Testumgebung für den Betrieb der passiven PEMFC bzw. dem Shortstack

Die Entwicklung einer Testumgebung für den Betrieb der mit den integrierten DHE ausgestatteten Einzel-PEMFC und insbesondere des entsprechend ausgestatteten Shortstacks war ein Bestandteil des SAFEREF-Projekts. Der „Dead-End Modus“ zählte bisher nicht zu den von der Abteilung „Elektrochemische Komponenten“ des ZBT eingesetzten Betriebsweisen von PEMFC bzw. Stacks. Die bisher am ZBT vorhandenen Teststände bzw. Testumgebungen verfügten dementsprechend nicht über die Möglichkeit des Dead-End Betriebs, so dass eine Neuentwicklung der zum Betrieb der passiven PEMFC benötigten Testumgebung erforderlich wurden. Gemäß des bereits bei der Konstruktion der Einzel-PEMFC bzw. dem Stack verfolgten Konzept eines möglichst einfach nachzubauenden und niedrig preisigen Ansatzes, wurden auch die Konzepte für die Testumgebungen möglichst einfach und kostengünstig gehalten. Im Endausbau dieser Testumgebung, wie sie für den automatischen Betrieb des Shortstacks eingesetzt wird, sollten folgende Messwerte erfasst, geloggt sowie folgende Funktionalitäten in dieser integriert sein:

- Versorgung der PEMFC bzw. des Stacks mit Wasserstoff mit  $\sim 100$  mbar Überdruck
- Elektronische Last mit 0 V Option und einem Strombereich zwischen 0 A  $\rightarrow$  10 A
- Potentialfrei betreibbare konstant Stromquellen im Strombereich um 10  $\mu$ A zum Betrieb der in die MEA der PEMFC bzw. des Stacks integrierten DHE
- Mess- und Steuerelektronik zum automatisierten Erfassen der Stack-Spannung sowie die
- Spannungen der einzelnen Zellen sowie der mittels der integrierten DHE ermittelten lokalen
- Anodenpotentiale der PEMFC bzw. der einzelnen PEMFC des Stacks
- Optional die Möglichkeit die für den Betrieb der DHE erforderlichen Spannungen zu erfassen
- Magnetventil zum Purgen der Einzel-PEMFC bzw. des Stacks. Dieses soll händisch bzw. durch das Steuergerät anhand der Messdaten, Anstieg des Membranpotentials, aktiviert werden können.
- Beaufschlagung der offenen Kathode(n) der PEMFC bzw. des Stacks mit reproduzierbaren Luftströmen bzw. Betrieb unter natürlicher Konvektion

Im Laufe des Projekts wurden unterschiedliche Ausbaustufen dieser Testumgebung realisiert und für die anfallenden Entwicklungsarbeiten eingesetzt. Für die Erprobung des grundlegenden Konzepts der Detektion eines lokalen Wasserstoffmangels in einer PEMFC ist der stark vereinfachte Aufbau der projektierten Testumgebung (Abbildung 3-17) ausreichend. Dieser Aufbau besteht nur aus der passiven PEMFC, einer elektronischen Last, einem einfachen Ventil (Purge-Ventil), einem DHE-Treiber sowie einfachen Digital-Voltmetern zur Ermittlung des Anodenpotentials. Dieser Aufbau ist bzw. war für die grundlegenden, im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Entwicklungsarbeiten sowie einer vollständigen Charakterisierung des Betriebsverhaltens einer einzelnen PEMFC ausreichend. Für die ersten, u.a. im Rahmen dieses Berichts aufgeführten Versuche, wurde die Elektronische Last durch einen elektrischen Widerstandsdraht ersetzt. Durch eine Variation der Länge dieses Drahtes kann der Arbeitspunkt der PEMFC in engen Grenzen beeinflusst werden.

Die zentrale Komponente zur automatisierten Erfassung der in den Spezifikationen der Versuchsumgebung aufgeführten Messwerte sowie zum automatisierten Purgen des Stacks ist ein zuvor am ZBT realisiertes Steuergerät. Als Kriterium für das Purgen wird von diesem Steuergerät der Anstieg des Anodenpotentials ausgewertet. Die final realisierte Testumgebung für den automatisierten Betrieb des 2er-Shortstacks ist in Abbildung 3-35 dargestellt.

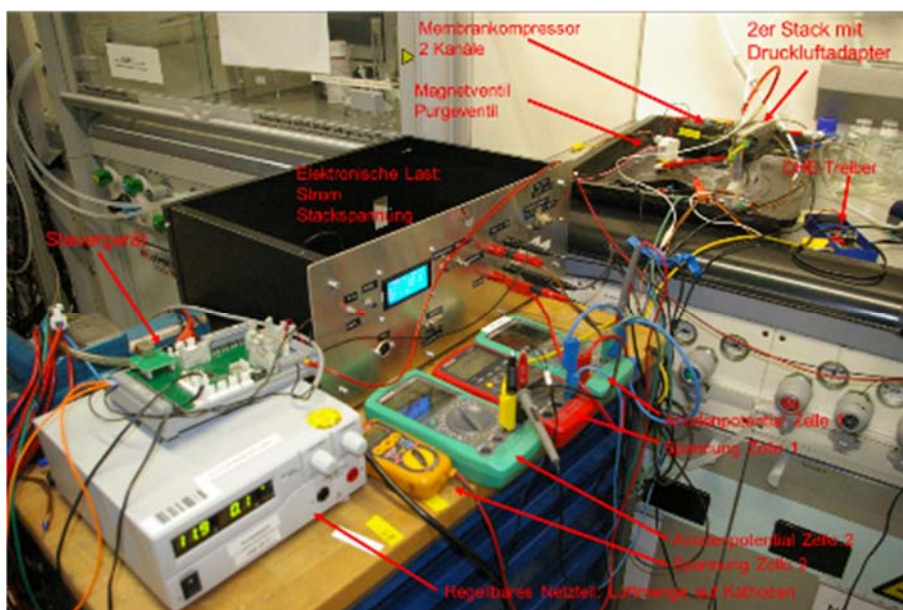


Abbildung 3-17  
Einfacher, robuster  
Teststand für den  
Betrieb der passiven  
PEMFC mit  
integriertem DHE  
Modul

### 3.1.6 Betrieb und Charakterisierung der passiven PEMFC

Zu Beginn des Projekts wurde beabsichtigt einen Großteil der Arbeiten zur Entwicklung und Charakterisierung der in die MEA integrierten DHE in den 3D-gedruckten passiven PEMFC durchzuführen. Damit die dabei erarbeiteten Erkenntnisse auf die klassischen, im aktiven Betrieb eingesetzten PEMFC-Systeme übertragen werden können, ist es zwingend erforderlich, dass die 3D-gedruckten Zellen die gleichen elektrochemischen Eigenschaften aufweisen. Die Entwicklung der 3D-gedruckten Zellen wurde dementsprechend mit ausführlichen Testreihen abgeschlossen, bei denen die folgenden Eigenschaften und elektrochemischen Zusammenhänge detailliert untersucht wurden:

- Die Ausbildung der Anoden- und Kathodenpotentiale sowie die Mischpotentialbildung auf der Kathode (Kap.3.1.6.1)

- Der Einfluss des Feuchtegehalts in der PEMFC, in diesem Fall der Selbstbefeuchtung der Membran und Katalysatorschichten auf die Leistungsfähigkeit der Zelle (Kap.3.1.6.2)
- Spannungs-Strom Kennlinien mit den charakteristischen Bereichen der Aktivierungs-, Widerstands- sowie Diffusionsüberspannung in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Luftversorgung auf der Kathode (Kap. 3.1.6.3)

#### *3.1.6.1 Anoden- und Kathodenpotentiale bei Inbetriebnahme der Zelle*

Die erste Überprüfung der Funktionalität der DHE kann bei der Inbetriebnahme der PEMFC der PEMFC anhand der Entwicklung des ermittelten Anodenpotentials bei der erstmaligen Befüllung des Anodenraums mit Wasserstoff vorgenommen werden (Abbildung 3-18; < 0,5 min). Solange der Anodenraum mit Luft/Sauerstoff gefüllt ist, stellt sich an der Anode ein elektrochemisches Potential von (theoretisch) etwa  $1,2 V_{SHE}$  ein. Wird der Anodenraum mit Wasserstoff befüllt, so ist ein elektrochemisches Potential von  $0 V_{SHE}$  zu erwarten. Diesen Abfall des elektrochemischen Potentials zwischen der Sauerstoff- und der Wasserstoffelektrode kann mittels der DHE detektiert werden. Bei der in Abbildung 3-18 dargestellten zeitlichen Entwicklung der Zellspannung sowie des ermittelten Anodenpotentials ist bei letzterem ein Abfall von etwa 1250 mV auf 100 mV, um etwa 1150 mV und somit nahezu um den theoretisch zu erwartenden Unterschied zwischen der Sauerstoff- und der Wasserstoffelektrode, welcher in etwa der Leerlaufspannung einer PEMFC entspricht, zu verzeichnen.

Ein erstes Anwendungsbeispiel zum Einsatz der DHE zur Charakterisierung der elektrochemischen Vorgänge in einer PEM ergibt sich aus der zeitlichen Entwicklung der Leerlaufspannung und des gleichzeitig ermittelten Anodenpotentials nach der Inbetriebnahme der PEMFC (Abbildung 3-18; 0,5 min → 1,5 min). In diesem Beispiel fällt die die Leerlaufspannung der PEMFC von anfänglich knapp 1100 mV innerhalb von etwa 45 Sekunden auf etwa 900 mV ab, wohingegen beim mittels der DHE ermittelten Anodenpotential keine Veränderung zu verzeichnen ist. Mit dem Zusammenhang:

$$\text{Zellspannung} = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}}$$

kommt als Ursache für diesen Abfall der Leerlaufspannung der PEMFC nur eine Verringerung des Kathodenpotentials in Frage. Zu Beginn dieses Versuches war kein Wasserstoff in der PEMFC im Allgemeinen und somit der Katalysatorschicht der Kathode im Speziellen vorhanden. Unmittelbar zu Beginn des Versuches konnte sich somit an der Kathode nahezu das theoretisch zu erwartende Potentials der Sauerstoffelektrode ausbilden. Im Laufe der Zeit diffundiert Wasserstoff von der Anode zur Kathode, wodurch auf der Kathode die Ausbildung eines Mischpotentials hervorgerufen wird. Das elektrochemische Potential der Sauerstoffelektrode wird durch die, wenn auch nur in einem sehr geringen Umfang ablaufenden Reaktion von Wasserstoff am Kathodenkatalysator verringert.

Anhand dieses Ergebnisses kann bereits die Schlussfolgerung gezogen werden, dass mittels der DHE plausible Messwerte der Elektrodenpotentiale bzw. deren Änderungen ermittelt werden können.

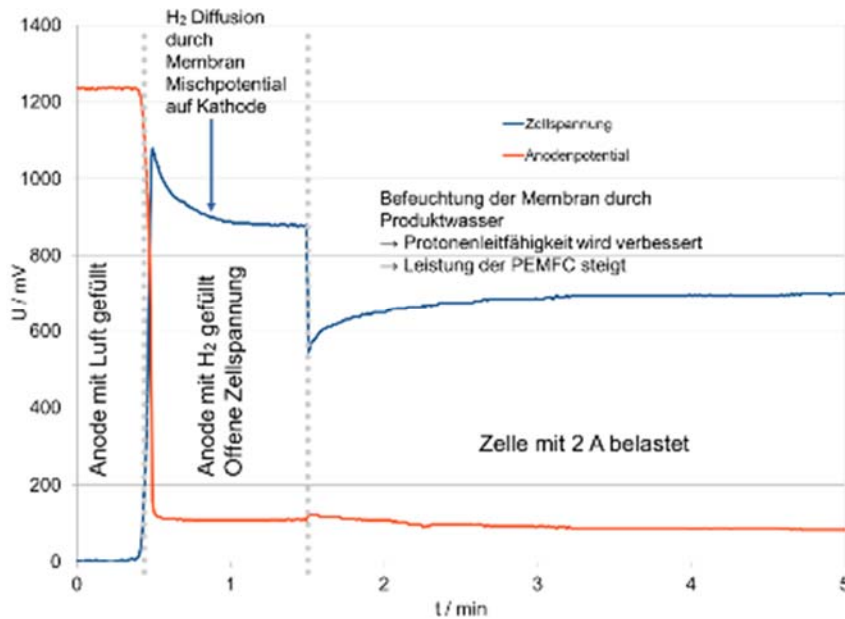


Abbildung 3-18

Zeitliche Entwicklung von Zellspannung und Anodenpotential bei der erstmaligen Inbetriebnahme der passiven PEMFC

### 3.1.6.2 Selbstbefeuchtung der PEMFC

Ein zentraler Massentransport ist die Diffusion der an der Anode gebildeten Protonen durch die Ionomer-Membran zur Kathode. Damit eine PEMFC eine möglichst hohe elektrische Leistung liefern kann, muss dieser Stofftransport so effizient, d.h. mit einem möglichst geringen Stofftransport-Widerstand wie möglich ablaufen. Dieses wird dann erreicht, wenn die Membran ausreichend befeuchtet ist. Bei den passiven PEMFC erfolgt die Befeuchtung der Membran und der Katalysatorschichten über eine Selbstbefeuchtung, d.h. die Feuchte stammt aus dem Produktwasser der in der PEMFC ablaufenden elektrochemischen Reaktion. Wird die passive PEMFC mit offener Kathode längere Zeit nicht betrieben ist davon auszugehen, dass die Zelle vergleichsweise trocken ist, dem Protonentransport ein entsprechend hoher Widerstand entgegengesetzt wird und die PEMFC dementsprechend nur eine geringe elektrische Leistung erbringen kann. Der Effekt der Selbstbefeuchtung ist anhand der steigenden Zellspannung über die Zeit bei Betrieb mit einer konstanten Stromstärke zu erkennen (Abbildung 3-18).

### 3.1.6.3 Spannungs-Strom Kennlinien

Mittels der einfach und kostengünstig aufgebauten Test- und Entwicklungsumgebung bestehend aus einer 3D-gedruckten passiven PEMFC (Abbildung 3-2), einer elektronischen Last sowie der Treiberelektronik für die DHE (Abbildung 3-17) können die wesentlichen elektrochemischen Eigenschaften einer im Dead- End Modus betriebenen PEMFC ermittelt werden. Aus der Abhängigkeit der Zellspannung von der Strombelastung (Abbildung 3-19 links) sind die für eine PEMFC charakteristischen Bereiche der Aktivierungsüberspannung, die Polarisation durch ionische und elektrische Widerstände in der Zelle, sowie die Diffusionsüberspannung bei hohen Strombelastungen zu erkennen. Bei diesen Versuchen wurde ebenfalls die Abhängigkeit des Anodenpotentials von der Strombelastung mit ermittelt. Hierbei zeigte sich, dass die Anode, im Gegensatz zur Kathode, kaum eine Polarisation durch eine steigende Strombelastung erfährt.

Bei einem längeren Betrieb bei konstanten Stromstärken (Abbildung 3-19 rechts) konnte in regelmäßigen zeitlichen Abständen ein Anstieg des lokalen Anoden- bzw. Membranpotentials verzeichnet werden. Durch ein kurzes Purgen der Anode konnte dieses lokale Elektrodenpotential erneut auf den Ausgangswert verringert werden. Ein derartiges Verhalten kann auf eine lokale Verarmung des Wasserstoffs bzw. auf eine lokale Anreicherung von Inertgasen zurückgeführt werden. Die frühzeitige Detektion dieser lokalen Wasserstoff-

Unterversorgungen ist das zentrale, im Projektantrag aufgeführte Ziel des SAFEREF Projekts. Wie anhand dieser Messungen zu erkennen ist, sind ist es bereits mit dem sehr einfach aufgebauten Versuchsaufbau gemäß Abbildung 3-17 möglich die zur Erreichung dieses Ziels erforderlichen Arbeiten durchzuführen.

Zusätzlich zu den im Rahmen des SAFEREF Projekts durchgeführten Arbeiten wurde der identische Versuchsaufbau auch für Schulversuche<sup>6</sup> eingesetzt. Dabei konnten die zuvor unter Laborbedingungen ermittelten Kennwerte reproduziert werden (Abbildung 3-20). Im Rahmen dieser Schulversuche wurde somit bereits die im Rahmen dieses Projekts entwickelte, auf den in der MEA integrierten DHE basierenden Messtechnik eingesetzt, um die elektrochemischen Zusammenhänge in der PEMFC zu verdeutlichen.

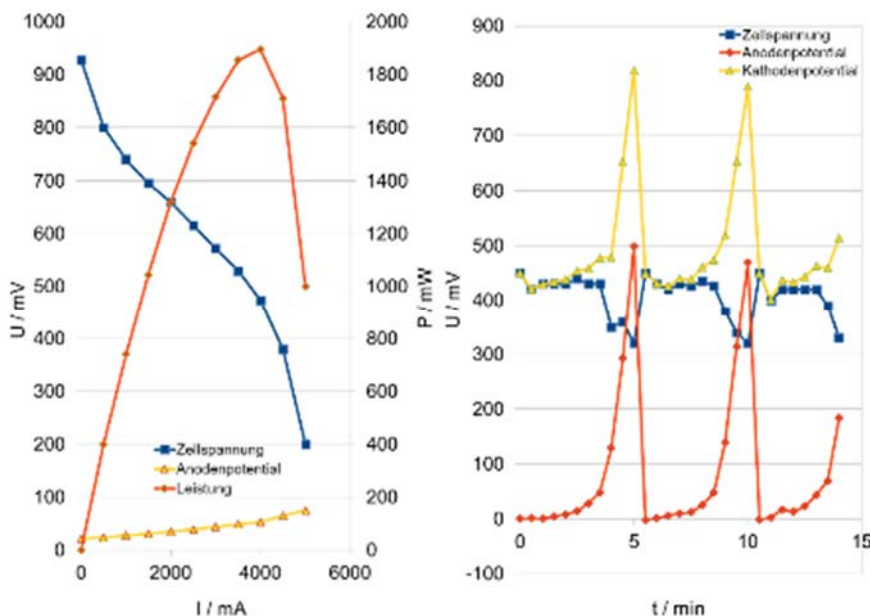


Abbildung 3-19

Links) Abhängigkeit von Zellspannung und Anodenpotential von der Stromstärke; rechts) zeitliche Entwicklung von Zellspannung sowie der Anoden- (gemessen) und Kathodenpotential beim Betrieb der PEMFC

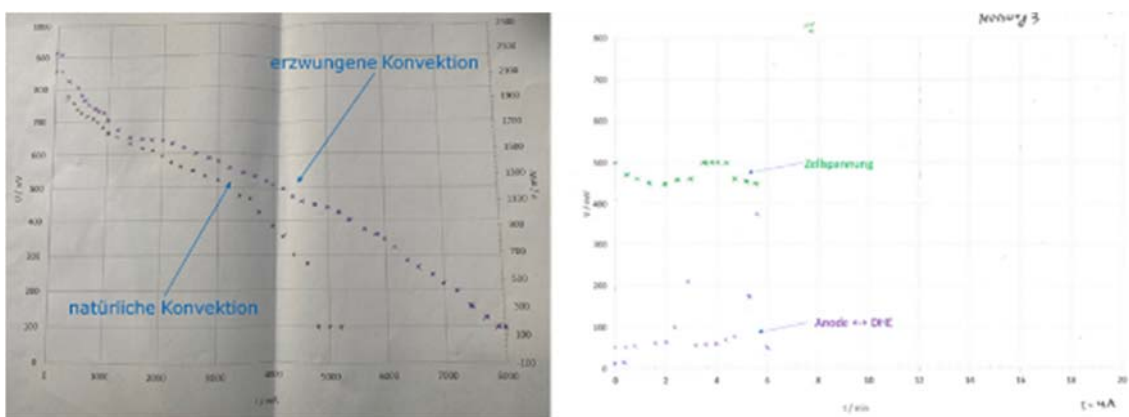


Abbildung 3-20: Im Rahmen von Schulversuchen mittels der passiven PEMFC aufgenommene Kennlinien; links) Spannungs-Strom Kennlinien; rechts) periodischer Anstieg des lokalen Anodenpotentials

<sup>6</sup> Luisenschule Mülheim (Ruhr)

### 3.1.7 Schlussfolgerungen Passive PEMFC

Die 3D-gedruckte passiven Low-Cost PEMFC weist alle Eigenschaften einer in den technischen Bereichen wie z.B. der Energieversorgung oder den automotiven Anwendungen eingesetzten PEMFC auf. Es ist somit davon auszugehen, dass diese Messzelle als ein einfach zu fertigendes, kostengünstiges Modell für die Entwicklung der in die MEA integrierten DHE sowie einer, auf den mittels dieser DHE generierten Messwerte basierenden, Betriebsstrategie geeignet ist. Dementsprechend wurde diese Zelle für alle im Rahmen des SAFEREF Projekts anfallenden Entwicklungen und Messungen eingesetzt. Zusätzlich zu der Entwicklung und dem Aufbau einer funktionsfähigen Modell- Brennstoffzelle für die im Rahmen des SAFEREF Projekts anfallenden Mess- und Entwicklungsaufgaben, konnten Konzepte für die Fertigung maßgeschneiderter Messzellen für unterschiedliche elektrochemische Projekte aufgezeigt werden.

Zusätzlich zum Einsatz dieser passiven PEMFC im Rahmen des SAFEREF Projekts konnte diese Zelle erfolgreich für Ausbildungszwecke, Chemieunterricht der 11. Klasse, eingesetzt werden. Hierbei erwies sich diese Zelle als ein äußerst robustes Versuchsobjekt für die anschauliche Vermittlung der grundlegenden Eigenschaften einer PEMFC. Dementsprechend wird diese Zelle im Rahmen des Open Fuel Cell Projekts<sup>7</sup> zu einem frei zugänglichen Unterrichtsmaterial weiterentwickelt.

Die Fertigung bzw. der Einsatz vergleichbarer, mittels 3D-Druckverfahren gefertigter Brennstoffzellen ist bisher aus der Literatur nicht bekannt. Es ist somit davon auszugehen, dass es sich bei diesen Entwicklungen eine komplette Neuentwicklung handelt. Ebenso wurden im Laufe dieses Projekts erstmalig 3D-gedruckte PEMFC für Forschungs- und Ausbildungszwecke eingesetzt.

Basierend auf den bisherigen Arbeiten (Kap.3.1, Kap.3.2 und Kap. 3.3) ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Entwicklung der Low-Cost PEMFC
  - Mittels eines handelsüblichen, einfach aufgebauten FDM-3D-Druckers sowie einer einfachen, für den Hobbybereich konzipierten CNC-Fräse können funktionsfähige passive PEMFC zu geringen Kosten aufgebaut werden.
  - Die aus mechanischer und elektrochemischer Sicht sehr robusten passiven Low-Cost PEMFC können in einer minimalistischen Versuchsumgebung bestehend aus einer einfachen elektronischen Last und einer einfachen Wasserstoffversorgung im Dead End Modus betrieben werden.
  - Mit dem minimalistischen Versuchsaufbau können die wichtigsten, mit einer PEMFC in Verbindung gebrachten Betriebseigenschaften einer PEMFC aufgezeigt werden. Dieser Versuchsaufbau kann somit für Ausbildungszwecke eingesetzt werden.

→ Es steht ein einfacher, robuster, kostengünstiger Versuchsaufbau für die Entwicklung und Erprobung einer mit einer DHE ausgestatteten MEA zur Verfügung.

## 3.2 Validierung der DHE-Module

### 3.2.1 Funktionsweise der DHE

Bei einer DHE handelt es sich quasi um eine Reversible Wasserstoff Referenzelektrode (RHE). Für den Betrieb einer RHE muss Wasserstoff aus einer externen Quelle auf eine in

---

<sup>7</sup> [www.openfuelcell.org](http://www.openfuelcell.org)



Kontakt mit einem sauren Elektrolyten stehende Platinelektrode geleitet werden. Dieses ist, wenn die Referenzelektrode in eine randverstärkte MEA integriert werden soll, nicht möglich. Bei einer DHE hingegen wird der Wasserstoff durch einen Elektrolyseprozess unmittelbar an der Referenzelektrode selber hergestellt, eine externe Wasserstoffquelle ist nicht erforderlich. Damit in einer DHE ein entsprechender Elektrolysevorgang des Wassers bzw. der in der Membran vorhandenen Feuchtigkeit durchgeführt werden kann, besteht eine DHE aus zwei Elektroden. Die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen sind in Abbildung 3-21 dargestellt. Dieser Elektrolyseprozess ist beim Einsatz der DHE in einem wässrigen Elektrolyten problemlos möglich. Ebenso ist aus der Literatur der Betrieb einer, in eine Membran-Elektrodeneinheit integrierte DHE bekannt [23]. Dabei reicht die in der Membran einer PEMFC vorhandene Feuchtigkeit für den Betrieb einer PEMFC aus.

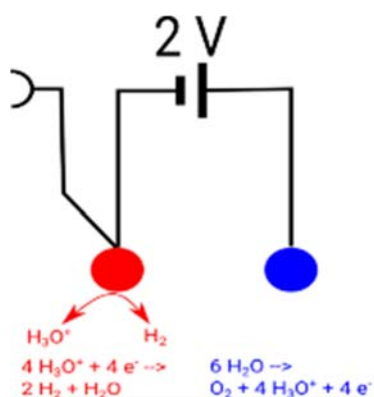


Abbildung 3-21

Links) Funktionsweise eine DHE in einem sauren Elektrolyten; rechts) aus Pt-Drähten hergestellte, in eine PFSA Membran einlamierte DHE [23]

Generell ist bei einer RHE das elektrochemische Potential, das von der Referenzelektrode gelieferte Bezugspotential durch den Partialdruck des Wasserstoffs sowie der Protonenaktivität im Elektrolyten genau definiert und kann gemäß der Nernst-Gleichung berechnet werden.

$$E = E_0 + \frac{R * T}{z * F} * \log \left( \frac{c(H_3O^+)}{p(H_2)} \right)$$

Werden wird diese Elektrode unter Standardbedingungen, d. H. einem Wasserstoffdruck von 1 bar sowie einer Protonen-Aktivität von 1 mol/l betrieben, so handelt es sich um eine Standard Wasserstoff Elektrode (SHE), deren Potential per Definition 0 mV beträgt. Während bei einer klassischen DHE, bei der die Pt-Elektroden in einem Elektrolyten mit bekannter Protonenaktivität bzw. bekanntem pH-Wert eingetaucht sind, ebenfalls das resultierende Potential berechnet werden kann, sind bei der in eine MEA integrierten DHE weder die Protonenaktivität des Elektrolyten (der Ionomer-Membran) noch der Partialdruck des durch den Elektrolysevorgang gebildeten Wasserstoff bekannt. Das genaue Potential dieser DHE in Bezug auf z.B. eine SHE ist daher nicht bekannt. Das entscheidende Kriterium für die Detektion eines lokalen Wasserstoffmangels in der PEMFC sind jedoch die relativen Anstiege der gemessenen Elektrodenpotentiale. Für die in die MEA integrierten DHE ist von daher lediglich die Stabilität des Referenzpotentials, weniger dessen absolute Lage entscheidend.

### 3.2.2 Ausführungen der eingesetzten Referenzelektroden

Aus der Literatur ist der Einsatz von händisch aus Platindrähten gefertigten und in die MEA integrierten DHE bekannt (Abbildung 3-21 rechts) [23]. Diese Ausführung weist zwar im Prinzip eine gute Haltbarkeit auf, ist jedoch kaum für eine Serienproduktion von entsprechend ausgestatteten MEAs geeignet. Für eine kostengünstige Serienproduktion ist es erforderlich, dass die DHE in Form von kompakten, maschinell verarbeitbaren Modulen vorgefertigt

werden. Was die Module selber betrifft, so müssen diese auch möglichst einfach und kostengünstig, d.h. mit einem minimalen Einsatz von hochpreisigen Katalysatoren gefertigt werden können. Als Basis für diese Module wurden flexible Leiterplatten mit kupferbasierten Leiterbahnen eingesetzt. Die aus Platin gefertigten Elektroden wurden von der HS-VS mittels eines Sputter-Verfahrens auf die Leiterbahnen aufgetragen. Gemäß Literaturangaben ist es bei den aus Pt-Draht gefertigten DHE erforderlich, dass auf den Pt-Drähten zusätzlich Pt-Katalysator aufgetragen wird [23]. Dieses dient dazu, um die für die jeweiligen, an den Elektroden der DHE zur Verfügung stehenden Oberflächen zu vergrößern. Bedingt durch die dadurch vergrößerte Oberfläche kann die Impedanz der DHE verringert werden. Dieses ist zwingend erforderlich, um mittels der DHE Messwerte mit einem ausreichenden Signal-Störabstand ermitteln zu können. Bei einer zu hohen Impedanz steigt zunehmend die Störanfälligkeit gegenüber im technischen Umfeld immer vorhanden Einstrahlungen wie z.B. 50 Hz Netzbrummen. Die Applizierung einer zusätzlichen Katalysatorschicht auf den Elektroden des DHE-Moduls stellt jedoch einen zusätzlichen Arbeitsschritt, einen zusätzlichen Materialaufwand und somit zusätzliche Kosten dar, die für einen späteren Einsatz dieser Messtechniken in der Serienproduktion möglichst vermieden werden sollten.

Gemäß diesen Überlegungen wurden für die Entwicklung der DHE-Module die folgenden 3 Varianten eingesetzt (Abbildung 3-22):

- Platindraht mit zusätzlichem Pt-Katalysator: Diese Variante ist gemäß Literatur für den Einsatz in der PEMFC geeignet [23]. und wurde dementsprechend im Rahmen der SAFEREF Projekts als Referenzmuster eingesetzt.
- DHE-Modul: Dieses Modul wurde basierend auf flexiblen Leiterplatten gefertigt, die Pt-Elektroden wurden mittels eines Sputter-Verfahrens mit unterschiedlichen Dicken auf an den jeweiligen Stellen auf dem Kupfersubstrat der Leiterbahnen aufgetragen.
- DHE-Modul mit zusätzlichem Pt-Katalysator: Diese Variante des DHE Moduls basiert auf dem einfachen DHE-Modul, bei dem jedoch zusätzlich Pt-Katalysator auf den planaren Pt-Elektroden aufgetragen wurde. Mittels des zusätzlichen Pt-Katalysators wurde eine erhebliche Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberflächen angestrebt.

Für die Entwicklung der DHE wurde folgenden Fragestellungen nachgegangen:

- Können mittels der DHE Module vergleichbare Messwerte wie mit der aus den Pt-Drähten gefertigten Elektroden ermittelt werden?
- Weisen die DHE Module die gleiche Haltbarkeit wie aus reinen Pt-Drähten gefertigten Elektroden auf?
- Ist auf den DHE-Modulen für den praktikablen Einsatz eine zusätzliche Pt-Katalysatorschicht erforderlich?
- Welche Dicke muss die Pt-Schicht auf den DHE Modulen aufweisen um sowohl eine ausreichende Funktionalität als auch Beständigkeit der Module zu gewährleisten?



Abbildung 3-22

Zwischen Randverstärkungsfolie und Membran einlamierte DHE Module für die Ex-Situ Messungen; oben: Pt-Draht; Mitte: DHE Modul; unten: DHE-Modul mit zusätzlichem Pt-Katalysator auf den Elektroden

### 3.2.3 Messtechnische Erprobung der DHE Module

Die in Kap. 3.2.2 beschriebenen Varianten der DHE wurden sowohl in In-Situ als auch Ex-Situ Messungen charakterisiert. Während bei den In-Situ Messungen (Kap.3.2.3.2) die jeweiligen DHE in die MEA integriert (Abbildung 3-27:) und im realen Brennstoffzellenbetrieb erprobt wurden, wurden diese Module für die Ex-Situ Messungen (Kap. 3.2.3.1) modellhaft zwischen einer Randverstärkungsfolie und der Ionomer-Membran einlamiert und in einem wässrigen Elektrolyten gegen eine externe Referenzelektrode vermessen.

#### 3.2.3.1 Ex-Situ Messungen

Die Ex-Situ Messungen wurden zusätzlich zu den im Projektantrag aufgeführten Entwicklungen und Arbeiten vorgenommen. Der Grund hierfür war, dass die Fertigung und Erprobung einer kompletten MEA, trotz des Einsatzes der vergleichsweise kostengünstigen passiven PEMFC, einen hohen experimentellen Aufwand bedeutet. Verglichen damit ist die Fertigung der einfachen Modellsysteme (Abbildung 3-22) für die Ex-Situ Messungen sehr einfach zu bewerkstelligen. Der experimentelle Aufbau der Ex-Situ Messungen (Abbildung 3-23) ist zudem wesentlich einfacher als der für den PEMFC-Betrieb. Es werden lediglich eine einfache Konstant-Stromquelle sowie ein einfaches Voltmeter benötigt. Ebenso werden keine sicherheitskritischen Gase wie Wasserstoff benötigt, so dass diese Versuche einfache über einen längeren Zeitraum hinweg durchgeführt werden können. Für die einfache Handhabung der DHE Module im Rahmen der Ex-Situ Versuche wurde ein entsprechender Elektrodenhalter mittels 3D-Druck gefertigt. Eine Besonderheit dieses Elektrodenhalters ist die optionale Möglichkeit mittels einer Klemme und eines Elastomers den provisorischen DHE-Aufbau im Bereich der aktiven Elektroden zu Verpressen, d. H. die Membran auf die aktiven Elektrodenflächen aufzudrücken. Hierdurch können die Bedingungen, denen die DHE in der 3D-gedruckten PEMFC ausgesetzt ist, nachgestellt werden. Bei der passiven PEMFC (Abbildung 3-1; Abbildung 3-2) befinden sich die Elektroden des in der MEA integrierten DHE-Moduls genau unter den umlaufenden Flachdichtungen und werden auch dementsprechend verpresst.

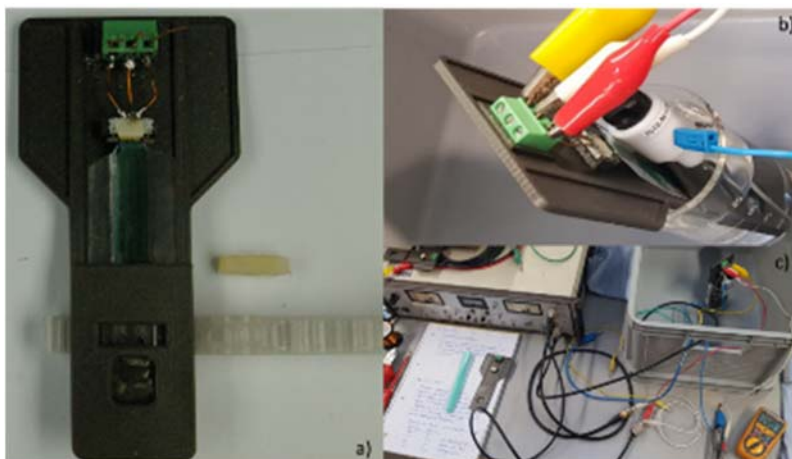


Abbildung 3-23

Versuchsaufbau für die Ex-Situ Messungen der DHE;  
 a) Elektrodenhalter mit Modell-DHE;  
 b) Versuchsaufbau Messen gegen eine externe RHE;  
 c) gesamter einfacher Versuchsaufbau

Für die Ex-Situ Messungen wurde das DHE Modul zumindest mit der Membran zusammen mit einer externen RHE in einen schwefelsauren Elektrolyten (pH 3) getaucht. Wird das DHE Modul mit einem, für die elektrolytische Generierung des Wasserstoffs erforderlichen, Strom von etwa  $10 \mu\text{A}$  beaufschlagt, konnte an diesen Elektroden über einen Zeitraum von wenigen Tagen hinweg in Bezug auf die externe RHE ein konstantes Potential ermittelt werden. Dieses deutet darauf hin, dass alle im Rahmen dieses Projekts eingesetzten Varianten der DHE prinzipiell einsatzfähig sind. Nach einem dauerhaften Einsatz der DHE Module von mehr als 4 Tagen sind die Module mit den in Abbildung 3-24 dargestellten Schadensbilder ausgefallen. Folgende Problematiken konnten dabei identifiziert werden:

- Ablösen der Membran durch Ausbildung von Gasblasen: Durch die elektrolytischen Prozesse an den Elektroden des DHE Moduls haben sich zwischen den Elektroden und der Membran/Randverstärkungsfolie Gasblasen ausgebildet, welche die Ionomer-Membran komplett von den Elektroden abgelöst hatten (Abbildung 3-24 a)). Damit wurde sowohl die elektrolytische Verbindung zwischen dem DHE-Modul und dem wässrigen Elektrolyten des Messaufbaus, als auch zwischen den Elektroden des DHE-Moduls unterbrochen. Dementsprechend konnten mit diesem Modul keine Messungen des Referenzpotentials mehr durchgeführt werden. Wenn die Membran erneut auf die Elektroden gedrückt wurde, konnten die Messung fortgeführt werden.
- Auflösung der Kupferleiterbahnen an der Sauerstoffelektrode des DHE-Moduls: Wenn die Ablösung der Membran in Folge der Ausbildung von Gasblasen z.B. durch Anpressen der Membran auf die Elektroden verhindert werden konnte, sind die Module spätestens nach einer Betriebszeit von 4 Tagen mit den in Abbildung 3-24 b) – d) dargestellten Schadensbildern ausgefallen. Auffällig waren dabei nach dem Ausfall der Elektrode „Dendrimere“, welche sich zwischen den Elektroden gebildet hatten (Abbildung 28 b)). Wurde hierbei zunächst eine optische Täuschung in Folge einer Delamination der Membran vom DHE Modul vermutet, so stellte sich bei weiteren Untersuchungen heraus, dass sich Kupfer in der Membran oberhalb der Wasserstoff-Elektrode (Abbildung 28 d)) abgeschieden hatte. Als Quelle für dieses Kupfer konnten die Leiterbahnen unter bzw. zu der Sauerstoffelektrode des DHE Moduls (Abbildung 3-24 c)) identifiziert werden. Hier hatte sich die Kupferleiterbahn im Laufe des über etwa 4 Tagen hinweg durchgeführten Dauerversuchs komplett aufgelöst.

Während die auf den DHE-Modulen basierenden Modell-DHE nicht dauerhaft unter den für die Ex-Situ Versuchen angewendeten Bedingungen betrieben werden konnten, erwies sich die auf Pt-Drähten basierende Variante der DHE auch über einen Zeitraum von mehr als einer Woche hinweg als beständig und funktionsfähig.

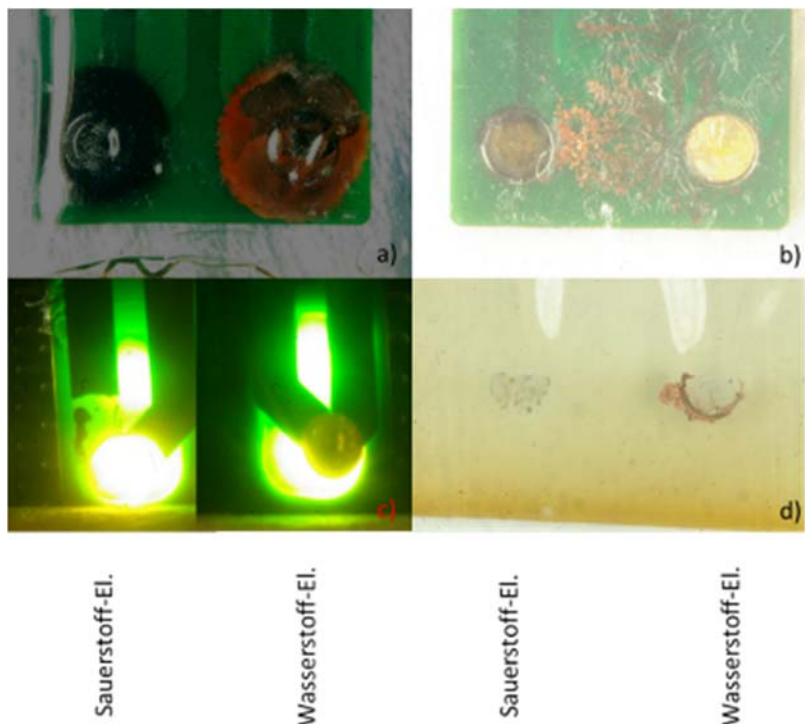


Abbildung 3-24

Schadensbilder am DHE Modul;  
a) Abheben der Membran durch Gasblasen;  
b) "Dendrimer-Bildung" zwischen der Elektroden;  
c) Unterbrechung der Leiterbahnen des DHE Moduls; d) Ablagerung von Metall an Wasserstoffelektrode in Membran

Aus den Ex-Situ Messungen kann geschlussfolgert werden, dass der dauerhafte Einsatz der DHE-Module in wässrigen Elektrolyten nicht möglich ist.

### 3.2.3.2 In-Situ Messungen

Für die In-Situ Messungen des DHE Moduls wurden die unterschiedlichen Ausführungen der DHE (gemäß Abbildung 3-22) in die MEA integriert (Abbildung 3-27:). Im Gegensatz zu den Ex-Situ Versuchen konnten hierbei keine Messungen unter Verwendung von externen Referenzelektroden durchgeführt werden. Die Potentialmessungen erfolgten dabei in Bezug auf die Anode bzw. die Kathode der Brennstoffzelle. Im Leerlauf der PEMFC, offene Zellspannung von 1 V, können dabei elektrochemische Potentiale für die Kathode (Luft / Sauerstoff) sowie der Anode (Wasserstoff) von etwa 1 V bzw. 0 V in Bezug auf eine Standard Wasserstoff Elektrode angenommen werden. Für die In-Situ Messungen wurde der Strom durch die jeweiligen DHE so justiert, dass sich in Bezug auf die komplett mit Wasserstoff gefüllte Anode unter Leerlaufbedingungen ein Potential von etwa 0 mV einstellte. Diese Stromstärke lag, wie auch zuvor bei den Ex-Situ Messungen ermittelt, bei etwa 10  $\mu$ A.

Eine beispielhafte Ex-Situ Messung zur Demonstration der Funktionalität der in die MEA integrierten DHE ist die Ermittlung der zeitlichen Verläufe der Zellspannung sowie des in Bezug auf die integrierte DHE ermittelten Anodenpotentials bei der Inbetriebnahme einer PEMFC (Abbildung 3-25). Bei einem anfangs mit Luft gefüllten Anodenraum beträgt die Zellspannung erwartungsgemäß 0 V, das in Bezug auf die DHE gemessene Anodenpotential liegt bei etwa 1250 mV. Beim Befüllen des Anodenraums der PEMFC mit Wasserstoff ist ein Abfall des gemessenen Anodenpotentials um etwa 1150 mV zu verzeichnen. Diese Differenz des gemessenen Anodenpotentials entspricht in etwa der Differenz zwischen den (theoretisch) zu erwartenden Potentialdifferenzen zwischen einer idealen Kathode und idealen Anode einer PEMFC von 1200 mV. Diese ermittelten Potentialunterschiede zeigen auf, dass mittels der in die MEA integrierten DHE plausible Messungen zur Bestimmung der Anoden- bzw. Membranpotentiale durchgeführt werden können. Qualitativ konnten diese Messungen sowohl mit der aus Pt-Drähten aufgebauten DHE, mit dem mit zusätzlichem Pt-Katalysator versehenen DHE Modul, sowie mit den reinen, mit 1000 nm, 500 nm bzw. 300 nm dicken Pt-Elektroden versehenen DHE-Modulen erzielt werden. Hinsichtlich der Potentialbestimmung in

einer PEMFC ist es nicht erforderlich, die DHE Module mit einer zusätzlichen Katalysatorschicht zu versehen. Ebenso können prinzipiell DHE Module mit einer vergleichsweise dünnen Pt-Schicht eingesetzt werden.

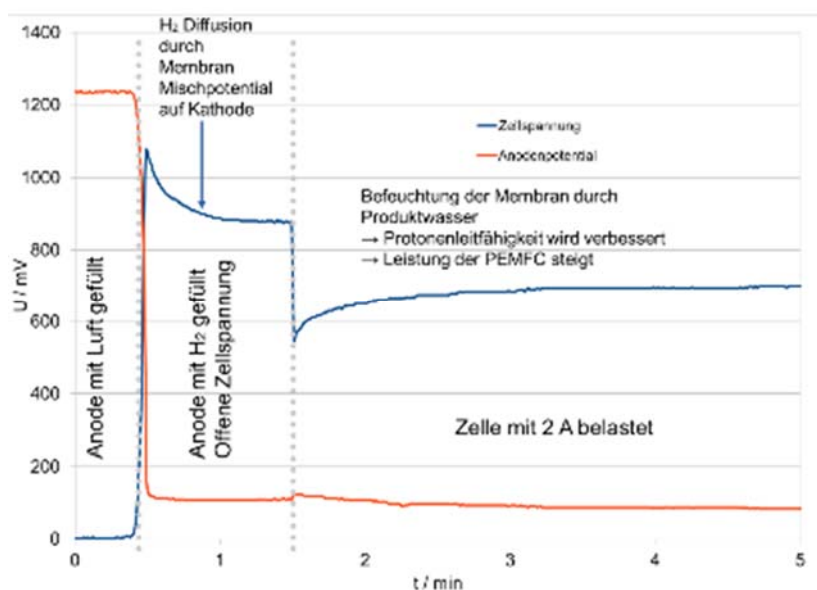


Abbildung 3-25:  
Zeitlicher Verlauf der Zellspannung sowie des in Bezug auf die integrierte DHE gemessenen Anodenpotentials bei der Inbetriebnahme einer passiven PEMFC

### 3.3 Charakterisierung einer PEMFC unter Verwendung der mittels der integrierten DHE ermittelten Elektrodenpotentiale

Mit den herkömmlichen Versuchsaufbauten, bestehend aus einer elektronischen Last sowie einem Teststand zur Versorgung von Anode und Kathode der PEMFC mit den entsprechend temperierten und befeuchteten Gasen Wasserstoff und Luft, können zwar die Auswirkungen unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf die Leistungsfähigkeit einer PEMFC ermittelt werden, die genauen, an den jeweiligen Elektroden auftretenden Mechanismen und die daraus hervorgehenden (lokalen) Elektrodenpotentiale sind hingegen direkt nicht zugänglich. Mittels der im Rahmen des SAFEREF Projekts entwickelten, in die MEA integrierten DHE Elektrode können diese lokalen Mechanismen jedoch erfasst und eindeutig zugeordnet werden. Wie anhand der im Folgenden beschriebenen Beispiele gezeigt werden konnte, trifft das sowohl auf den Betrieb einer unter optimalen Bedingungen betriebenen PEMFC, als auch beim Auftreten von lokalen Wasserstoff- Unterversorgungen zu. Letztere können u.a. beim Betrieb eines PEMFC Systems im Dead-End Modus auftreten. Beispielhaft für die, durch die integrierte DHE ermöglichten Messungen, konnten näher untersucht werden:

- Mischpotentialbildung auf der Kathode bei Inbetriebnahme einer PEMFC (Kap. 3.3.2)
- Selbstbefeuchtung der PEMFC bei erstmaliger Inbetriebnahme (Kap. 3.3.3)
- Polarisierung von Anode und Kathode bei Aufnahme einer Spannungs-Strom-Kennlinie (Kap. 3.3.4)
- Lokaler Anstieg des Anodenpotentials als Folge von Anreicherung von Inertgasen (Kap. 3.3.5)

#### 3.3.1 Integration der DHE in die MEA

Für die Integration der DHE in die MEA wurden, ebenso wie bei den zuvor beschriebenen DHE für die Ex-Situ Versuchen (Abbildung 3-22), im Prinzip drei unterschiedliche Ausführungen der DHE eingesetzt und auf ihre Funktionalität und Haltbarkeit hin untersucht. Als Referenzmuster wurde dabei auf eine aus Platindrähten aufgebaute DHE zurückgegriffen (Abbildung 3-26). Wie zuvor in der Literatur [23] beschrieben, wurden dabei die Enden der Platindrähte mit etwas zusätzlichem Platinkatalysator beschichtet. Für eine gute Handhabbarkeit und weil die nur

20 µm dicke Nafion NP Membran mechanisch sehr anfällig ist, wurde diese Pt-Draht DHE auf einem kleinen Stück einer Nafion 117 PFSA Membran vormontiert (Abbildung 3-26 rechts). Aus diesen Detailansichten ist ebenfalls zu erkennen, dass die Anoden-GDE über die Kathoden-GDE herausragt. Hierdurch wird sichergestellt, dass das durch die DHE erfasste Membranpotential (nahezu) dem Elektrodenpotential der Anode entspricht.

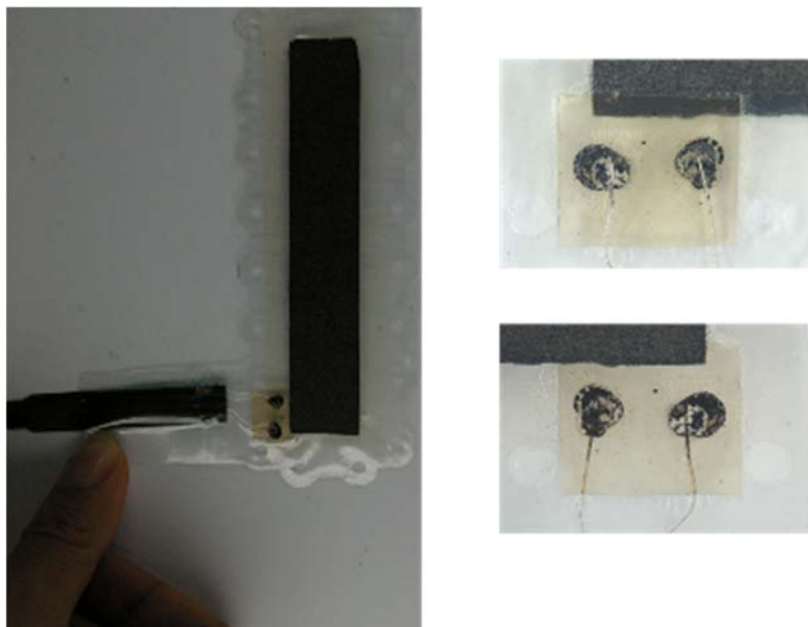


Abbildung 3-26:

Links) mit aus Pt-Drähten gefertigte DHE ausgestattete MEA; rechts) Detailansicht der DHE: rechts oben) Blick auf Kathodenseite;

rechts unten) Blick auf Anodenseite

Hinsichtlich der Entwicklung der in die MEA integrierten DHE können die DHE Module als Schwerpunkt dieses Projektabschnittes betrachtet werden. Die vorgefertigten DHE-Module lassen sich, im Gegensatz zu den händisch gefertigten Pt-Draht DHE im Prinzip schnell und vergleichsweise kostengünstig die MEA integrieren werden (Abbildung 3-27). Die DHE-Module wurden dabei prinzipiell in zwei unterschiedlichen Ausführungen eingesetzt (Abbildung 3-27 rechts). Für die ersten Versuche wurden die glatten Pt-Elektroden der DHE Module noch mit einer zusätzlichen Schicht eine Pt-Katalysators beschichtet, um eine die elektrochemisch aktive Oberfläche zu vergrößern und somit eine für die Messtechnik ausreichend geringe Impedanz der Referenzelektrode zu gewährleisten (Abbildung 3-27 oben). Im weiteren Verlauf dieser Entwicklungsarbeiten wurde auf diese zusätzliche Katalysatorschicht verzichtet, wodurch der gesamte Fertigungsaufwand und somit die Kosten für die DHE verringert werden konnten (Abbildung 3-27 Mitte). Für eine weitere Optimierung der DHE-Module wurde die Dicke der auf die Elektroden des DHE Moduls aufgesputterten Platinschichten von anfänglich 1000 nm auf 300 nm reduziert.



Abbildung 3-27:

Links) mit DHE Module ausgestattete MEA;  
rechts) Detailansicht der DHE;

rechts oben) DHE Elektroden mit zusätzlichem Katalysator;

rechts Mitte) DHE Elektroden ohne zusätzlichem Katalysator – Blick auf Kathodenseite;

rechtsunten) Blick auf Anodenseite

Umfasste die Randverstärkung der MEA anfänglich nur den direkten Bereich um die Membran und den jeweiligen GDE (Abbildung 3-9), so wurde diese im Laufe dieser Entwicklungen so ausgedehnt, dass das gesamte DHE Modul mit eingefasst wird (Abbildung 3-8; Abbildung 3-26; Abbildung 3-27). Hierdurch konnte die mechanische Beständigkeit des DHE-MEA Aufbaus im Vergleich zu den ersten Varianten erheblich gesteigert werden. Eine gute und zuverlässige Handhabbarkeit der mit einer DHE-MEA ausgestatteten passiven PEMFC konnte unter Einsatz des an der Anoden-Andruckplatte angebrachten Auslegers zur Montage der entsprechenden Anschlussklemmen (Abbildung 3-28) sichergestellt werden.

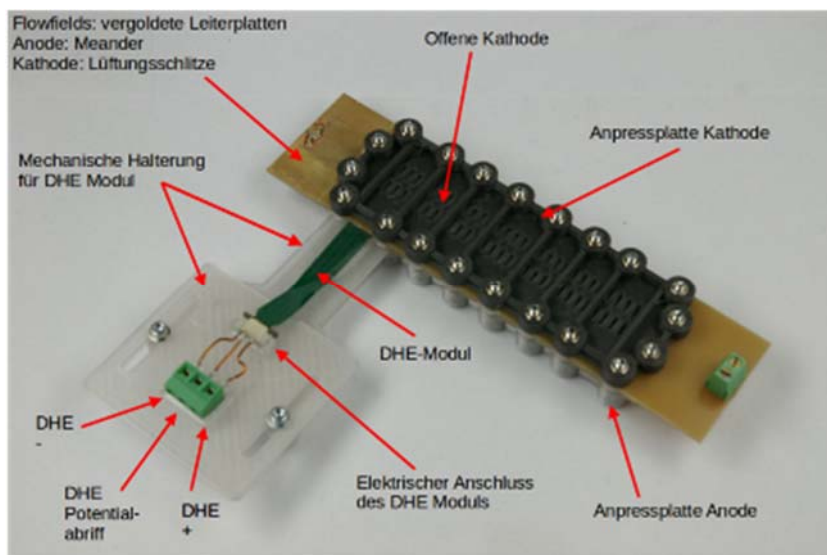


Abbildung 3-28:

Aufbau einer passiven PEMFC mit einer DHE-MEA

### 3.3.2 Mischpotentialbildung

Beträgt die Leerlaufspannung einer PEMFC im Allgemeinen knapp unter 1 V, sollte die theoretische Leerlaufspannung, wenn die idealen elektrochemischen Potentiale für Anode sowie Kathode von 0 mV<sub>SHE</sub> bzw. 1200 mV<sub>SHE</sub> zu Grunde gelegt werden, annähernd 1,2 V betragen. Ein Hinweis für diese Abweichungen von der theoretischen und der im praktischen Betrieb der PEMFC beobachteten Leerlaufspannung ist aus dem zeitlichen Verlauf der Zellspannung sowie des Anodenpotentials bei der erstmaligen Inbetriebnahme einer PEMFC (Abbildung 3-25) zu entnehmen. Bei einer erstmaligen Inbetriebnahme, bzw. wenn die Zelle zuvor über einen längeren Zeitraum hinweg nicht betrieben wurde, ist davon auszugehen,



dass zu Beginn der Messung sowohl auf der Anode, noch auf der Kathode absolut kein Wasserstoff vorhanden ist, welcher Einfluss auf das elektrochemische Potential nehmen könnte. Bezogen auf die mittels der integrierten DHE ermittelten Anodenpotentiale ist bei der Befüllung des Anodenraums der PEMFC ein Abfall des Anodenpotentials um etwa 1150 mV zu verzeichnen. Diese Differenz entspricht in etwa der Differenz der elektrochemischen Potentiale zwischen einer Sauerstoff- und einer Wasserstoffelektrode. Gleichzeitig ist zu diesem Zeitpunkt eine Zellspannung von  $> 1100$  mV zu verzeichnen. Gemäß des Zusammenhangs „ $U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}}$ “ muss also das elektrochemische Potential der Kathode um eben diesen Betrag oberhalb des Anodenpotentials liegen. Diese anfängliche Differenz zwischen dem Kathoden- und Anodenpotential entspricht der verzeichneten Differenz des Anodenpotentials beim erstmaligen Befüllen des Anodenraums mit Wasserstoff. In diesem Beispiel fällt sich Zellspannung im Laufe der nächsten Minute auf einen Wert von knapp unter 900 mV ab. Beim gleichzeitig mittels der integrierten DHE ist jedoch so gut wie kein Anstieg des Anodenpotentials zu verzeichnen. Als einzige Ursache für den Abfall der Zellspannung kann daher nur eine Verringerung des Kathodenpotentials in Betracht kommen. Die Verringerung des Kathodenpotentials kann auf die Ausbildung eines Mischpotentials in Folge der Diffusion von Wasserstoff durch die Membran von der Anode zur Kathode zurückgeführt werden.

### 3.3.3 Selbstbefeuchtung

Sowohl für den Protonentransport durch das Ionomer in den Katalysatorschichten bzw. der Membran, als auch für die Oxidations- und Reduktionsreaktionen auf der Anode bzw. der Kathode spielt die Feuchtigkeit eine zentrale Rolle. Bei der im Rahmen des SAFEREF Projekts eingesetzten passiven, mit offener Kathode eingesetzten PEMFC in Verbindung mit der ebenfalls sehr einfachen Testumgebung, besteht die einzige Möglichkeit der Befeuchtung der Zelle in der Selbstbefeuchtung durch das auf der Kathode gebildete Produktwasser. Der Effekt der Selbstbefeuchtung auf die Leistungsfähigkeit einer (passiven) PEMFC kann ebenfalls aus der zeitlichen Entwicklung von Zellspannung und Anodenpotentiale, wenn die Zelle unter Last betrieben wird, veranschaulicht (Abbildung 3-25; ab 1,5 min) werden. Auf Grund des langen Stillstands der Zelle ist davon auszugehen, dass diese gesamte MEA sehr trocken ist. Beim Übergang von der Leerlaufspannung zu einer Belastung der PEMFC von 2 A ist ein starker Abfall der Zellspannung von  $\sim 950$  mV  $\rightarrow$  550 mV zu verzeichnen, wobei der Anstieg des gemessenen Anodenpotentials nur wenige mV beträgt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Polarisierung der Kathode sowie die durch den Protonentransport durch die Membran hervorgerufenen Verluste den größten Anteil an der Verringerung der Zellspannung mit zunehmender Strombelastung haben. Im weiteren Verlauf, über die nächsten  $\sim 1,5$  min der Messung ist trotz konstanter Strombelastung der Zelle ein Anstieg der Zellspannung um  $\sim 150$  mV auf  $\sim 700$  mV zu verzeichnen, das Anodenpotential fällt gleichzeitig um wenige mV ab. Dieser Effekt wird auf einen, durch die Befeuchtung verringerten Widerstands des Protonentransports von der Anode zur Kathode zurückzuführen sein.

### 3.3.4 Polarisierung von Anode und Kathode

Die Ermittlung der Spannungs-Strom-Kennlinie ist als eine der gebräuchlichsten Methoden zur Charakterisierung einer PEMFC zu betrachten. Hierbei wird üblicherweise „nur“ die Spannung der gesamten Zelle in Abhängigkeit von der Strombelastung aufgenommen. Unter Verwendung der zusätzlichen Referenzelektrode können, wie bereits bei der Vorstellung der 3D-gedruckten passiven PEMFC (Abbildung 3-19) zusätzlich die Polarisierungen der Anode sowie der Kathode in Abhängigkeit von der Strombelastung mit erfasst werden. Einen direkten Vergleich der Funktionalität der aus Platindraht bzw. den DHE Modulen gefertigten DHE ergibt sich aus Abbildung 3-29 bzw. Abbildung 3-30. In beiden Fällen wird das Anodenpotential der

PEMFC durch die Strombelastung so gut wie nicht beeinflusst, es bleibt nahezu konstant. Auffällig zwischen den beiden Messungen ist jedoch, dass die Absolutwerte zwischen den mit der Pt-Draht DHE sowie dem DHE Modulen durchgeführten Messungen unterschieden. Hierbei ist zu beachten, dass das Potential der DHE sowohl vom Partialdruck des an der Elektrode anliegenden Wasserstoffs, als auch von der Protonenaktivität des Elektrolyten bzw. der Membran abhängig ist. Auf Grund der Bauweise der MEA können diese jedoch nicht auf definierte (Standard-) Werte eingestellt werden. Für die qualitative Beurteilung der Elektrodenpotentiale sind allerdings die relativen Änderungen der Potentiale entscheidender. Das Qualitätskriterium für die in die MEA integrierten DHE ist somit die Stabilität und Reproduzierbarkeit des an der DHE ausgebildeten Bezugspotentials.

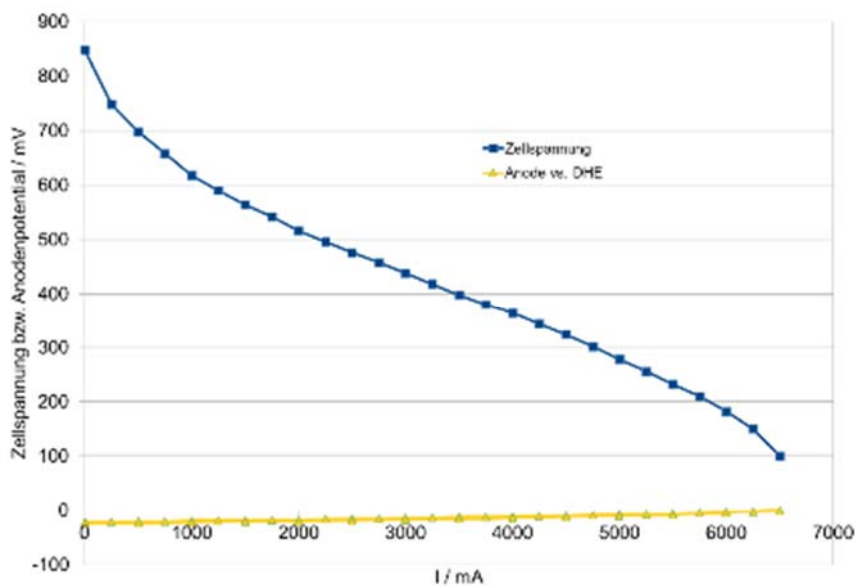


Abbildung 3-29:

Zellspannung und lokales, in Bezug auf die in die MEA integriert Pt-Draht DHE gemessenes Anodenpotential in Abhängigkeit von der Strombelastung der passiven PEMFC; erzwungene Konvektion auf der Kathode

Ein Beispiel für den Einsatz der in die MEA integrierten DHE zur Aufklärung des Betriebsverhaltens einer PEMFC ist in Abbildung 3-30 dargestellt. Diese Messreihen zur Ermittlung der Spannungs-Strom Kennlinien wurden an derselben PEMFC, jedoch mit unterschiedlich stark befeuchteten MEA durchgeführt. Im Vergleich zur Messreihe 1 war die PEMFC bei der Messreihe 2 durch eine vorherige Versuchsreihe ausgetrocknet. Dieses äußert sich an einem stärkeren linearen Abfall der Spannungs- Strom-Kennlinie, die auf einen höheren Diffusionswiderstand für die Protonen durch die Ionomer-Membran hindeuten. Bei beiden Messreihen bleibt das mittels der in die MEA integrierten DHE ermittelte Anodenpotential nahezu konstant. Dementsprechend kann geschlussfolgert werden, dass die Reaktionen an der Anode nicht die Ursache für die schlechtere Leistungsfähigkeit der trockeneren PEMFC ist. Einen sehr geringen Einfluss der Befeuchtung der MEA auf das gemessene Anodenpotential ist anhand der Kennlinien (Abbildung 3-30) der Messreihe 1 zu erkennen. Mit einem beschleunigten elektrochemischen Umsatz, bedingt durch die höhere Stromstärke, wird zunehmend mehr Wasser auf der Kathode gebildet. Gleichzeitig wurde bei diesen Messungen die Kathode mit einer erzwungenen Konvektion betrieben, bei der die Kathode unabhängig von der entnommenen Stromstärke mit einem gleichen Volumenstrom beaufschlagt wurde. Dementsprechend wird die PEMFC bei den hohen Stromstärken zunehmend befeuchtet. Bei der Messreihe 1 kann der geringe Anstieg des gemessenen Anodenpotential im Strombereich 0 mA  $\rightarrow$  ~ 2500 mA auf eine Polarisierung der Anode zurückgeführt werden, so ist im Bereich von ~ 2500 mA  $\rightarrow$  3750 mA ein leichter Abfall des Anodenpotentials mit zunehmender Strombelastung zu verzeichnen. Dieses ist, wenn nur die einfache Annahme, dass eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit eine höhere Polarisierung voraussetzt, gemacht wird nicht zu erklären. Bedingt durch eine höhere Konzentration der

Edukte für die Oxidationsreaktion des Wasserstoffs in Folge der besseren Befeuchtung, ist allerdings eine etwas geringere Polarisierung erforderlich. Ein ähnlicher Effekt konnte bereits im Rahmen der Selbstbefeuchtung bei der erstmaligen Inbetriebnahme der PEMFC (Abbildung 3-25; Betriebszeit > 1,5 min) verzeichnet werden (Kap. 3.3.3).

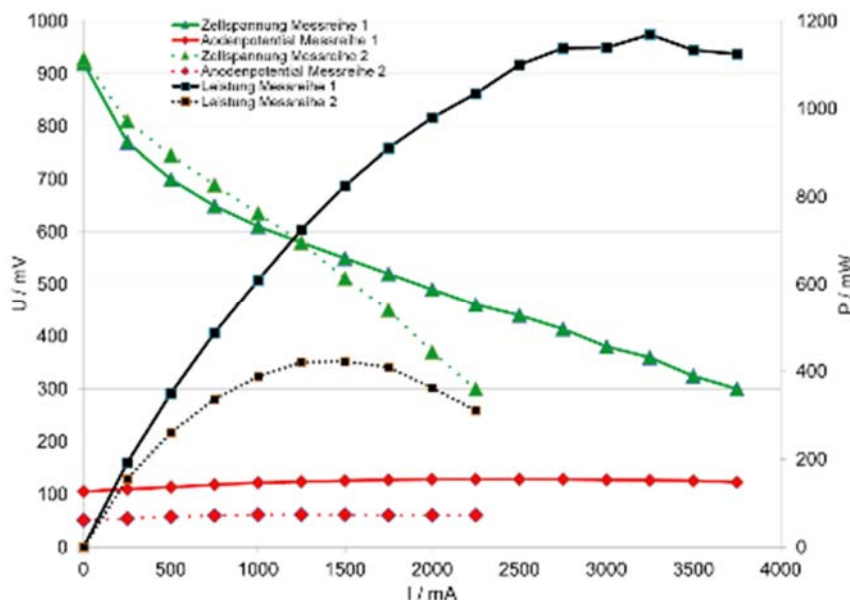


Abbildung 3-30:  
Zellspannung, elektrische Leistung sowie lokales, in Bezug auf die DHE (Modul 500 nm Platin) gemessenes Anodenpotential in Abhängigkeit von der Strombelastung der passiven PEMFC; Trockene bzw. eingefahrenne PEMFC

### 3.3.5 Lokale Anodenpotentiale bei Anreicherung von Inertgasen

Bei den bisherigen Messungen der Zellspannung bzw. des Anodenpotentials der PEMFC wurde durch ein häufiges Purgen eine optimale Wasserstoffversorgung über der gesamten Anode sichergestellt. Dementsprechend sind eventuelle Anstiege des gemessenen Anodenpotentials entweder auf eine Polarisierung der Anode, bedingt durch eine langsame Reaktionskinetik zurückzuführende Polarisierungseffekte, zurückzuführen. Insbesondere beim Betrieb einer PEMFC im DEAD-End Modus kann es auf der Anode zur Anreicherung von Inertgasen kommen, wodurch im Gegenzug die Konzentration bzw. der Partialdruck des Wasserstoffs abnimmt. Gemäß der Nernst-Gleichung kommt es an diesen, meist lokal begrenzten Stellen, zu einem starken Anstieg des Potentials der Anode. Dieses Betriebsverhalten einschließlich des Anstiegs des lokalen Anodenpotentials konnte mittels der in die MEA integrierten DHE und der damit erfassten lokalen Potentiale reproduzierbar erfasst werden (Abbildung 3-31). In diesem Beispiel wurde die passive PEMFC mit einer gesamten Stromstärke von 4 A belastet. Nach dem Purgen der Zelle ist hierbei nach einer Zeit von ~ 2,5 min ein zunächst leichter, nach ~ 3,5 min ein starker Anstieg des Anodenpotentials zu verzeichnen, wohingegen die gesamte Zellspannung nahezu konstant bleibt bzw. nur geringfügig abfällt. Basierend auf dem ermittelten Anstieg des Anodenpotentials sowie der gemessenen Zellspannung konnte das lokale Kathodenpotential bestimmt werden. In diesem Beispiel traten an der Kathode, obwohl die PEMFC unter Last mit einer Zellspannung von ~ 350 mV betrieben wurde, Potentials von > 850 mV auf. Bei diesen Potentials wird der meistens kohlenstoffbasierte Katalysatorträger zunehmend instabil und es kann zu lokalen Degradationen des Katalysators auf der Kathode kommen. Das lokale Anodenpotential kann somit, im Gegensatz zur Zellspannung, als eine sehr sensitive Messgröße zur Detektion eines lokalen Wasserstoffmangels und somit als in „Frühwarnsystem“ für zellschädigende Betriebsbedingungen eingesetzt werden. Anhand dieser Messungen konnte aufgezeigt werden, dass mittels der in eine MEA integrierten, auf vorgefertigten Modulen basierende DHE, der in der Literatur beschriebene kritische lokale Wasserstoffmangel zuverlässig detektiert werden kann.

Wurde, wenn ein starker Anstieg des Anodenpotentials verzeichnet wurde, die Anode gepurged, fiel das lokale Anodenpotential auf des ursprünglichen, an einer optimal mit Wasserstoff versorgen Anode gemessenen Wert zurück. Basierend auf diesen Beobachtungen wurden die in Kap. 3.4.3 beschriebenen Arbeiten zum bedarfsgerechten Purgen einer PEMFC durchgeführt.

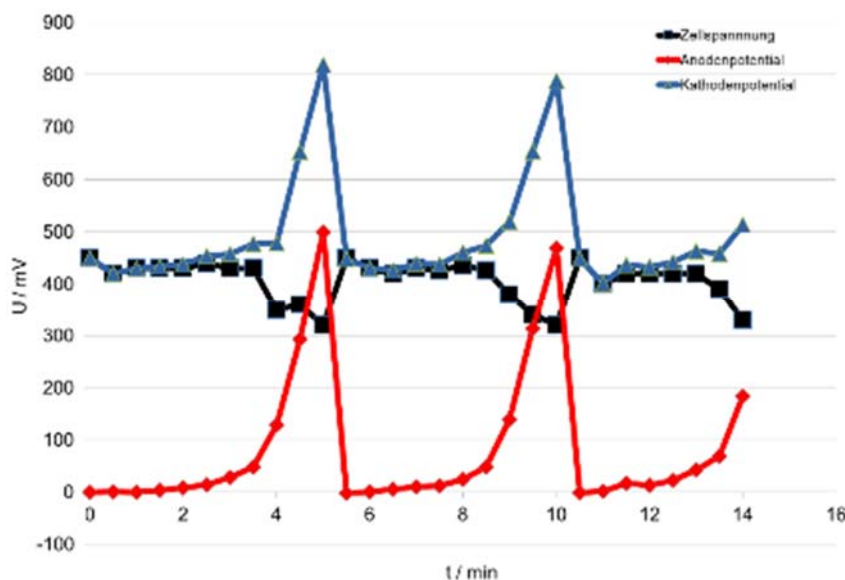


Abbildung 3-31:

Zeitliche Entwicklung von Zellspannung, Anodenpotential und Kathodenpotential (berechnet) eine im Dead-End Modus betriebenen passiven PEMFC bei regelmäßigem Pugen;  $I = 4 \text{ A}$

### 3.3.6 Haltbarkeit der in die MEA integrierten DHE

Weisen die auf den DHE-Modulen basierenden DHE bei den Ex-Situ Versuchen (Kap. 3.2.3.1) nur eine sehr geringe Betriebszeit von nur wenigen Stunden auf, war diese Problematik bei den In-Situ Messungen, beim Betrieb in realen PEMFC, nicht zu beobachten. Im Laufe des gesamten PEMFC Projekts ist keine in eine MEA integrierte und in realen PEMFC eingesetzt DHE ausgefallen. Bei einer, über mehrere Monate hinweg im fast täglichen Betrieb eingesetzten DHE-MEA waren optisch keinerlei Korrosionserscheinungen zu verzeichnen. Ebenso waren keinerlei Veränderungen des elektrochemischen Verhaltens des DHE Moduls selber, noch hinsichtlich der mit diesem Modul durchgeführten Messungen zu verzeichnen. Es ist daher davon auszugehen, dass die DHE-Module in eine MEA integriert und dauerhaft betrieben werden können.

### 3.3.7 Schlussfolgerungen zu den in die MEA integrierten DHE Elektroden

Anhand der zum Themenbereich „3.3 Charakterisierung einer PEMFC unter Verwendung einer in die MEA integrierten DHE“ durchgeführten Arbeiten kann geschlussfolgert werden, dass die DHE in eine MEA integriert und dauerhaft betrieben werden können. Basierend auf den dadurch zusätzlichen Messwerte der Anodenpotentiale können detaillierte Informationen über die elektrochemischen Zusammenhänge in einer PEMFC ermittelt werden. Verglichen mit den bisherigen Messansätzen, wie z.B. externe, über Ionomer-Brücken angekoppelte Referenzelektroden, konnte der gesamte Versuchsaufbau wesentlich vereinfacht, robuster und sehr leicht handhabbar aufgebaut werden. Die PEMFC mitsamt der in die randverstärkte MEA integrierten DHE bilden eine mechanisch robuste Einheit. Für den Betrieb dieser DHE-MEA sind keine prinzipiellen Modifikationen an der PEMFC erforderlich. Dementsprechend können folgende (Kap.3.1; Kap. 3.3) Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Entwicklung der Low-Cost PEMFC

- Mittels eines einfachen FDM-3D-Druckers sowie einer einfachen CNC-Fräse können funktionsfähige passive PEMFC zu vergleichsweise geringen Kosten aufgebaut werden.
- Die aus mechanischer und elektrochemischer Sicht sehr robusten passiven Low-Cost PEMFC können in einer minimalistischen Versuchsumgebung bestehend aus einer einfachen elektronischen Last und einer einfachen Wasserstoffversorgung im Dead End Modus betrieben werden.
- Mit dem minimalistischen Versuchsaufbau können die wichtigsten, mit einer PEMFC in Verbindung gebrachten Betriebseigenschaften einer PEMFC aufgezeigt werden. Dieser Versuchsaufbau kann somit für Ausbildungszwecke eingesetzt werden.

→ Es steht ein einfacher, robuster, kostengünstiger Versuchsaufbau für die Entwicklung und Erprobung einer mit einer DHE ausgestatteten MEA zur Verfügung.

- Charakterisierung einer passiven PEMFC mit in die MEA integrierten DHE
  - Es ist möglich eine auf einem vorgefertigten Modul basierende DHE in eine randverstärkte MEA zu integrieren
  - Die DHE-MEA kann in vorhandene PEMFC eingebaut und betrieben werden, ohne dass Modifikationen an der PEMFC erforderlich sind
  - Bei den im Rahmen des Projekts durchgeführten Messungen konnten mit alle Varianten der eingesetzten DHE (Abbildung 3-26; Abbildung 3-37) zuverlässige Messungen durchgeführt werden. Dieses trifft auch auf die mit einer nur 300 nm dicken Pt-Schicht versehenen DHE zu. Es können somit auch die kostengünstig herzustellenden DHE Module für den dauerhaften Einsatz in einer MEA verwendet werden.
  - Mittels der passiven, mit der DHE-MEA ausgestatteten PEMFC können alle relevanten, aus der Literatur bekannten Zusammenhänge zwischen Zellspannung, Elektrodenpotentiale und Betriebsbedingungen messtechnisch erfasst werden.
  - Mittels dieses robusten und kostengünstigen Aufbaus kann ein lokaler Wasserstoffmangel anhand eines starken Anstiegs des Anodenpotentials sehr frühzeitig und zuverlässig erkannt werden. Mittels dieses einfachen Versuchsaufbaus konnte die die grundlegende Hypothese des SAFEREF Projekts, die „Detektion eines lokalen Wasserstoffmangels“ messtechnisch erfüllt werden.

→ Es steht eine robuste Messumgebung zur Detektion eines lokalen Wasserstoffmangels in der PEMFC für die Entwicklung einer optimierten Betriebsstrategie zur Verfügung.

## 3.4 Aufbau und Einsatz einer Testumgebung zur Ermittlung der optimalen Purgestrategie

### 3.4.1 Aufbau der Testumgebung

Bei den ersten mit der passiven PEMFC durchgeführten Messungen (Abbildung 3-20) zeigte sich, dass die Strömungsverhältnisse der Luft auf der Kathode einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der PEMFC haben. Neben der Versorgung der Kathode mit Sauerstoff werden durch die Strömungsverhältnisse auf der Kathode auch der Abtransport des Produktwassers auf der PEMFC beeinflusst. In den konventionellen PEMFC Stacks und Systemen ist der Volumenstrom auf der Kathode, die Stöchiometrie, ein weiterer entscheidender Betriebsparameter. Damit der Einfluss von unterschiedlichen Luftströmen auf der Kathode auf die Leistungsfähigkeit der PEMFC und der Anreicherung von Inertgasen

reproduzierbar untersucht werden können, wurden sowohl die passive Einzelzelle (Abbildung 3-28) als auch die beiden Kathoden des aus 2 Zellen bestehende Shortstacks (Abbildung 3-34) mit Adaptern (Abbildung 3-14) für die Versorgung mit Druckluft, zur Realisierung einer erzwungenen Konvektion auf der bzw. den Kathoden versehen. Die Luftversorgung erfolgte mittels eines mit zwei separaten Kanälen ausgestatteten Membrankompressors. Die von diesem Kompressor geförderte Luftmenge konnte durch eine Variation der Betriebsspannung zwischen 8 V → 24 V entsprechend geringer Luftstrom → extrem starker Luftstrom variiert werden. Auf eine genaue Quantifizierung der entsprechenden Volumenströme wurde verzichtet. Für die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Messungen war die Möglichkeit reproduzierbar unterschiedliche Luftströme auf der bzw. den Kathoden zu realisieren ausschlaggebend. Mit diesem Teststand war nur ein reiner Handbetrieb möglich, d.h. die Messwerte für Zell- und ggf. Stack-Spannung, Strom und Anodenpotential mussten händisch aufgeschrieben werden. Ebenso wurde das Purge-Ventil händisch betätigen.

### 3.4.2 Ermitteln der Inertgase

Gemäß der dem Projektantrag zu Grunde liegenden Literatur ist eine lokale Wasserstoffverarmung auf der Anode einer im Dead-End Modus betriebenen PEMFC „nur“ auf eine Anreicherung von Inertgasen, einer Anreicherung des durch die Membran von der Kathode zur Anode diffundierenden Stickstoffs zurückzuführen. Bei den über jeweils längeren Zeiträumen von in der Regel > als 1,5 h durchgeführten Messungen an der einzelnen PEMFC zeigte sich jedoch, dass das Auftreten des ersten starken Anstiegs des Anodenpotentials erst nach einer Einfahrzeit von üblicherweise mehr als 20 Minuten zu verzeichnen war. Dieses Verhalten ist beispielhaft in Abbildung 3-32 am Beispiel einer zunächst unter natürlicher Konvektion (offene selbstatmende Kathode) und einer Stromstärke von 4 A belasteten passiven Einzelzelle in Abbildung 3-32 dargestellt. Nach einer Einfahrzeit von etwa 20 Minuten konnten in einem Abstand von 5 min nach dem jeweils letzten Purgen Anstiege des lokalen Anodenpotentials um 150 mV bis 300 mV zu verzeichnen, wobei die Zellspannung nur um wenige Millivolt abfällt. Wurde die Versorgung der Kathode mit Luft von einer natürlichen Konvektion, selbstatmende Zelle, auf eine erzwungene Konvektion mit einem sehr hohen Volumenstrom bei gleichbleibender Strombelastung umgestellt, so konnten zwei Effekte verzeichnet werden. Die Zellspannung steigt in Folge einer effizienteren Versorgung der Kathode mit Luft bzw. Sauerstoff sehr stark an. Gleichzeitig fielen die Anstiege des Anodenpotentials nach den jeweiligen Purgevorgängen zunehmend geringer aus, bis nach einer weiteren Betriebszeit von 10 min kein nennenswerter Anstieg des Anodenpotentials mehr zu verzeichnen waren.

Bei einem gesteigerten Volumenstrom auf der Kathode ist auch mit einer verbesserten Versorgung der Kathode mit Stickstoff und somit auch mit einer erhöhten Diffusionsrate des Stickstoffs durch die Membran hindurch in den Anodenraum zu rechnen. Dieses hätte zu einer schnelleren Ausbildung von Bereichen mit einer Wasserstoffunterversorgung und dementsprechend zu einem schnelleren Anstieg des Anodenpotentials geführt. Dieses Verhalten war jedoch nicht zu verzeichnen. Mit einem zunehmenden Luftstrom auf der Kathode wird gleichzeitig mehr Wasser bzw. Wasserdampf aus der PEMFC ausgetragen. Eine geringere Wassermenge in der PEMFC führt somit zu einer Verringerung von Bereichen mit einer lokalen Unterversorgung an Wasserstoff. Die Effekte einer lokalen Ansammlung von Inertgas und somit die Ausbildung eines zellschädigenden Wasserstoffmangels sind dementsprechend hauptsächlich auf eine Anreicherung von Wasserdampf bzw. von Wasser zurückzuführen. Für diese Überlegungen spricht auch, dass sich nach einem Betrieb dieser Zellen von mehreren Stunden am Auslassventil eine größere Menge an Kondenswasser angesammelt hatte. Die gleichen Effekte, ein zunehmender Luftstrom auf den Kathoden führt

zu einem gesteigerten Abtransport von Wasser aus der Zelle bzw. dem Stack konnte an den am Shortstack bei unterschiedlichen Beaufschlagungen der Kathoden mit Luft verzeichnet werden (Abbildung 3-37).

Die in einer PEMFC enthaltene Wasser- und Feuchtigkeitsmenge ergibt sich aus einem komplexen Zusammenspiel zwischen der durch den elektrochemischen Umsatz von Wasserstoff gebildeten Menge an Produktwasser, sowie dem Abtransport von Wasser bzw. Feuchtigkeit aus der PEMFC, welche unter anderem durch Volumenstrom, Temperatur und relativer Feuchte der über die Kathode geleitete Luft beeinflusst wird. Mit einer zunehmenden Strombelastung der PEMFC bzw. des Stacks sowie einer abnehmenden Luftversorgung der Kathode bzw. der Kathoden ist somit mit einer zunehmenden Rate, mit der sich das hauptsächlich aus Wasserdampf bestehende Inertgas in der Anode anreichert und somit ein Anstieg des Anodenpotentials hervorruft, zu rechnen. Dieser Zusammenhang konnte, hier beispielhaft an den Messungen an einem Shortstack aufgezeigt (Abbildung 3-37). bestätigt werden.

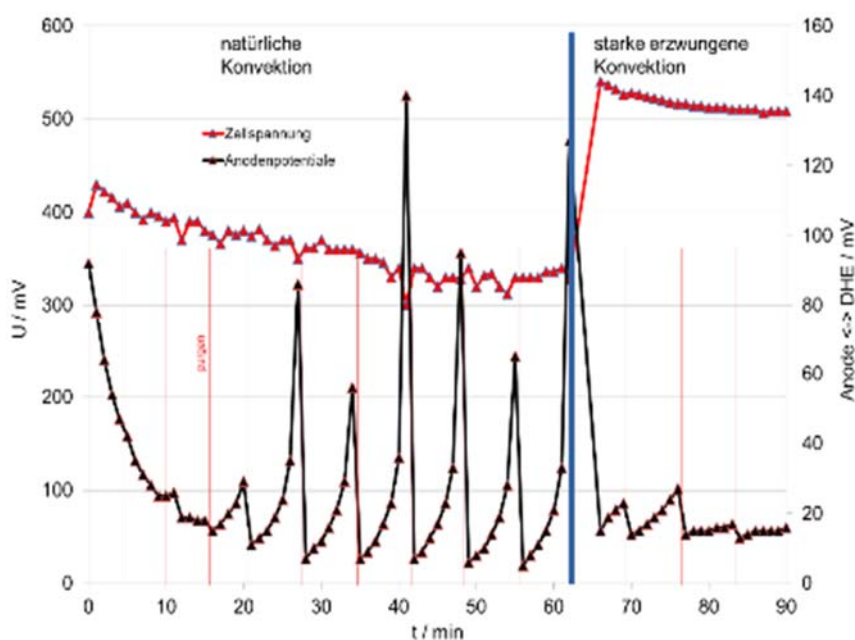


Abbildung 3-32:

Zeitliche Entwicklung der Zellspannung und des lokalen Anodenpotentials einer passiven, im Dead-End betriebenen PEMFC bei konstantem Strom; Kathode unter natürlicher bzw. erzwungener Konvektion; Stromstärke 4 A

### 3.4.3 Bestimmung einer optimalen Purge-Strategie

Bei einer im Dead-End Modus betriebenen PEMFC bzw. einem Stack besteht eine optimale Purge-Strategie darin zuverlässig die zellschädigenden, auf einen lokalen Wasserstoffmangel zurückzuführenden Betriebsbedingungen zu vermeiden. Idealerweise werden dabei allerdings die durch das Purgen verursachten Verluste an Wasserstoff minimiert. Wie bereits bei der Charakterisierung einer mit Referenzelektroden ausgestatteten PEMFC (Kap. 3.3.5; Abbildung 3-31) gezeigt werden konnte, ist bei den entsprechenden Betriebsbedingungen bereits ein starker Anstieg des lokalen Anodenpotentials zu verzeichnen, während gleichzeitig die Änderungen der Zellspannung nur sehr gering ausfallen. Eine allein auf der Zellspannung basierende Purge-Strategie ist dementsprechend zur Vermeidung von zellschädigenden Bedingungen nur wenig geeignet.

Im Projektantrag wurde die Hypothese aufgestellt, dass die mittels der in die PEMFC integrierten DHE ermittelten Anodenpotentiale als Grundlage für eine optimierte Purge-Strategie eingesetzt werden können. Als Kriterium wurde dabei der relative Anstieg des Anodenpotentials nach dem letzten Purgen aufgeführt. Als Basiswert wurde dabei das mittels der DHE erfasste Membranpotential unmittelbar nach dem letzten Purgen verwendet. Hierbei

wurde angenommen, dass die Anode komplett mit Wasserstoff gefüllt ist und dementsprechend keine lokale Unterversorgung vorliegt. Die Vorteile dieser optimierten, auf dem Anstieg des Anodenpotentials basierenden Purge-Strategie im Vergleich zu einer auf festen Zeitabständen basierenden Strategie sind in Abbildung 3-33 am Beispiel einer unter natürlicher Konvektion und an einem konstanten Lastwiderstand betriebenen passiven PEMFC dargestellt. Bei einem Purgen in festen Zeitabständen ist ein zunehmender Anstieg des Anodenpotentials um teilweise mehr als 250 mV zu verzeichnen. Ebenso tritt hierbei bereits ein deutlich sichtbarer Abfall der Leistung der PEMFC auf. Dieses kann durch die auf den Messwerten des Anodenpotentials basierender Purge-Strategie vermieden werden. Wird immer bei einem Anstieg des Membranpotentials um 60 mV Gepurged, kann ein deutlich gleichmäßigerer Betrieb der Zelle erreicht werden. Durch ein häufigeres Purgen bei einem Anstieg des Anodenpotentials um jeweils 40 mV gegenüber dem jeweiligen Basiswert kann im Vergleich zu einem Purgen alle 60 mV ein noch gleichmäßigerer Betrieb der Zelle erreicht werden. Hier sind die Auswirkungen der Verringerung des Purge-Kriteriums von einer Reduzierung des Anstiegs von 60 mV auf 40 mV auf die elektrische Leistung der Zelle sowie der Zellspannung jedoch minimal. Insbesondere die Änderungen der Zellspannungen liegen, wenn anhand des Anstiegs des Membranpotentials gepurged wird, im Bereich der Messungenauigkeiten. Erst bei einem Anstieg des lokalen Anodenpotentials um mehr als 100 mV sind merkliche Auswirkungen auf die Zellspannung sowie der Leistung der Zelle zu erkennen. Gemäß diesen Messwerten wurde als ein optimales Purge-Kriterium ein Anstieg des lokalen Anodenpotentials um 60 mV festgelegt.

Aus diesen Messungen ist ebenfalls zu erkennen, dass das mittels der DHE erfasste Membranpotential selbst bei einer eingefahrenen Zelle leicht driftet und nicht konstant ist. Als Ursache können hierfür z.B. eine sich ändernde Befeuchtung der Membran und somit eine sich ändernde Protonenaktivität unmittelbar an der DHE in Frage kommen. Dieser Potentialdrift erstreckt sich jedoch über einen recht langen Zeitraum, der wesentlich größer ist, als die Zeiträume in denen es zu einem Anstieg des Potentials in Folge eines lokalen Wasserstoffmangels kommt. Die in die MEA integrierte DHE weist somit ein Referenzpotentials mit einer ausreichenden Kurzzeitstabilität auf. Diese Messungen verdeutlichen aber auch, dass der entsprechende Basiswert, auf den der nächste Anstieg des Anodenpotentials nach dem Purgen bezogen wird, nach jedem Purge-Vorgang neu festgelegt werden muss.

Wie bereits im vorherigen Kapitel 3.4.2 beschrieben, ist die Rate mit der das Anodenpotential in Folge einer lokalen Anreicherung von hauptsächlich Feuchtigkeit ansteigt, sowohl vom Betriebspunkt der Zelle bzw. des Stacks, als auch von der Luftversorgung auf der bzw. den Kathoden abhängig. Wird als Kriterium für ein optimales Purgen jeweils ein fester Anstieg des in Bezug auf die Referenzelektrode gemessenen Anodenpotentials verwendet, so ist zu erwarten, dass umso häufiger gepurged werden muss, je mehr Strom aus der Zelle bzw. dem Stacks entnommen und je geringer die Luftströme an der bzw. den Kathoden ausfallen. Diese Vermutung konnte ebenfalls am Beispiel des automatisierten Betriebs eines Shortstacks (Abbildung 3-38) aufgezeigt, bestätigt werden.



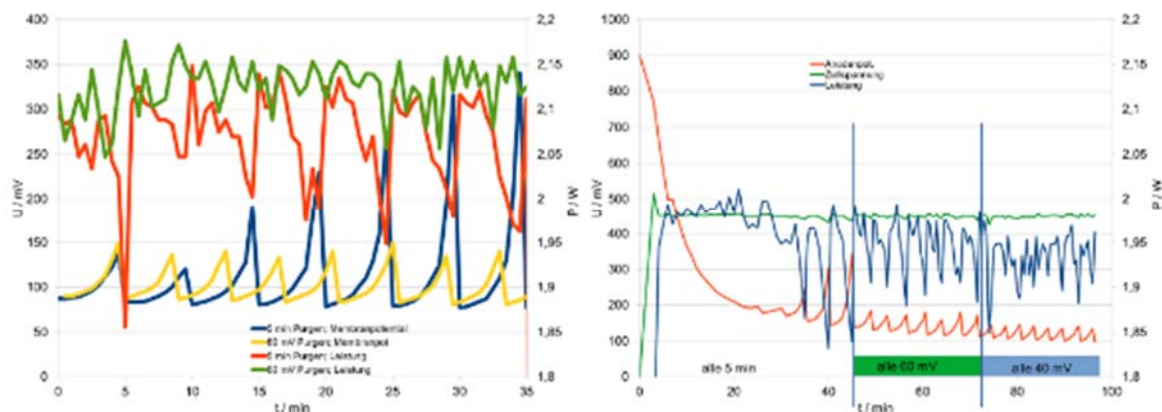


Abbildung 3-33: Zeitliche Entwicklung der Zellspannung und des Anodenpotentials einer im Dead-End Modus an einem konstanten Widerstand betriebenen passiven PEMFC; links) purgen bei 60 mV Anstieg vs. festes Intervall; rechts) 5 min Intervall, 60 mV bzw. 40 mV Anstieg

### 3.4.4 Schlussfolgerung zur Entwicklung der optimalen Purge-Strategie

Durch den Langzeitbetrieb der mit DHE-MEA ausgestatteten passiven Einzel-Zellen unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen wie Stromstärke und Intensität der natürlichen bzw. erzwungenen Konvektion auf der Kathode konnten die Eigenschaften dieser im Dead-End Modus betriebenen PEMFC umfassend charakterisiert werden. Basierend auf diesen Arbeiten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Entwicklung der Low-Cost PEMFC
  - Mittels eines einfachen FDM-3D-Druckers sowie einer einfachen CNC-Fräse können funktionsfähige passive PEMFC zu vergleichsweise geringen Kosten aufgebaut werden.
  - Die aus mechanischer und elektrochemischer Sicht sehr robusten passiven Low-Cost PEMFC können in einer minimalistischen Versuchsumgebung bestehend aus einer einfachen elektronischen Last und einer einfachen Wasserstoffversorgung im Dead End Modus betrieben werden.
  - Mit dem minimalistischen Versuchsaufbau können die wichtigsten, mit einer PEMFC in Verbindung gebrachten Betriebseigenschaften einer PEMFC aufgezeigt werden. Dieser Versuchsaufbau kann somit für Ausbildungszwecke eingesetzt werden.
- Es steht ein einfacher, robuster, kostengünstiger Versuchsaufbau für die Entwicklung und Erprobung einer mit einer DHE ausgestatteten MEA zur Verfügung.
- Charakterisierung einer passiven PEMFC mit einer in die MEA integrierten DHE
  - Es ist möglich eine auf einem vorgefertigten Modul basierende DHE in eine randverstärkte MEA zu integrieren
  - Die DHE-MEA kann in vorhandene PEMFC eingebaut und betrieben werden, ohne dass Modifikationen an der PEMFC erforderlich sind
  - Mittels der passiven, mit der DHE-MEA ausgestatteten PEMFC können alle relevanten, aus der Literatur bekannten Zusammenhänge zwischen Zellspannung, Elektrodenpotentiale und Betriebsbedingungen messtechnisch erfasst werden.
  - Mittels dieses robusten und kostengünstigen Aufbaus kann ein lokaler Wasserstoffmangel anhand eines starken Anstiegs des Anodenpotentials sehr frühzeitig und zuverlässig erkannt werden. Mittels dieses einfachen

Versuchsaufbau konnte die die grundlegende Hypothese des SAFEREF Projekts, die „Detektion eines lokalen Wasserstoffmangels“ messtechnisch erfüllt werden.

→ Es steht eine robuste Messumgebung zur Detektion eines lokalen Wasserstoffmangels in der PEMFC für die Entwicklung einer optimierten Betriebsstrategie zur Verfügung.

- Ermittlung der Purge-Strategie Einzelzelle:
  - Bei den im Dead-End Modus betriebenen passiven PEMFC besteht ein Großteil der im Anodenraum angereicherten Inertgase aus Wasser bzw. Wasserdampf
  - Das über die in die MEA integrierte DHE ermittelte Anodenpotential kann als ein zentrales Kriterium für die Steuerung des Purge-Vorgangs verwendet werden.
  - Der Basiswert, auf den der Anstieg des Anodenpotentials bezogen wird, muss in regelmäßigen Abständen, idealerweise nach jedem Purge-Vorgang neu festgelegt werden.
  - Durch ein rechtzeitiges Purgen werden sowohl kritische, zu Degradationen der MEA führende Betriebszustände vermieden, als auch ein gleichmäßiger Betrieb der PEMFC ermöglicht.

→ Es steht eine robuste Messtechnik zum Erfassen aller für eine optimierten Purge-Strategie von passiven PEMFC erforderlichen Parameter sowie die Grundlagen der auf diesen Messwerten basierenden Purge-Strategie zur Verfügung. Mit diesen Erkenntnissen kann der abschließende Entwicklungsschritt dieses Projekts, der Shortstack, in Angriff genommen werden.

### 3.5 Aufbau und Betrieb eines mit DHE-MEA ausgestatteten Shortstacks

#### 3.5.1 Design und Montage des Shortstacks

Für die bisherigen Entwicklungsarbeiten hatten sich die 3D-gedruckten passiven, mit offener Kathode betriebenen PEMFC als sehr zuverlässig erwiesen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der an den einzelnen Zellen und den am Stack ermittelten Ergebnissen, sollte das Stack ebenfalls als passives, mit offenen Kathoden ausgestattetes Stack realisiert werden. Bedingt durch die Anforderung der offenen Kathoden konnte dieses Stack nur in einer planaren Anordnung, bei der die einzelnen Zellen nebeneinander angeordnet sind, realisiert werden. Eine weitere Anforderung bestand darin, für das Stack möglichst viele Komponenten der zuvor entwickelten und erprobten Einzelzelle einsetzen zu können. Ursprünglich wurde die Entwicklung eines aus 5 bis 6 Einzelzellen bestehendes planares Stack angestrebt. Bei der Konzeptionierung eines derartigen Stacks stellte sich jedoch heraus, dass dieses auf Grund der Abmessungen des zur Verfügung stehenden 3D-Druckers nicht hätte gefertigt werden können. Als Lösung wurde daher die eine doppelseitige Ausführung des Stacks in Betracht gezogen. Bei dieser Variante werden die jeweiligen einzelne Zellen jeweils mit der Anodenseite auf eine zentrale Anoden-Baugruppe aufgeschraubt. Als Versuchsmuster, welches im weiteren Verlauf des Projekts als Shortstack eingesetzt wurde, wurde ein aus 2 einzelnen Zellen bestehendes Ultra-Shortstack aufgebaut. Bei diesem, um eine zentrale Anodeneinheit herum aufgebauten Stack, müssen die Gasanschlüsse für den Ein- und Auslass des Wasserstoffs seitlich neben den Zellen engbracht werden. Ebenso ist, die beiden Einzelzellen sind gastechnisch in Reihe geschaltet, eine in die zentrale Anodenbaugruppe integrierte Verbindung zwischen der ersten und der zweiten Zelle erforderlich. Die Fertigung dieser, in der (Abbildung 4-34 oben) farbig dargestellten gasdichten Bauteile ist nur mit additiven Verfahren, dem 3D-Druck (Kap. 3.1.2.6) möglich. Das komplett aufgebaute Shortstack ist in (Abbildung 4-34 unten) dargestellt und wurde in dieser Konfiguration für die weiteren, in diesem Kapitel vorgestellten Messreihen eingesetzt.

Bei dem realisierten, aus zwei Einzelzellen bestehenden Shortstack sind die Zellen aus gastechnischer Sicht in Reihe geschaltet. Das Anodenabgas aus der Zelle 1 wird, mitsamt den ggf. enthaltenen Inertgasen in die Zelle 2 geleitet. Eine derartige Kaskadierung der Gasführung auf der Anode ist in unterschiedlichen Ausführungen zur Gewährleistung einer effizienten Ausnutzung des eingesetzten Wasserstoffs aus der Literatur bekannt [26, 27]. Bei einer gastechnischen Kaskadierung der Zelle hin zu einer einzelnen, abschließenden Zelle ist davon auszugehen, dass sich die zu den lokalen Wasserstoff-Unterversorgungen führenden Inertgase von Kaskadenstufe zu Kaskadenstufe, bzw. im Falle des hier eingesetzten Shortstacks, von Zelle zu Zelle anreichern. Die grundlegende Idee ist dementsprechend diese letzte Zelle mit einer DHE auszustatten und quasi als Sensorzelle z.B. für die Steuerung des Purge-Vorgangs des gesamten Stacks einzusetzen.

Damit dieses Konzept einer abschließenden Sensorzelle auf seine Funktionalität hin überprüft werden kann, wurden bei dem aus zwei Einzel-Zellen Bestehenden Shortstack beide Zellen mit einer DHE-MEA ausgestattet. Für die Charakterisierung des gesamten Stacks wurden sowohl die Spannung des gesamten Stacks, die der einzelnen Zellen, als auch die lokalen Anodenpotentiale am Auslass der jeweiligen Einzel-Zelle bzw. des Stacks miterfasst.

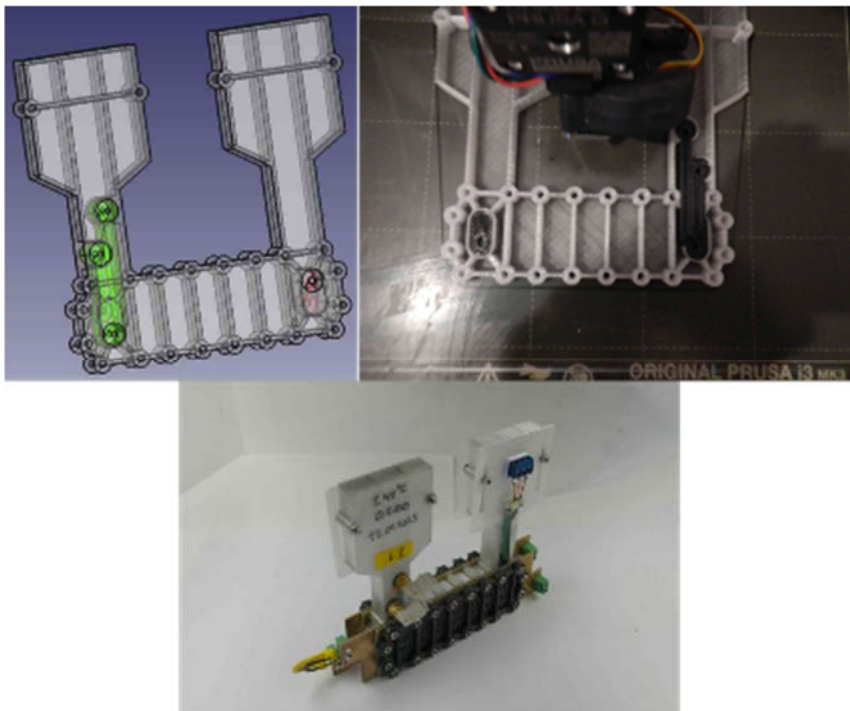


Abbildung 3-34:

Doppelseitiges 2er-Shortstack;  
oben links) transparentes CAD Modell des mittleren Anodenbauteils;  
obenrechts) Anoden-Bauteil im Druck - Blick in die Gaskanäle; unten) fertig montiertes doppelseitiges Stack

### 3.5.2 Testumgebung zum automatisierten Betrieb eines DHE-MEA Shortstacks

Gemäß dem Projektkonzept sollte die gastechnisch gesehene letzte Zelle des Stacks, in der sich die über dem gesamten Stack verteilt angesammelten Inertgase bzw. Feuchtigkeit anreichern, als Sensorzelle eingesetzt werden. Bei der Konzeption des in Kap. 3.5.1 vorgestellten Designs wurde daher angenommen, dass anhand der Anstiege des Anodenpotentials der Sensorzelle als alleiniges Kriterium für ein effizientes, automatisiertes Purgen eines PEMFC Stacks ausreichend ist. Dabei wurde des Weiteren davon ausgegangen, dass durch dieses automatisierte Purgen sowohl kritische und schädliche Betriebsbedingungen in der Sensorzelle, als auch vor allen Dingen im restlichen Stack zuverlässig vermieden werden können. Für die Entwicklung und Verifizierung der entsprechenden Mess- und der darauf basierenden Regel- bzw. Purge-Technik muss die entsprechende Testumgebung für den eingesetzten 2er-Shortstack folgende Anforderungen erfüllen.

- Erzwungene Konvektion mit jeweils unterschiedlichen, definierten Luftmengen auf den Kathoden
- Erfassung der Spannung des Stacks sowie der Spannungen der einzelnen Zellen in Abhängigkeit vom Strom
- Erfassung der lokalen Anodenpotentiale am Ausgang der jeweiligen einzelnen Zellen
- Automatisches Purgen des Stacks beim starken Anstieg des Anodenpotentials der 2. Zelle, der Sensorzelle

Der Aufbau dieses Teststands ist in Abbildung 3-35 dargestellt. Im Prinzip stellt diese Testumgebung eine Erweiterung des in Kap. 3.4.1 beschriebenen, rein von Hand bedienten Teststand dar. Für die automatisierte Datenerfassung, Auswerten des Anodenpotentials der Sensorzelle sowie Auslösen des Purge-Vorgangs wurde ein am ZBT entwickeltes und für den automatisierten Betrieb von kleineren Brennstoffzellen-Stacks routinemäßig eingesetztes Steuergerät verwendet. Dieses Steuergerät kann autonom betrieben werden und ermöglicht somit bereits einen automatisierten Betrieb des Stacks. Für die Protokollierung der entsprechenden Messdaten wurde ein handelsübliches Smartphone eingesetzt. Ebenso wie bei den bisher realisierten passiven PEMFC und Versuchsständen wurde das Konzept eines sehr einfachen, kompakten und kostengünstigen Aufbaus beibehalten. Zusätzlich zum Steuergerät wurden in diesen Versuchsaufbau noch herkömmliche Voltmeter für die direkte und unmittelbare Kontrolle der jeweiligen Messwerte mit integriert.



Abbildung 3-35:

Realisierter Aufbau zum automatisierten Betrieb eines mit DHE-MEA ausgestatteten passiven Shortstacks basierend auf den ermittelten lokalen Anodenpotentialen

### 3.5.3 Grundlegende Charakterisierung des Shortstacks

Zur Überprüfung der prinzipiellen Funktionalität des Shortstacks wurden bei unterschiedlichen Luftmengen auf den Kathoden Spannungs-Strom Kennlinien aufgenommen. Dabei wurden neben der Spannung des gesamten Stacks auch die Spannungen der einzelnen Zellen sowie der jeweiligen Anodenpotentiale mit aufgenommen. Anhand der in Abbildung 4-36 dargestellten Kennlinien zeigt sich, dass beide Einzelzellen sowohl fast identische Spannungs-Stromkennlinien, als auch eine qualitativ identische Entwicklung der Anodenpotentiale in Abhängigkeit von der Stromstärke aufweisen. Basierend auf diesen Messwerten ist somit davon auszugehen, dass mit dem vorgestellten, auf per 3D-gedruckten Komponenten basierenden Shortstack in Verbindung mit der Testumgebung (Abbildung 4-35) sowohl ein funktionsfähiges Stack, als auch insgesamt die Voraussetzungen geschaffen werden konnten, um die abschließenden Arbeiten zum automatisierten Betrieb des Shortstacks durchführen zu können.

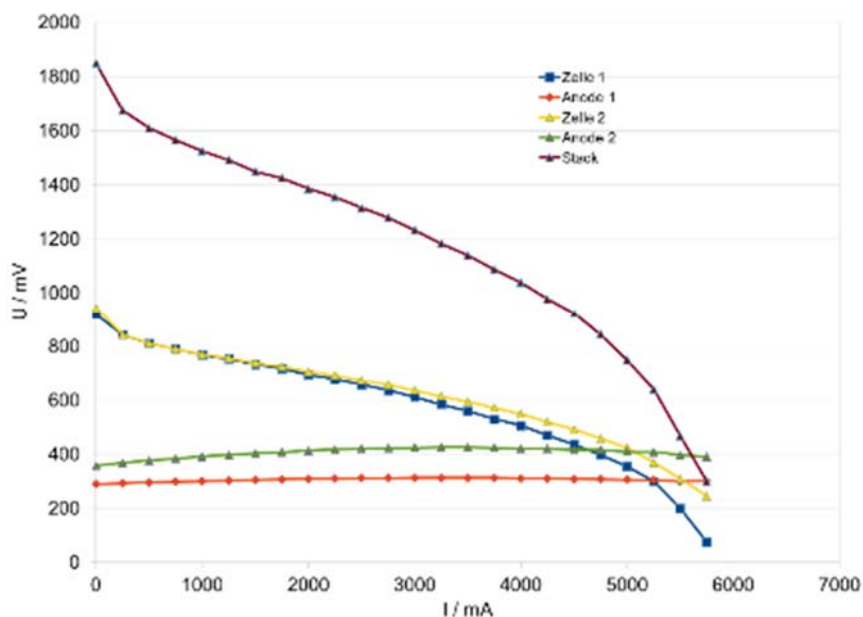


Abbildung 3-36:

Spannungs-Stromkennlinien eines Shortstacks, Abhängigkeit der Stack- und Einzelzellspannungen sowie der jeweiligen Anodenpotentiale in Abhängigkeit von der Strombelastung

Bei den Langzeitmessungen mit konstanten Stromwerten, jedoch unterschiedlichen über die Kathoden geleiteten Volumenströmen, konnten ebenfalls die von den Messungen an den Einzelzellen bekannten Ergebnissen hinsichtlich der Anreicherung von Inertgasen bzw. Wasserdampf im Anodenraum reproduziert werden (Abbildung 3-37). Wurden die Zellen bzw. der Stack mittels eines sehr hohen Volumenstroms getrocknet, konnten keine Anreicherungen von Inertgasen, von Wasserdampf in den jeweiligen Anodenräumen anhand der jeweiligen Anodenpotentiale festgestellt werden. Bei geringeren Luftströmen stieg mit zunehmender Strombelastung die Intensität, mit der die lokale Wasserstoffverarmungen auftraten. Hierbei fällt jedoch auf, dass die Anstiege des Anodenpotentials, die auf eine Anreicherung von Wasserdampf hindeuten, nur bei der als Sensorzelle konzipierten 2. Zelle des Stacks zu verzeichnen ist. Ebenso sind bei der Zellspannung dieser 2. Zelle, der Sensorzelle im zeitlichen Zusammenhang mit einem sehr starken Anstieg des Anodenpotentials Einbrüche zu verzeichnen. Dieses deutet auf eine extrem starke Anreicherung von Inertgasen im Anodenraum hin. Dieses Verhalten konnte bei den einzelnen PEMFC immer dann verzeichnet werden, wenn zu selten gepurged wurde.

Bezogen auf den in diesem Kapitel beschriebenen Messungen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das Konzept einer abschließenden Sensorzelle zur Detektion von sich anreichernden Inertgasen in einem im Dead-End Modus betriebenen PEMFC-Stack plausibel ist.

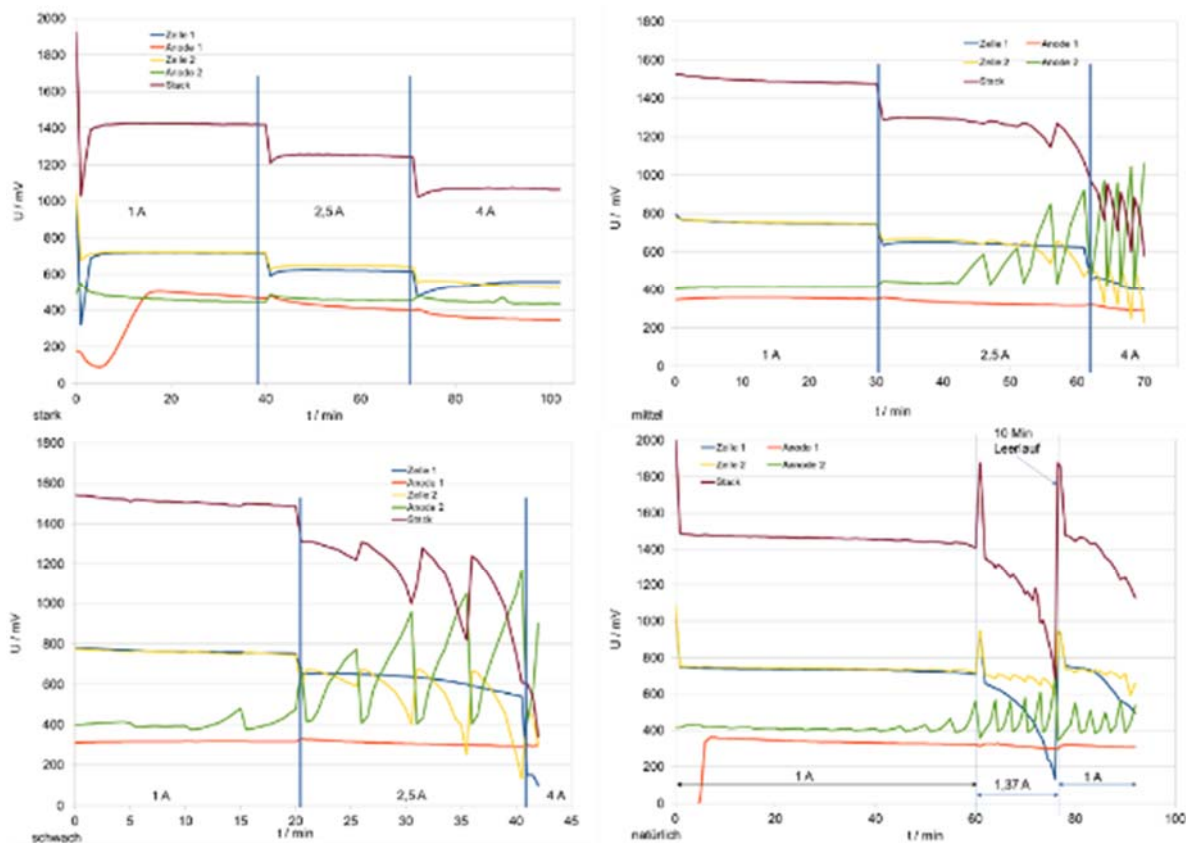


Abbildung 3-37: Zeitliche Entwicklung der Stack- sowie Einzelzellspannungen sowie der jeweiligen lokalen Anodenpotentiale eines 2er-Shortstacks; Kathoden mit starker, mittlerer, schwacher erzwungener bzw. natürlicher Konvektion

### 3.5.4 Automatisierter Betrieb des Shortstacks basierend auf den Anodenpotentialen

Für die automatisierte Steuerung des Purgens des passiven Stacks wurden die mittels der DHE-MEA ermittelten Anodenpotentiale der 2. Zelle des Stacks, der Sensorzelle, ausgewertet. Als Purge-Kriterium wurde dabei der Anstieg des ermittelten Anodenpotentials um 60 mV eingesetzt. Als Referenzwert wurde dazu das Anodenpotential unmittelbar nach dem Purgieren eingesetzt. Wie aus den zeitlichen Verläufen der Stack- und Zellspannungen sowie der Anodenpotentiale (Abbildung 3-38) zu erkennen ist, sind, in Abhängigkeit von der Strombelastung des Stacks Purge-Intervalle von weniger als 30 Sekunden erforderlich. Die Purge-Intervalle fallen dabei umso kürzer aus, je höher die eingestellte Stromstärke ist. Für diese Messungen wurden die Kathoden des Stacks mit einem vergleichsweise geringen Luftstrom beaufschlagt. Dementsprechend ist mit einem geringen Austrag des Produktwassers über die Kathoden und somit einer starken Anreicherung der Feuchte in den Anoden bzw. der Sensorzelle zu rechnen. Unter diesen Bedingungen trat bei einem konstanten Purge-Intervall von 5 min eine extrem starke Anreicherung von Inertgasen in der Sensorzelle und sehr instabiler Betrieb des Stacks auf (Abbildung 3-37). Durch die Automatisierung des Purgens konnte hingegen ein gleichmäßiger Betrieb des Stacks über einen längeren Zeitraum hinweg gewährleistet werden. Ebenfalls erkenntlich ist, dass durch die automatisierte, auf den gemessenen Anodenpotentialen der Sensorzelle basierende, Steuerung, die Häufigkeit der Purge-Vorgänge an die jeweiligen Betriebsbedingungen des Stacks automatisiert angepasst werden.

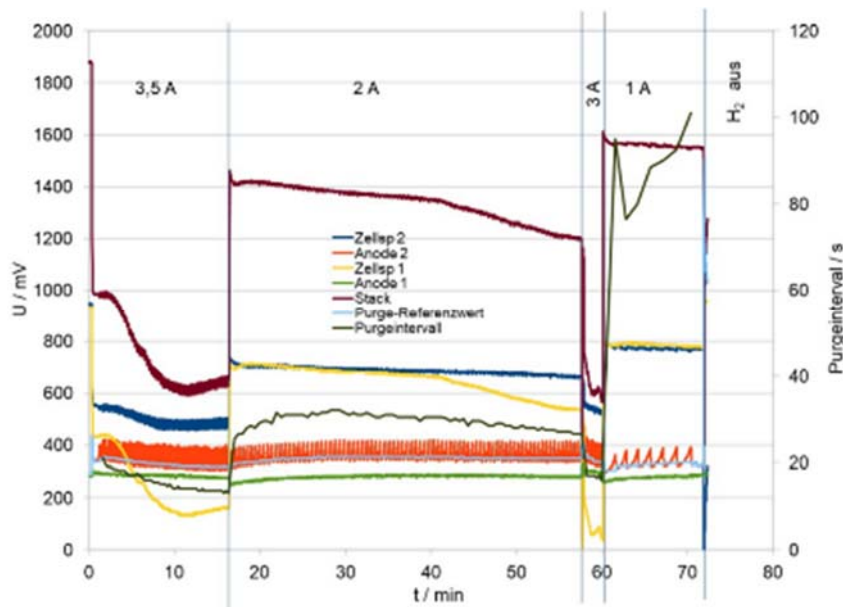


Abbildung 3-38:

Zeitliche Entwicklung der Stack- und Einzelzellspannung sowie Anodenpotentiale bei Betrieb des Shortstacks bei konstanten Stromstärken, erzwungene Konvektion auf den Kathoden; Kompressor bei 12 V

### 3.5.5 Schlussfolgerung zum automatisierten Betrieb eines mit DHE-MEA ausgestatteten Shortstacks

Durch die bisherigen Arbeiten (Kap. 3.3.7; Kap. 3.4.4) konnte bereits aufgezeigt werden, dass mittels der in die MEA integrierten DHE eine robuste Messmethode zur Verfügung steht, mit der umfangreiche Charakterisierungen der Betriebszustände von einzelnen PEMFC bzw. Stacks vorgenommen und zu Degradationen führende Betriebszustände frühzeitig erkannt werden können. Im Rahmen dieser abschließenden Arbeiten konnte basierend auf dieser Messtechnik ein automatisierter Betrieb eines im Dead-End Modus betriebenen passiven Stacks realisiert werden. Die wichtigsten Erkenntnisse sind dabei: Durch die kompakte Bauweise dieser Referenzelektroden lassen sich mehrere Zellen eines Stacks mit den DHE ausstatten. Somit kann, insbesondere in der Entwicklungsphase eines Stacks das Betriebsverhalten jeder einzelnen Zelle sehr genau charakterisiert und somit optimiert werden.

- Das Konzept einer abschließenden, mit einer DHE-MEA ausgestatteten „Sensorzelle“ zum optimierten Betrieb eines PEMFC Stacks ist plausibel.
- Wird basierend auf den an der Sensorzelle ermittelten Messwerte des Anodenpotentials gepurget, kann ein sicherer Betrieb des gesamten Stacks sichergestellt werden.
- Die Häufigkeit, mit denen ein PEMFC Stacks gepurget werden muss, kann durch den Einsatz der im Rahmen dieses Projekts entwickelten integrierten DHE in Kombination mit der entsprechenden Purge-Strategie sehr genau an die jeweiligen Betriebszustände des Stacks angepasst werden.

### 3.6 Abschließende Betrachtung der vom ZBT durchgeführten Arbeiten

Die vom ZBT durchgeführten Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Kostengünstige und robuste PEM-Brennstoffzellen für Forschung und Lehre: Es können robuste, sehr kostengünstige und einfach zu betreibende PEMFC durch den Einsatz von einfachen 3D-Druckern und CNC-Fräsen hergestellt werden. Bildungseinrichtungen wie Schulen oder Hochschulen wird ein kostengünstiger und mit einem geringen Arbeitsaufwand verbundener Einstieg in die Brennstoffzellentechnologie ermöglicht.

- Umfangreiche Charakterisierung einer PEMFC durch in MEA integrierte DHE: Auf vorgefertigten Modulen basierende DHE lassen sich mit geringem Aufwand in randverstärkte MEA integrieren. Diese DHE-MEA können in bestehende PEMFC integriert und betrieben werden. Basierend auf den mittels der DHE gewonnenen Messdaten können umfangreiche Rückschlüsse auf unter anderem die Wasserstoff-, Sauerstoff- und Feuchtigkeitsverteilung innerhalb der PEMFC sowie der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Katalysatorschichten gezogen werden. Diese Messtechnik kann mit einem geringen apparativen Aufwand betrieben werden und erwies sich dabei als sehr robust und zuverlässig. Diese Messtechnik kann somit sowohl im Bereich der Lehre und Ausbildung zur Veranschaulichung der Zusammenhänge innerhalb einer PEMFC, als auch im Bereich der professionellen Forschung und Entwicklung eingesetzt werden.
- Automatisierte Detektion und Vermeidung kritischer Betriebsbedingungen: Die mit DHE Elektroden ausgestatteten MEA lassen sich prinzipiell in bestehende PEMFC bzw. Stacks integrieren. Mittels dieser sehr robusten und einfach durchzuführenden Messtechnik können kritische, zu Degradationen der PEMFC bzw. des Stacks führende Betriebszustände frühzeitig und zuverlässig detektiert werden. Basierend auf den durch die DHE generierten Messwerten können die Purgevorgänge bei einem im Dead-End Modus betriebenen Stack gesteuert und somit im laufenden Betrieb zellschädigende Betriebszustände zuverlässig verhindert werden.



## 4 Ergebnisse des Hahn-Schickard

### 4.1 Konzeptphase

Gemeinsam mit dem ZBT erstellte HS ein detailliertes Konzept für die Sensoren und die zugehörigen Produktionsverfahren. HS erweiterte dieses um die Aspekte der MEMS-Technologie.

**Technologischer Prozessplan zur Herstellung der DHE:** Gemäß den Spezifikationen von ZBT (AP1.1) wurde das flexible Träger-Material für die DHE definiert und die weitere Prozessierung im Hahn-Schickard Reinraum definiert, um eine DHE auf Basis der vorhandenen Technologie herstellen zu können. Die Design-Rules für die flexible DHE wurden basierend auf die erreichbare Prozess- und Struktur-Genauigkeit der Lift-Off Technologie für Platin Schichten ausgelegt. Ein detaillierter Prozess-Plan für die geplanten Durchläufe im Reinraum mit unterschiedlichen DHE Geometrien sowie Platin-Schichtdicken wurde erstellt und zeitlich geplant. Zudem wurden Prozessoptimierungen in rekursiven Durchläufen an unterschiedlichen Chargen gefertigt, um das Toleranzband zu ermitteln und eine Fertigungs-Ausbeute abzuschätzen.

**Sensor-Konzept der Anoden-Sensoreinheit (ASE):** Im Projekt sollte ein Demonstrator entwickelt werden, der  $H_2$ -Konzentration und Durchflussrate mit hoher Auflösung und Genauigkeit unter den aggressiven Bedingungen hoher Feuchte und Temperatur anzeigt, die im Rezirkulationskreis der Anode herrschen. Hahn-Schickard besitzt eine langjährige Erfahrung im Bereich der thermischen MEMS Sensoren. Diese wurden mit käuflichen Umweltsensoren in einem gemeinsamen Gehäuse kombiniert, um eine präzise Korrektur der Quereffekte zu erzielen. Tatsächlich sind thermische Sensoren stark medienabhängig. Ändern sich Druck, Temperatur oder die Zusammensetzung des Mediums, so ändert sich das Sensorsignal. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um die thermischen Eigenschaften Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität oder Dichte zu bestimmen. Somit kann auch mit thermischen Sensoren die Zusammensetzung eines Gasgemisches detektiert werden. Ändert sich nur eine Komponente innerhalb des Gemisches, kann über die Messung der thermischen Zustandsgrößen auf die Konzentrationsänderung rückgeschlossen werden. Unter diesen Bedingungen ist es notwendig, die physikalischen Phänomene am thermischen Sensor zu verstehen und mithilfe der Theorie der physikalischen Gaseigenschaften auf die gewünschten Messgrößen im Gasgemisch rückschließen zu können, um die MEMS-Sensoren auf optimale Empfindlichkeiten zu designen und diese Signale analysieren zu können. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung möglichst unabhängiger Gas-Parameter, da sich viele thermische Zustandsgrößen gegenseitig beeinflussen. Zugrunde gelegt wird ein lineares Gleichungssystem, in dem  $n$  Unbekannte (die sich ändernden Konzentrationen der bekannten Gaskomponenten) zu lösen sind. Die Stoffwerte von Gasgemischen können näherungsweise aus den Stoffwerten der einzelnen Komponenten durch Interpolation und Mischungsregeln berechnet werden.

In der Konzeptphase wurden die unterschiedlichen notwendigen Arbeiten zur Entwicklung des Multiparameter-Systems, das kompakt ist und wenig Energie verbraucht detailliert definiert. Dabei lag die Herausforderung insbesondere in der Gewichtung der Einflussparameter für diese Anwendung, die berücksichtigt werden müssen, sowie in der Ansteuerung und Kompensation der Quereffekte der thermischen Sensoren. Die Entwicklung fundiert auf einem System-Modell und wurde gegenüber diesem messtechnisch charakterisiert und verifiziert. Daraus entstand ein Multiparameter-System, das die  $H_2$ -Konzentration im hohen Konzentrationsbereich (95 % bis 100 %) in Kombination mit dem Durchfluss messen kann. Die

Komplexität der Parameter-Zusammenhänge und die notwendigen Arbeiten für die Herstellung des ASE-Systems sind in Abbildung 4-1 zusammengefasst.

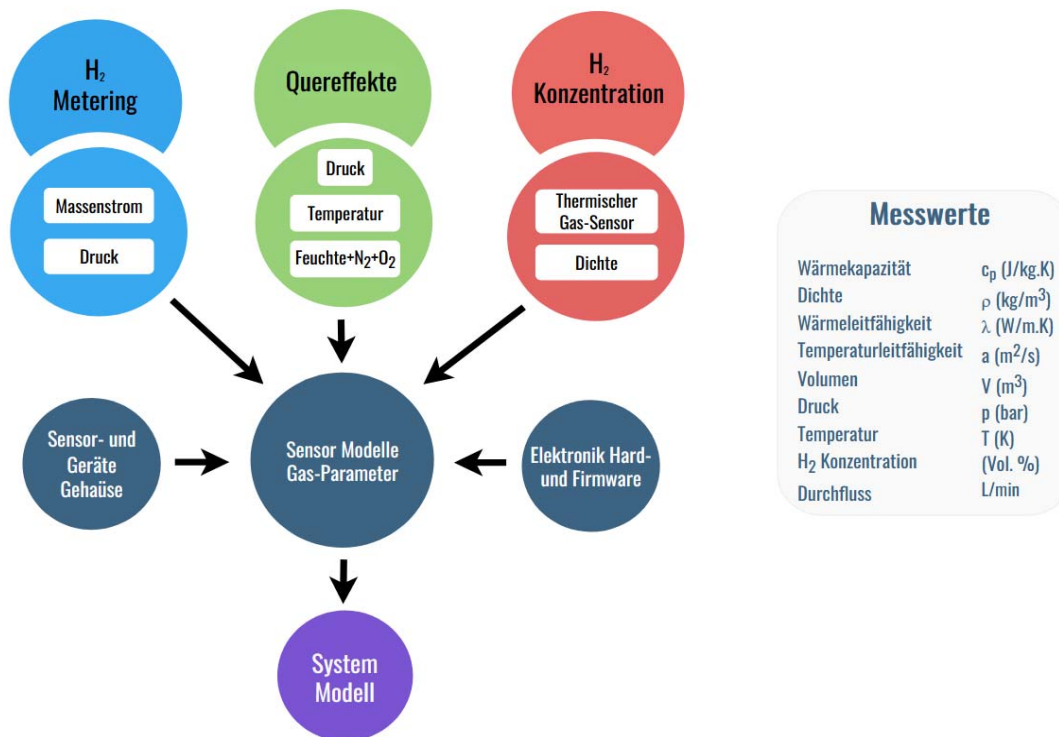


Abbildung 4-1: Darstellung der Einflussparameter zur Reduktion von Störeffekten und schematischer Aufbau des korrelativen Multiparameter-Mess-Systems für Wasserstoff-Konzentrationsbestimmung in Brennstoffzellen (ASE).

**Geeignete Werkstoffe für Wasserstoff:** Bereits in der Spezifikationsphase hat sich Hahn-Schickard die besonderen Eigenschaften von gasförmigen Wasserstoff (z.B. im Vergleich zu Luft) Abbildung 4-2 und dessen Wechselwirkung mit den Materialien, die für die Integration der sensorischen Komponenten des Systems verwendet in Frage kommen, befasst. Zu diesem Zweck wurde eine erste Recherche durchgeführt, um die Wechselwirkungen von Wasserstoff mit bestimmten Materialien wie Aluminium, rostfreiem Stahl und einigen Polymermaterialien zu verstehen. Als Ergebnis dieser Analyse wurde der Kunststoff PEEK als Material für die wasserstoffberührenden Teile des Systems ausgewählt. Das betrifft prinzipiell alle Sensormodule und Fluid-Kanäle, die mit dem warmen und feuchten Wasserstoffgemisch in Kontakt kommen.

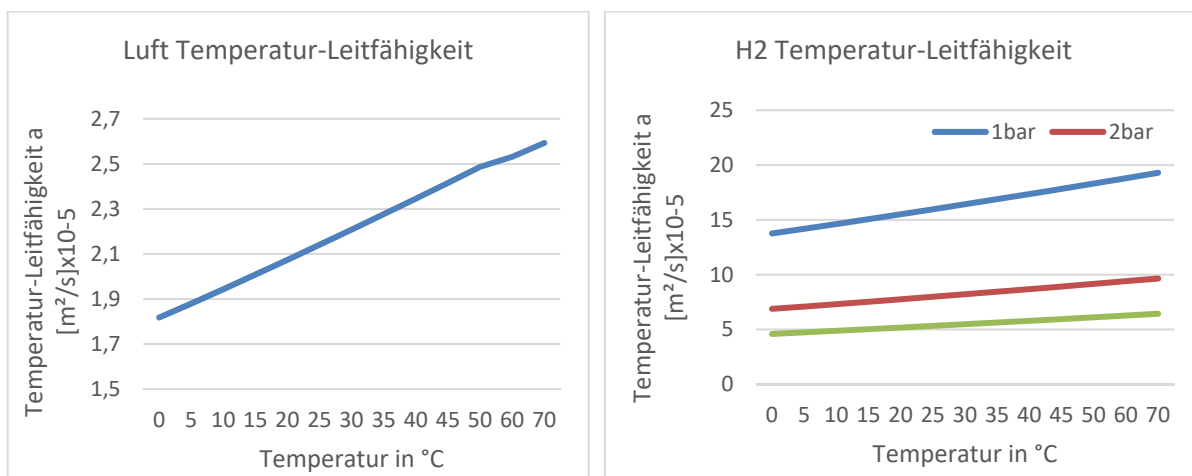


Abbildung 4-2: Beispiel für die Änderung der Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Druck für Luft (links) in Vergleich zu H<sub>2</sub> (rechts).

Tabelle 4-1 zeigt die Bedingungen, unter denen eine PEMFC arbeitet, d.h. die Bedingungen, denen ASE und DHE ausgesetzt werden und die dafür ausgewählten Materialien:

Tabelle 4-1 PEMFC Betriebsbedingungen

Temperatur	<b>80°C</b>	
Luftfeuchte	<b>bis 100%</b>	
Betriebsdruck	<b>&lt;3 bar</b>	
Durchflussmenge	50 cm <sup>2</sup> Einzel-Zelle	Short-Stack (5 Zellen zu je 50cm <sup>2</sup> )
Anoden-Kreislauf	<b>60l/h</b>	<b>300l/h</b>
Materialien	ASE Gehäuse	Schläuche
	<b>PEEK</b>	<b>PTFE</b>

Parallel dazu wurden die Konzepte der Messelektronik für die flexiblen DHE- und ASE-Sensoren unter Berücksichtigung der Spezifikationen fertiggestellt. Insbesondere wurden die notwendige Genauigkeit, Mess-Frequenz und Anforderungen an das funktionale Gehäuse der ASE und dessen fluidmechanischer Ankopplung betrachtet, überarbeitet sowie deren Realisierbarkeit überprüft.

Tatsächlich können Genauigkeit und Geschwindigkeit des thermischen Verfahrens verbessert werden, wenn die Kompensation der Querempfindlichkeiten durch einen Gassensor in unmittelbarer Nähe zum Strömungssensor, idealerweise auf einem gemeinsamen Siliziumchip erfolgt. Hierfür wurde in einer Studie das thermische, gasabhängige Verhalten eines periodisch angeregten Heizelements untersucht. Mit diesem dynamischen Verfahren kann die Eindringtiefe  $\delta_p$  der thermischen Welle bei bekannter Temperaturleitfähigkeit  $a$  mit der Anregungsfrequenz  $f$  moduliert und somit die Empfindlichkeit gegenüber einer Gasströmung variiert werden.

$$\delta_p = \sqrt{\frac{a}{2\pi f}} \quad (1)$$

Während bei geringen Anregungsfrequenzen oder einem statischen Betrieb des Heizers die thermische Grenzschicht weit in die laminare Fluidströmung eindringt, beschränken hohe Frequenzen die Eindringtiefe der Temperaturwellen auf ein geringes Volumen um das Heizelement. Anhand der Phasenverschiebungen zwischen Anregung des Heizers und der resultierenden Temperatur konnten mit einem bulkmikromechanischen Membransensor reine Gase und N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Mischungen auf Basis der Wärmeleitfähigkeit unterschieden werden. Dieses experimentelle Verhalten zeigt eine hohe Übereinstimmung mit einem entwickelten thermischen Lumped-Element-Modell. Da in diesem Forschungsvorhaben kein Technologiedurchlauf geplant war und somit nur vorhandene MEMS-Sensoren mit ungeeigneten Geometrien für diese Messtechnik zur Verfügung standen, sind die Module Flow und Gas separiert. Als Folge dieser Betrachtung wurde für das Elektronik-Konzept eine konstante Anregungsfrequenz von 120 Hz festgelegt.

## 4.2 Weiterentwicklung der Sensorik für die Anoden-Sensoreinheit (ASE)

Die Hahn-Schickard Sensorlösungen zur Messung der Gas-Eigenschaften und der Strömung bestehen aus separaten Baugruppen, die in der ASE zusammengeführt werden. Für die speziellen Betriebsbedingungen im Anodenkreislauf mit feuchtem warmen Wasserstoffgas (Tabelle 4-1) mussten die gasführenden Gehäusekomponenten in Peek ausgeführt, die Strömungsführung ohne Hinterschneidungen und frei von Totvolumina gestaltet und Kondensation auf der MEMS-Sensorik verhindert werden. Beide Sensor-Module wurden unter dem Aspekt der möglichen Betriebszustände einer PEMFC umfassend charakterisiert, um für AP 2.3 eine Datengrundlage für die Optimierung der Signalauswertung in der Embedded Software des  $\mu$ Controller-Systems der ASE zu schaffen.

### 4.2.1 Modul thermischer Strömungssensor

Aus den verfügbaren Varianten des thermischen Strömungssensors wurde ein Chip-Design des Hahn-Schickard MEMS-Flow Sensors ausgewählt, das Auflösung und Durchflussbereich erfüllt. Jedoch erst in Kombination mit den Dimensionen des Strömungskanal-Querschnitts definiert sich der tatsächliche Messbereich des Flow-Sensormoduls. Der Kanal-Querschnitt darf nicht zu klein ausgelegt werden, da dadurch der Strömungs-Gegendruck im Rezirkulationszweig unzulässig hoch ansteigen würde. Auf die Grundplatte der Sensorchipaufnahme können Varianten von gefrästen Kanalplatten mit verschiedenen Kanal-Größen geschraubt, so dass mit diesem modularen Aufbau unterschiedliche Kanal-Dimensionen gegenüber demselben Sensor-Chip charakterisiert werden können, um Messbereich und Sensor-Auflösung zu optimieren. Ein um den gesamten Kanal umlaufender O-Ring gewährleistet die Dichtheit gegenüber Wasserstoff (Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4).

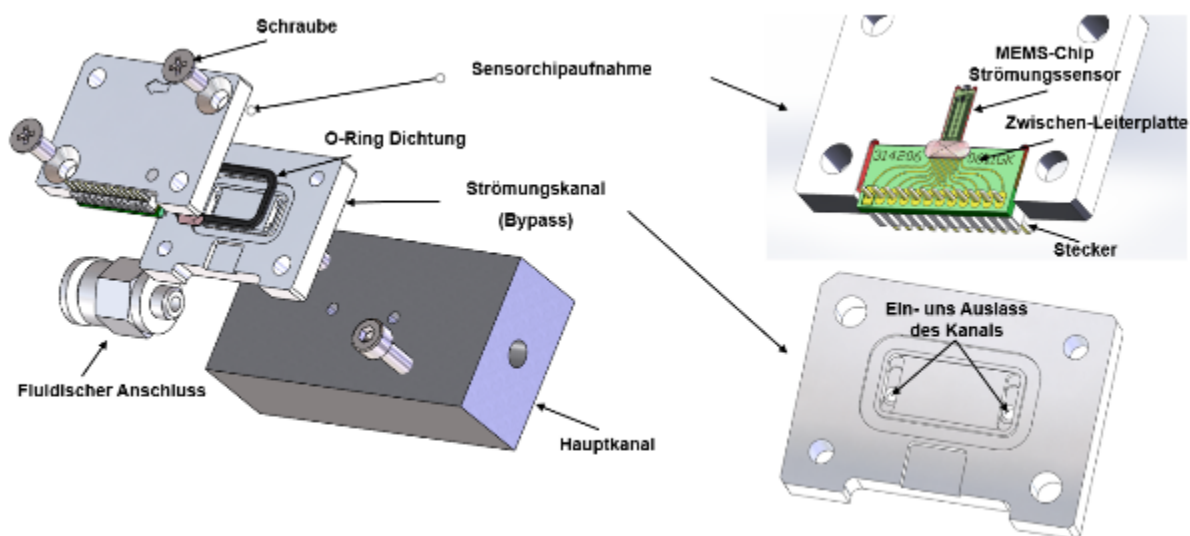


Abbildung 4-3: Entwurf des modularen Aufbaus für das Flow-Sensor Modul und Messaufnahme zur Charakterisierung der Strömungssensoren mit  $H_2/N_2$  Gemischen.

Die Dichtheit des Flow-Moduls mit verschraubtem und mit O-Ring gedichteten PEEK-Gehäuse wurde mit einem Helium Lecktest erfolgreich überprüft. Zur Charakterisierung des Flow-Moduls wurde ein Messplatz für Wasserstoffgemische mit Gasmischer und Gegendruck-Regler aufgebaut (Abbildung 4-5). Das jeweilige zu charakterisierende Modul wird auf einen Messaufnahme-Block (mit identischem Bohrmuster und gleichen geometrischen Dimensionen der Strömungsführung wie in der späteren ASE) aufgeschraubt und ebenfalls über O-Ringe gedichtet. Damit konnten verschiedene Strömungsmodule einfach montiert und in unterschiedlichen  $H_2/N_2$  Gemischen charakterisiert und validiert werden.

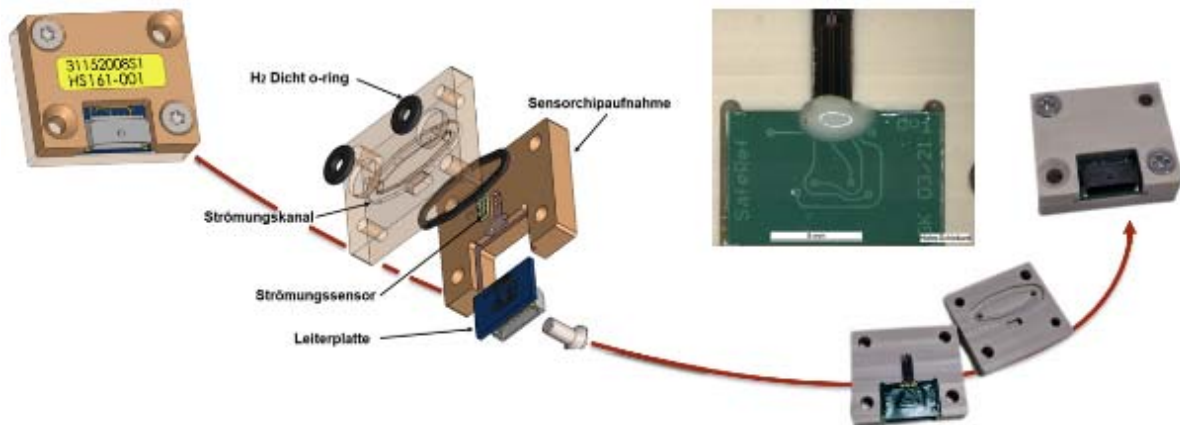


Abbildung 4-4: Komponenten des Flow-Sensor Moduls vom Entwurf bis zur Realisierung mit Wasserstoff resistentem PEEK-Material.

#### 4.2.2 Strömungsmessplatz für unterschiedliche H<sub>2</sub>-Gemische

Aufgrund der spezifischen Anforderungen im Vorhaben wurde ein neuer Messplatz zur Charakterisierung des Strömungssensors mit verschiedenen H<sub>2</sub>-Konzentration und Gendrücken erstellt (Abbildung 4-5).

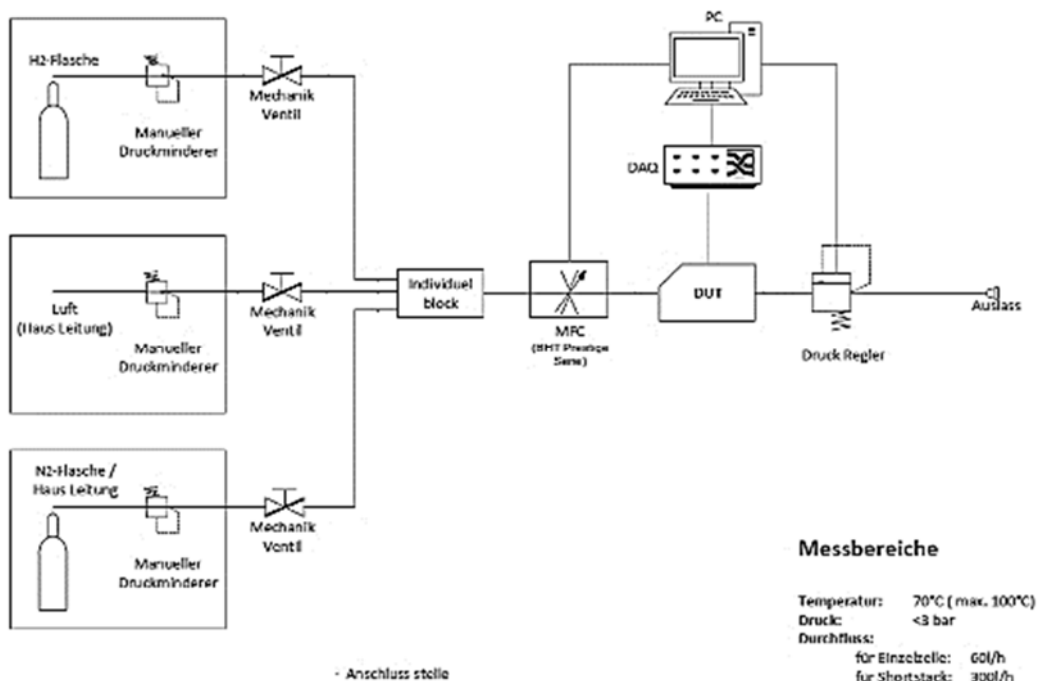


Abbildung 4-5: Erster Messplatz-Entwurf zur Charakterisierung der Strömungssensoren unter H<sub>2</sub>

Als technisch schwierig erwiesen sich zum einen kritische Sicherheitsaspekte aufgrund des relativ hohen möglichen Wasserstoffverbrauchs (bis zu 5 l/min für den Betrieb am Short-Stack) und die Kalibrierung des H<sub>2</sub>-Gemisches bei konstantem Arbeitsdruck von ca. 2 bar absolut.

Umgang mit Wasserstoffgas im Laborbereich: Die Messlabore bei HS sind nicht mit der üblichen Zwangsabsaugung und Verdünnungszumischung für den Betrieb mit brennbaren Gasen ausgerüstet. Erfahrung im Umgang mit Wasserstoff sind nur für geringe Gasmengen und Konzentrationen im ml-Bereich vorhanden. Deshalb wurde die Problematik mit unserem externen Sicherheitsbeauftragten besprochen und in einer Sicherheitsanweisung folgende Maßnahmen festgelegt:

- Nur unterwiesenes Personal darf die Arbeiten mit Wasserstoff durchführen.

- Das Volumen der H<sub>2</sub>-Druckgasflasche ist an das Raumvolumen des Labors anzupassen, so dass im Fehlerfall die kritische Konzentration im Raum nicht erreicht werden kann.
- Ausreichende Belüftung der Labore während der Arbeiten: Querlüftung über zwei gekippte Fenster.
- Nur geeignete und sichere Schlauchleitungen und Verbindungselemente für die Wasserstoffleitungen im Versuchsaufbau einsetzen.
- Lecksuchspray vor Beaufschlagung mit H<sub>2</sub> für die Leitungs- und Verbindungsprüfung verwenden.
- Druckgasflaschenventil vor Arbeitspausen und vor Beendigung der Tätigkeiten fest schließen. Druckgasflaschen sind gegen Umfallen (z.B. durch Anbinden) zu sichern.

Um die Installation für Wasserstoff oder Helium gasdicht zu erstellen, wurden Teflon-Schläuche und Edelstahl-Klemmringverschraubungen eingesetzt, da die üblichen Pneumatik-Schläuche und Verbindungselemente von Festo nicht für den Wasserstoffeinsatz geeignet sind. Bei den Klemmringverschraubungen ist es erforderlich, die Teflon-Schläuche innen mit speziellen Schlauchtüllen zu stützen. Bei unseren Messungen wurden verhältnismäßig große Mengen Wasserstoff verbraucht, der Mass-Flow-Controller (MFC) hat einen Bereich von 5 l/min, der Flascheninhalt beträgt 10 l bei 200 bar. Nach den Angaben auf der Linde Webseite sollte das ein Gas-Volumen von ca. 2000 l bei atmosphärischem Druck ergeben. Bei mittlerem Durchfluss von 2,5 l/min würde das ca. 10 h ausreichen, eine optimierte Messreihe (Durchfluss-Variation mit einer Gasmischung) benötigt etwa mit 8 min. Im späteren Verlauf des Projektes wurden aus Gründen des zu hohen Gasverbrauchs Reihen-Untersuchungen zur Gas-Konzentration und erreichbarer Genauigkeit nur bis 1 l/min betrieben.

Konstanter Arbeitsdruck von ca. 2 bar: Da die Brennstoffzelle mit einem Wasserstoff-Druck von etwa 2bar im Anoden-Kreislauf betrieben wird, befindet sich im Messplatz am Ausgang des zu testenden/kalibrierenden Strömungssensors ein Gegendruck-Regler, mit dem der Strömungssensor auf den gewünschten Arbeitsdruck während der Kalibration gehalten werden kann. Leider stehen die Größen Durchfluss-Konstanz und Druckregelung gegensätzlich zueinander: Ein solches System muss für den gewünschten Arbeitsbereich exakt ausgelegt werden. Ein bei HS vorhandener und für Messungen in beruhigten Gasvolumina geschlossener Behälter geeigneter Druckregler *Alicat PCD-30PSIA-D* war aufgrund seiner über PWM angesteuerten Nadelventile gänzlich ungeeignet, um wenigstens nur einige Punkte des Durchflussbereiches ansteuern zu können. Druckregler der *Bronkhorst Serie EL-Press* arbeiten über ein aufwändiger konstruiertes Proportionalventil, welches in der Strömungssäule wesentlich geringere parasitäre Schwingungen (Rückstau-Wellen) erzeugt als ein profanes Nadelventil. Für die Inbetriebnahme des Messplatzes wurde ersatzweise der einzig verfügbare *Bronkhorst EL-Press* mit einem Regelbereich bis 6bar(g) bei 100 l/min Luft/N<sub>2</sub> eingebaut, mit dem zwar die *Labview-Software* des Messplatzes getestet werden konnte, der aber für die geplanten Messungen ungeeignet war, da die Nennweite der Ventil-Öffnung für einen viel zu großen Durchfluss konzeptioniert ist. Bei *Bronkhorst* wurde ein speziell konfigurierter Druckregler angefragt: max. 5 l/min, 2,5 bar(a) Hinter-Druck für H<sub>2</sub>. Das nachgeschaltete Proportionalventil muss auf die geringe Dichte des Wasserstoffs abgestimmt sein, mit Luft oder N<sub>2</sub> liegt der Druckregelbereich deutlich höher. Dieser Druckregler wurde beschafft und fest in den Messplatzaufbau integriert. Das Gerät erlaubt es, bei 2 bar(a) einen kontinuierlichen Durchfluss vom 25 ml/min mit geringer Varianz zu halten.

Es wurde eine Mischkammer mit drei Eingangs-Anschlüssen und einem Gas-Ausgang entwickelt (Abbildung 4-6), um am Messplatz die unterschiedlichen N<sub>2</sub>- und Luft-Konzentrationen im Hauptgas H<sub>2</sub> mit guter Homogenität der Gemisch-Konzentration erzeugen

zu können, so dass das Gasgemisch während der Charakterisierung der Flow-Sensoren mit verlässlicher Gemisch-Stabilität strömt. Dafür wurden verschiedene Mischkammer-Strukturen entworfen, mit *SolidWorks 3D-CAD* gezeichnet und mit der *SOLIDWORKS® Flow Simulation*, einer im Programm-Paket eingebetteten Lösung zur Berechnung der numerischen Strömungsmechanik (CFD) optimiert.

Nach Auswertung der Simulationsergebnisse wurde die vielversprechendste Variante ausgewählt und im Haus gefertigt. Im Messplatz ist die Misch-Kammer in Strömungsrichtung direkt vor dem zu charakterisierenden Strömungssensor, dem Device unter Test (DUT) platziert.

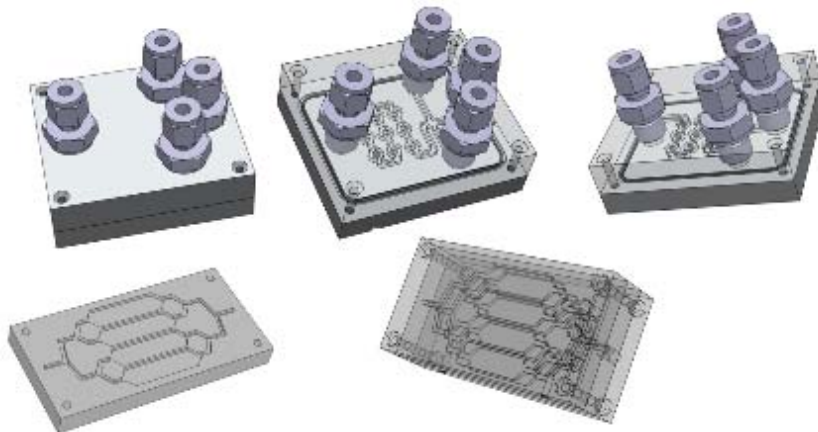


Abbildung 4-6: Entwurfs-Varianten der Mischkammer zu Erzeugung eines Wasserstoff-Gemisches mit ausreichender Homogenität für die Charakterisierung des Strömungssensors. Realisiert wurde letztendlich die Variante in Mitte oben.

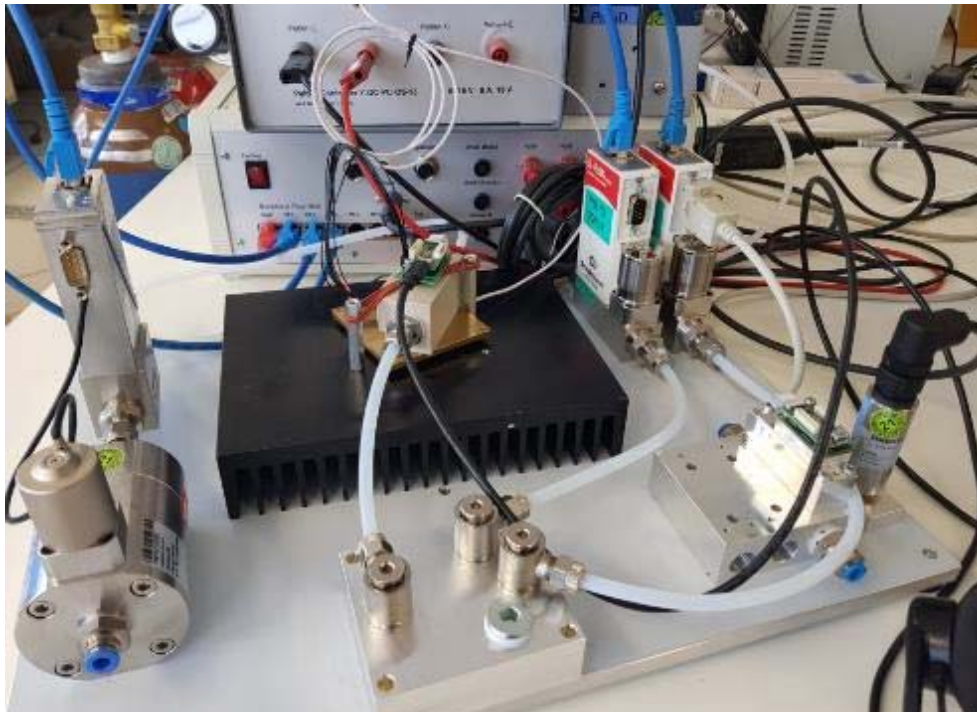


Abbildung 4-7: Messplatz zur Charakterisierung der Strömungssensoren unter  $H_2$ . Zustand bei Inbetriebnahme: Links ist ersatzweise ein *Bronkhorst EL-Press* mit einem Regelbereich bis 6bar(g) bei 100 l/min Luft/ $N_2$  eingebaut, der später durch einen EL-Press 2,5 bar(a) für 5 l/min  $H_2$  ersetzt wurde.

Um eine gewünschte Gastemperatur von 24°C während der Charakterisierung/Kalibration garantieren zu können, wurde der Block mit montiertem Strömungssensor auf einem Peltier-Element platziert, welches sowohl Kühlen als auch Heizen kann. Damit dieses seine Abwärme abgeben und somit die Arbeitstemperatur geregelt werden kann, liegt es flächig auf einem Kühlkörper auf, der die Rückseite des Peltier-Elements passiv kühlt. Geregelt wird das Element mit einem Temperaturregler der QuickOhm Serie PSx1 von OsTech Berlin, der eine hochpräzise und sichere Steuerung von thermoelektrischen Kühlern unterstützt. Die Mikrocontroller-basierte digitale Steuereinheit kann über die RS232-Schnittstelle mit einem PC verbunden werden, es ist eine LabView-Bibliothek im Source-Code erhältlich.

Das LabView-Programm zur Steuerung des Kalibrier-Messplatzes wurde während der Projektlaufzeit stetig weiterentwickelt, insbesondere wurde der Command-Interpreter zur Kommunikation mit der digitalen Schnittstelle der  $\mu$ Controller-Elektronik des ASE-Moduls auf die benötigten Befehle zum Austausch und Speichern der Kalibrier-Daten und -Parameter sowohl in der embedded Software als auch in LabView angepasst, woraus schlussendlich ein in sich geschlossener LabView-Geräte-Treiber für das ASE-Modul entstand.

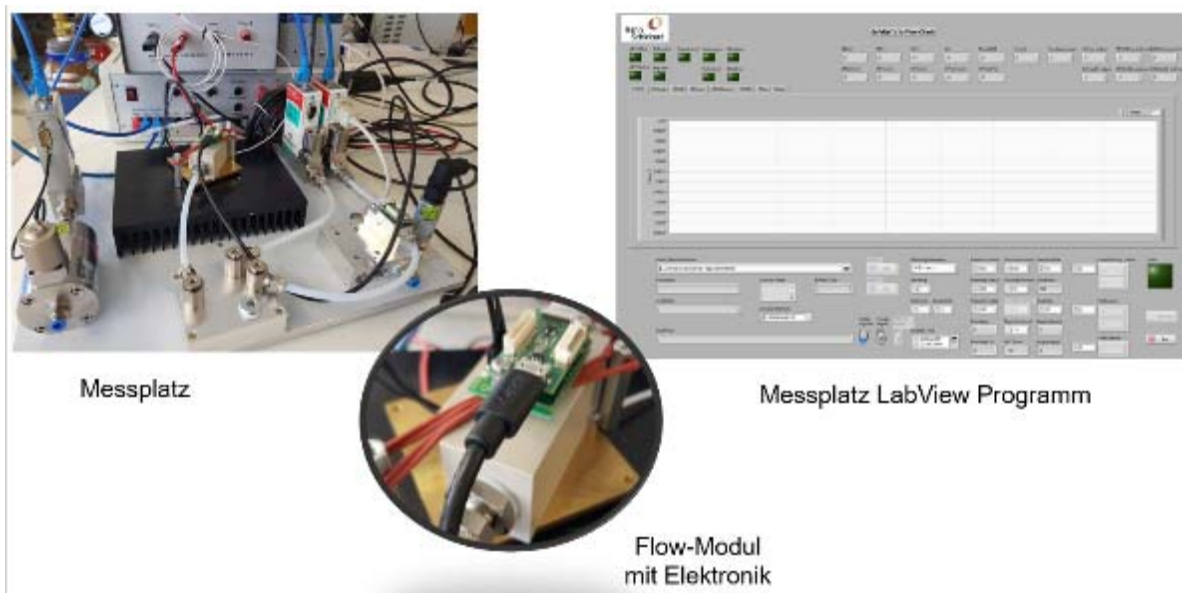


Abbildung 4-8: Messplatz zur Charakterisierung des Strömungssensors mit digitaler Schnittstelle am ASE-Modul zum Datenaustausch mit dem LabView Kalibrierprogramm im PC.

Zur Inbetriebnahme wurde der gesamte Messaufbau auf mögliche Undichtheiten mit einem Helium-Leckage-Suchgerät aus unserem Reinraum geprüft. Dabei fiel eine defekte Dichtung einer Winkelverschraubung am Mischer auf, sie wurde ersetzt. Außerdem war der Wert innerhalb des SafeRef 2 Modul-Gehäuses auffallend hoch (Heliummesswert stieg von  $10^{-6}$  auf  $10^{-4}$  Partikel/Volumeneinheit an), durch Nachziehen der Schrauben mit vorgesehenem Drehmoment konnte dieses Leck beseitigt werden.

#### 4.2.3 Charakterisierung des thermischen Strömungssensors

Zunächst wurde der Strömungssensor mit den reinen Gasen Stickstoff, Wasserstoff und Helium sowie mit Luft charakterisiert. Begonnen wurde mit der Vermessung der kalorimetrischen Sensitivität des Sensors bei ruhendem und fließendem Gas als Kennlinienfeld zwischen Heizer- und Thermopile-Spannung.

Nachfolgende Abbildung zeigt den Verlauf des Thermopile-Differenz-Signals über die schrittweise erhöhte Heizer-Spannung für die vier Gase bei einem konstanten Durchfluss von



1000 ml/min. um die Empfindlichkeit an der thermophiles für die unterschiedlichen Gase zu ermitteln. Die Ergebnisse fitten gut mit der Theorie zueinander: Sowohl die Verhältnisse der spezifischen Gaskonstanten als auch der Molmassen bilden die Kennlinien-Schaar der Messung gut ab.

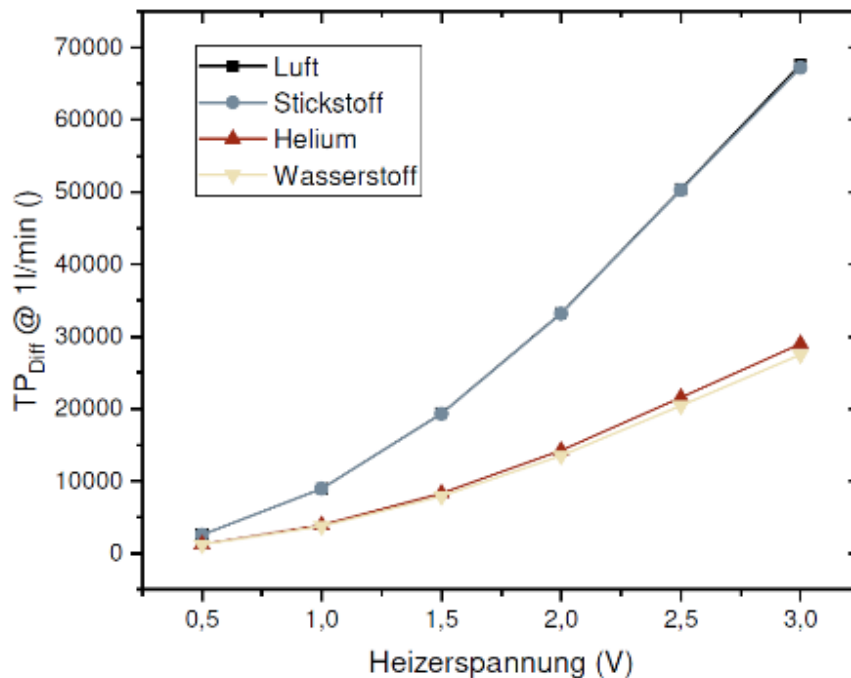


Abbildung 4-9:  
Kalorimetrische  
Sensitivität des  
Flow-Sensors für 4  
Gase bei einem  
Fluss von 1 l/min.

Bei konstanter Heizer-Spannung ist das Flow-Sensor-Signal stark abhängig vom Gasmisch: H<sub>2</sub> und He führen vom Heizer wesentlich stärker Energie ab als N<sub>2</sub> oder Luft, was zu einem geringeren Thermopile-Signal führt (Abbildung 4-9).

Tabelle 4-2: Spezifische Gaskonstante und molare Masse

Gas		J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	g·mol <sup>-1</sup>	
<a href="#">Helium</a>	He	2077,1	4,003	0,143
<a href="#">trockene Luft</a>		287,1	28,96	1,034
<a href="#">Stickstoff</a>	N <sub>2</sub>	296,8	28,01	1,000
<a href="#">Wasserdampf</a>	H <sub>2</sub> O	461,4	18,02	0,643
<a href="#">Wasserstoff</a>	H <sub>2</sub>	4124,2	2,016	0,072

Bei Betrieb mit konstanter Heizer-Spannung am thermischen Flow-Sensor fächert sich wie zu erwarten, die Kennlinien-Schaar des Volumendurchflusses entsprechend der thermischen Masse des Gasmisches in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Konzentration auf. Hohe Wasserstoff-Konzentrationen führen zu einem geringeren Thermopile-Signal. Wird der Sensor mit konstanter Übertemperatur der Detektoren betrieben, so muss eine genügend hohe Betriebsspannung zur Verfügung stehen, um die vom Wasserstoff entzogene Energie nachzuführen. Das mit USB-Spannung betriebene System begrenzt bei 4,95 V, wird der Sensor gar mit der µController Betriebsspannung von 3,3 V betrieben, so sind entweder Heizer-Widerstand und/oder der geometrische Detektor-Abstand auf dem MEMS-Layout an die Bedingungen unter Wasserstoff anzupassen.

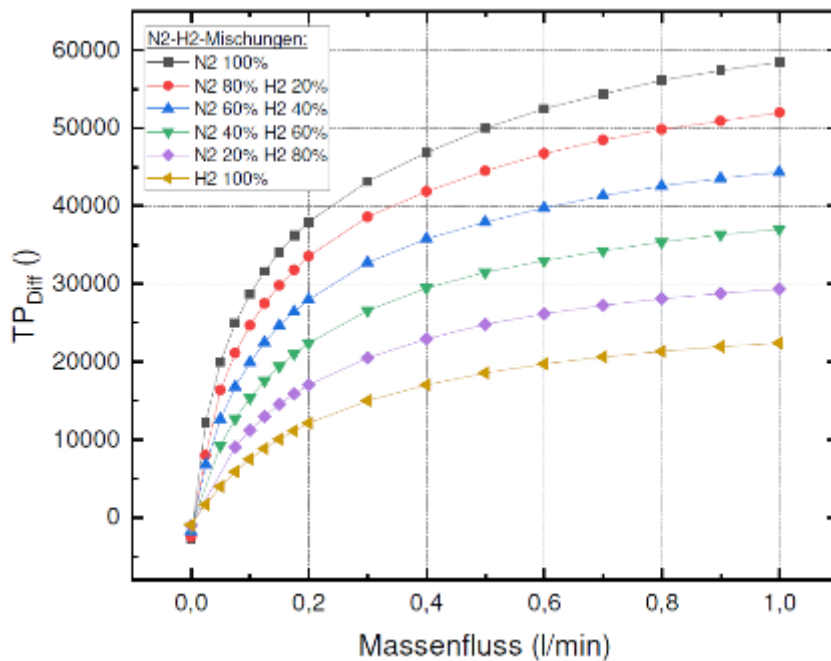


Abbildung 4-10: Bei konstanter Heizerspannung ist das Flow-Sensor-Signal stark abhängig vom Gasmischung: H<sub>2</sub> und He führen vom Heizer wesentlich stärker Energie ab als N<sub>2</sub> oder Luft, was zu einem geringeren Differenz-Signal zwischen Up- und Down-Stream-Thermopile führt. (up/down: Thermopile in Strömungsrichtung vor und nach dem Heizer)

Ein Vorteil des geregelten Heizer-Betriebes ist der nahezu lineare Zusammenhang zwischen eingespeister Heizleistung und der Thermopile-Spannung der Detektoren als äquivalente Temperatur-Antwort.

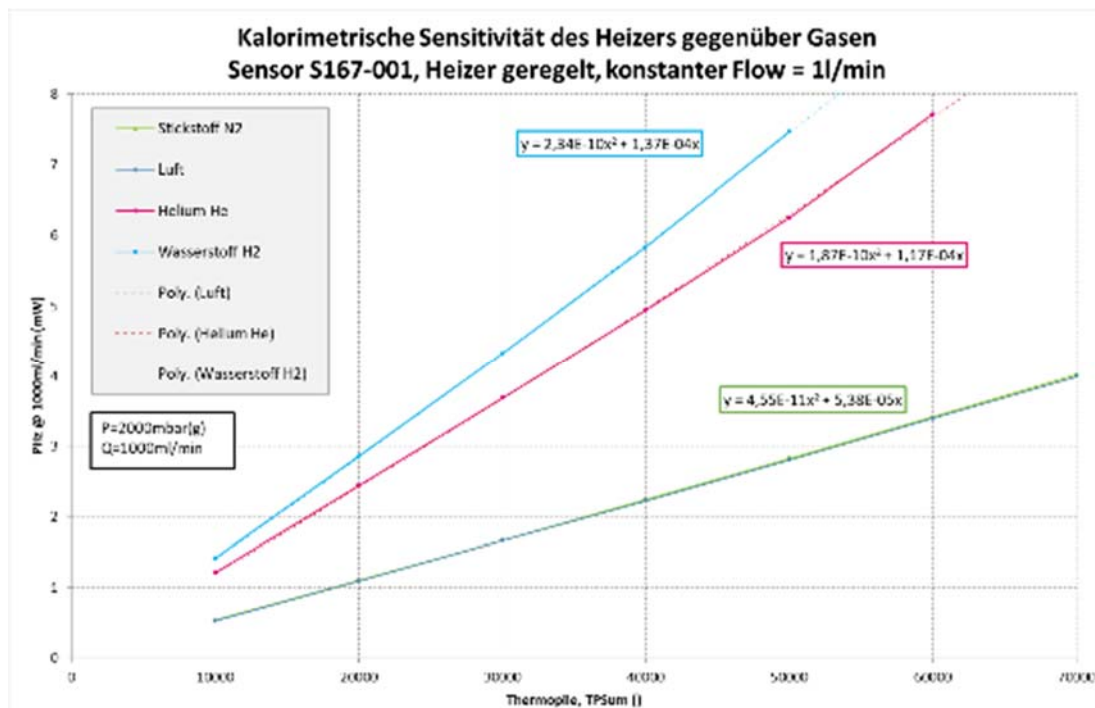


Abbildung 4-11: Die eingespeiste Heiz-Leistung verhält sich nahezu linear zum Thermopile-Signal der Detektoren.

Ein weiterer Vorteil der Regelung eines thermischen Massenfluss-Sensors ist der Eigenskalierungs-Effekt: Obwohl sich die Eigenschaften der beiden Gase Wasserstoff und Stickstoff so deutlich voneinander unterscheiden, ist der Gas-Konversations-Faktor (GCF) mit dem ein auf Stickstoff kalibriertes Gerät für die Messung mit Wasserstoff angepasst werden muss nach den Werten aus der Literatur von (1,0038 ... 1,01) nur marginal. Beim HS Flow-Sensor ist dieser Geräte-spezifische Faktor mit 1,0026 noch kleiner als der von *Teledyne* für die Serie 300 angegebene Wert.

In <sup>8</sup> wird das Signal eines thermischen Massestrom-Sensors für den linearen Bereich seiner Charakteristik mit folgendem Zusammenhang beschrieben:

$$Signal = k \cdot \rho_n \cdot c_p \cdot \Phi_{vn} = k \cdot c_p \cdot \Phi_m \tag{1}$$

wobei  $k$  ein Geräte spezifischer Konfigurations-Koeffizient,  $\rho_n$  Gasdichte unter Normalbedingungen,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $\Phi_{vn}$  der Volumenstrom bei Normalbedingungen und  $\Phi_m$  der Massenstrom sind. Das Produkt aus  $\rho_n \cdot c_p$  wird auch volumetrische Wärmekapazität genannt und stellt neben  $k$  einen Skalierungs-Koeffizienten zwischen dem Signal und dem zu kalibrierenden Volumenstrom  $\Phi_{vn}$  dar. Für übliche Kalibrierungen wird Stickstoff als inertes, preisgünstiges und ungefährliches Gas verwendet. Über den Gas-Konversations-Faktor lassen sich im linearen Messbereich des Gerätes in gewissen Toleranzgrenzen andere Gase messen, wenn man die volumetrischen Wärmekapazitäten des Kalibriergases zum Messgas ins Verhältnis setzt.

$$Conversion\ factor = (\rho_{n1} \cdot c_{p1}) / (\rho_{n2} \cdot c_{p2}) \tag{2}$$

Will man eine höhere Genauigkeit erreichen, sind nichtlineare Terme einzubeziehen, insbesondere müssen die physikalischen Gasparameter auf die jeweiligen Arbeitstemperaturen des Sensors angepasst werden. So berücksichtigt *Bronkhorst* in seiner Tabelle der Gas-Konversations-Faktoren für  $c_p$  eine um 50 K höhere Arbeitstemperatur als die der Umgebung oder des Gases<sup>9</sup>. Neben dem Geräte spezifischen Konfigurations-Koeffizient  $k$  scheint die durch unterschiedliche Heizeinträge des thermischen Sensors verursachte Geräte abhängige Temperaturerhöhung die Hauptursache für die Angabe unterschiedlicher Tabellenwerte der Hersteller zu sein.

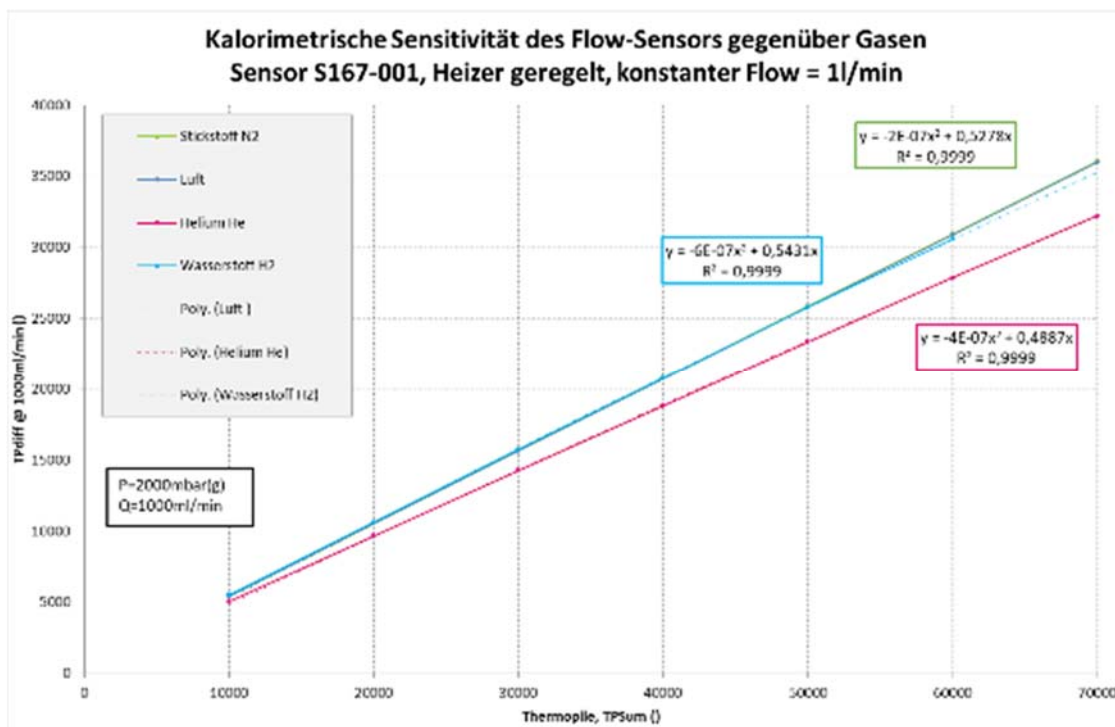


Abbildung 4-12: Nahezu lineares Verhältnis zwischen dem Detektor Summen-Signal und dem Differenzsignal, dem zum Durchfluss äquivalenten Signal eines thermischen Massestrom-Sensors. Die Anstiege spiegeln den Konversations-Faktor der Gase wider.

<sup>8</sup> H.J. Boer: Precision mass flow metering for CVD applications; J. Phys. IV France 09 (1999) Pr8-869-Pr8-876; DOI: 10.1051/jp4:19998109

<sup>9</sup> <https://www.bronkhorst.com/getmedia/50bed9ce-0445-4eba-9d37-f113ec53cb34/917022-Manual-general-instructions-digital-laboratory-style-and-IN-FLOW.pdf>

Tabelle 4-3: Vergleich des gas conversion factor (GCF) aus Literatur und aus HS Messungen

Gas	GCF aus Literatur				Gas Eigenschaften			Verhältnis N <sub>2</sub> /Gas.x	GCF HS-Messungen	
	MKS	omega	teledyne	Bronkhorst	$\rho$ [g/L]	$c_p$ [cal./g.K] (T+50K)	$\rho \cdot c_p$		RGP (linear Coef.)	N <sub>2</sub> /Gas.x
N <sub>2</sub>	1	1	1	1	1,25	0,249	0,31125	1	0,51727619	1
Luft	1	1	1,0015	1	1,293	0,241	0,311613	0,99883509	0,51594783	1,0025746
He	1,45	1,454	1,4005	1,41	0,1785	1,24	0,22134	1,40620764	0,46572972	1,11067893
H <sub>2</sub>	1,01	1,01	1,0038	1,01	0,08991	3,44	0,3092904	1,00633579	0,51593444	1,00260062

Die Steigungen der Sensitivität für die verschiedenen Gase lassen sich ins Verhältnis setzen und auf Stickstoff normieren. Für den bei HS eingesetzten Regelalgorithmus erscheinen die berechneten Gas-Konversions-Faktoren geringer als die in der Literatur gefundenen Werte. Insbesondere bei Helium würde die Messung mit einem auf N<sub>2</sub> kalibrierten Sensor nur einen Fehler von 11% erzeugen, während ein Standard-Sensor um 40% falsch anzeigt, wenn dieser nicht mit einem GCF=1,4 korrigiert wird.

#### 4.2.4 Modul thermischer Gassensor

Zur Messung des gasartabhängigen Wärmetransports wurde ein Mikrochip mit freitragenden filigranen Brückenstrukturen aus Silizium entwickelt, die als Mikrodrähte im zu analysierenden Gasvolumen aufgespannt sind. Ein mittlerer Draht ist als Heizer ausgelegt, zwei Detektor-Drähte in unterschiedlichen Abständen davon als Temperatursensoren (Abbildung 4-13). Die Dicke dieser Strukturen beträgt 8  $\mu\text{m}$ .

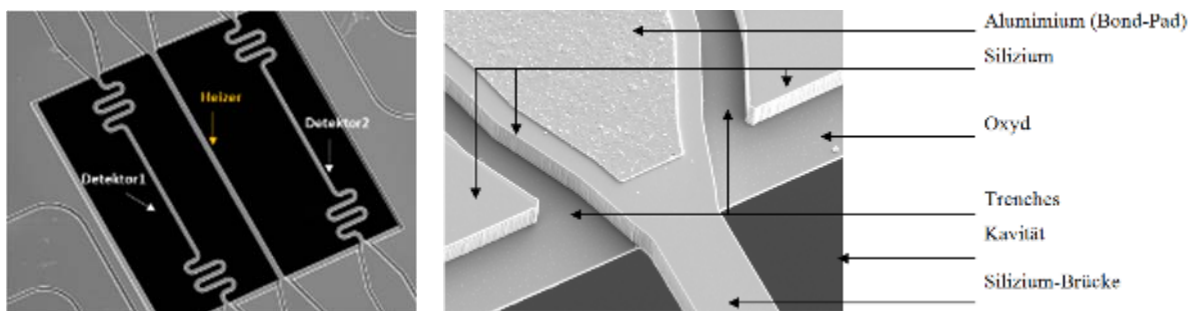


Abbildung 4-13: MEMS Draht-Sensor mit 8  $\mu\text{m}$  dicken Brücken-Strukturen (links), Ausschnittsvergrößerung der Struktur (rechts), REM-Aufnahme (Raster-Elektronen-Mikroskop).

Der mittlere Draht (Heizer) wird mit einem periodischen Heizsignal beaufschlagt. Der Wärmeübertrag erfolgt über die unbekanntenen Wärmeübergänge vom Heizer ins zu analysierende Gas und vom Gas in den Sensor-Draht (Detektor). Durch die Messung der Temperatur-Antwort mit zwei identischen Sensor-Drähten (Detektor 1 und 2) in unterschiedlichen Abständen zum Heizer lassen sich die unbekanntenen Wärmeübergänge in der Messanordnung zum großen Teil eliminieren (siehe unten: Wärmeübergänge und „Time of Flight“). Phase und Amplitude der beiden Sensorsignale sind im Wesentlichen von der Wärmeübertragung durch das Gas abhängig. Eine einfache Darstellung der Signal-Änderung an beiden Detektoren zum Verständnis des Verfahrens ist in Abbildung 4-14 präsentiert. Das Gas dämpft als Tiefpass die erzeugte Wärme-Welle. Die Amplitude des Signals verringert sich auf dem Weg zum Detektor. Je größer der Abstand zwischen dem Ort der Wärmequelle (am Heizer) und der Detektion ist, desto mehr verringert sich die Amplitude des Signales während sich die Phasenverschiebung vergrößert.

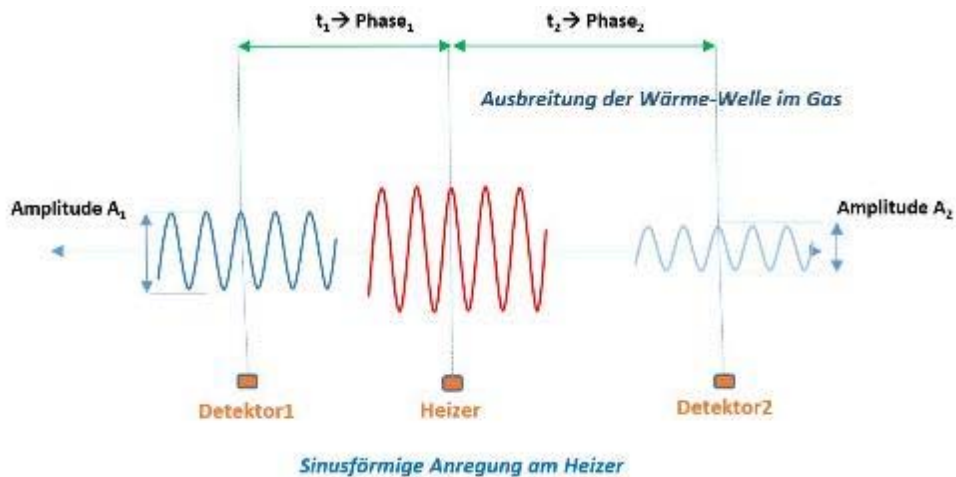


Abbildung 4-14: Darstellung der Signal-Änderungen in Abhängigkeit des Detektor-Heizer Abstandes für ein konstantes Gasgemisch.

Die Werte der Parameter **Amplitude**, **Phase** und **Offset** des Signals am Detektor sind abhängig von den thermischen Eigenschaften des Gases und/oder Gasgemisches sowie der Strömung. Um die starke Querempfindlichkeit gegenüber der Strömung zu vermeiden, wurde der thermische H<sub>2</sub>-Sensor in einer strömungsberuhigten Kaverne hinter einem Filter positioniert (Abbildung 4-15). In Kombination mit dem Sensor-Gehäuse definiert die MEMS-Struktur selbst das Volumen der Messkammer, in der nur durch Eigendiffusion ein Konzentrationsausgleich gegenüber dem zu messenden Gas erfolgt. Deshalb wurde die Diffusionszeit verschiedener Wasserstoff-Konzentrationen und Gradienten durch den Filter abgeschätzt. Ergebnis war eine überraschend schnelle Reaktionszeit unter 10 Millisekunden.

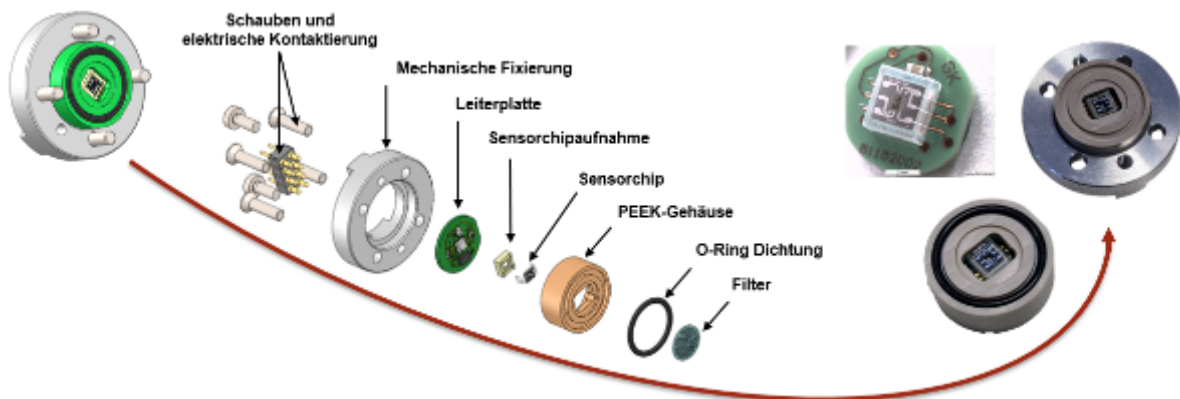


Abbildung 4-15: Komponenten des Gas-Sensor Moduls vom Entwurf bis zur Realisierung mit Wasserstoff resistentem PEEK-Material.

Um das Volumen der Messkammer so klein wie möglich zu gestalten (die Diffusionszeit sinkt mit Verringerung des Gas-Volumens), wurde der MEMS-Chip des thermischen Gas-Sensors direkt auf das Gehäuse des Bosch Umweltsensors BME 680 aufgeklebt und somit die Baugruppe als Sensor-Stack aufgebaut. Dadurch wurde eine miniaturisierte Gas-Mess-Kaverne geschaffen, die über eine dünne PTFE-Membran (*Milipore* 0,22 µm) mit der feuchtnassen Atmosphäre im Hauptkanal des Demonstrators in Berührung steht. Die Membran soll den direkten Wassereintritt verhindern, während die Gasmoleküle frei diffundieren können und somit der gewünschte Gasaustausch erfolgt. Zusätzliche Heizwiderstände auf der Modul-Leiterplatte verhindern die Wasser-Kondensation im Inneren des Gas-Sensor Moduls.

#### 4.2.5 Theorie und Messverfahren thermischer Gassensor

Thermische Sensoren sind stark medienabhängig. Ändern sich Druck, Temperatur oder die Zusammensetzung des Mediums, so ändert sich das Sensorsignal. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um die thermischen Eigenschaften Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität oder Dichte zu bestimmen. Somit kann auch mit thermischen Sensoren die Zusammensetzung eines Gasgemisches detektiert werden. Ändert sich nur eine Komponente innerhalb des Gemisches, kann über die Messung der thermischen Zustandsgrößen auf die Konzentrationsänderung rückgeschlossen werden. Unter diesen Bedingungen ist es notwendig, die physikalischen Phänomene am thermischen Eigenschaft-Sensor zu verstehen und die Theorie der Gase zu beherrschen, um die Sensor-Signale analysieren zu können. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung möglichst unabhängiger Gas-Parameter, da sich viele thermische Zustandsgrößen gegenseitig beeinflussen. Zugrunde gelegt wird ein lineares Gleichungssystem, in dem  $n$  Unbekannte (die sich ändernden Konzentrationen der bekannten Gaskomponenten) zu lösen sind. Die Stoffwerte von Gasgemischen können näherungsweise aus den Stoffwerten der einzelnen Komponenten durch Interpolation und Mischungsregeln berechnet werden. Insbesondere verweisen wir auf die Mischungsformeln nach *Wassiljew* mit den Korrekturfaktoren nach *Mason und Saxena*.

Für die Berechnung werden zunächst die allgemeinen Umgebungsbedingungen eines Gasgemisches benötigt: Die Gleichungen zur Berechnung der Gasgemische sind aus der Literatur<sup>10, 11, 12</sup> entnommen worden. Das Verfahren wurde in die LabView-Auswertesoftware am optimierten Messplatz des Hahn-Schickard (HS) integriert, um für die Messungen die berechneten Stoffgrößen mitspeichern zu können.

Druck  $p$

Temperatur  $T$

relative Feuchte  $\varphi$

sowie folgenden Informationen über die Einzelkomponenten  $i$  des Gasgemisches:

Volumenkonzentrationen  $\sigma_i$

Molare Massen  $M_i$

Spezifische isobare Wärmekapazitäten  $C_{p,i}$

Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_i$

Dynamische Viskositäten  $\eta_i$

Temperaturleitfähigkeiten  $a_i$

Eine allgemeine dreidimensionale instationäre Wärmeleitung im Gas kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:  $m^2/s$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \left( u_x \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + u_y \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + u_z \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) = a \cdot \left( \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right) \quad (3)$$

wobei  $\vec{u}$  der Geschwindigkeitsvektor im ruhenden Medien = 0

Bei ruhendem Medium kann somit der dreidimensionale Ansatz zur eindimensionalen instationären Wärmeleitungs-Formel vereinfacht werden:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \right) \quad (4)$$

<sup>10</sup> K. Stephan, H. D. Baehr. Wärme- und Stoffübertragung. 6. neu bearbeitete Auflage ed Springer-Verlag. 2008.

<sup>11</sup> Hahne, E. Technische Thermodynamik: Einführung und Anwendung. 3. überarbeitete Auflage ed Oldenbourg. 2000.

<sup>12</sup> VDI. VDI Wärmeatlas. 10., bearb. u. erw. Auflage ed Springer-Verlag. 2006.

Wobei der proportionale Faktor  $a$  als Temperaturleitfähigkeit definiert ist:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \tag{5}$$

Diese Größe beinhaltet die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , Wärmekapazität  $c$  und Dichte  $\rho$  des Gases mit der Einheit ( $m^2/s$ ). Die **Temperaturleitfähigkeit  $a$**  ist die einzige Stoffeigenschaft, die den zeitlichen Temperaturverlauf des Gases bestimmt. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung im stagnierenden Gas ist schematisch in Abbildung 4-16 dargestellt.

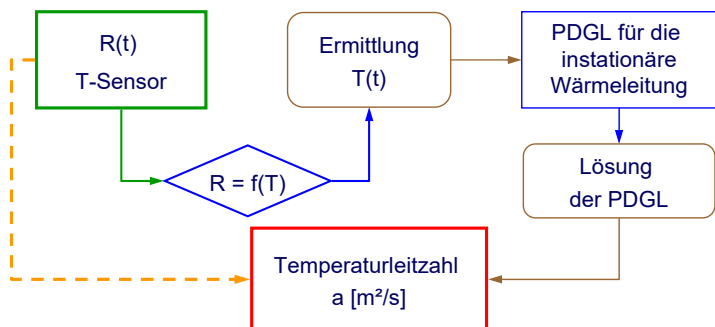


Abbildung 4-16:  
Flussdiagramm in der thermischen Gasanalyse zur Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit (oder Temperaturleitzahl) mit Hilfe einer partiellen Differentialgleichung (PDGL).

Wenn man zur Bestimmung der Gaszusammensetzung die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  hinzuziehen möchte, werden die Wärmekapazität und Dichte aller einzelnen Gase bzw. des Gasgemisches benötigt. Alle dieser Größen sind von Temperatur, Druck und Feuchte abhängig.

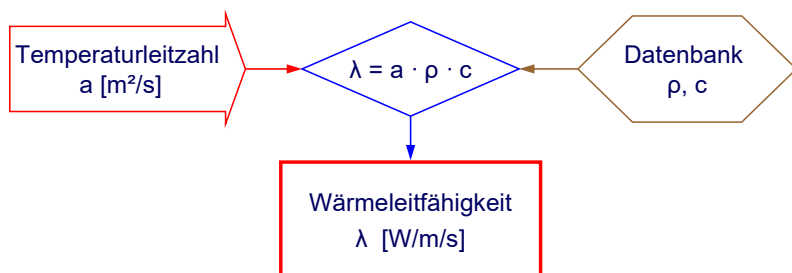


Abbildung 4-17:  
Flussdiagramm für die zusätzliche Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit.

Aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge der von Gasgemisch und Gas-Konzentration abhängigen Wärmeübertragung von der Siliziumbrücke des Heizers zur Siliziumbrücke des Detektors durch das Messgas, wird im Folgenden ein theoretischer Ansatz gegeben, auf dessen Grundlage die Ergebnisse verglichen und validiert werden können.

Vor der Berechnung der Wärmeübertragung zwischen den Silizium-Drähten durch ein Gas, wird kurz das Prinzip der Messung in Erinnerung gerufen: Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an den mittleren Silizium-Draht wird über dessen ohmschen Widerstand elektrische Energie in Wärmeenergie umgewandelt, wodurch sich der Silizium-Draht auf die Temperatur ( $T_{Hz}$ ) aufheizt. Da die Natur den Ausgleich anstrebt, breitet sich die Wärme an das umgebende Gasvolumen aus. Wird der Heizer periodisch angeregt, erfolgt diese Ausbreitung in Form einer gedämpften periodischen Schwingung mit der Wellenlänge  $\lambda = 1$  (im Gegensatz zu einer gerichtet angeregten Schallwelle stoppt die Ausbreitung der diffusen Wärmewelle, sobald die in der Schwingung abklingende Temperatur die Umgebungstemperatur erreicht hat oder der Heizer abgeschaltet wird).

$$T(x, t) = T_m + T_A \cdot \eta \cdot e^{-k_1 \cdot x} \cdot \sin(2\pi f \cdot t - (k_1 \cdot x + \epsilon)) \tag{6}$$

Da das statische Medium aus dem Gasgemisch besteht und die sich Sensor-Drähte zur Signal-Detektion in unterschiedlichen Abständen zum Heizer befinden, zeigen die an den Silizium-Drähten gemessenen Signale gegenüber der Heizer-Anregung gedämpfte Amplituden als Funktion des Abstandes. Das Gleiche gilt für ihre Phasenverschiebung. Die Signale werden gegeneinander differenziert, um nicht von der Wärmeübertragung zwischen Silizium und Gas, sondern im Wesentlichen vom Wärmetransport durch das Gas abhängig zu

sein. Wir erhalten so die Phasendifferenz dieser Signale, um die Temperaturleitfähigkeit  $a$  nach Formel (7) zu berechnen und können somit auf die  $H_2$  Konzentration im Gasgemisch zurückschließen.

$$a = \frac{180^{\circ 2} \cdot f}{\pi} \cdot \frac{\Delta x_{12}^2}{\Delta \varphi_{12}^2} \tag{7}$$

Bereits zu Beginn der Messungen zeigte sich, dass die aufgestellte Hypothese für identische Wärmeübergangs-Zeiten zwischen Silizium und Gas an den beiden Sensordrähten  $t_{trans}$ , zu  $t_3 = t_2 - t_1$  mit  $t_1 = t_{trans} + t_{corr_1}$  und  $t_2 = t_{trans} + t_{corr_2}$ , in unserem Fall nicht genau genug ist. Die Ursache liegt an der Dämpfung der Wärme-Welle in ihrem Temperaturhub als Funktion des örtlichen Abstandes vom Heizer (wie durch Messungen angemessen bestätigt wurde) und an der unterschiedlichen Entfernung der beiden Sensor-Drähte von der Heizdraht.

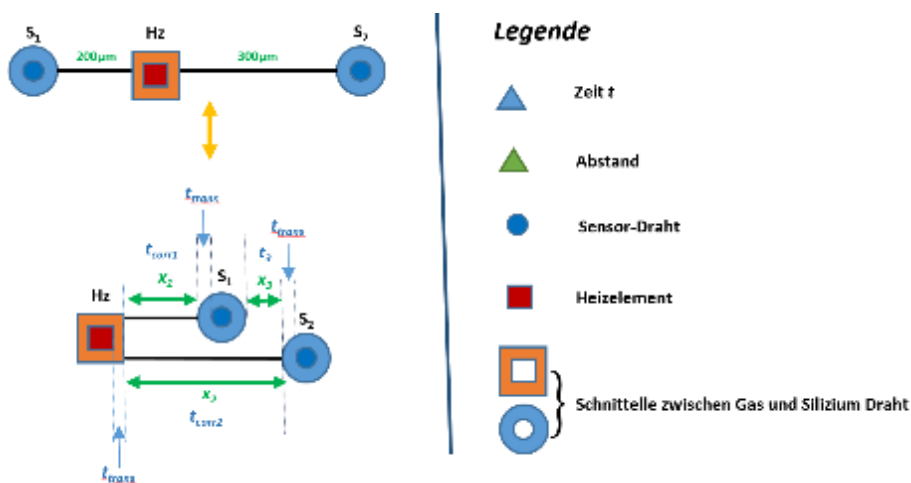


Abbildung 4-18:  
Vereinfachtes Schema des Übertragungsweges für den Wärmetransport bei gleichen Wärmeübergangszeiten zwischen Gas und Festkörper

Die Wärmeübergangszeiten  $t_{trans_i}$  zwischen Gas und Silizium sind unterschiedlich für die beiden Sensor-Drähte ( $t_{trans_{S1}} \neq t_{trans_{S2}}$ ). Da für jede Siliziumbrücke (bzw.  $x_1$  und  $x_2$ ) ein unterschiedlicher Abstand besteht, ist die auf ihnen eintreffende Wärme-Energie nach dem Durchlaufen durch das Gasvolumen ( $T_g$ ) aufgrund der Abschwächung ihrer Amplitude ( $\Delta T_a \cdot e^{-k \cdot x}$ ) nicht mehr dieselbe.

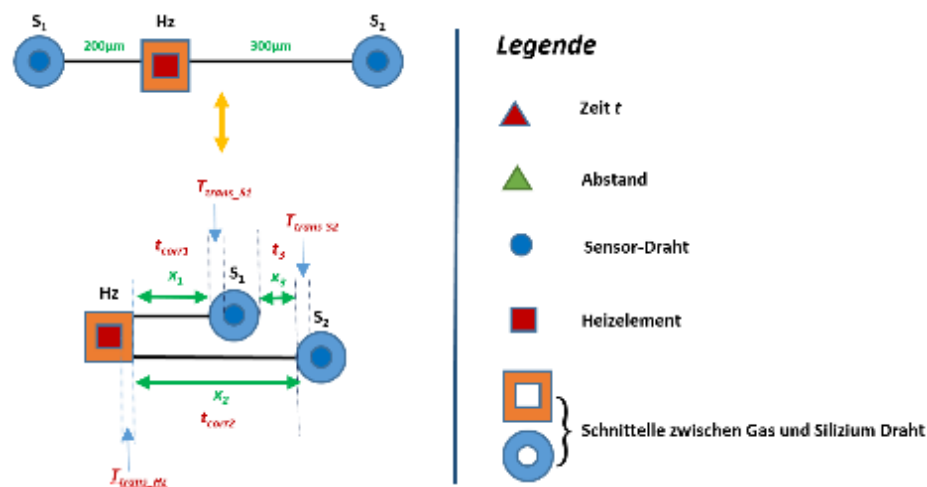


Abbildung 4-19:  
Vereinfachtes Schema des Übertragungsweges der Wärmewelle durch das  $H_2$ -Gemisch (Fluid) mit den für jeden Sensordraht spezifischen Wärmeübergangszeiten (Gas/Silizium)

Aufgrund des unterschiedlichen absoluten Temperatur-Potentials ist die Energie der Wärmewelle ist bei der Wärmeübertragung vom Gas in den Silizium-Festkörper nicht gleich, daher der Unterschied in der Übertragungszeit, was bei einer geometrisch linearen Berechnung der Temperaturleitfähigkeit  $a$  aus den Übertragungszeiten zu einem Restfehler führt. Deshalb wurde ein theoretisches Modell zur Korrektur der Wärmeübergangszeiten von Gas zu Silizium



aus der Wärmewelle mit der Temperatur ( $T_g(x, t)$ ), der Definition des Wellenvektors für eine gedämpfte periodische Welle ( $k$ ) und der des Wärmestroms durch ein Fluid ( $q$ ) erstellt. Die Zeiten sind in (Abbildung 4-19) schematisch dargestellt und wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
 t_{trans_1} &= t_{trans_{Hz}} + t_{trans_{S1}} & t_{corr_1} &= t_1 - t_{trans_1} \\
 t_{trans_2} &= t_{trans_{Hz}} + t_{trans_{S2}} & t_{corr_2} &= t_2 - t_{trans_2} \\
 t_3 &= t_{corr_2} - t_{corr_1} = t_2 - t_1 + t_{trans_{S1}} - t_{trans_{S2}} & t_{rest} &= t_{trans_{S1}} - t_{trans_{S2}}
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Die Zeit  $t_{rest}$  ist zu ermitteln als die Differenz der Wärmeübergangszeiten vom Gas zum Silizium-Festkörper an beiden Sensor-Drähten. Aus diesen Zeiten und Abständen werden die (Ausbreitungs-)Geschwindigkeiten abgeleitet:

$$v_1 = \frac{x_1}{t_{corr_{S1}}} \qquad v_2 = \frac{x_2}{t_{corr_{S2}}} \qquad v_3 = \frac{x_3}{t_3}
 \tag{9}$$

Mit der Gastemperatur:

$$T_g(x, t) = T_{Hz} + \Delta T_a \cdot e^{-k \cdot x} \cdot \sin(2\pi f \cdot t - (k \cdot x + \varepsilon))
 \tag{10}$$

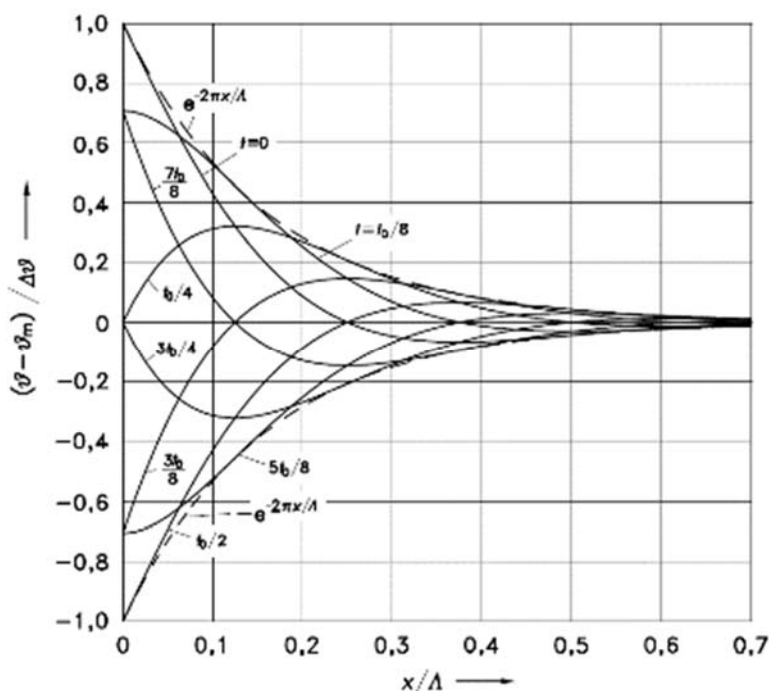


Abbildung 4-20:  
Zeitlicher Verlauf der Fluidtemperatur  $\vartheta F$  nach (2.148) und der Oberflächentemperatur  $\vartheta(0, t)$  nach (2.153) mit  $k = (b/a)\sqrt{(\pi/t_0)} = 1,0$

Es handelt sich um die klassische Form einer gedämpften Welle, wobei  $T_{Hz}$  die Temperatur der Wärmequelle (hier der Heizdraht),  $\Delta T_a$  die Amplitude,  $e^{-k \cdot x}$  die Dämpfung der sinusförmigen Welle mit der Frequenz  $f$ , dem Wellenvektor  $k$ , dem Abstand  $x$  und der charakteristischen Phasendifferenz  $\varepsilon$  des Mediums sind. Der Wellenvektor  $k$  definiert sich durch:  $k = \frac{2 \cdot \pi}{B}$  wobei  $B$  als Raumperiode eingeführt wird ( $B = c \cdot T$  mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  und der Zeitperiode  $T$ , (es gilt:  $T = \frac{1}{f}$ ,  $w = 2 \cdot \pi \cdot f$ ).

Wenn die Temperatur-Verteilung als eine gedämpfte periodische Welle durch ein Fluid zu betrachten ist, kann  $k$  als:  $k = \sqrt{\frac{w}{2 \cdot a}} = \sqrt{\pi \cdot \frac{f}{a}}$  geschrieben werden. Daraus lässt sich  $k^2 = 4 \cdot \frac{\pi^2}{B^2} = \pi \cdot \frac{f}{a}$  ableiten, woraus sich die klassische Formel der Temperaturleitfähigkeit:  $a = \frac{c^2}{4 \cdot \pi \cdot f}$ . (wegen  $k = \frac{2 \cdot \pi \cdot f}{c}$ ) ergibt.

In unserem Fall kann die Ausbreitungsgeschwindigkeit durch das Gasgemisch, das als „Fluid“ betrachtet wird, mit folgendem Zusammenhang berechnet werden:

$$a = \frac{v_3^2}{4 \cdot \pi \cdot f} \quad \leftrightarrow \quad a = \pi \cdot f \cdot \left( \frac{\Delta x_{12}}{\Delta \varphi_{12}} \right)^2 \quad (11)$$

mit  $2\pi \cdot f \cdot \Delta t_{12} = \Delta \varphi_{12}$  und  $\Delta t_{12} = t_2 - t_1 + t_{rest} = t_3$  und  $\Delta x_{12} = x_3$ . Die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_3$  ist abhängig von  $t_{rest}$ , das zu bestimmen ist. Dazu wird angenommen, dass zum Zeitpunkt  $t_{trans_{s1}}$  die Gastemperatur  $T_g$  an der Siliziumbrücke  $S_1$  gleich der Siliziumbrückentemperatur  $T_{s1}$  ist:

$$T_{s1}(D, t_{trans_{s1}}) = T_g(x_1, t_{trans_{s1}}) \quad (12)$$

wobei  $D$  ist der Durchmesser der Siliziumbrücke  $S_1$  ist.

Zur Bestimmung von  $T_{s1}$  wird die Wärme-Leitung entlang zweier Zylinder der gleichen Länge  $L$  in einem unendlichen Medium im Abstand  $x_1$  mit gleichem Durchmesser  $D$  mit den notwendigen Bedingungen  $L \gg D^2$  und  $L \gg x_1$  in betrachtet<sup>13</sup>. Daraus kann der Wärmestrom  $q$  bestimmt werden:

$$q = \lambda \cdot 2\pi \cdot L \cdot \frac{T_{Hz} - T_{s1}}{\cosh^{-1}\left(\frac{2 \cdot x_1^2}{D^2}\right)} \quad \text{mit} \quad q = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial t}{\partial n} \quad (13)$$

Wobei  $A$  die Querschnitts-Fläche des Zylinders darstellt,  $\frac{\partial t}{\partial n}$  den Normalvektor zur durchströmten Oberfläche, der den Faktor  $(1 + L/2)$  erzeugt und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des unendlichen Mediums (hier des Gases). Daraus wird  $T_{s1}$  abgeleitet:

$$T_{s1}(D, t_{trans_{s1}}) = T_{s1} + A \cdot \left(1 + \frac{L}{2}\right) \cdot \frac{\cosh^{-1}\left(2 \cdot \frac{x_1^2}{D^2}\right)}{2 \cdot \pi \cdot L} \quad (14)$$

Somit ergibt sich für die Sensor-Drähte (nachfolgend mit den Indizes für Detektor-Draht 1):

$$\rightarrow t_{trans_{s1}} = \left(\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f}\right) \varepsilon_1 + t_{corr_1} + \left(\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f}\right) \sin^{-1} \left( \frac{A \cdot \left(1 + \frac{L}{2}\right) \cdot \cosh^{-1}\left(2 \cdot \frac{x_1^2}{D^2}\right)}{(T_{gmax} - T_{Hz}) \cdot e^{-2 \cdot \pi \cdot f \cdot t_{corr_1}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot L} \right) \quad (15)$$

Aus  $t_{rest} = t_{trans_{s1}} - t_{trans_{s2}}$  und dem Zusammenhang  $t_3 = t_2 - t_1 + t_{rest}$  kann  $t_3$  bestimmt werden. In der sich daraus ergebenden Gleichung kann der komplizierte Term (Sinus und hyperbolischer Kosinus) vernachlässigt werden, da dessen Wert nach der Berechnung ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als der verbleibende Term der Gleichung. Somit kann die Gleichung wie folgt vereinfacht werden:

$$t_3 = \frac{1}{2} \cdot (t_2 - t_1 + \varepsilon) \quad \text{mit} \quad \varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / (f \cdot \pi) - \varepsilon_2, \quad (16)$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \tan^{-1} \left( \frac{\alpha_1 \cdot v_1 - \alpha_2 \cdot v_2}{((\alpha_1 \cdot v_1 \cdot \alpha_2 \cdot \frac{v_2}{\lambda_{si} \cdot 2\pi \cdot f}) + \lambda_{si} \cdot 4 \cdot \pi \cdot f + \alpha_1 \cdot v_1 + \alpha_2 \cdot v_2)} \right) \quad \text{und} \quad \alpha_i = -\frac{\left(1 + \frac{L}{2}\right) \cdot A}{\Delta T_i}$$

, wobei  $\Delta T = (T_{gmax} - T_{Hz})$  ist.

Nun können aus  $t_3$  die korrigierte Übertragungsgeschwindigkeit  $v_3$  und die korrigierte Temperaturleitfähigkeit  $a$  berechnet werden. Mit Berechnung der Temperaturleitfähigkeit  $a$  aus

<sup>13</sup> Fundamentals of HEAT TRANSFER – Alan J. Chapman – edition 1987.

zeitlich korrigierten Phasenlaufzeiten der Messergebnisse korrelieren die theoretischen Stoffwerte für verschiedene Gaskonzentrationen in guter Übereinstimmung.

#### 4.2.6 Charakterisierung des H<sub>2</sub> Sensors

Die Charakterisierung des H<sub>2</sub> Sensors für die Sensoreinheit gestaltete sich aufwendig, da eine Vielzahl noch offener Fragen durch gezielte Einzelversuche beantwortet werden musste (Abbildung 4-1). Zunächst wurden die Risiken unseres thermischen Messprinzips auf MEMS Basis für den Einsatz im volatilen Gas H<sub>2</sub> bewertet. In den Versuchen wurde die Größe der Einfluss-Parameter abgeschätzt und eine Messmatrix zu zukünftigen Kalibrierung etabliert. Dabei wurden folgende Punkte betrachtet:

- Theorie der H<sub>2</sub> Gasgemische zur Erarbeitung der notwendigen Algorithmen für die Berechnung von Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit aus dem Sensor-Signal. Recherche nach belastbaren Tabellenwerten und Regressionsformeln für die reinen Gaskomponenten des Gemisches (Abbildung 4-21), Extrapolation für den atmosphärischen Bereich sowie unter Überdruck.
- Notwendige Modifikationen des HS Gasgemisch-Messplatzes, wo thermische Sensoren auf ihre Empfindlichkeit gegenüber Gasen, Drücken und Temperaturen charakterisiert werden können. Eine erste Charakterisierung und Optimierung wurde zunächst mit Inertgasen wie CO<sub>2</sub>, Ar oder He für unterschiedliche Gemisch-Konzentrationen durchgeführt gefolgt von H<sub>2</sub>.
- Messung mehrerer Sensoren zur Ermittlung von Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der MEMS-Sensoren.
- Die Daten-Analyse erfolgt mit separaten Auswerte-Programmen, mit denen gleichzeitig die Algorithmen getestet, optimiert und miteinander verglichen werden können.
- Laborerprobung, Ermittlung der Leistungsparameter für die Sensoreinheit
- Einfluss des Filtermaterials auf das Sensorsignal, Abschätzung von Diffusionskonstanten und Gasaustausch am Messort. Der Gassensor befindet sich hinter einer porösen Membran, um Kondensation auf dem Sensor zu vermeiden und um eine strömungsberuhigte Zone zu schaffen.
- Verfeinerung eines Gas-Rechner Makros in MS Excel als Grundlage für die Implementierung in Messprogramme, Demo-Software und Embedded Controller. Um eine hohe Auflösung mit dem thermischen Verfahren zu erreichen, werden die physikalischen Daten der Gase in Abhängigkeit von Temperatur und Druck benötigt. Die Auflösung in den üblichen Tabellenbüchern (wie dem VDI Wärmeatlas) ist oft an die chemische Prozesstechnik und Reaktorführung angepasst und mit Schrittweiten von 5 bar für Drücke im Bereich (1...20) bar oder Schritten von 10 K im Temperaturbereich von (0...100)°C viel zu grob aufgelöst. Aus diesem Grund wurden aus verschiedenen Literaturquellen zunächst Messwerte und später Regressionsformeln zur Berechnung der thermischen Größen für reine Gase zusammengetragen. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wird die Mischungsformel nach *Wassiljewa* verwendet, wobei sich die Korrekturfaktoren nach *Mason und Saxena* aus den Viskositätskoeffizienten und den Molaren Massen der Bestandteile ergeben.

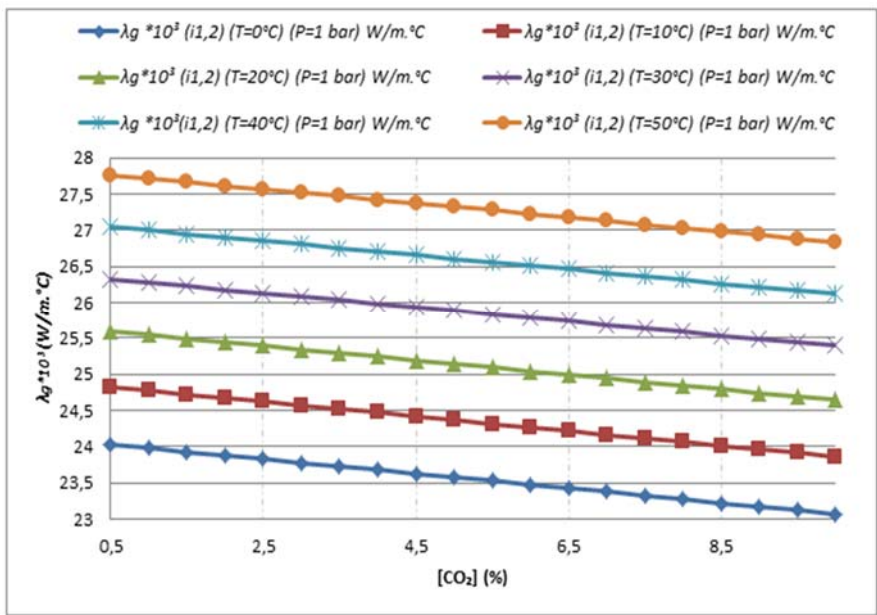


Abbildung 4-21:

Vergleich zwischen Literaturwerten und den aus Messungen gewonnenen Werten zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit eines Gas-Gemisches (im Beispiel Luft-CO $_2$ ).

Jede thermische Eigenschaft eines Gases ist abhängig von Temperatur, Druck und Feuchte. Dabei ist kaum Literatur über den Einfluss der Feuchte auf diese Eigenschaften zu finden. Eine Ausnahme stellen die thermisch relevanten und präzise ermittelten Wasserdampf-Tabellen (*Mollier-Diagramm*) dar.

In Abbildung 4-22 ist beispielhaft für Luft die Abhängigkeit der Wärmekapazität  $c_p$  für Luft über Druck und Temperatur dargestellt. Um den Arbeitsbereich abbilden zu können, wurden beispielhaft für Luft die Tabellenwerte in einer 3D-Regression in die Oberfläche eines Hyperbolischen Paraboloides extrapoliert (nicht gefüllte Flächen).

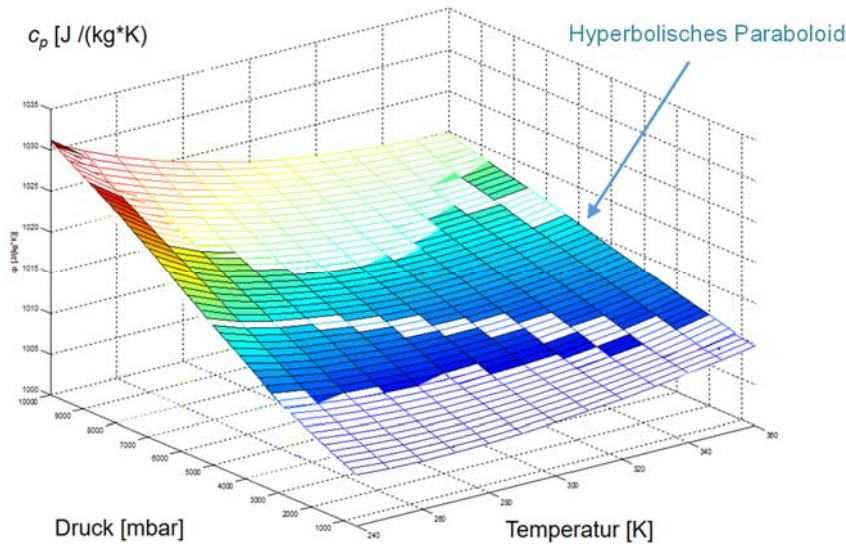


Abbildung 4-22: Berechnung eines Gasgemisches: 3D Regression in Matlab Beispiel: Wärmekapazität von Luft in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Der Fehler einer Regression lässt sich nur innerhalb des Stützstellenbereichs abschätzen (kleinste Fehler-Quadrate), bei einer Extrapolation sind Annahmen über den weiteren Verlauf der Werte außerhalb des Stützstellenbereichs zu treffen. Die üblichen Polynom-Regressionen höherer Ordnung neigen dazu, außerhalb des Stützstellenbereichs in starke Extrema auszuschlagen, die physikalisch nicht erklärbar sind. Deshalb ist es sinnvoll, eine Funktion zu finden, die die physikalischen Zusammenhänge näherungsweise erfüllt. *Matlab* bietet mit der „Nonlinear least-squares solver“ Funktion *lsqcurvefit* die Möglichkeit, eine solche

benutzerdefinierte Funktion zur Berechnung der vektorwertigen Regressions-Koeffizienten als ersten Parameter zu übergeben. Nach der Fehlerbetrachtung an einigen Oberflächen-Geometrien erwies sich ein Einschaliges Hyperboloid mit einer überlagerten schiefen Ebene als zielführende Lösung zur Auffüllung der „weißen“ Flächen mit einer sinnvollen Extrapolation auf den gewünschten Arbeitsbereich. Die benutzerdefinierte Funktion `@fitHyperParabolArea` lautet:  $F = \text{sqrt}((x - a(1)).^2 / a(2)^2 + (y - a(3)).^2 / a(4)^2) - (x .* a(5) + y .* a(6)) + a(7)$ ; wobei  $a(n)$  die zu ermittelnden Regressions-Koeffizienten darstellen. Für die Darstellung im 3D-Diagramm wurden neben `plot3` die Funktionen `meshc`, `surf` und `contour` verwendet.

Die Implementierung eigener Algorithmen mit Regressionen auf Basis von Tabellenwerken zur Berechnung der physikalischen Kenngrößen ist für ausgewählte Gase und bekannte Betriebsbereiche durchaus sinnvoll, da der resultierende Code in der embedded Software klein, effizient und optimiert für die Anwendung sein kann. Sind oft wechselnde Anforderungen abzubilden, empfiehlt es sich, Standard-Referenzen zur Berechnung der Gaseigenschaften zu verwenden. Eine solche stellt die kostenpflichtige NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP) dar<sup>14</sup>, die im Verlauf des Projektes beschafft wurde. Zudem lassen sich bei NIST Teile des Source-Codes erwerben, der in die eigene  $\mu$ Controller-Software übertragen und im Produkt referenziert werden kann.

Über MS-Excel Makro-Aufrufe können die physikalischen Gaseigenschaften der bei den Messungen verwendeten Gemische berechnet und abgerufen werden. Das erlaubt die Kalibration des thermischen Gassensors z.B. auf die zu erwartende physikalische Messgröße, die Temperaturleitfähigkeit – auch für multiple Gasgemische und insbesondere mit hohem Wasserdampfgehalt. Mit diesem Vorgehen konnte über einen weiten Messbereich von Luft bis zu reinem Wasserstoff gezeigt werden, dass die von System ausgegebenen Messwerte des thermischen Gassensors sich wiederholbar an die thermodynamische Transporteigenschaft, der physikalischen Größe Temperaturleitfähigkeit über Regression annähern lassen.

Die erarbeiteten Algorithmen wurden in den ASE Demonstrator integriert. Messwerte können am PC mit dem LabView-Steuerprogramm gesichtet und über Polynom-Regression angenähert werden. Die weitere Verarbeitung und Auswertung erfolgt in einer Kombination aus MS-Excel und Python. Der Gassensor ist auf ein Luft-Wasserstoff-Gemisch kalibriert und gibt die H<sub>2</sub>-Konzentration in vol.% aus. Das Kennlinienfeld für die Abhängigkeit von Temperatur und Druck wurde aufgenommen, ein Algorithmus für die Kompensation der unter dem Einfluss von Druck, Temperatur und Feuchte auftretende Sensordrift wurde in einer ersten Version in den ASE implementiert und ist zu optimieren.

### 4.3 Elektronik- und Software-Entwicklung für die ASE

Im Arbeitspaket AP2.3 wurden die in AP2.2 separat entwickelten Mess-Algorithmen für die beiden ASE-Sensor-Module in der  $\mu$ Controller-Software des embedded Systems zusammengeführt und die Elektronik vom Status Entwicklungs-Board auf das System-Design des ASE übertragen. Mit unserem modularen Ansatz bei der Entwicklung konnten die einzelnen wiederverwendbaren Schaltungs- und Software-Blöcke als Funktionsbausteine in eine einfach nachvollziehbare übersichtliche Gesamtstruktur eingebunden werden. Limitierend waren die begrenzten Digital- und Analog-Blöcke des *Infineon-Cypress PSoC5*, die weitere Optimierungen erforderlich machten, um Kollisionen aufgrund verfügbarer Hardware-Ressourcen und im Interrupt-Timing der Software zu verhindern. Die beiden Module

---

<sup>14</sup> Lemmon, E.W., Bell, I.H., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2018. doi: <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>; <https://www.nist.gov/srd/refprop>

für Durchfluss- und Gas-Messungen können folgende Größen ermitteln: Flow, Gas-Konzentration (HS-Sensor und *Bosch* BME 680 Metalloxid-Sensor: MOX), Gas-Temperatur, Druck und Feuchte.

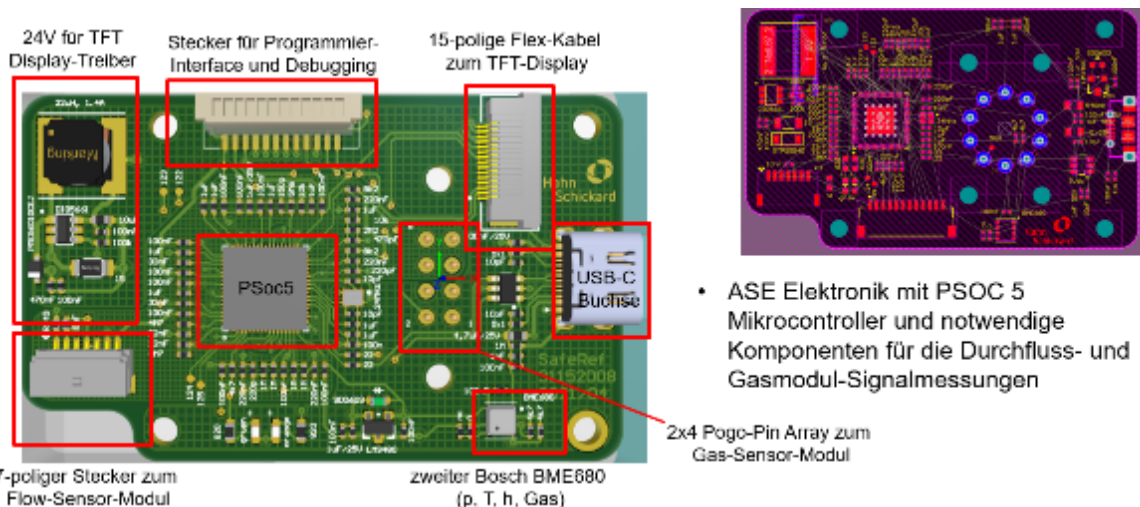


Abbildung 4-23: Komponenten und modulare Schaltungsblöcke auf der ASE System-Platine.

Der  $\mu$ Controller *PSoC 5* von *Cypress* (mittlerweile in *Infineon* eingegliedert) ist ein leistungsstarker ARM-Controller mit integrierten umfangreichen analogen und digitalen Schaltungsblöcken, die mithilfe der frei verfügbaren GUI *PSoC-Creator* in einer Bibliothek ausgewählt werden können. *Cypress* nennt das System „*Programmable System on Chip*“ (*PSoC*). Der Vorteil für uns ist, dass der Baustein die für die thermischen Messverfahren benötigten Leistungen direkt treiben und mit der umfangreichen analogen Schaltungsbibliothek externe Operationsverstärker und Treiber entfallen, so dass die benötigte Leiterplatten-Fläche gegenüber älteren  $\mu$ Controller-Varianten auf 1/3 reduziert werden konnte. Eine Besonderheit bei der Firmware-Entwicklung mit dem *PSoC* ist, dass sich im Unterschied zu üblichen  $\mu$ Controllern, die Pin-Belegung in Abhängigkeit der benutzten analogen und digitalen Schaltungsblöcke dynamisch ändern kann, da vom *PSoC-Creator* die Blöcke selbstständig geroutet und entsprechend optimiert werden: Deshalb ist es bei der Entwicklung mit dem *PSoC* angeraten, das gesamte embedded Projekt auf einem Evaluations-Board abzubilden und zu verifizieren, ehe ein eigenes Leiterplatten-Design entworfen wird.

Der thermische Strömungssensor arbeitet mit einem Software PID-Regler zur Heizer-Ansteuerung, der auf die Thermopile-Signale von einem 18 Bit Delta-Sigma Analog-Digital-Wandler (ADC) im Multiplex-Betrieb regelt. Der Sensor ist auf Stickstoff kalibriert, die gemessenen Stützstellen-Paare sind im Flash-Speicher in einer Tabelle abgelegt, der aktuelle Messwert wird einem referenzierenden Durchflusswerte-Bereich zugeordnet und mit dem Tridiagonal-Matrix-Algorithmus<sup>15</sup> Spline interpoliert ausgegeben.

<sup>15</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Tridiagonal\\_matrix\\_algorithm](http://en.wikipedia.org/wiki/Tridiagonal_matrix_algorithm)

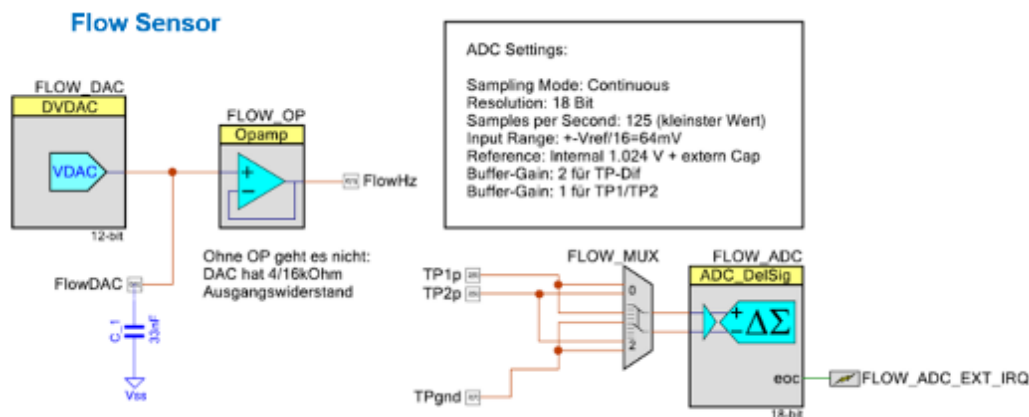
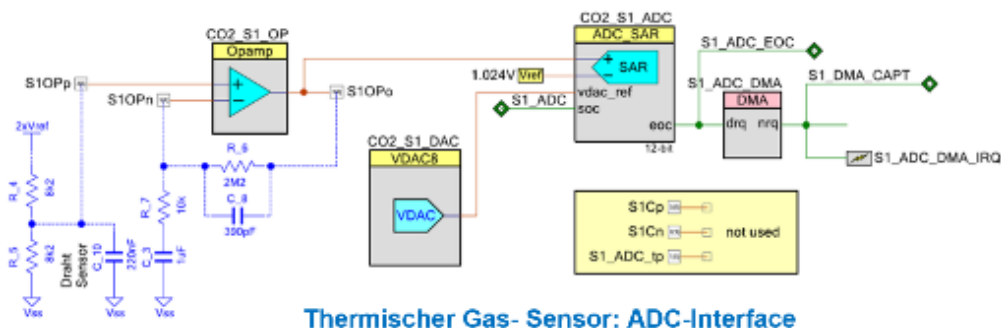


Abbildung 4-24: Schaltungsblöcke für den thermischen Strömungssensor: Heizer-Ansteuerung über einen 12 Bit DAC, ADC-Interface mit 18 Bit Delta-Sigma Analog-Digital-Wandler im Multiplex-Betrieb für die beiden Thermopile-Signale und das Thermopile-Differenz-Signal.

Der Signalanteil der vom Heizer an die beiden Detektoren des thermischen Gas-Sensors übertragen vom Gasgemisch abhängigen Temperaturänderungen ist sehr gering. Deshalb wird ein Verstärker mit hohem Verstärkungsfaktor benötigt, der nur den Wechselanteil des Detektorsignals verstärken soll. Über einen im Rückkopplungszweig gegen Masse am negativen Signaleingang (S1OPn) des Differenzverstärkers angeschlossenen Tiefpass (R\_7 und C\_3) stellt sich an S1OPn das mittlere Spannungssignal der Detektorspannung von S1OPp selbstständig ein. Auf dem PSoC5 stehen für die benötigte kurze Abtastzeit von 10 µs im Burst-Betrieb nur 12 Bit SAR ADCs bereit. Um den 12 Bit Eingangsbereich des ADC optimal auszunutzen und somit die Auflösung des Sensors zu maximieren, muss dem ADC ein möglichst hohes Amplituden-Signal der Detektoren zur Verfügung gestellt werden: Dafür bietet der PSoC5 die Möglichkeit, mit einem programmierbaren 8 Bit Digital to Analog Voltage Converter (VDAC) die Verstärkungsfaktoren über die embedded Software automatisch anzupassen. Diese hohe Messdynamik ist insbesondere bei der Messung von Wasserstoff oder Helium erforderlich, wenn das System auch Stickstoff oder reine Luft als Spülgase erkennen soll und stellt als grundsätzlich benötigte Eigenschaft der Sensorelektronik eine technische Herausforderung dar, da sich bei gleicher Heizleistung die Signal-Amplitude gegenüber Stickstoff verdoppelt, jedoch die ursprünglich gewählte Signalverstärkung beibehalten werden muss, um nicht Messauflösung der Gas-Konzentration für reinen Stickstoff zu verlieren.



Thermischer Gas- Sensor: ADC-Interface

Abbildung 4-25: Schaltungsblöcke für den thermischen Gas-Sensor (Detektor S1): Separation des Wechselspannungsanteils mit optimaler Vorverstärkung und dynamischem Auto-Range am Eingang des 12 Bit ADC-SAR mit variablen Timing der State-Machine zu den 4 im 90°-Intervall erfolgenden Messzeitpunkten pro Periode (T = 8,33 ms) und DMA-Interface zum automatischen Datenaustausch mit dem Prozessor. Innerhalb der Interrupt-Behandlungs-Routinen Sx\_ADC\_DMA\_IRQ werden die Messungen bewertet, gefiltert und die neuen Messzeitpunkte für die nächste Periode entsprechend der aktuellen Phasenlage mit einem PID nachgeführt.

Die Phasenverschiebung zwischen Heizer und Detektor ist das wesentliche Signal, auf das die Temperaturleitfähigkeit des Gases kalibriert wird. Deshalb muss die Elektronik die Phasenlage der Detektoren im Bezug zur Heizer-Modulation zuverlässig und genau detektieren können. Die größte Herausforderung war dabei, den universellen Messbereich von Wasserstoff bis Luft abzudecken, was eine dynamische Detektion der Phasenlage über den Bereich von fast 2 Quadranten erfordert.

Das im ASE-Demonstrator verbaute TFT Display mit Touch-Funktion benötigt für seine Hintergrundbeleuchtung 24 V, die aus der 5 V USB-Spannung erzeugt werden muss. Ein spezieller Aufwärtswandler-Baustein arbeitet in Kombination mit einer Spule (2  $\mu$ H, 1,2 A) als Schaltregler. Ein Pulldown-Widerstand sorgt dafür, dass der Regler ohne Programm gesperrt ist. Der Shunt des Schaltreglers ist auf 13 mA ausgelegt, so dass die Hintergrund-LED des TFT-Displays nicht überlastet werden kann, gegen Überhitzung wurden zwei 33  $\Omega$  Widerstände parallel eingelötet. Der Schaltregler-Baustein besitzt einem Enable-Eingang und kann abgeschaltet werden. Mit beleuchtetem Display und eingeschalteter Kondensat-Heizung im kontinuierlichen Messbetrieb benötigt der ASE-Demonstrator etwa 86 mA und stößt somit nicht an die reguläre 100 mA Strom-Begrenzung eines USB 2.0 Standard-Ports.

Um eine kompakte Lösung realisieren zu können, wurde das Elektronik-Layout in ein 3D CAD Volumenmodell überführt, die Positionierung sowie die elektrische Kontaktierung der verschiedenen Sensor-Module als mechanische Baugruppen in die Geräte-Konstruktion übernommen und wechselseitig optimiert. Ergebnis ist der kleine portable ASE-Demonstrator, der nach Projektende auch Firmen für Tests zur Verfügung gestellt werden kann.

In diesem Arbeitspaket wurden folgenden Ergebnisse erzielt:

- Konzept und Umsetzung der thermischen Heizer-Regelung des Strömungs-Sensors zur Stabilisierung der Mess-Signale gegenüber schwankenden Quereinflüssen.
- Modulares Konzept und Umsetzung zur Embedded Software-Anpassung und – Erweiterung.
- Mit den Maßnahmen zum ADC Auto-Range und dem äußerst variablen Timing zur Bestimmung der Phasenlage konnten konzentrationsabhängige Auflösung und Messbereichs-Erweiterung optimiert werden, so dass sowohl leichte als auch schwere Gase sicher vom thermischen Multigasensor detektiert werden können.

Die Messwerte der Sensoren des ASE-Demonstrators (Durchfluss, thermischer Gassensor, Bosch Umweltsensor BME680) können über den USB-Port mit einem PC im Monitor-Betrieb ausgelesen werden.

#### 4.4 Gehäuse und Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT), Integration der ASE

Das Gehäuse des ASE-Demonstrators wurde unter Berücksichtigung der besonderen Anforderungen an Dichtheit und Medienbeständigkeit gegenüber feuchtem Wasserstoff konstruiert. Der gasberührende Grundkörper aus schwarzem PEEK nimmt die beiden verschraubten und über O-Ringe gedichteten Sensormodule für Strömung und Gas-Analyse auf und gewährleistet die fluidische Ankopplung einschließlich der Medienanschlüsse. Über Federkontakt-Array und Stecker werden die nach außen gasdichten Messmodule formschlüssig mit der Hauptplatine verbunden. Das TFT-Display ist im Deckel des Demonstrators verbaut und über einen ZIF-Stecker mit Flex-Kabel zur Hauptplatine verbunden. Durch das modulare Konzept lässt sich der Demonstrator im geöffneten Zustand auch ohne angeschlossenes TFT-Display in Verbindung mit einem über USB angeschlossenen PC sicher an einem Messplatz betreiben.



Das CAD-Design der ASE wurde mit *Solidworks* konstruiert und zunächst testweise Teile in 3D Rapid-Prototyping ausgedruckt. In mehreren Rekursionen wurde das System optimiert und insbesondere bezüglich der Fluid-Führung in Kontrollmessungen verifiziert. Stets parallel dazu erfolgt die Revision des Elektronik-Designs, da wegen des kompakten Aufbaus der Formfaktor einiger größerer Elektronikbauteile sowie die geometrische Anordnung von Steckern, Pin-Arrays usw. berücksichtigt werden muss. Auch mussten wegen knapper Verfügbarkeit bestimmter elektronische Bauteile während der Pandemie Alternativen gewählt oder deutlich höhere Beschaffungskosten getragen werden. Nach der finalen Design-Überprüfung und Festlegung des Revisions-Standes wurden die mechanischen Baugruppen-Komponenten in der Mechanischen Werkstatt bei HS gefertigt. In diesem Zeitfenster wurden die elektronischen Bauteile beschafft, die Leiterplatten bestückt und elektrisch in Betrieb genommen sowie die in AP 2.3 entwickelte  $\mu$ Controller-Software eingespielt. Nach dem mechanischen Zusammenbau der ASE-Demonstratoren wurden die Geräte an den Messplätzen für Durchfluss und Gase im Labor getestet. Im folgenden Abschnitt werden die Aufbau-Details des SAFEREF-Demonstrators beschrieben.

#### 4.4.1 Komponenten der ASE

Der SAFEREF-Demonstrator enthält einen thermischen Gas-Sensor sowie einen thermischen Flow-Sensor auf Basis zweier MEMS Sensoren von Hahn-Schickard (aus AP2.2). Mithilfe eines Bosch Umweltsensors BME 680 können die Gaseigenschaften Druck, Temperatur, Feuchte sowie die Luftqualität bestimmt werden. Intern arbeitet dieser Metall-Oxid-Sensor (MOX) mit einer Hot-Plate, die in einem Zeitraster auf definierte Temperaturen geheizt und deren Abkühlungsverlauf zeitlich messbar ist. Das Metalloxid reagiert katalytisch bei bestimmten Temperaturen mit dem Gas – man erhält eine Gas-typische spektrale Temperatur-Antwort. Allerdings muss im Gasgemisch immer Sauerstoff für die katalytische Verbrennung enthalten sein, damit der Effekt erscheint, im einfachsten Fall lässt sich der Sensor als Wärmeleitfähigkeitssensor betreiben. Bei Bosch ist eine kostenpflichtige Bibliothek zur Auswertung bestimmter Gasgemische mit diesem Sensor erhältlich.

Mit dem ARM-Prozessor **PSoC 5** von **Cypress** wurde ein leistungsfähiger  $\mu$ Controller ausgewählt, der zudem über sein konfigurierbares SoC-Konzept mehrere Analog-Blöcke mitbringt, die die thermischen Sensoren direkt treiben und auswerten können. Ein TFT-Farb-Display mit Touch-Funktion soll den Demonstrator ansprechend und einfach bedienbar machen. Versorgt wird das System über einen USB-Anschluss, es verfügt nicht über eine interne Batterie.

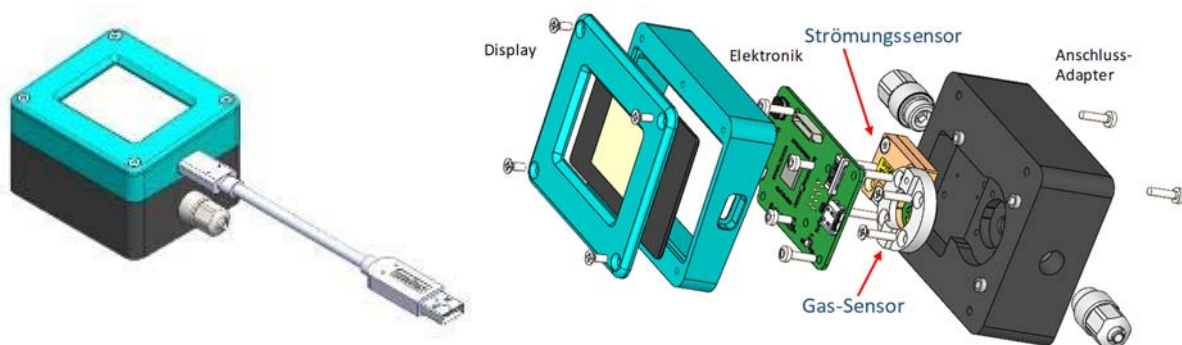


Abbildung 4-26: SAFEREF-Demonstrator: CAD-Zeichnungen schematisch in Explosiv-Darstellung.

Der Demonstrator ist modular aufgebaut und lässt sich über die Schraub- und elektrischen Steckverbindungen leicht in dessen Baugruppen zerlegen. Die nachfolgende Grafik veranschaulicht die wesentlichen System-Komponenten.

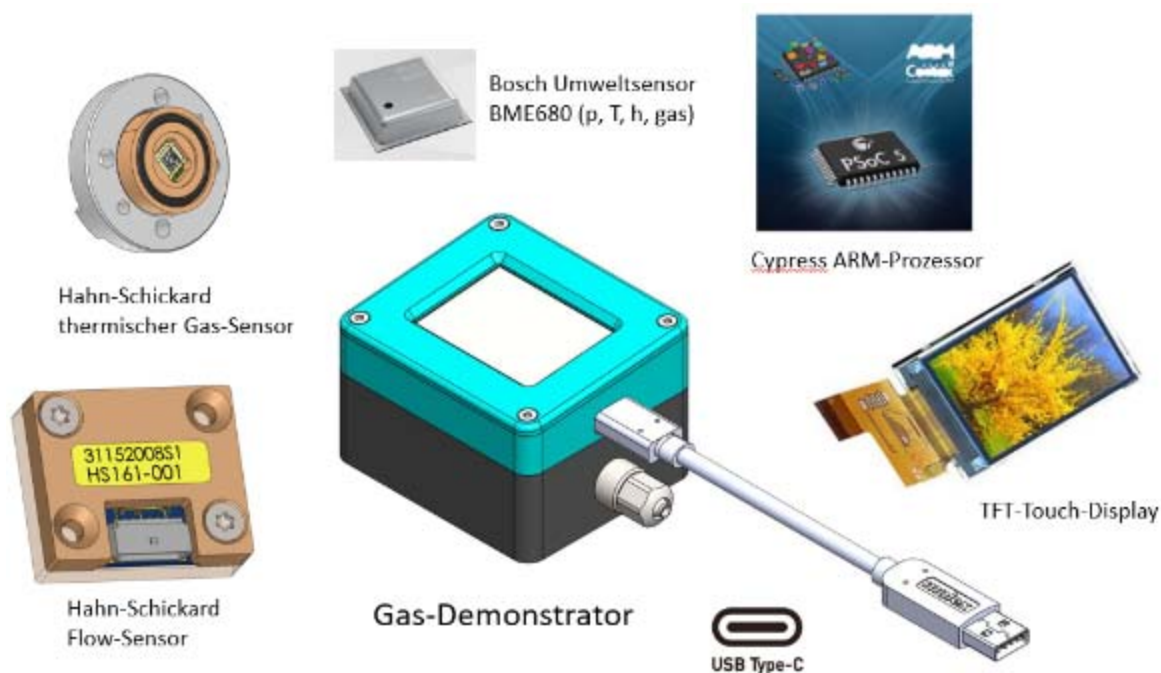


Abbildung 4-27: Die wesentlichen System-Komponenten des SAFEREF-Demonstrators.

#### 4.4.2 Aufbau der ASE

Der gasberührende Grundkörper aus schwarzem PEEK nimmt die beiden Sensormodule für Strömung und Gas-Analyse auf. Das Modul des thermischen Gassensors enthält ebenfalls einen Bosch BME 680 Sensor. Beide Sensoren sind in einem Stack gestapelt aufgebaut und nach außen gegen das umgebende Peek-Gehäuse gasdicht vergossen. Über der Bohrung für die Gaszuführung zum Gassensor-Modul wird eine PTFE-Membran als Kondensats-Sperre eingelegt und das Modul mit dem Grundkörper verschraubt. Ein dazwischen eingelegter Viton O-Ring gewährleistet die Leckage freie Dichtung.

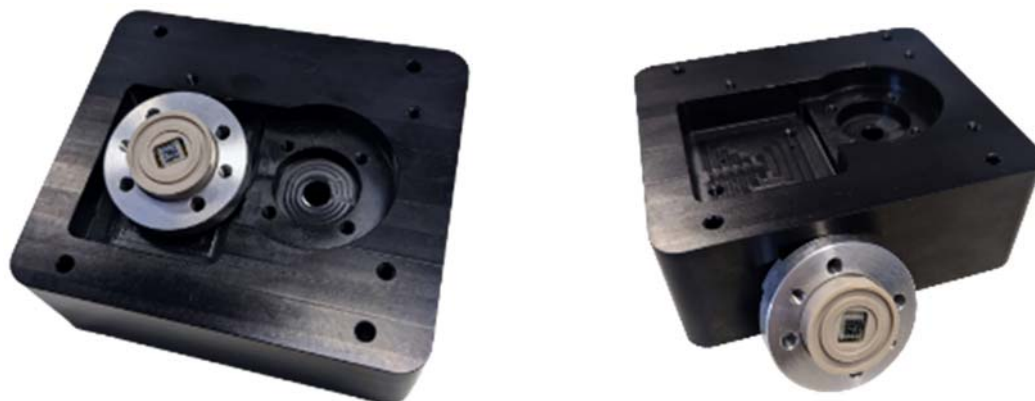


Abbildung 4-28: SAFEREF Grundkörper aus schwarzem PEEK mit Strömungskanal und den beiden Aussparungen für das Flow-Sensor-Modul (links) und das Gas-Sensor-Modul (rechts). In den Fotos ist das Gas-Sensor-Modul in den Aluminium-Adapterring eingelegt, der mit dem Grundkörper verschraubt wird. Zuvor müssen der Viton O-Ring in die Nut des beigen PEEK-Gehäuses eingelegt und die *Milipore* PTFE-Membran über der Bohrung zum Hauptkanal im Grundgehäuse zentrisch platziert werden.

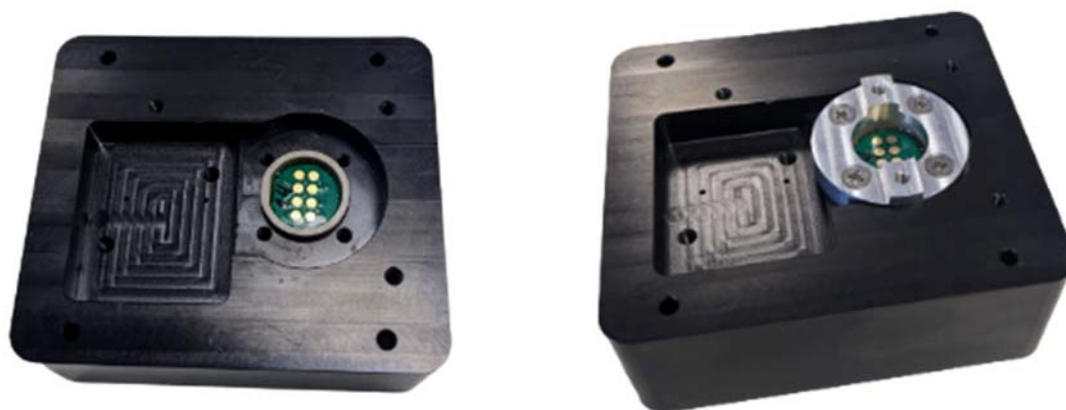


Abbildung 4-29: Links: SAFEREF Grundkörper mit eingesetztem Gas-Sensor-Modul. Zur Gewährleistung der Verdreh-Sicherheit gegenüber den Pogo-Pins der Elektronik ist das Gas-Sensor-Modul an seiner linken Außenkontur abgeflacht und passt nur in dieser Ausrichtung in die Bohrung des Grundkörpers. Der Aluminium-Adapterring drückt über 4 Schrauben das Gas-Modul in die O-Ring Dichtung und übernimmt zudem die korrekte Positionierung der Pogo-Pins zwischen Hauptplatine und Gas-Modul mittels zweier Schraubverbindungen (rechtes Foto).

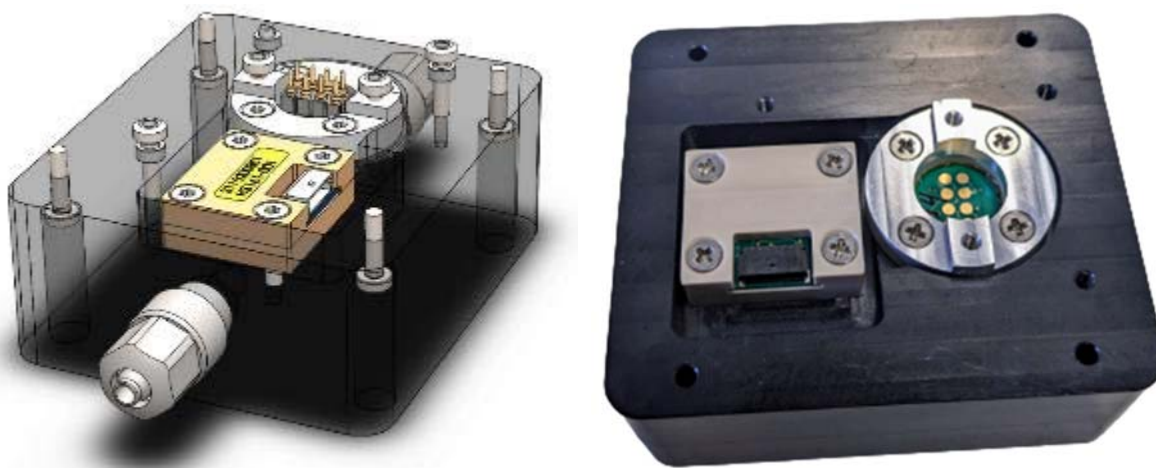


Abbildung 4-30: SAFEREF Grundkörper mit aufgeschraubtem Flow-Sensor-Modul (linke Seite) und Gas-Sensor-Modul (rechte Seite). Das Gehäuse des Flow-Sensor-Moduls besteht ebenso wie das des Gas-Sensors aus hellem PEEK und wird gasseitig über 2 kleine O-Ringe zum Grundkörper abgedichtet. An die Elektronik-Hauptplatine wird das Flow-Modul über konfektionierte Leitung mit 7-poligem Samtec Stecker angeschlossen.

Die Elektronik-Hauptplatine wird mit dem Grundkörper über 4 Schrauben verbunden. Zur genauen Justage der Pogo-Pins zum Gas-Sensor-Modul dienen die beiden mittleren Schrauben im Adapterring. Mit zwei längeren Schrauben zum Grundkörper wird der verdreh sichere Halt der Hauptplatine gewährleistet, dazu müssen mit der Pinzette zwei Abstandshülsen unter der Hauptplatine positioniert werden, durch die die Schrauben jeweils zu führen sind. Vor dem Aufsetzen der Platine auf den Grundkörper muss die 7-polige Leitung zum Flow-Sensor-Modul gesteckt und die Leitung nach oben gezogen werden, so dass sie danach zum Stecken an die Hauptplatine zugänglich ist. Der Stecker ist mit Farbmarkierungen gegen Versteckschutz gekennzeichnet.



Abbildung 4-31: SAFEREF-Demonstrator ohne aufgesetztem Deckel (eloxierter Alu-Rahmen mit TFT-Display). Auch wenn das Display nicht gesteckt ist, kann der Demonstrator vollständig über USB mit einem PC Daten austauschen. Im linken Bild unten sind die beiden Sensor-Module für Flow und Gas zu erkennen, auf der rechten Seite oben das geöffnete Flow-Sensor-Modul und rechts unten das Gas-Sensor-Modul eingelegt in den Adapterring, ohne O-Ring und PTFE-Membran.

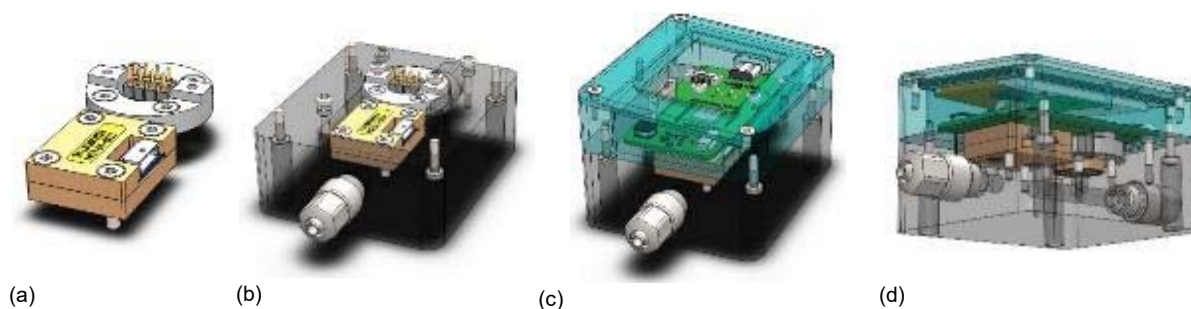


Abbildung 4-32: Transparente 3D CAD *Solidworks* Ansichten der Module (a), die in den Grundkörper eingebaut sind (b), mit aufgesetztem Deckel (c) und Fluidzuführung (d).



Abbildung 4-33: SAFEREF-Demonstrator mit entferntem Display (links) und Gesamtsystem in Querschnitts-Darstellung (rechts). Links unten auf der Hauptplatine befindet sich der 7-polige Stecker zum Flow-Sensor-Modul, links oben werden die 24V für den TFT Display-Treiber erzeugt. Oberhalb vom *PSoC 5* befindet sich der Stecker für Programmier-Interface und Debugging des embedded Systems, rechts neben dem *PSoC 5* mittig das 2x4 Pogo-Pin Array zum Gas-Sensor-Modul. Die Buchse

für das 15-polige Flex-Kabel zum TFT-Display befindet sich oben rechts neben der Schraube. Rechts mittig liegt die USB-C Buchse und diagonal zwischen den beiden Schraubenköpfen unten rechts ein zweiter Bosch BME680, der die Umgebungsbedingungen misst (Druck, Temperatur, Feuchte und Gas-Resistivität).

Die ASE kann als SAFEREF-Demonstrator auch ohne USB Daten-Verbindung zu einem PC betrieben werden, da die aktuellen Messwerte im Display angezeigt werden. Ein einfaches USB-Ladekabel mit 5V Ausgang genügt für diese Betriebsart.

Für den Demonstrator wurde ein leuchtstarkes (640cd/m<sup>2</sup>) 2.0“ TFT Full Color Touch-Display mit eigenem Controller und SPI-Interface gewählt (EA TFT020-23AI: 24 Bit RGB, 240x320x3 DOTS, AACS/IPS für weiten Betrachtungswinkel). In Makro-Blöcken lassen sich Grafiken und Schriftsätze definieren, die an den gewünschten x/y-Positionen des Displays beliebig ausgegeben werden können. Bei Hahn-Schickard wurde ein Treiber für die Anzeige- und Touch-Funktionen entwickelt und in die allgemeine Software-Bibliothek für embedded Controller aufgenommen.



Abbildung 4-34:  
Möglichkeit der Sprach-Auswahl auf dem Start-Bildschirm.

Der SAFEREF-Demonstrator kann 4 Bildschirme anzeigen, zwei enthalten die Werte der Messdaten, zwei weitere die Diagramme für den Verlauf der Gas-Strömung und der Wasserstoff-Konzentration über der Zeit.

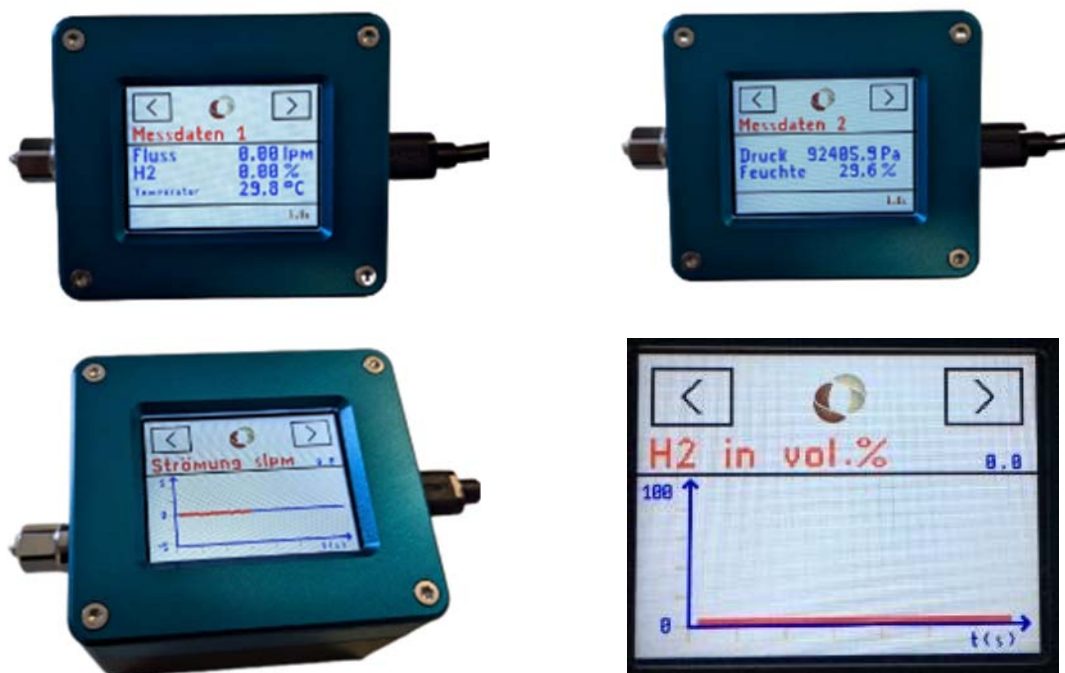


Abbildung 4-35: Die 4 Anzeige-Bildschirme für die Messwerte: Messdaten 1, Messdaten 2, Verlaufsgaph für Strömung und für Wasserstoff-Konzentration.

Mithilfe der Pfeiltasten oben links und rechts kann man zwischen den Anzeigebildschirmen wechseln, mit Tippen auf das Hahn-Schickard Logo kommt man zum Startbildschirm zurück.

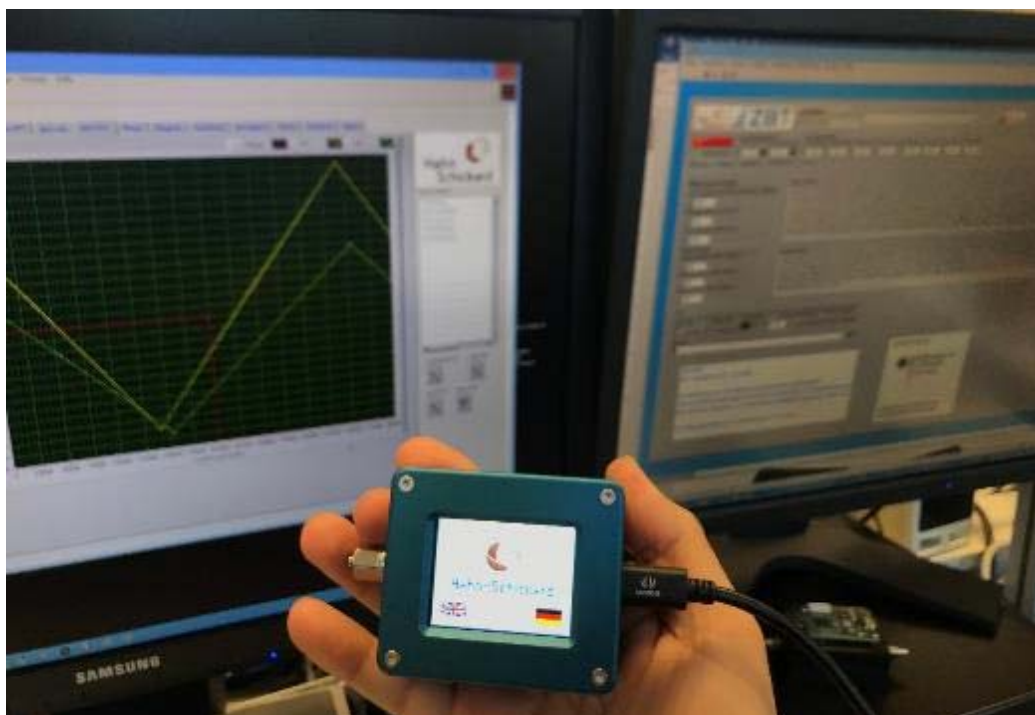


Abbildung 4-36: SAFREF-Demonstrator mit LabView-Steuerung im Hintergrund.

Das ASE-Modul stand hiermit für die Entwicklung der Testumgebung am ZBT (AP1.5) und zu dessen Integration bereit.

#### 4.5 Charakterisierung und Kalibrierung der ASE

Arbeitspaket 2.5 umfasste die Validierung der ASE unter den bei HS verfügbaren Testgasen Luft, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Die Durchflüsse wurden den erweiterten Betriebszuständen des Stacks angepasst, um Versuchsreihen für echtes Dead End bzw. Anodenrezirkulation auf dem Teststand am ZBT abzubilden. Für den Strömungssensor wurden die Ergebnisse aus AP2.2 (Kapitel 4.2) weitgehend übernommen und konnten mit wenigen Testmessungen an der ASE bestätigt werden. Komplexer gestaltete sich die Kalibrierung des thermischen Gassensors im Zusammenspiel mit dem nun vollständigen sensorischen Abbild der Querempfindlichkeiten der gasberührenden Umweltsensoren mit den Messgrößen: Strömung, Druck, Temperatur, Feuchte und Gas-Resistivity (BME680). Mit einer erweiterten Versuchsplanung wurde das Parameterfeld für Gas-Konzentration, Druck und Temperatur erfasst, Algorithmen zur Kompensation der Querempfindlichkeiten weiterentwickelt und diese in die  $\mu$ Controller-Software der ASE implementiert. Allein der hohe Wasserstoff-Durchfluss und Feuchte können mit dem Mess-Stand für physikalische Gasmessungen bei HS nicht abgedeckt werden. Deshalb sollten in einer 2. Stufe die im Ergebnis der (Dauer-)Messungen am ZBT gefundenen Zusammenhänge in die Messalgorithmen übernommen und diese ins embedded System der ASE implementiert werden, um schlussendlich ein validiertes Mess-System mit bekannten Genauigkeiten zu erhalten.

##### 4.5.1 Messplatz-Software

Der in verschiedenen Vorhaben entwickelte *LabView*-Gerätetreiber wurde hinsichtlich seiner Zuverlässigkeit überarbeitet. Integriert wurde ein neues binäre Schnittstellen-Protokoll, das im Monitoring-Betrieb des Demonstrators an einem PC zuverlässiger und wesentlich flüssiger läuft. Gegenüber älteren Software-Revisionen wurde der Messdaten-Satz des Systems

erweitert und an wenigen Positionen neu definiert. Zusätzlich sind die neuen Messgrößen Gas-Feuchte, Gas-Qualität (BME680) und Gas-Strömung (MEMS Flow-Sensor) ergänzt worden. Um ebenfalls das Software-Projekt in *LabView* modular erweiterbar zu gestalten, wurde das Messprogramm in Hauptprogramm und Gerätetreiber untergliedert. Die *LabView* Bibliothek des Gerätetreibers „gasSens“ verwaltet die Kommunikation mit dem ASE-Demonstrator und filtert/validiert den Monitoring-Datensatz für die Übergabe an das Hauptprogramm. Der Gerätetreiber „gasSens“ kann als selbstständiger Daten-Monitor verwendet werden. Mit dem Hauptprogramm lassen sich der Messplatz über Controller für Gasmischer ( $\sigma$ ), Durchfluss ( $\Phi$ ), Druck ( $p$ ) und Temperatur ( $T$ ) steuern, ein Variations-Array dieser Größen ( $\sigma$ ,  $\Phi$ ,  $p$ ,  $T$ ) vorgeben und Messwerte aufnehmen. Mit einem Auswahlwerkzeug können aus dem Messdaten-Satz im Anschluss beliebige Kombinationen von 2D-Datenreihen gewählt, im Diagramm geplottet und durch Polynom-Regression angenähert werden. Die im Programm eingestellten Werte werden sowohl im „ini-File“ als auch in der Registry des Windows-Rechners abgespeichert, so dass bei erneutem Programm-Aufruf die letzten Einstellungen automatisch geladen und am Device gesetzt werden.

#### 4.5.2 Installation des virtuellen USB-Treibers

Verbindet man den SAFEREF-Demonstrator über das USB-Kabel mit einem Windows-PC, erscheint im Geräte-Manager ein virtueller COM-Port. Bei erstmaligem Betrieb muss Windows diesem einen gültigen Geräte-Treiber zuordnen. Die von *Cypress* mitgelieferte Definitionsdatei für den USB-Device-Treiber „USBUART\_1\_cdc.inf“ muss ausgewählt und installiert werden. Letztlich wird der Microsoft Standard-Treiber für ein Serielles USB-Gerät „usbser.sys“ diesem virtuellen COM-Port zugeordnet.

Dazu ist der Windows-Geräte-Manager aufzurufen und unter Anschlüsse (COM & LPT) => Serielles USB-Gerät (COM xx) mit Doppel-Klick das Eigenschafts-Fenster des COM-Ports zu öffnen. In der Registerkarte „Treiber“ unter dem Botton „Treiber aktualisieren“ lässt sich der Pfad zur \*.inf-Datei eintragen (nur Pfad, nicht die Datei selbst) => Weiter drücken.

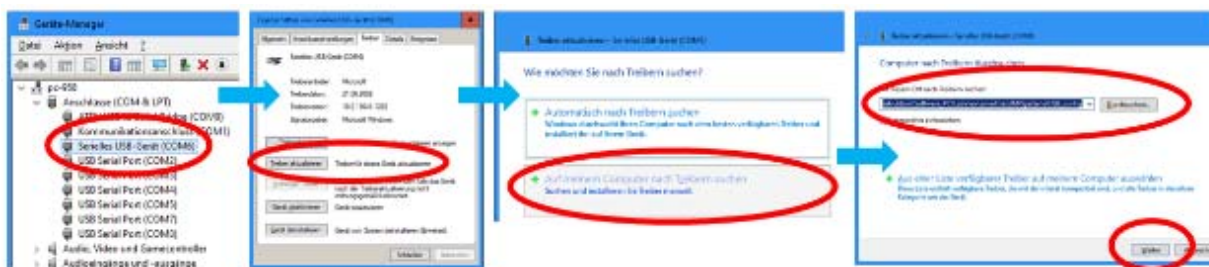


Abbildung 4-37: Installation des Serielles USB-Gerätes am Windows-PC. Die von *Cypress* mitgelieferte Datei „USBUART\_1\_cdc.inf“ befindet sich im Unterverzeichnis der *LabView*-Software: `\\USB_config`

#### 4.5.3 Geräte-Treiber „gasSens.vi“

Der Geräte-Treiber „gasSens.vi“ ist in der Bibliothek `\\LabView\gasSens\gasSens.llb` zu finden. Dieses VI kann sowohl als Sub-VI als auch als eigenständiges Programm benutzt werden. Es verfügt über eine State-Machine, deren States zum Mess-Monitoring zyklisch aufgerufen werden (wenn das VI als eigenständiges Programm benutzt wird). Einstellungen und Messdaten lassen sich über die jeweilig benannten Registerkarten inspizieren.

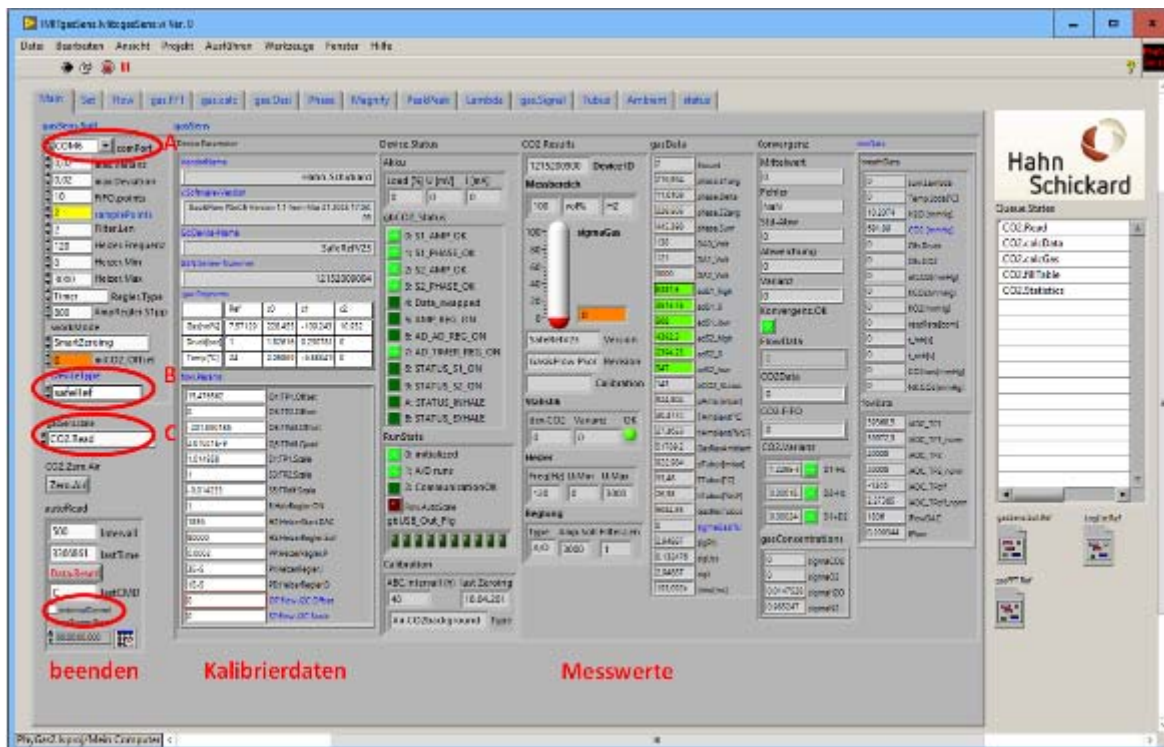


Abbildung 4-38: Haupt-Registerkarte des Geräte-Treibers: Vor Start des VI müssen folgende Einstellungen überprüft werden: A: COM-Port, B: „DeviceType“=SafeRef, C=init. Die im System gespeicherten Kalibrierdaten werden nach INIT mit dem State „GetDeviceInfo“ aus dem Demonstrator ausgelesen, die Messwerte zyklisch (Intervall 500ms) erfasst. Das VI kann mit einem „Haken“ im Feld „externalControl“ beendet werden.

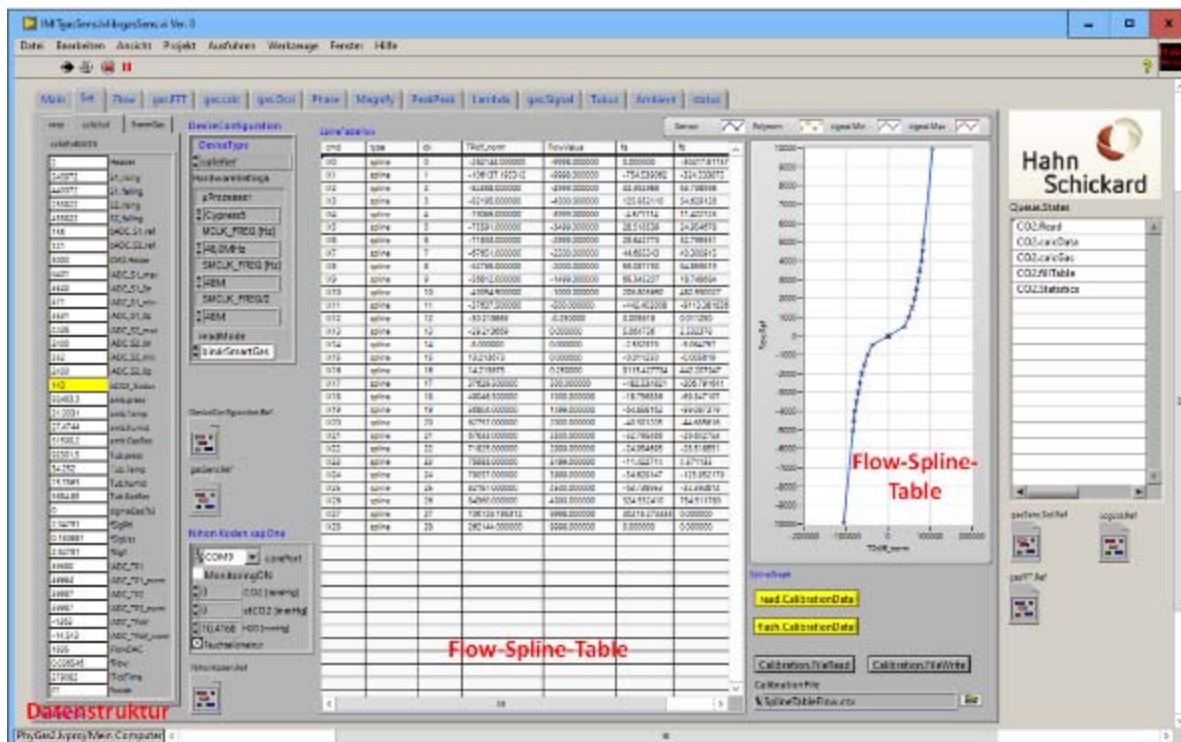


Abbildung 4-39: Reiter „Settings“ des Geräte-Treibers: links werden die über COM-Port gelesenen Werte der Datenstruktur „SafeRef“ direkt angezeigt, die „DeviceConfiguration“ gibt weitere Details des  $\mu$ Controllers preis. „SplineTableFlow“ zeigt die Stützstellen der im  $\mu$ Controller-Flash-Speicher hinterlegten Flow-Kalibrierdaten und der „SplineGraph“ (rechts) visualisiert diese mit der Charakteristik der Durchfluss-Referenz (*Bronhorst el-Flow*) über dem Sensor-Messwert Tpdiff\_norm.



Mit der Pseudo-Grafik „Gas.Oszi“ werden die gemessenen Amplituden und Zeiten zu einem Oszillogramm rekonstruiert. Sie hilft bei der Überprüfung der Einstellungen am thermischen Gas-Sensor, ob die gewünschte Heizer-Amplitude anliegt und die Amplituden- und Phasen-Signale der Detektoren sich im Arbeitsbereich befinden.

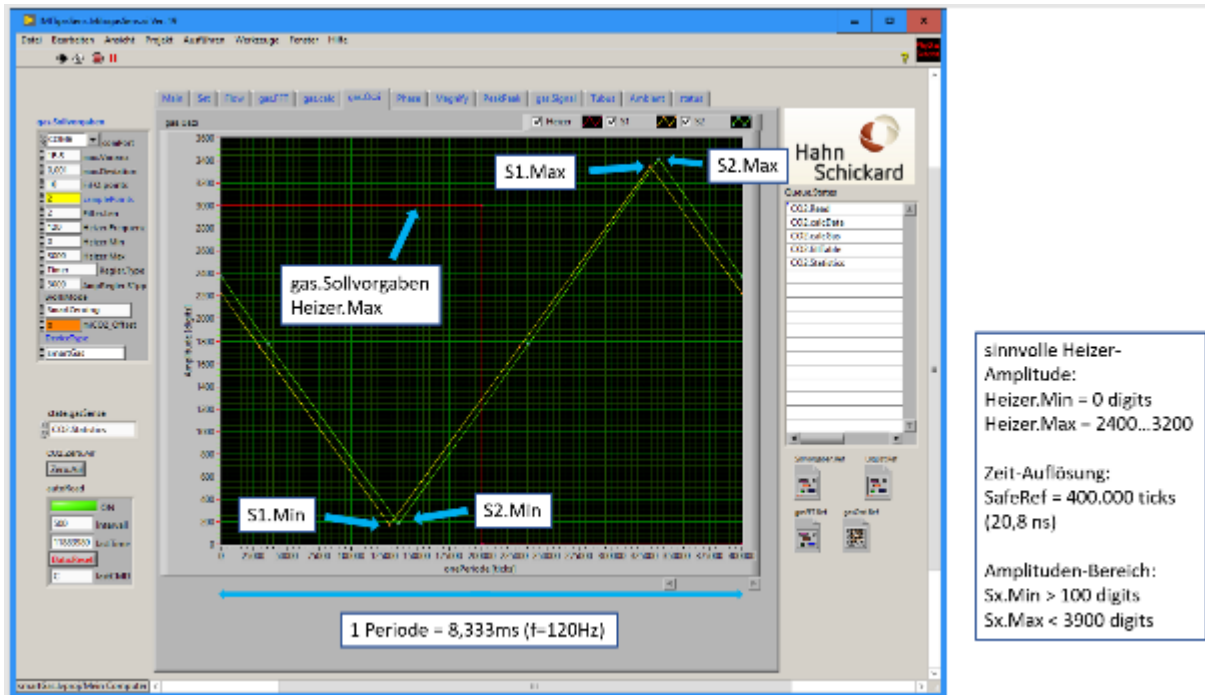
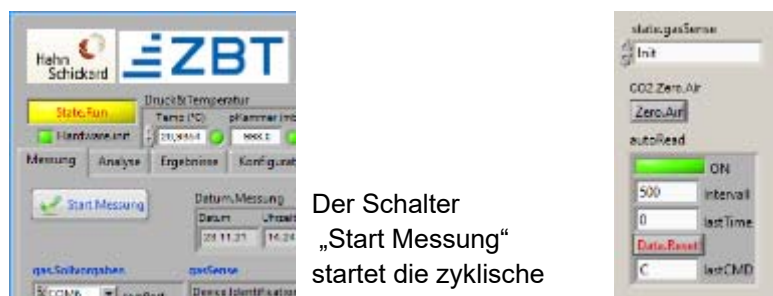


Abbildung 4-40: Grafik „gas.Oszi“ des LabView-Gerätetreibers zum Überprüfen der eingestellten Heizer-Amplitude und der aktuell gemessenen Detektor-Signale.

Die Systeme wurden mit einer festen Heizer-Amplitude von Heizer.Min = 0 und Heizer.Max = 3000 Digit kalibriert. Der 12bit AD-Wandler kann zwischen 0...4095 Digit auflösen, der sinnvolle Messbereich für die Amplituden-Signale der Detektoren liegt bei 100...3900 Digit. Durch variable Regelung der ADC-Referenzspannung wird der ADC-Messbereich dynamisch erweitert, was insbesondere die Messung der hohen Detektoramplituden in Gegenwart von reinem Wasserstoff ohne Veränderung der Heizer-Leistung ermöglicht.

#### 4.5.4 Hauptprogramm „SafeRef.vi“ - Aufnahme von Messwerten

Nachdem im Hauptprogramm-Fenster „safeRef.vi“ im Register „Messung“ auf „Start Messung“ geklickt wurde, werden vom SAFEREF-System zyklisch die Messdaten ausgelesen, verrechnet und in Grafiken dargestellt.



Der Schalter „Start Messung“ startet die zyklische Messung am System.

Auch im Gerätetreiber „gasSens.vi“ kann – wenn das Hauptprogramm „safeRef.vi“ nicht läuft – die zyklische Messung aktiviert werden: „state.gasSense“ auf „Init“ stellen, den Schalter „autoRead“ auf ON (grün) und das VI ausführen lassen.

Abbildung 4-41: Start der zyklischen Messung am System.

Wenn im Hauptprogramm der Button „Start Messung“ aktiviert wurde (siehe oben), im Gerätetreiber bzw. auf dem Reiter „Analyse“ => „DrahtSensor“ => „gasSense: gasOszi“ im Hauptprogramm die eingestellte Heizer-Amplitude sowie die Antwortsignale der Detektoren überprüft wurden (siehe oben), ist das Programm nun bereit, Messwerte aufzunehmen und in ein Werte-File abzuspeichern.

Wenn im Hauptprogramm der Button „Start Messung“ aktiviert wurde (siehe oben), im Gerätetreiber bzw. auf dem Reiter „Analyse“ => „DrahtSensor“ => „gasSense: gasOszi“ im Hauptprogramm die eingestellte Heizer-Amplitude sowie die Antwortsignale der Detektoren überprüft wurden (siehe oben), ist das Programm nun bereit, Messwerte aufzunehmen und in ein Werte-File abzuspeichern.

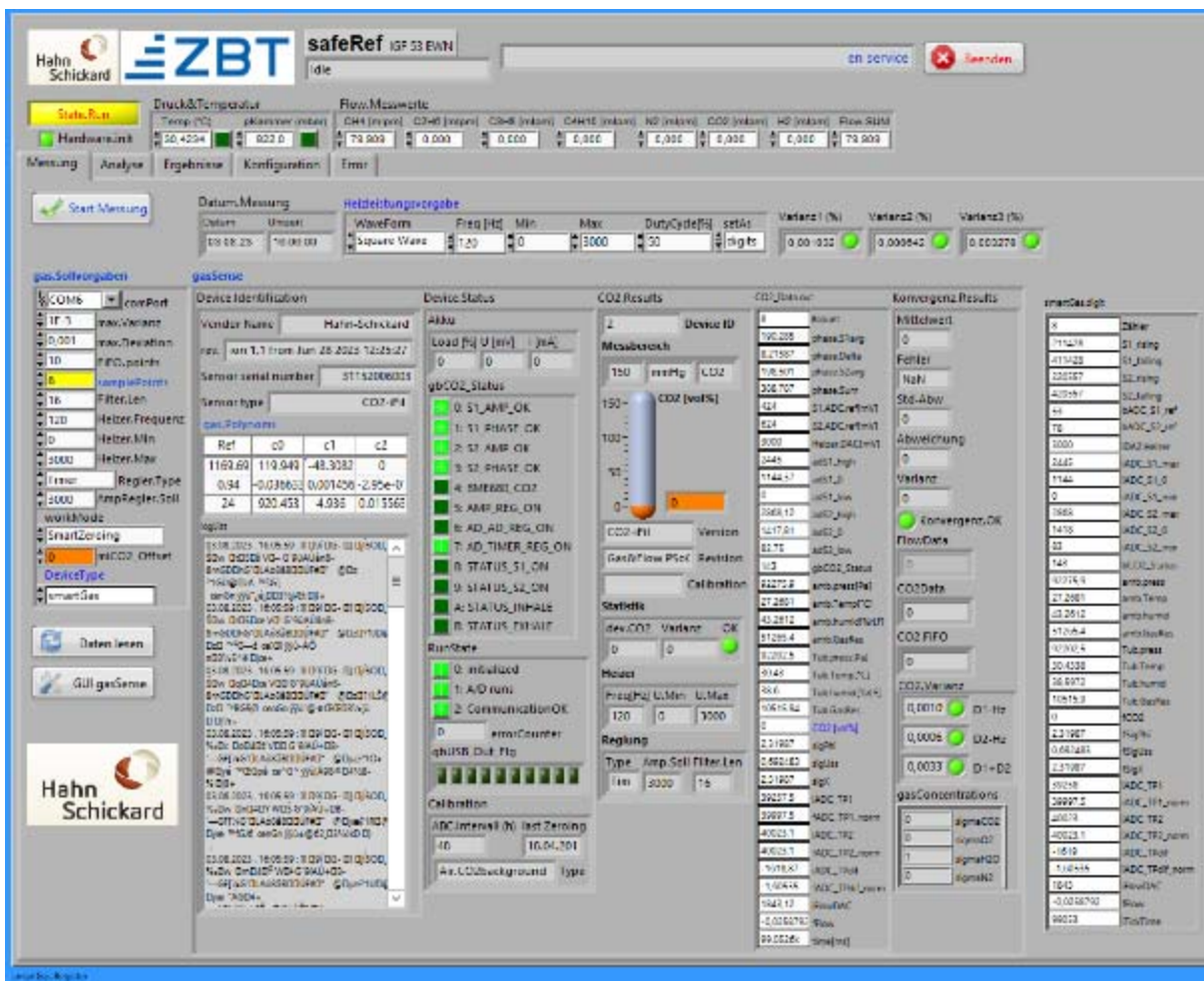


Abbildung 4-42: SAFEREF-LabView GUI, Hauptbildschirm. Oben links unter „gas.Sollvorgaben“ sind der virtuelle COM-Port (den der SAFEREF-Demonstrator am PC belegt) und der korrekte Device-Type auszuwählen, damit die Software die Messdaten nicht falsch interpretiert.

In die Ergebnis-Tabelle der Parameter-Variation werden nur gültige Messwert-Datensätze übertragen. Die Kriterien für einen gültigen Messwert-Datensatz kann der Bediener mithilfe der Vorgabewerte für maximale Abweichung und maximale Varianz bestimmen. Diese Grenzwerte lassen sind im Registerblatt „Analyse“ => „DrahtSensor“ => gasSense: FFT-Auswertung“ unter „Kontinuierliche Messung“ einstellen.

Bei der Kalibration des „SafeRef“-System im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch wurden mit den Parametern „max. zulässige Abweichung = 0,3“ und „max. zulässige Varianz = 0,1“ sinnvolle Vorgabegrenzen gefunden, die ca. 95% aller Messwerte als gültig erfassten. Gültige

Datensätze werden vom Programm mit grünen LEDs unter „PhaseShift.Statistik“ angezeigt: Der Datensatz wird in die Ergebnis-Tabelle aufgenommen, wenn die Kriterien „Messung gültig“ und „Konvergenz erfüllt“ für alle 3 „PhaseShift.Statistik(en)“ erfüllt sind.

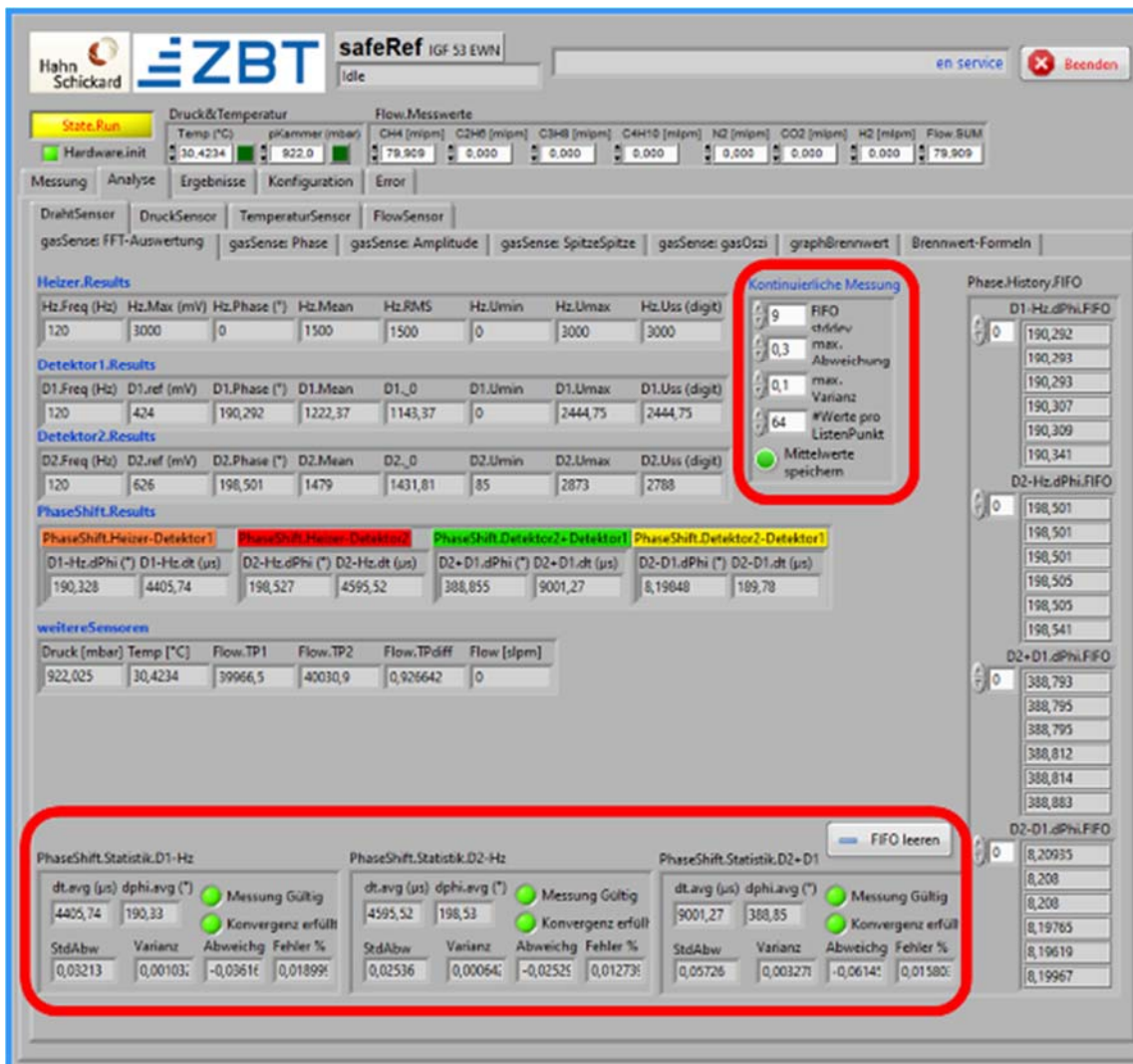


Abbildung 4-43: safeRef.vi: Registerblatt „gasSense: FFT-Auswertung“: Unter „Kontinuierliche Messung“ können Grenzen für Abweichung und Varianz gesetzt werden, um ungültige Datensätze gegenüber der Variations-Vorgabe-Matrix herauszufiltern, wie sie etwa bei Gas-Gemisch-Wechseln aufgrund von Gradienten entstehen: Die Filter sorgen dafür, dass nur die Datensätze in die Ergebnis-Tabelle übernommen werden, bei denen sich der Gemisch-Messplatz im statischen Gleichgewicht befand.

Über die Anzahl „#Werte pro ListenPunkt“ lässt sich eine Mess-Statistik für jeden Variations-Punkt in der Vorgabe-Matrix erzeugen, wodurch sich sowohl die Messauflösung der ASE als auch die Regelgenauigkeit der Gas-Mischer bewerten lassen.

Im Register „Messliste“ wird die Variations-Matrix der Vorgabewerte erstellt, die das Messprogramm schrittweise abarbeitet und die zugehörigen Messwerte der ASE aufnimmt. Es lassen sich Heizer-Amplitude, Gas-Druck und –Temperatur, der Summen-Durchfluss, die Gas-Komponenten und deren Konzentrationen variieren. Wartezeiten und Anzahl der je Variationspunkt aufzunehmenden Datensätze sind ebenfalls einstellbar. Mit „Liste erstellen“ wird die Variations-Tabelle generiert, mit Save/Load diese Konfiguration in ein File gespeichert/gelesen und mit „Start Messung“ schließlich die Abarbeitung der Messliste begonnen. Die Messdaten werden in das unten gewählte Excel.File geschrieben.

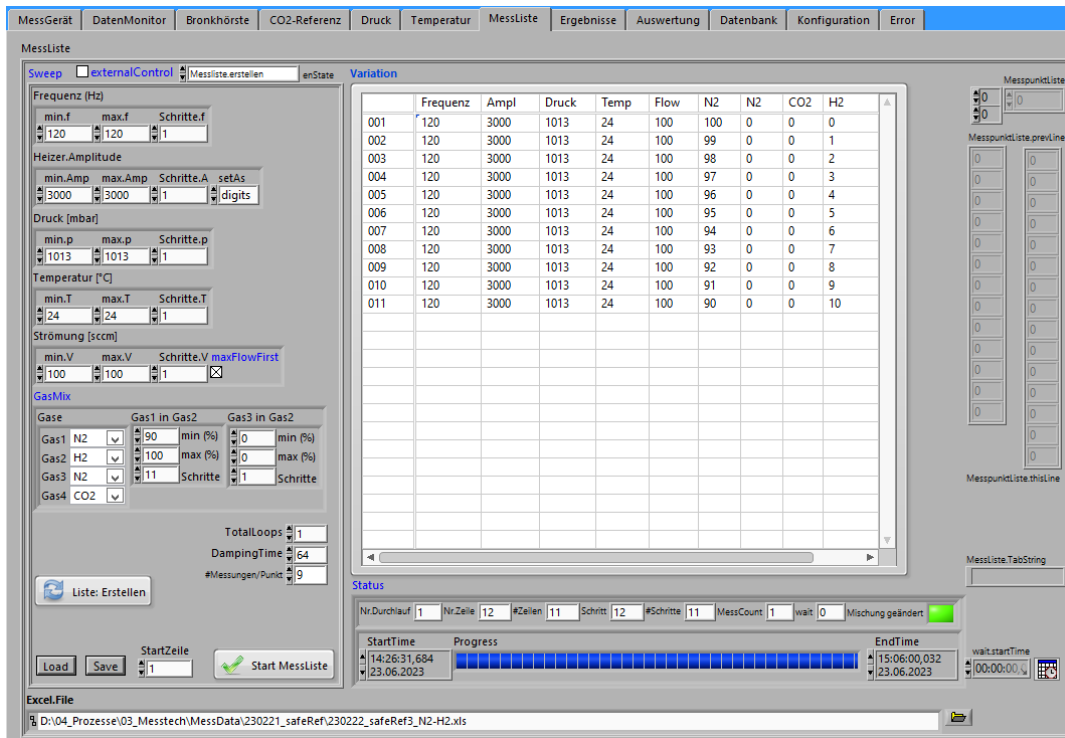


Abbildung 4-44: safeRef.vi: Registerblatt „MessListe“: Erstellen der Variations-Matrix und Start der Messung. Im Status-Feld wird der abgeschätzte Endzeitpunkt der Messreihe angezeigt.

Das Registerblatt „Ergebnisse“ listet die Datensätze der Messung tabellarisch.

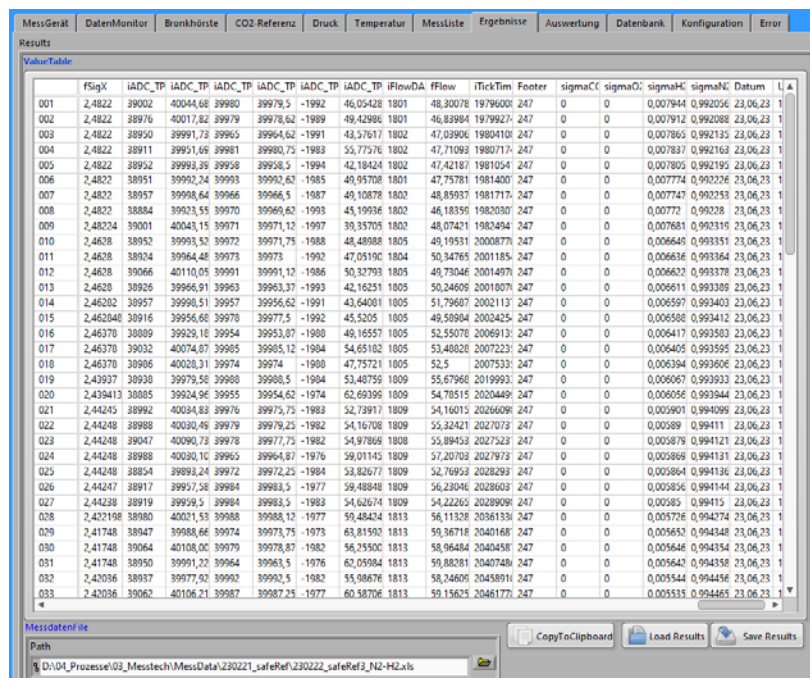


Abbildung 4-45: safeRef.vi: Registerblatt „Ergebnisse“: Tabellarische Darstellung der Messergebnisse aus der Variations-Matrix. Mit „LoadResults“ lassen sich ältere Mess-Datensätze laden, die mit dem Programm ausgewertet werden können.

Eine einfache Auswertung innerhalb des Programmes „safeRef.vi“ kann auf dem Registerblatt „Auswertung“ erfolgen. Mit einem Auswahlwerkzeug für die x- und y-Achse können aus dem aktuell geladenen Messdaten die darin enthaltenen Werte-Spalten als Paare in beliebiger Kombinationen gewählt, im Diagramm geplottet und durch Polynom-Regression angenähert werden. Folgendes Bild zeigt das gassensitive Signal des thermischen Gassensors „fSigX“ gegen die H<sub>2</sub>-Konzentration [vol.%] im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch. Die Messwerte wurden linear angenähert, rechts oben sind die Polynom-Koeffizienten und das Bestimmtheitsmaß angegeben.

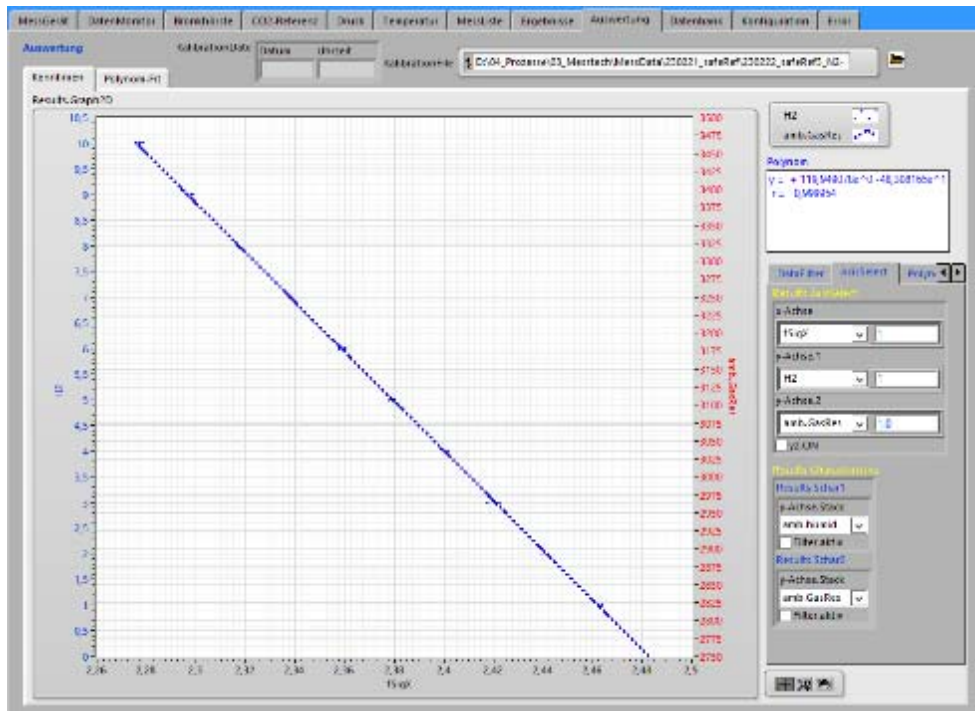


Abbildung 4-46: safeRef.vi: Registerblatt „Auswertung“: Geplottet wurde die H2-Konzentration gegen das Sensor-Signal fSigX des thermischen Gassensors. Die gepunktete Linie zeigt die lineare Regression der gewählten Messdaten.

Die im Programm eingestellten Werte werden sowohl im „ini-File“ als auch in der Registry des Windows-Rechners gespeichert, so dass bei erneutem Programm-Aufruf die letzten Einstellungen automatisch geladen und am Device gesetzt werden.

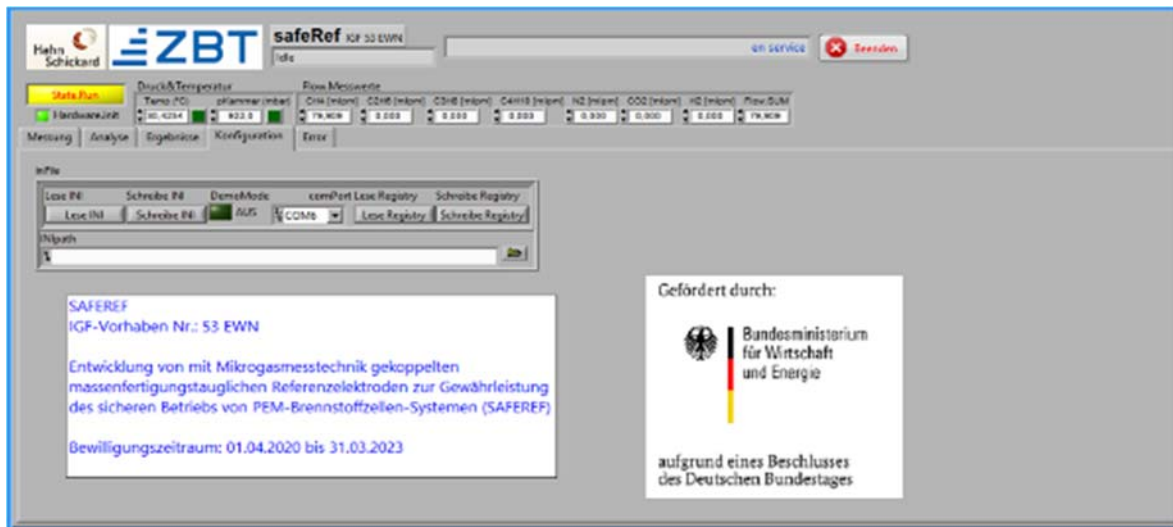


Abbildung 4-47: safeRef.vi: Registerblatt „Konfiguration“: Vergabe eines Dateinamens zum Speichern der Konfigurationseinstellungen und Förderhinweis SAFEREF.

#### 4.5.1 Zusammenfassung der Messergebnisse

Mit den Messungen an der ASE konnten die Ergebnisse, die bei der Charakterisierung der separaten Module für Durchfluss und Gas gewonnenen wurden, bestätigt werden. Beide Mess-Module arbeiten zuverlässig nebeneinander im System.

Durchfluss: Eine wesentliche Erkenntnis aus 4.2.3 ist der geringe Unterschied des gerätespezifischen Gas-Konversations-Faktors, insbesondere für den bei HS eingesetzten

Regelalgorithmus unterscheidet sich der Konversations-Faktor erst an der 5. Kommastelle zwischen Luft und Wasserstoff unter Standardbedingungen. Dieses Phänomen gestaltet die Durchflussmessung von Luft-H<sub>2</sub> Gemischen im Hinblick der zu erwartenden Genauigkeit auch für sich stark ändernde H<sub>2</sub>-Konzentrationen in Luft äußerst angenehm.

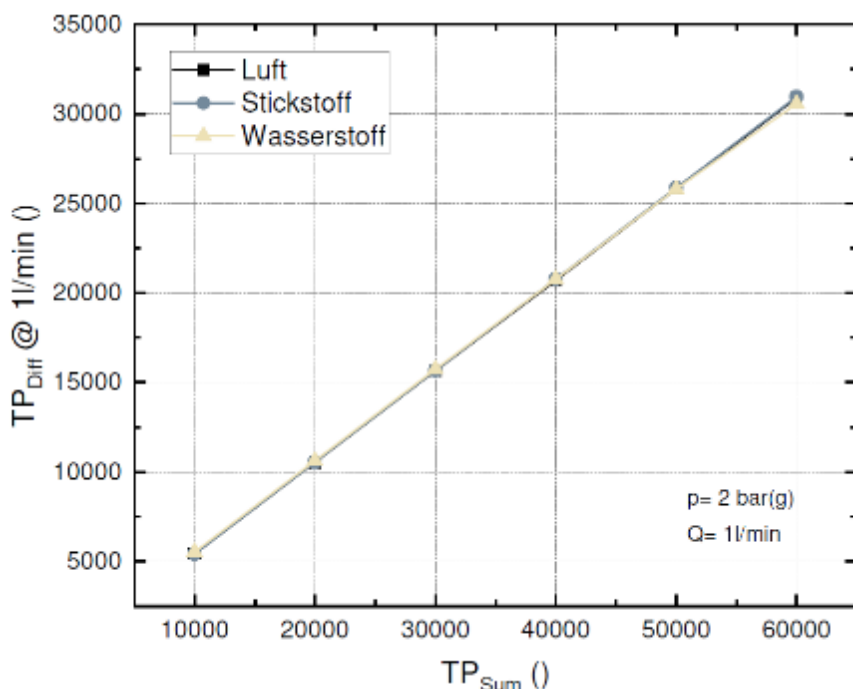


Abbildung 4-48: Wegen ihres ähnlichen Gas-Konversations-Faktors unterscheiden sich die Gase N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und Luft nahezu nicht voneinander für thermische Messflussmesser. Deshalb ist auch bei stark schwankenden Konzentrationen für dieses Gasgemisch eine hohe Genauigkeit bei der Durchfluss-Messung zu erwarten.

Durch eine Heizer-Regelung kann der Messbereich eines thermischen Strömungssensors stark erweitert werden, die Charakteristik linearisiert sich für den zu adressierenden Messbereich, jedoch bleibt die für einen thermischen Massefluss-Sensor typische S-förmige Kennlinie bestehen.

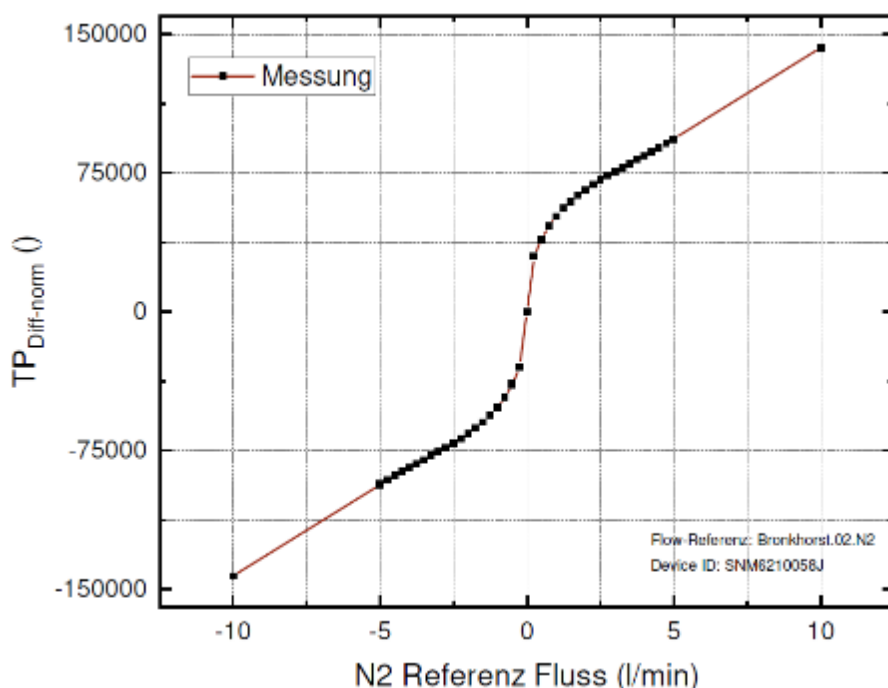


Abbildung 4-49: Durchfluss-Charakteristik des thermischen Strömungssensors gemessen gegen einen *Bronkhorst EL-FLOW* als Referenz-Sensor. Das hoch aufgelöste Differenz-Signal wird mit einem 18bit Delta-Sigma ADC gemessen.

Die bei einer Kalibration erzeugten Wertepaare für Referenz-Durchfluss und Sensorsignal TP<sub>diff</sub> werden als Stützstellen im Flash-Speicher des µControllers abgelegt. Während des Messbetriebs sucht eine Routine den Stützstellen-Abschnitt, in dem der aktuell vom System

ermittelte  $TP_{\text{diff}}$ -Wert liegt und interpoliert die Zwischenwerte über eine Spline-Funktion unter Verwendung der zugehörigen Tridiagonal-Koeffizienten für diesen Abschnitt.

**Gas-Modul:** Das thermische Gas-Modul wurde am HS Gas-Messplatz mit dem Gemisch  $N_2/H_2$  charakterisiert, Algorithmen zur Verrechnung der Phasen- und Amplituden-Signale für eine Kalibrierung abgeleitet und ins System integriert. In den folgenden Diagrammen werden die wesentlichen Messergebnisse vorgestellt.

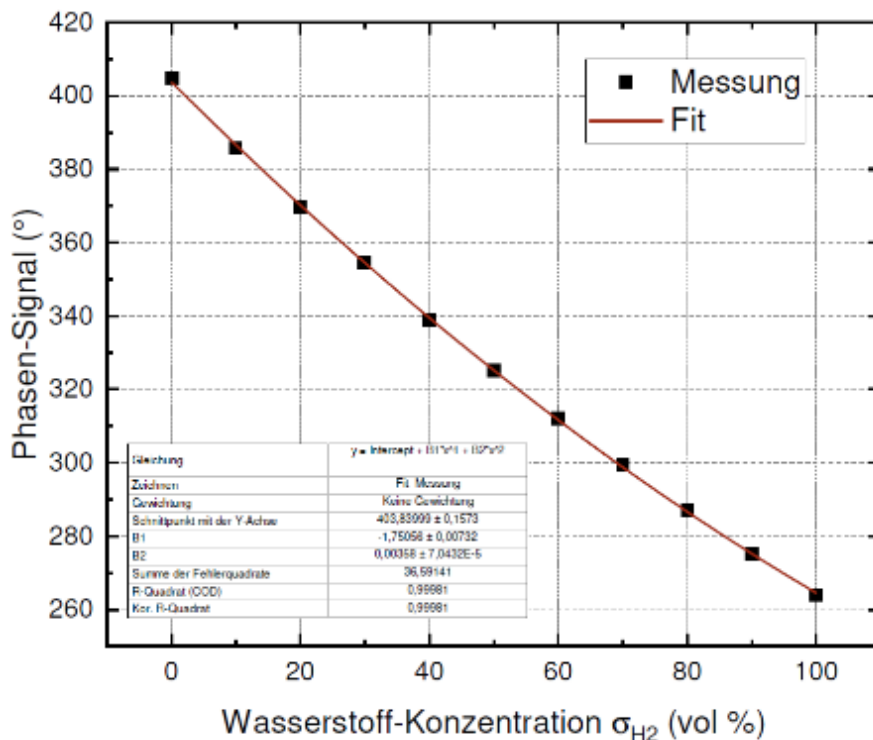


Abbildung 4-50: Phasen-Summe über der Wasserstoff-Konzentration für (0...100)vol.%  $H_2$  in  $N_2$ . Die Kennlinie ist gut mit einem Polynom 2. Ordnung abzubilden.

Aufgrund der hohen Detektor-Amplitude bei Gemischen mit hohem Wasserstoff-Anteil zeigt die Phasenmessung am Gas-Sensor ein robustes Signal, das über der Konzentration ausgezeichnet mit einem Polynom 2. Ordnung abzubilden ist. Der quadratische Anteil ist sehr gering, das Verhältnis zwischen linearem und quadratischen Koeffizienten beträgt etwa 1:500. Soll der Sensor für einen schmaleren Messbereich kalibriert werden z.B. (0...10) vol.% oder (90...100) vol.%  $H_2$  in  $N_2$ , so ist über den linearen Zusammenhang zwischen Phasen-Summe und Konzentration die Messung mit ausreichender Genauigkeit darstellbar.

Ein paradoxes Phänomen sind die Schwierigkeiten bei der Amplituden-Messung. Eigentlich sollte eine Verdopplung des Amplituden-Signals bei reinem Wasserstoff gegenüber Stickstoff eine einfache Messung ermöglichen. Doch die begrenzte Auflösung des auf dem PSoC5 für diesen Schaltungsblock zur Verfügung stehenden 12bit SAR ADC machte einige Kunstgriffe in Beschaltung und Steuerung des ADC notwendig, um sowohl in reinem Stickstoff als auch in reinem Wasserstoff-Gas ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis der Amplitude zu erzielen. Trotz implementierter Auto-Range Funktion des ADC ist derzeit die Messdynamik nicht ausreichend, um reinen Wasserstoff in seiner Amplitude vollständig zu messen. Die bisherige Lösung ist, die beiden Vorverstärkungsfaktoren für Detektor 1 und 2 an die Messung im reinen Wasserstoff anzupassen, d.h. die Verstärkung des Amplituden-Signals zu verringern, so dass die Amplitude bei maximaler Dämpfung den Eingangsbereich des ADC nicht überschreitet. Aufgrund unterschiedlicher Detektor-Amplituden, separater Verstärkungsfaktoren und wegen der nachregelnden Offsetlage des Amplitudensignals ist im berechneten Signal der Amplituden-Summe kein deutliches „Clipping“ erkennbar.

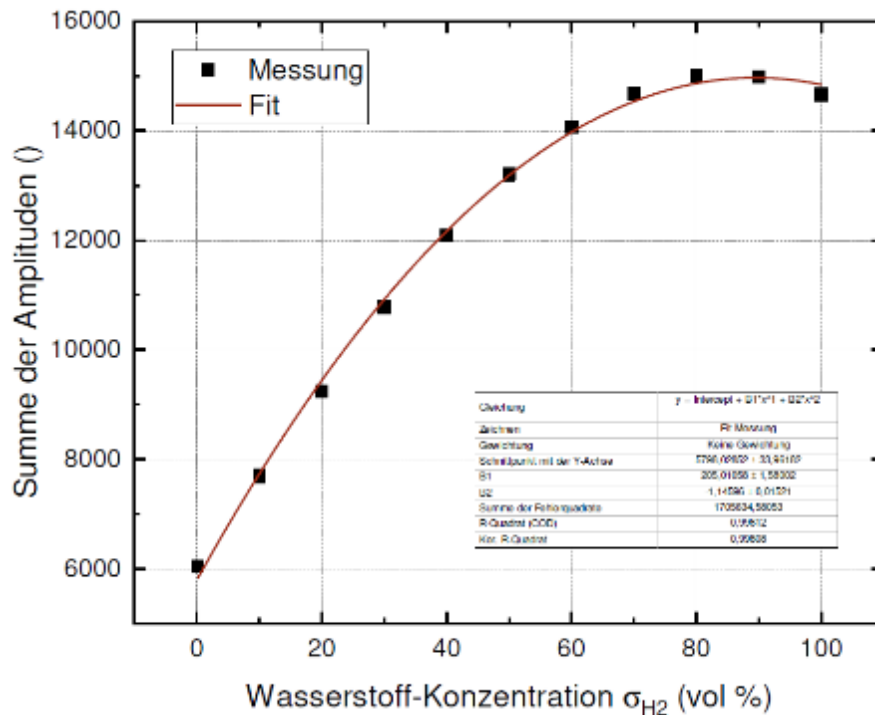


Abbildung 4-51: Charakteristik der Amplituden-Summe über der Wasserstoff-Konzentration. Bis etwa 60 vol.% H<sub>2</sub> ist die Kennlinie eindeutig, danach geht sie in Sättigung und kann für eine gute Kalibrierung nicht verwendet werden.

Wegen dieser Phänomene wurde der ASE-Demonstrator für die Konzentrationsbestimmung von H<sub>2</sub>-Gemischen allein auf sein Phasen-Signal kalibriert. Als Aufgabe verbleibt die Elektronik in diesem Aspekt nachzubessern.

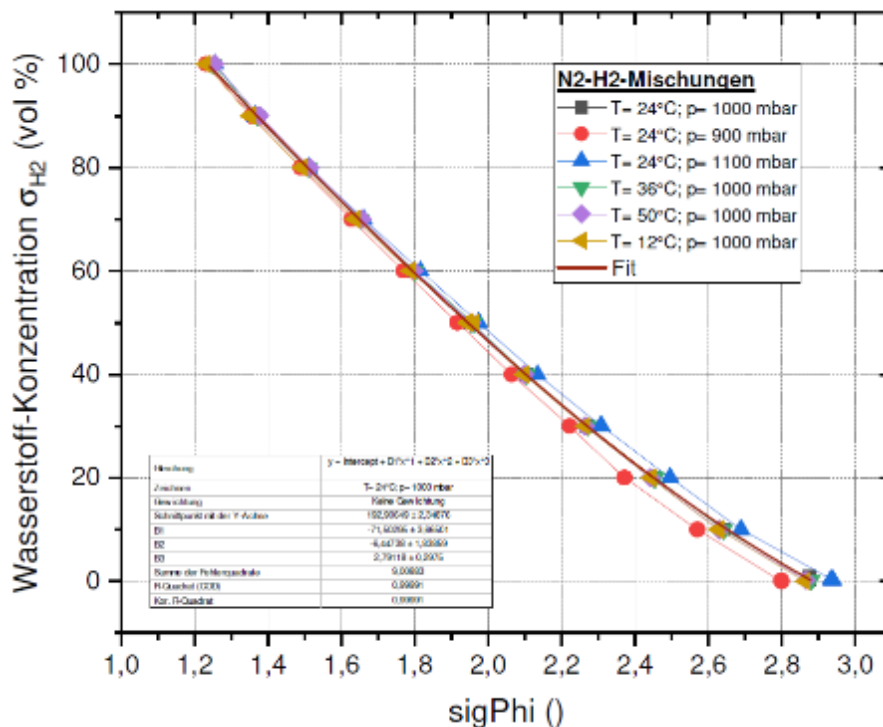


Abbildung 4-52: Charakteristik der Wasserstoff-Konzentration über der Phasen-Summe für verschiedene Gas-Temperaturen und -Drücke. Die Querempfindlichkeiten beruhen auf der Kompressibilität der Gase und müssen für eine korrekte Anzeige der H<sub>2</sub>-Konzentration kompensiert werden.

Über den Druckbereich  $p = (0,9...1,1)$  bar und den Temperaturbereich  $T = (12...50)$  °C verschiebt sich die Kennlinie zwischen Phasen-Summe und H<sub>2</sub>-Konzentration. Zur Kompensation dieser Quereinflüsse wurden Polynom-Funktionen für Druck und Temperatur ermittelt, die die Kalibrier-Kennlinie auf den theoretischen Wert für die Standardbedingungen des Gasmischtes (24°C, 1bar) korrigieren. Bei erfolgreicher Kompensation sollten sämtliche



Kurven der Kennlinien-Schaar in Abbildung 4-52 nach ihrer Korrektur deckungsgleich mit der dunkelrot gezeichneten verlaufen.

gasSens

Device.Parameter

VendorName: Hahn-Schickard

v:Software-Version: Gas&Flow PSoCS Version 1.1 from Mar 21 2023 17:03:03

Gd:Device-Name: SafeRefV23

GSN:Serien-Nummer: 31152008002

gas.Polynoms

	Ref	c0	c1	c2
Gas[vol%]	0.380728	214.896	-100.891	9.0975
Druck[bar]	1	1.966	1.1665	-0.23262
Temp[°C]	24	2.85496	0.003799	-5.64723

Abbildung 4-53: Im Flash-Speicher des Systems werden die Polynom-Koeffizienten der 3 Polynome zur Berechnung der H<sub>2</sub>-Konzentration hinterlegt: Gas, Druck und Temperatur (gas.Polynoms). Zeile 1 der Tabelle zeigt die Koeffizienten der H<sub>2</sub>-Konzentration für die Beziehung Konzentration zur Phasen-Summe, Zeile 2 das Polynom für die Druck-Korrektur und Zeile 3 für die Temperatur-Korrektur der Kennlinie auf Standardbedingungen des Gasgemisches.

Leider mussten wir im Projektverlauf feststellen, dass der im Bosch Umweltsensor BME688 verbaute Metalloxid-Sensor aufgrund seiner katalytischen Arbeitsweise mit einem Platin-Katalysator in Gemischen ohne Sauerstoff-Anteil keine zuverlässige Messung erlaubt. Weiterhin war stets eine Diskrepanz des gemessenen Wertes für den Gas-Widerstand zwischen dem auf der Haupt-Platine als reiner Umweltsensor verbauten und dem im Stack des Gas-Moduls integrierten BME688 zu erkennen, obwohl beide Sensoren mit identischen Einstellparametern betrieben werden. In der Literatur sind Vergiftungseffekte des Katalysators durch Epoxidharz-Kleber erwähnt. Die Ursachen für den Unterschied der Messungen an Luft müssen gefunden und die Mess-Routinen auf dem System optimiert werden.

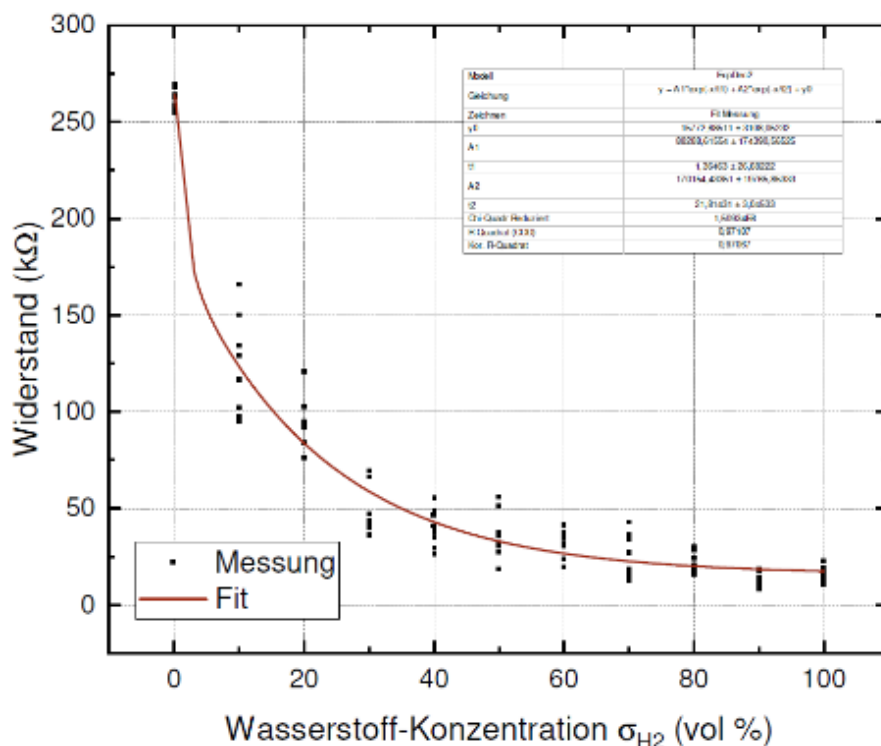


Abbildung 4-54: Kennlinie der Gas-Resistivity über der Wasserstoff-Konzentration im H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch. Die hohe Streuung der Messwerte lässt keine vernünftige Kalibrierung zu. Liefert der Sensor in Gemischen ohne Sauerstoffanteil sinnvolle Messergebnisse?

Generell technisch interessant wäre, den thermischen Gas-Sensor auf eine / oder mehrere der physikalischen Gaseigenschaften zu kalibrieren, um mithilfe dieser Kalibration in Verbindung mit Multiparameter-Messungen beliebige Gasgemische oder gar unbekannte bestimmen zu können. Folgendes Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen Wärmekapazität und Phasen-Summe des binären H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisches für verschiedene Temperaturen und Drücke.

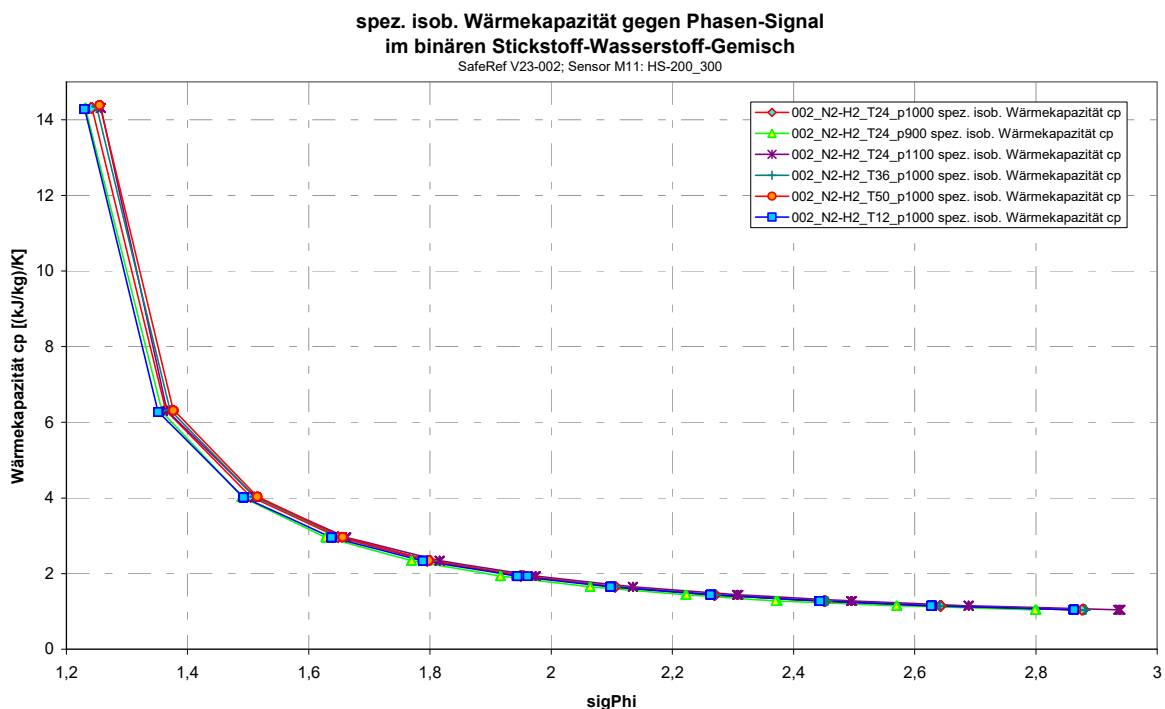


Abbildung 4-55: Kalibrierkurve der Wärmekapazität über der Phasen-Summe des binären H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisches für verschiedene Temperaturen und Drücke.

Erstaunliches Ergebnis bei der Kalibration des thermischen Gassensors auf die Wärmekapazität ist, dass im Bereich von (0...80) vol.% H<sub>2</sub> in Stickstoff nahezu keine Druck- und Temperatur-Kompensation benötigt wird, oberhalb von 80 vol.% H<sub>2</sub> nimmt der Fehler ohne p/T-Kompensation zu und beträgt im reinen Wasserstoff-Gas ca. 5% vom Messwert.

Mit Abschluss des Arbeitspaket 2.5 stand für die Messungen unter Einsatzbedingungen am ZBT ein validiertes Mess-System zur Verfügung.

#### 4.6 Design und Fertigung der flexiblen-DHE Sensoren

Ein Projektziel ist die unmittelbare Überwachung der Membran Elektrodeneinheit (MEA) mit Dynamischen-Wasserstoff-Referenzelektroden (DHE), wodurch kritische zellschädigende, auf lokalem Wasserstoffmangel basierende Betriebsbedingungen der MEA zuverlässig und frühzeitig detektiert werden können, um irreversible Schädigungen MEA zu vermeiden. Dynamische Wasserstoff Referenzelektroden (DHE) benötigen keine externe Medienversorgung, da der zum Betrieb der Referenzelektrode erforderliche Wasserstoff elektrolytisch aus der feuchten Umgebung direkt von der Elektrode selbst durch einen geringen Konstant-Strom erzeugt wird. Die Integration der DHE in Randverstärkte MEA soll ohne konstruktive Veränderungen an bestehenden Stack-Konzepten erfolgen, dazu müssen die Referenzelektroden sehr flach aufgebaut sein um leakagefrei mit den Dichtflächen verpresst werden zu können. Die ideale vom ZBT vorgegebene Dicke der DHE-Folie sollte etwa 20 – 30 µm betragen – eine hohe technologische Herausforderung. Dünnste

konventionell verfügbare flexible Leiterplatten haben eine Dicke von ca. 70 µm: Nach Abschätzung des technologischen Aufwandes für die Herstellung eigener flexibler Folien aus diversen Materialkombinationen (in Zukauf, Kooperation oder Eigenherstellung) haben wir uns dennoch für die konventionelle flexible Leiterplatten-Technik entschieden, da diese in zuverlässiger Qualität verfügbar ist. Die kupferkaschierten Leitbahnen sind passiviert und auf ihren Kontaktflächen vergoldet. Die offenen Metallflächen der Elektroden-Pads wurde mit Platin als aktive Elektroden der DHE Sensoren beschichtet. In Versuchen wurden die Sensoren bei unterschiedlichen Stromstärken als DHE betrieben und die resultierenden Potentiale gegen eine Reversible Wasserstoff Referenzelektrode (RHE) verglichen. ZBT hat die Sensoren später mit zusätzlichem Pt-Katalysator auf den Platin Pads zur besseren H<sub>2</sub>-Oberflächenbedeckung beschichtet oder auch in Nafion-Folien einlaminiert, um die Bedeckung der positiven Elektrode mit gasförmigem Sauerstoff zu vermeiden, welcher zu Störungen bei der Potential-Messung führen würde.

In AP 2.6 wurde das Design der miniaturisierten DHE-Sensoren (flexiblen DHE) sowie deren Aufbau, Trägermaterial und Fertigungstechnik definiert. Entsprechend den Festlegungen aus der Konzeptphase (AP2.1) beruht die Elektroden-Geometrie und -Auslegung auf den in AP1.1 gewonnenen Erkenntnissen. Es wurden unterschiedliche Varianten gezeichnet und mit dem Ziel der Optimierung gemeinsam mit dem mit ZBT diskutiert, bewertet und schließlich das Layout der erfolgversprechendsten Variante ausgewählt.

Als dünne Trägermaterialien wurden flexible Keramik, PI Folie, eigen hergestellte über Zentrifuge aufgeschleuderte Membran- und Folien-Materialien diskutiert und bewertet. Insbesondere wurden die verschiedenen Materialien, ihre Materialstärken und Designs im Hinblick auf die Weiterverarbeitung in unserem Reinraum und deren Robustheit bei der Laminierung in die Randverstärkung der MEA analysiert. In technologischen Vorversuchen wurde die Machbarkeit einer DHE mit eigenen Folien-Materialien evaluiert, die sich wegen der geringen spezifizierten Sollsichtdicke als zu filigran für den praktischen Einbau in die MEA erwiesen: Aufroll-Effekte, notwendige mechanische Verstärkung am ZIF-Stecker und hohes mechanisches Verletzungsrisiko trotz vorsichtigem Handling. Im Ergebnis dieser Tests wurde konventionell verfügbare dünne Flex-Leiterplatten mit 70 µm als Träger-Material ausgewählt. Ein Design der Flex-Leiterplatte mit 8 DHE Elektroden ist in Abbildung 4-56 dargestellt.

Um die weitere Prozessierung der dünnen Flex-Leiterplatten in den Prozessanlagen unseres Reinraums zu ermöglichen, wurde ein spezieller Chuck mit 150 mm Durchmesser hergestellt, der zum Handling-System des Anlagen-Rezipienten kompatibel ist. Darauf wurde jeweils ein Nutzen, bestehend aus 8 DHE Flex-Leiterplatten plan aufgeklebt. Der Prozessablauf wurde für die Platin-Beschichtung der Flex-Leiterplatten optimiert, insbesondere wurde der Sputter-Prozess auf einen geringen Temperatureintrag optimiert, so dass sich das Flex-Material vom Träger-Chuck während des Prozesses nicht wellig ablöst, wodurch die Konturen der Sputter-Maske auf die Elektroden-Pads unscharf abgebildet werden würden.

Die Anordnung der DHE Elektroden im Nutzen wurde für Sputter-Anlagen mit 100 mm Arbeitsbereich ausgelegt, die bei HS für derartige Sonderprozesse zur Verfügung stehen (Abbildung 4-56: Der innere Kreis entspricht dem eines 4"-Wafers). Im Bereich des ZIF-Steckers ist das Flex-Material rückseitig auf 0,3 mm verstärkt, damit die Flex-Leiterplatte elektrisch sicher von der ZIF-Buchse kontaktiert wird. Um die Gesamtfläche des Nutzens plan auf den Träger-Chuck aufkleben zu können, wurde der Chuck entsprechend der Randverstärkungs-Kontur ausgespart.

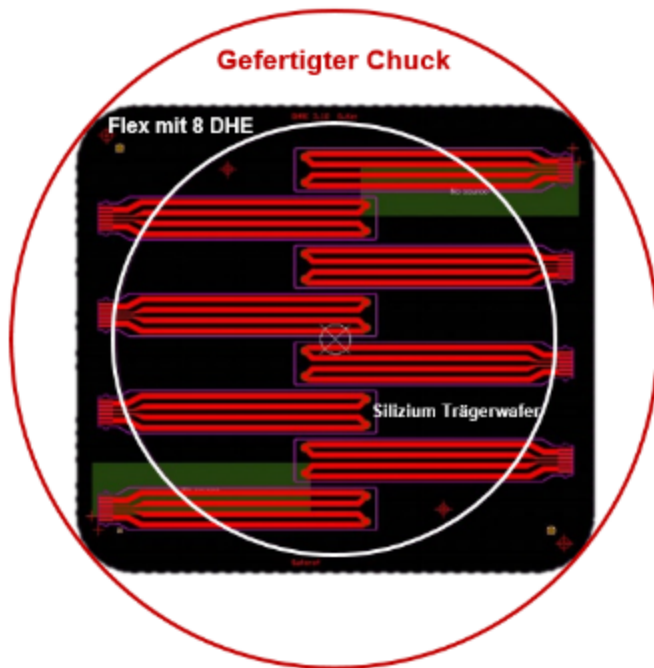


Abbildung 4-56:

Anordnung der DHE-Elektroden im 8-fach Nutzen. Die mit Platin zu beschichtenden Elektroden-Pads liegen zentrisch innerhalb des 100 mm Arbeitsbereiches (innerer weißer Kreis), auf dem 150 mm Chuck-Träger kann der gesamte Nutzen plan aufgeklebt werden.

innerer Verspannung des Flex-Materials eine für die weitere Prozessierung unzulässige hohe Topologie (Abbildung 4-57). Um eine homogene Abscheidung des Platins über dem gesamten Nutzen zu erzielen, wurde zunächst auf der Rückseite ein 4"-Wafer zur Versteifung aufgeklebt und die Schattenmaske aus dünnem Edelstahlblech behelfsweise über dem Nutzen fixiert und niedergehalten. Der später gefertigte Chuck besitzt an seiner Außenkontur 4 diagonal angeordnete Pass-Stifte, in die der Nutzen und die Edelstahl-Schattenmaske einzuspannen sind. Ein Niederhalter sorgt für die sichere Pressung des Sandwiches während der Prozessierung.

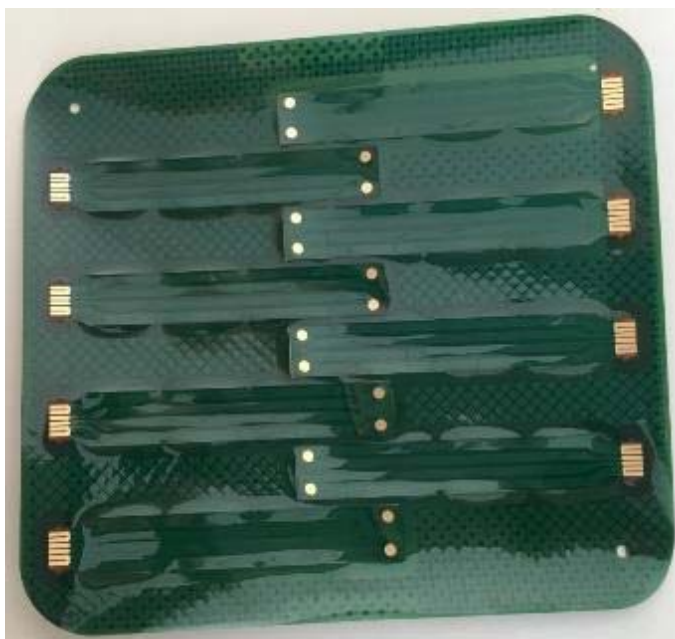


Abbildung 4-57:

Nutzen der gelieferten „verwellten“ Flex-Leiterplatten. Der innere Stress des Flex-Materials erzeugt eine für die weitere Prozessierung unzulässige hohe Topologie: Der Nutzen muss über Pass-Stifte eingespannt, mit dem Chuck verklebt und über die Edelstahl-Schattenmaske niedergehalten werden, um die Konturen der Schattenmaske im Sputter-Prozess scharf auf die Elektroden-Pads abzubilden.

Beim kommerziellen Anbieter wurden vergoldete Kontaktoberflächen geordert, damit die aufgesputterten Platinschichten auf den Elektroden-Pads und den Kontakten haften. Aktueller Standard für bondfähige Oberflächen ist ENEPIG: (Electroless Nickel / Electroless Palladium / Immersion Gold) ist ein um eine Mittelschicht aus Palladium erweitertes ENIG Verfahren. Die Schicht aus reduktiv abgeschiedenen Palladium verhindert die Oxidation des Nickels vor dem

Eintauchen in das Gold-Bad im Prozess der Leiterplatten-Galvanik (Black-pad-Mängel) und macht die Goldoberfläche hervorragend geeignet zum Gold- und Aluminium-Drahtbonden.

Platin wurde mit unterschiedlichen Dicken gesputtert (300 nm, 500 nm und 1000 nm), um eine Optimierung zwischen Prozess-Zeit, Schichtstabilität und Kontaktierung (sowohl für die Elektroden-Pads als auch im ZIF-Stecker-Bereich) zu schaffen.

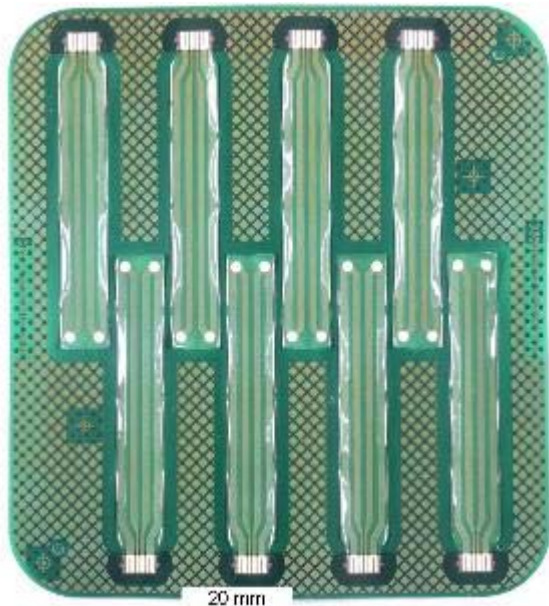


Abbildung 4-58: Mit Platin beschichteter Nutzen der Flex-Leiterplatten. Die Unebenheit des Angangsmaterials bleibt bestehen. Trotz der geringen Gesamtschichtdicke ist der Aufbau mechanisch robust. Der Schichtaufbau besteht aus: Polyimid-Träger, 18 µm dicker Kupferleiterbahn, passiviert mit einer Gesamtdicke von ca. 70µm (+/- 10%). Die geometrischen Abmessungen einer DHE sind: 6 mm Breite und 90 mm Länge.

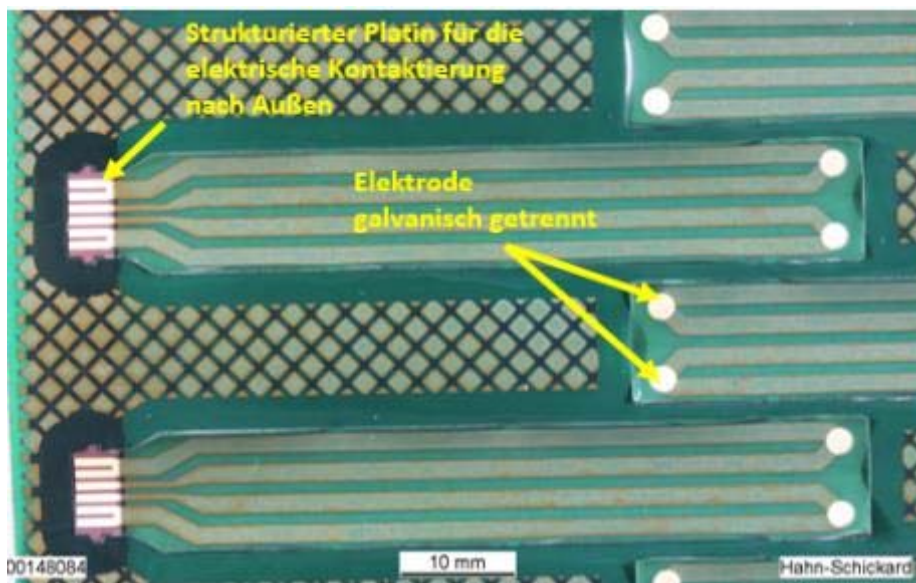


Abbildung 4-59: Details der DHE Elektrode mit Platin-Beschichtung. Es wurden Schichtdicken mit 300 nm, 500 nm und 1000 nm Platin abgeschieden.

Die bevorzugten Varianten wurden im HS-Reinraum in unterschiedlichen Durchläufen realisiert und im Ergebnis diese Arbeitspaketes ZBT zur Verfügung gestellt. Auf einigen der mit Platin beschichteten Elektroden-Pads wurden später am ZBT poröse Platin-Schichten abgeschieden.

Für Langzeitversuche wurden beim ZBT mehrere DHE Module in die MEA einlaminiert. Nach Berichten des ZBT haben alle Platin-Schichtdicken mindestens eine Woche Dauermessung durchgehalten, es ist nicht notwendig 1000 nm dicke Platin-Schichten abzuschneiden, kostengünstigere dünnere 500 µm oder gar 300 µm Schichten erfüllen nach den Erkenntnissen am ZBT die Messaufgabe zuverlässig.

## 4.7 Aufbau und Verbindungstechnik (AVT) der flexiblen-DHE

Beim Design der DHE waren folgende Kriterien zu beachten:

- Die elektrolytische Ausbildung von H<sub>2</sub> an der DHE sollte sehr schnell und mit einer nur sehr geringen Überspannung erfolgen. Dazu ist eine sehr große Oberfläche des Katalysators erforderlich. Die aktiven Elektroden wurden daher mit einem (porösen) Pt-Katalysator beschichtet. In der DHE sollten nur diese aktiven, mit Katalysator bedeckten Elektroden Kontakt zur Membran der MEA aufweisen.
- Die DHE sollte das Membranpotential nahe der Anode der MEA erfassen. An nicht isolierten Pt-Zuleitungen können ebenfalls Wechselwirkungen mit der feuchten Membran auftreten. In solchen Fällen würden mit der DHE Mischpotentiale über eine größere Membranfläche gemessen. Wechselwirkungen zwischen den Leiterbahnen und der feuchten Membran sind zu vermeiden. Die Leiterbahnen wurden dafür mit einem Isolator bedeckt. Diese Isolierung trägt natürlich ein wenig zur Dicke des DHE Moduls bei.
- Das DHE Modul sollte einschließlich der elektrischen Isolierung eine Dicke von etwa 20 – 30 µm aufweisen, was sich als zu hohe Herausforderung gezeigt hat. Der Anschluss des Moduls an den Galvanostaten bzw. dem Voltmeter erfolgt wechselbar per ZIF-Verbinder. Im Bereich der Steckverbindung wurde die DHE daher mit einer Kapton-Folie verstärkt. Kapton-Isolationsfolie für die Elektrotechnik ist ein Polyimid-Material für höchste Anforderungen, das eine hohe Durchschlagsfestigkeit und gute mechanische Eigenschaften auch unter hohen Temperaturen aufweist, sowie vielen Chemikalien widersteht.

## 4.8 Elektronikdesign für die flexible-DHE

### 4.8.1 Einführende Überlegungen

Üblicherweise besteht die Anordnung einer elektrochemischen Sonde immer aus 3 Elektroden, WE: working electrode (Arbeitselektrode), CE: counter electrode (Gegenelektrode) und RE: reference electrode (Referenzelektrode). Eine solche Konfiguration wird für die Cyclovoltammetrie (**Volt-ampero-metrie**) oder Dreieckspannungsmethode verwendet, mit der durch Vorgabe eines dreieckförmigen Potenzial-Zeit-Verlaufs an der festen Arbeitselektrode und Messung des resultierenden Strom-Potenzial-Diagramms elektrochemische Reaktionen oder elektroaktive Stoffe in Lösungen charakterisiert werden. Über WE-CE wird das Sweeping Potential  $E_s$  eingespeist und der Stromfluss  $i$  aufgezeichnet, über WE-RE das resultierende Potential  $E$  mit einem Potentiostaten abgegriffen oder auf ein Soll-Potential geregelt, der Potenzialbereich wird zwischen einem negativen und positiven Umkehrpotenzial zyklisch durchfahren und der Stromverlauf abhängig von der angelegten Spannung und Vorschubgeschwindigkeit in einem sogenannten Cyclovoltammogramm aufgezeichnet. Die Form dieser Kurve hängt von der Vorschubgeschwindigkeit des Potentials, durchlaufenem Potenzialbereich, der Anzahl der elektrochemisch aktiven Spezies und der jeweiligen Konzentration ab und wird programmgestützt ausgewertet<sup>16</sup>.

Die DHE oder Reversible Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode, RHE) ist eine spezielle Wasserstoffelektrode für elektrochemische Prozesse und unterscheidet sich von den Standardwasserstoffelektroden dadurch, dass sie nicht durch eine Salzbrücke vom Messelektrolyten getrennt, sondern direkt darin eingesetzt ist. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist deshalb nicht 1, sondern entspricht der des Messelektrolyten. Auf diese

<sup>16</sup> [https://www.dlr.de/tt/desktopdefault.aspx/tabid-4396/8709\\_read-15499/](https://www.dlr.de/tt/desktopdefault.aspx/tabid-4396/8709_read-15499/)

Weise wird erreicht, dass sich das gemessene Potential nicht wesentlich mit dem pH-Wert ändert. An der RHE stellt sich das Potential als Funktion des pH-Wertes ein zu:

$$E_{RHE} = 0V - 0,059V \cdot pH \quad (\text{für } \theta = 25^{\circ}\text{C}) \quad (17)$$

Mit zunehmender Stromdichte an den Elektroden treten bei der Elektrolyse von Wasser Überspannungen auf, die benötigte Zellspannung ist aufgrund kinetischer Hemmung höher als die Gleichgewichtsspannung, deshalb sollte die Messung von Gleichgewichtspotenzialen möglichst stromlos erfolgen<sup>17</sup>.

#### 4.8.2 Schaltungskonzept und Aufbau

Als erstes Konzept wurde eine Verstärkerschaltung entworfen, die neben der hohen Präzision einen besonders hohen Eingangs-Widerstand aufweist.

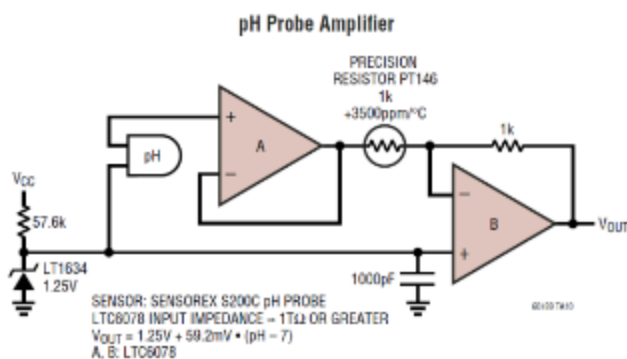


Abbildung 4-60: Schaltungsbeispiel für einen pH-Sonden-Verstärker aus dem Datenblatt des LTC6078.<sup>18</sup>

Das nebenstehende Schaltungsbeispiel stammt aus dem Datenblatt des Operationsverstärkers LTC6078 und ist eines der wenigen Schaltungsbeispiele mit lediglich zwei Sonden-Anschlüssen, weshalb dieser Baustein ausgewählt wurde. Um das Wasserstoffgas für die Referenz zu erzeugen, wird ein Konstant-Strom von 1 mA eingespeist. Die Mittenspannung des Ausgangs beträgt 1,25 V. Wird die Eingangsstufe als doppelter Impedanzwandler konfiguriert, liegt der Eingangswiderstand im TΩ-Bereich.

Betriebsspannung der Schaltung sind 5 V. Ein FET am Eingang sichert die Schaltung gegen Verpolung mit geringstem Spannungsabfall ab. Die restliche Schaltung enthält eine 1,25 V Referenzspannungsquelle und einen 4-fach OPV. Ursprünglich waren drei Units des OPV als Instrumentenverstärker mit Verstärkungsfaktor 3 verschaltet, allerdings war der Eingangsspannungsbereich trotz RRIO-OPVs limitiert, so dass die beiden Eingangs-OPVs als einfache Impedanzwandler mit Verstärkungsfaktor 1 ohne Gegenkopplungswiderstände ausgeführt wurden. Die von der Referenzspannungsquelle erzeugte Shunt-Spannung von 1,25 V hebt das mittlere Messpotenzial der Elektrode in den Arbeits-Eingangsbereich des Instrumenten-Verstärkers. Der Konstant-Strom berechnet sich zu  $i = V_{out} / R_{11}$  ( $1 \text{ mA} = 1,25 \text{ V} / 1,25 \text{ k}\Omega$ ).

Zunächst wurde die Schaltung dreimal aufgebaut, später sollen viele dieser Sensoren im Brennstoffzellen-Stack eingebaut und parallel betrieben werden.

<sup>17</sup> [https://de.wikipedia.org/wiki/Reversible\\_Wasserstoffelektrode](https://de.wikipedia.org/wiki/Reversible_Wasserstoffelektrode)

<sup>18</sup> <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/60789fa.pdf>

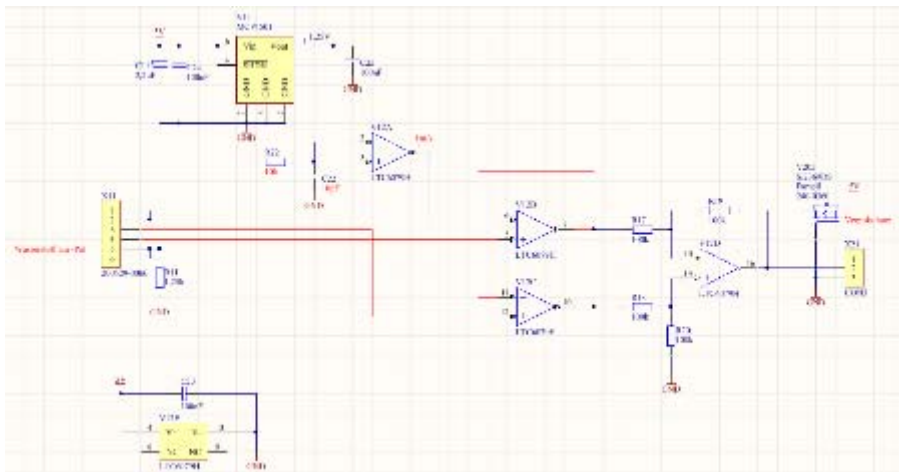


Abbildung 4-61: DHRE-Frontend mit Verpolschutz, Konstant-Quellen für Spannung und Strom sowie Instrumenten-Verstärker. Rot markiert sind die geänderten Verbindungen und Bauteilwerte gegenüber der ursprünglichen Version.

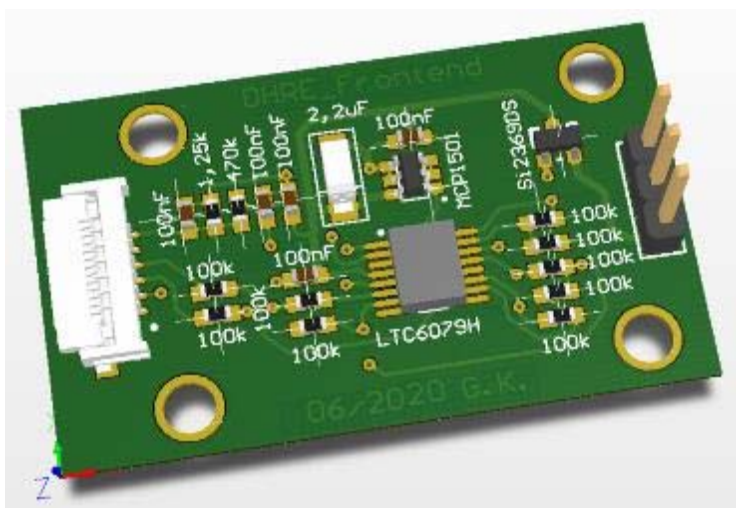


Abbildung 4-62: DHRE-Frontend im 3D-Design mit ZIF-Buchse für die flexible-DHE (links) und 3-poliger Stiftleiste für 5V Versorgung, Elektroden-Potential  $V_{out}$  und Masse (rechts, von oben nach unten).

### 4.8.3 Inbetriebnahme

Erste Messungen zur Inbetriebnahme der DHE mit dem DHRE-Frontend wurden mit einer pH-Wert-Reihe unter Verdünnung von 0.5 mol/l  $H_2SO_4$  durchgeführt. Es waren Signalunterschiede als Funktion des pH-Wertes messbar, die Messergebnisse wurden dem ZBT übermittelt.

Zu diesem Zweck wurde Schwefelsäure beschafft:  $c(H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/l}$  (1 N) in einer 2-stufigen Verdünnungsreihe mit DI-Wasser auf 1:10 und 1:100 verdünnt. Mit einem pH-Messgerät Hanna HI 2216 (Handgerät) wurde unmittelbar nach der des PH-Sensors Kalibrierung gegen Kalibrierlösungen der pH-Wert der verdünnten Schwefelsäure gemessen.

Tabelle 4-4: PH-Werte der verdünnten Säure, gemessen mit Hanna HI 2216 unmittelbar nach Kalibrierung des PH-Sensors

<b><math>H_2SO_4</math> Verdünnung</b>	0,5mol/l		0,05mol/l		0,005mol/l	
<b>pH-Wert</b>	0,4	24,9°C	1,3	24,9°C	2,4	25°C

#### 4.8.3.1 Charakterisierung Konstant-Stromregler

Bei der geringsten Konzentration von 0,005 mol/l  $H_2SO_4$  läuft der Konstant-Stromregler in die Betriebsspannungsbegrenzung von +5V, da er den Strom nicht treiben kann. Die beiden anderen Proben liegen im Regelbereich der Stromquelle. In der Probe mit 0,05mol/l  $H_2SO_4$  bilden sich Gasbläschen an den Platinelektroden, besonders am negativen Pol, bei höherer und niedrigerer Konzentration weniger. Aufgrund der starken Gasentwicklung an den



Elektrodenpolen durch die Elektrolyse mit 1 mA Konstant-Strom schwingt der Stromregler mit einem deutlichen Rauschen, das mit einem Software-Filter (Abtastrate 4ms 20 Messwerte gleitend gemittelt) als mittlerer Verlauf dargestellt wird.

Für die Strommessung wurde ein Shunt-Widerstand mit  $82 \Omega$  in Reihe zur positiven Elektrode eingelötet und der Spannungsabfall mit dem Oszilloskop aufgezeichnet. Die mittlere Verdünnungsstufe  $0,05 \text{ mol/l}$  zeigt die aktivste Bläschenbildung an den Elektroden. Die Bläschen wachsen an und bedecken zeitweise die gesamte Platinfläche. Wenn sie aufsteigen ist die Fläche plötzlich wieder vollständig mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  benetzt. Diese chaotische Leitwertänderung führt zu den Regelausschlägen der roten Kennlinie.

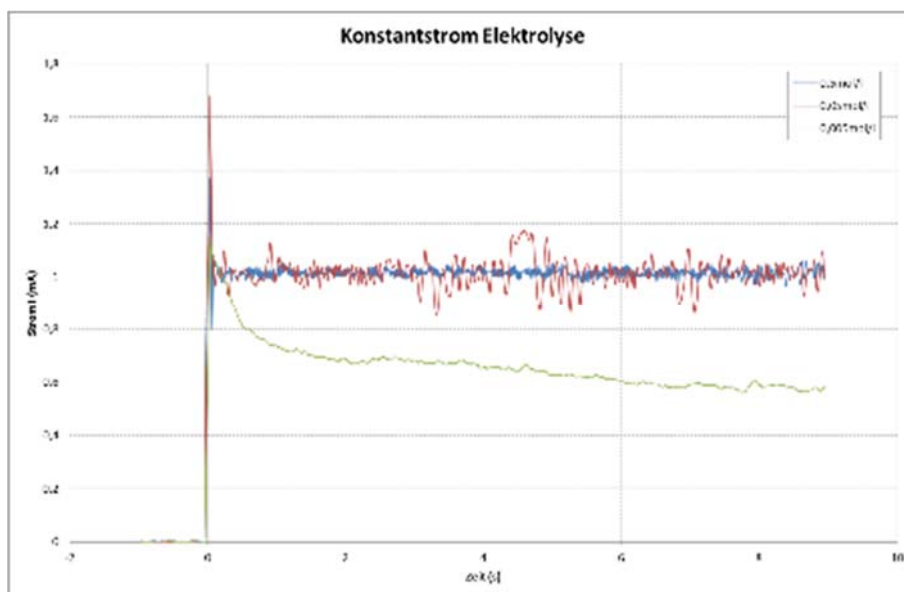


Abbildung 4-63:  
Über einen  $82 \Omega$  Shunt-Widerstand in Reihe zur positiven Elektrode wurde der Spannungsabfall mittels Oszilloskop bei  $i = 1 \text{ mA}$  aufgezeichnet. Die mittlere Verdünnungsstufe  $0,05 \text{ mol/l}$  zeigt die aktivste Bläschenbildung an den Elektroden. In  $0,005 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  kann der Regler den  $1 \text{ mA}$  Strom nicht treiben.

#### 4.8.3.2 Charakterisierung der Elektrodenspannung

In der Literatur sind Zusammenhänge zwischen Stromdichte- und Potential-Verlauf für verschiedene pH-Werte zu finden. Wird mit einem Konstant-Strom gemessen, so muss dieser entsprechend Elektroden-Geometrie und Elektrolyt auf maximale Unterscheidbarkeit im Arbeitsbereich angepasst werden.

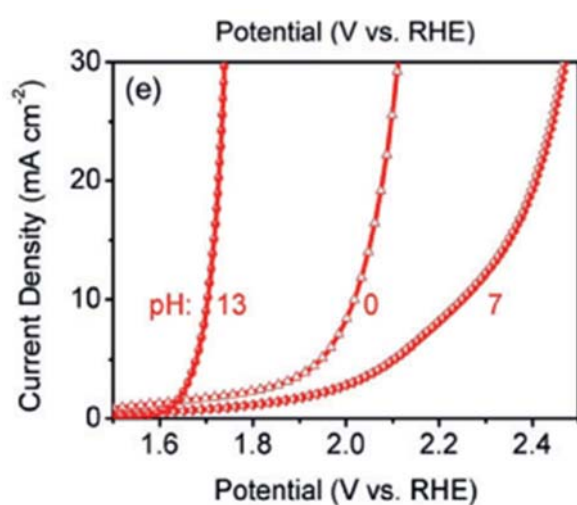


Abbildung 4-64:  
Verlauf der Stromdichte über das DHE-Potential für Lösungen mit den pH-Werten 0, 7 und 13<sup>19</sup>.

<sup>19</sup> A Polyimide Nanolayer as a Metal-Free and Durable Organic Electrode Toward Highly Efficient Oxygen Evolution; Y.-X. Lin, W.-J. Feng, J.-J. Zhang, Z.-H. Xue, T.-J. Zhao, H. Su, S.-I. Hirano, X.-H. Li, J.-S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 12563. <https://doi.org/10.1002/anie.201808036>

Unter Abschätzung der Stromdichte  $S$  am Elektroden-Pad mit Durchmesser  $d = 2$  mm ergibt sich nach  $S = i / A = i / (\pi/4 \cdot d^2)$  für  $i = 1$  mA eine Stromdichte von ca.  $32 \text{ mA/cm}^2$ , wodurch pH-Werte im geringen Fehlerband ungeachtet der Konstant-Stromquellen-Toleranz bestimmt werden können. Allerdings bauen sich Gegenspannungen an den Elektroden aufgrund der starken Gasentwicklung auf, die den Messwert verfälschen. ZBT hat in seinen eigenen Versuchen am Short-Stack einen 100-fach geringeren Konstant-Strom vom  $10 \mu\text{A}$  getrieben, wodurch sich die Stromdichte bei  $S = 0,32 \text{ mA/cm}^2$  eingestellt hat. Entsprechend (Abbildung 4-64) ist bei dieser Stromdichte das gemessene Potential nahezu unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten. Um mit unserem DHRE-Frontend einen Konstant-Strom von  $10 \mu\text{A}$  zu erzeugen, muss R11 von  $1,25 \text{ k}\Omega$  auf  $125 \text{ k}\Omega$  geändert werden.

Unter Konstant-Strom-Elektrolyse mit  $1 \text{ mA}$  zeigen die gemessenen Potentiale für die  $0,05$  und  $0,5$  molaren Lösung einen messbaren Unterschied. Bei der geringsten Konzentration von  $0,005 \text{ mol/l}$  kann – wie oben beschrieben – der Strom von  $1 \text{ mA}$  nicht getrieben werden, wodurch das mit  $U_{out}$  gemessene Potential in die Spannungsbegrenzung der Verstärkerstufe läuft.

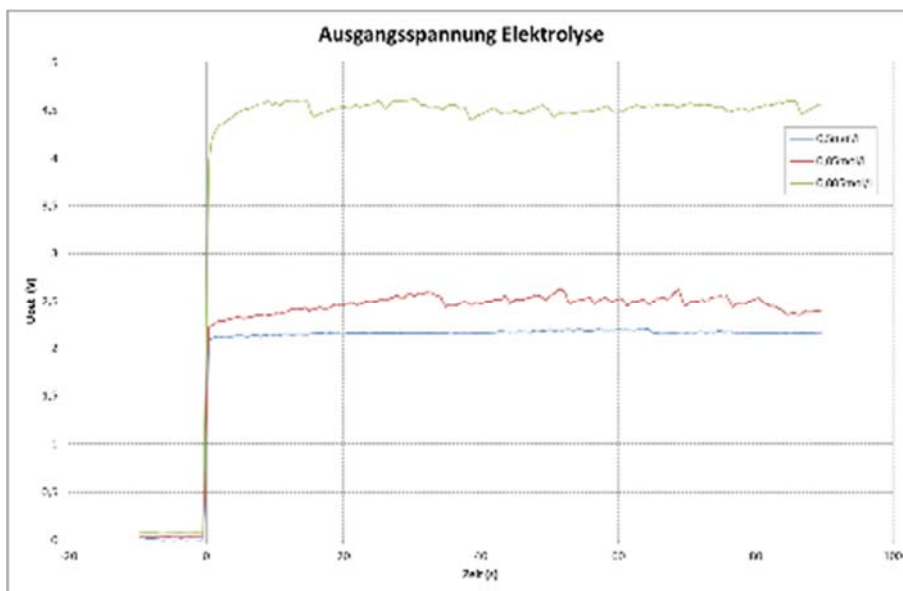


Abbildung 4-65: Mit DHRE-Frontend gemessene DHE-Potentiale für die  $0,5 \text{ mol/l}$  (blau),  $0,05 \text{ mol/l}$  (rot) und  $0,005 \text{ mol/l}$  (grün)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen bei  $1 \text{ mA}$  Konstant-Strom Elektrolyse. Wegen der starken Gasentwicklung an den Elektroden wurden die Messwerte mit gleitendem Mittelwert  $n=20$  geglättet aufgenommen.

Die gemessenen Elektroden-Potentiale sind abhängig vom pH-Wert und lassen auf die Säurekonzentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung schließen.

Nach der elektrochemischen Spannungsreihe sollte das Platin Redox-Paar der Elektroden (Pt gegen  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) eine Potential-Spannung von ca.  $1,2 \text{ V}$  liefern, die von der Elektrolysespannung aufgrund des getriebenen Konstant-Stromes von  $1 \text{ mA}$  überlagert wird. Nach Abschalten der Konstant-Stromquelle bricht das Elektrodenpotenzial für die 3 Säure-Konzentrationen auf die erwarteten  $1,2 \text{ V} + \text{Bias-Spannung}$  ein und nähert sich im weiteren Kurvenverlauf über die Zeit von  $90 \text{ s}$  einer Bias-Spannung von etwa  $0,7 \text{ V}$  für die stromlos betriebenen und nicht mehr vom Wasserstoff/Sauerstoff bedeckten Elektroden an.

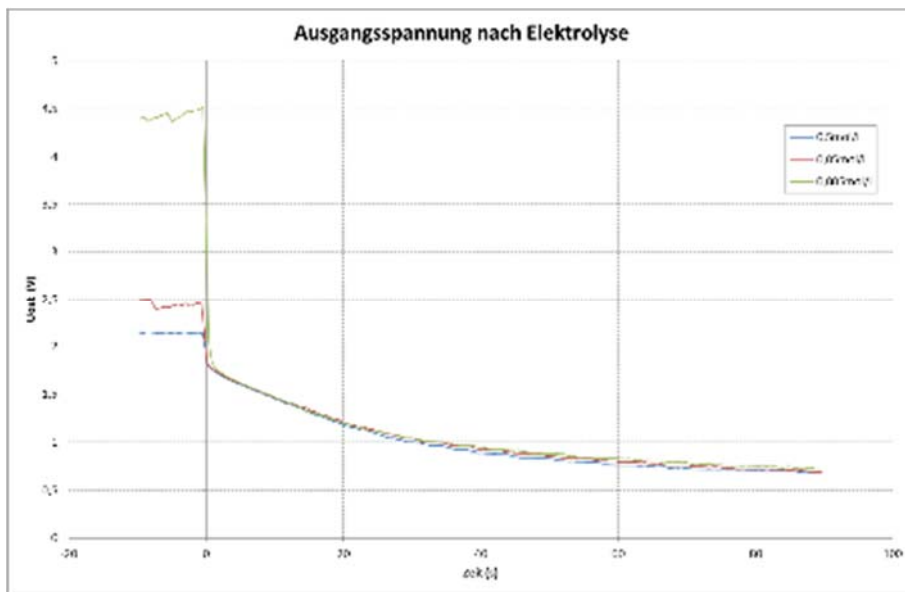


Abbildung 4-66: Mit DHRE-Frontend gemessener DHE-Potentialverlauf nach Abschalten der Elektrolyse: Für alle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen bricht das Potential auf ca. 1,8 V ein und nähert sich im weiteren Verlauf einer verbleibenden Bias-Spannung von 0,7 V an.

Die Eingänge des als Impedanzwandler geschalteten LTC6079 sind sehr hochohmig, der Eingangsstrom beträgt laut Datenblatt ca. 1 pA bei 25°C. Das sinkende Elektroden-Potential ist durch schwindende H<sub>2</sub>-Bedeckung der Anode und mit dem Ladungsausgleich über Elektrolyt und Operationsverstärker zu begründen. HS besitzt leider keine Vorrichtungen wie am ZBT, um die Elektroden mit hochporösem Platin zu beschichten, so dass die Elektroden-Oberfläche vergrößert und somit die Aufnahme-Kapazität zur Anlagerung von gasförmigem Wasserstoff erhöht wird. Die weitere Präparation der Elektroden bis zur Laminierung in die Randverstärkung der MEA erfolgte aus diesem Grund beim ZBT.

#### 4.9 Charakterisierung der flexiblen-DHE Sensoren in Referenzflüssigkeiten

Die flexiblen-DHE Sensoren wurden hinsichtlich ihrer Elektrochemischen Eigenschaften sowie sonstigen Beständigkeit in Auslagerungsversuchen (0,5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) untersucht:

Die Elektrode konnte über mehrere Stunden hinweg in 0,5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> betrieben werden. Bei diesen Versuchen wurde das Potential der DHE gegen eine kommerzielle Reversible Wasserstoffelektrode (RHE) (Hydroflex; Hersteller: Gaskatel) gemessen. Der prinzipielle messtechnische Aufbau ist in (Abbildung 4-67) dargestellt. Die Spannung zwischen der DHE und der RHE wurde mittels eines einfachen, handelsüblichen Voltmeter und ebenfalls mit einem Oszilloskop gemessen.

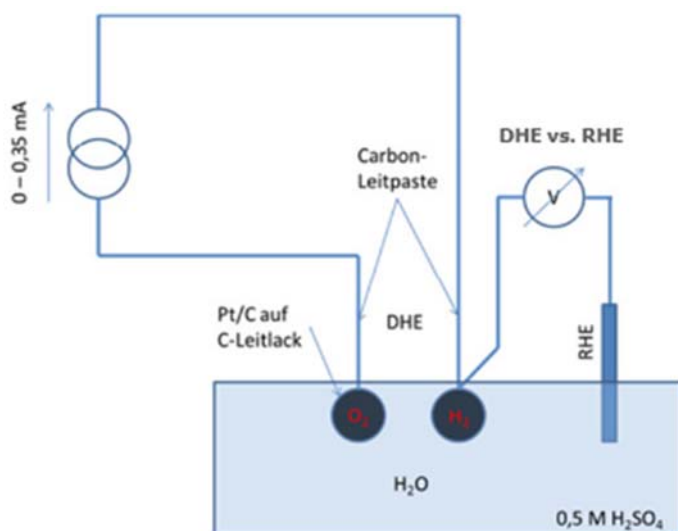


Abbildung 4-67: Potentialmessungen an einer DHE; Anschluss des Galvanostaten sowie der externen RHE.

Am ZBT wurden Ex-Situ Messungen an den DHE-Modulen durchgeführt. In Kap. 3.2.3.1 wird der Vergleich zwischen einem aus reinen Pt-Drähten aufgebauten Ex-Situ DHE-Modul und einem auf Basis vom Flex-Folie aufgebauten DHE-Modul gegeben. Bei diesen Ex-Situ Versuchen wurde zusätzlich noch etwas Pt-Kat auf die Elektroden des DHE-Moduls gegeben.

Bei den Ex-Situ Messungen haben sich alle Elektroden als instabil erwiesen, entweder kam es zu Delaminierungen oder die Elektrode auf dem Dünnschicht Modul ist einfach wegkorrodiert. Deshalb hat ZBT bei der letzten Generation der DHE-Module (300  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$  Pt) auf die Ex-Situ Messungen verzichtet. Bei den in die MEA einlamierten DHE sind keine Elektroden ausgefallen - obwohl diese DHE-MEA auch unter extremen Betriebsbedingungen betrieben wurden. ZBT hatte in seinen Vorversuchen festgestellt, dass die DHE mit etwa 10  $\mu\text{A}$  betrieben werden müssen, damit sich konstante Referenzpotentiale für den Betrieb in der MEA einstellen. Bei höheren Stromstärken werden die Referenzpotentiale der DHE aufgrund der elektrolytischen Zersetzung des Wassers zunehmend unruhiger (siehe Abbildung 4-63 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, Abbildung 4-65 sowie die Messungen am ZBT an mit Platin-Katalysator bedeckten Elektroden: Abbildung 4-69).

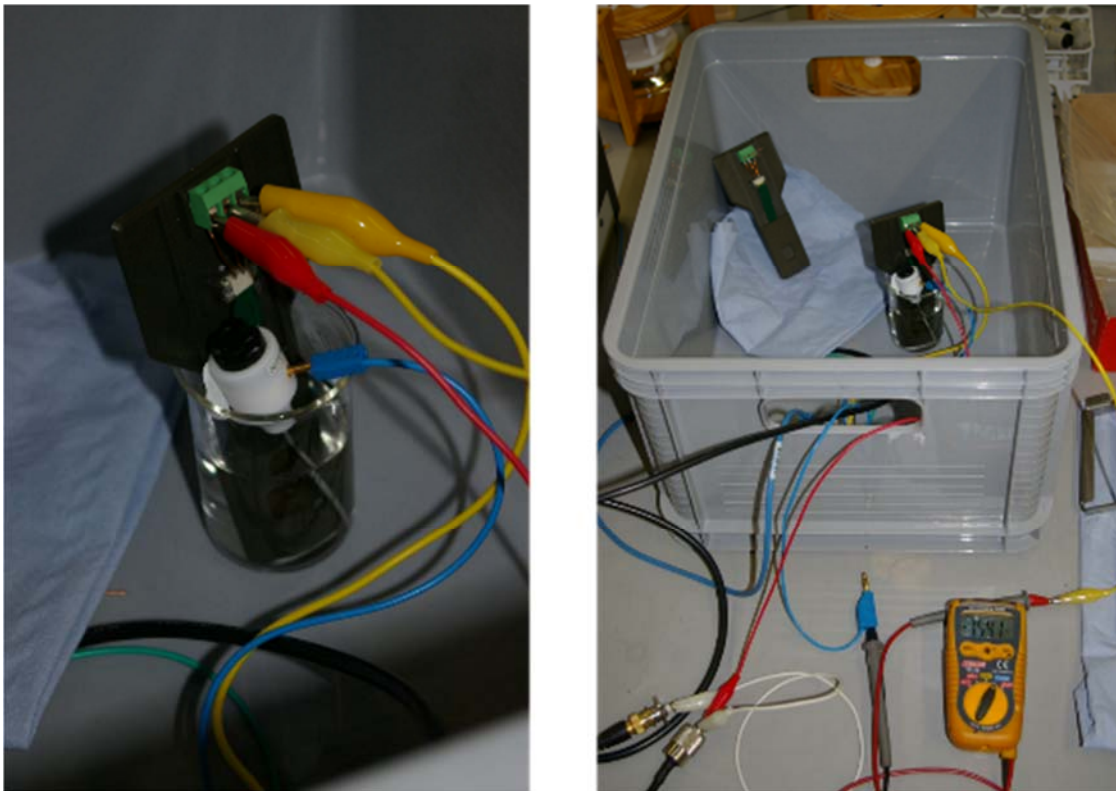


Abbildung 4-68: Ex-Situ Messaufbau für die Charakterisierung der flexiblen-DHE Sensoren in Referenzflüssigkeiten.

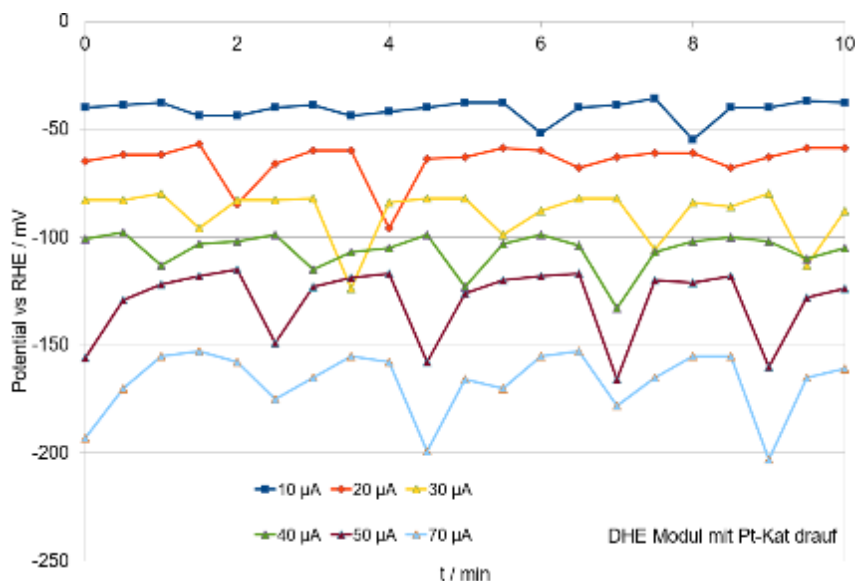


Abbildung 4-69: Bei höheren Stromstärken werden die Referenzpotentiale der DHE aufgrund der elektrolytischen Zersetzung des Wassers zunehmend unruhiger. (Messungen am ZBT)

#### 4.10 Evaluierung der Ergebnisse

Innerhalb von AP2.10 erfolgte die Inbetriebnahme des Gesamtsystems mit Einbau der mit den flexiblen DHE-Sensoren ausgestatteten MEAs im Brennstoffzellen-Stack und des ASE Sensormoduls an den Anodenkreislauf des Stacks. Unter realen Einsatzbedingungen sollten die Module in Langzeitmessungen am ZBT betrieben werden, um die Messtechnik zu validieren. ZBT hat insbesondere sehr ausführlich die DHE-Module getestet.

Über mehrere Wochen wurden Messungen an DHE-Modulen mit 500 nm dicker Platin-Beschichtung durchgeführt, ohne dass schädigende Korrosion an den Elektroden festzustellen war. Deshalb konnte davon ausgegangen werden, dass auch die mit anderen Platin-Schichtdicken beschichteten DHE-Module (300 nm und 1000 nm) der Beanspruchung Stand halten, wenn sie wie oben beschrieben in MEA einlaminiert werden.

Um dies zu testen, hat ZBT über zwei Wochen Langzeitversuche mit einlaminierten DHE-Modulen mit 300 nm dicker Pt-Schicht durchgeführt. Diese Module wurden ohne irgendwelche weiteren Beschichtungen einlaminiert. Sie lieferten unverändert plausible Messwerte. Es ist demnach auch möglich, die DHE Module mit einer recht dünnen Pt-Schicht zu versehen um Material-Kosten einzusparen.

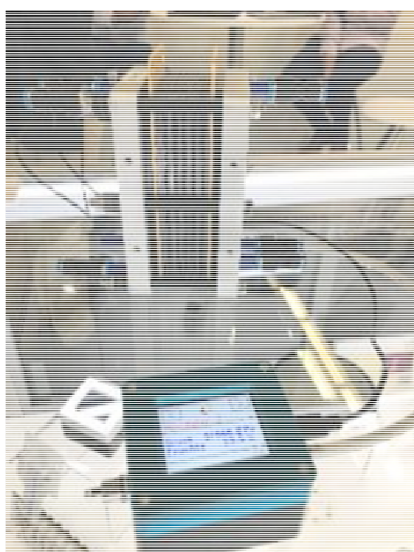


Abbildung 4-70: Präsentation des SAFEREF-Demonstrators auf der Sensor & Test 2023 in Nürnberg.

## 5 Projektplan und Umsetzung

Der Zeitplan für das Projekt SAFEREF (siehe Tabelle 5-1) sah eine Laufzeit von April 2020 bis September 2022 vor. Das Projekt wurde kostenneutral um 6 Monate bis zum 31.03.2023 verlängert. Die in diesem Rahmen vorgesehenen Arbeiten konnten fast alle vollständig abgeschlossen werden, die gesetzten Meilensteine wurden erreicht außer Meilenstein 5, da der geplante Langzeit-Test des ASE an einer Brennstoffzelle nicht mehr etabliert werden konnte. Aufgrund Corona bedingter Ausfälle und Zeitverzögerungen (insbesondere Krankheitsfälle, enorme Lieferzeiten bis über das Vorhabensende hinaus oder generelle Verfügbarkeit von Elektronik-Komponenten sowie drastische Preiserhöhungen für den µController) konnte Hahn-Schickard die einsatzbereiten ASE Demonstratoren zur messtechnischen Charakterisierung beim ZBT gegenüber dem ursprünglichen Zeitplan nur stark verzögert bereitstellen. Mit der kostenneutralen Laufzeitverlängerung des Projektes konnte Hahn-Schickard in der restlichen Bearbeitungszeit die Demonstrator-Elektronik und – Software zu finalisieren. Leider war die restliche Projektlaufzeit nicht ausreichend, um den ASE-Demonstrator unter Einsatzbedingungen am Short-Stack in Dauertest beim ZBT zu validieren. Ungeachtet der problematischen Pandemie-Auswirkungen konnte in diesem Forschungsvorhaben der anspruchsvolle Weg zu einem funktionstüchtigen thermischen Gas-Mess-System aufgezeigt werden.

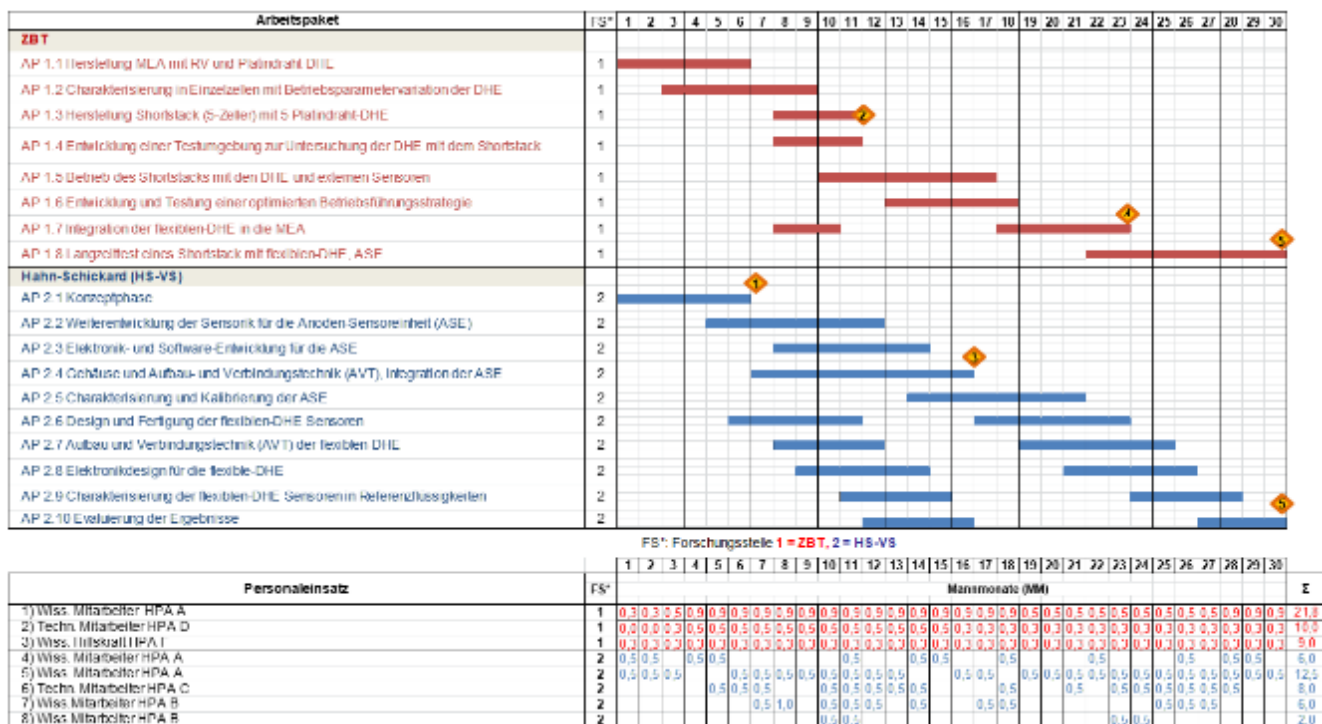


Tabelle 5-1: Ursprünglicher Arbeitsplan der beiden Forschungsstellen

In den Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3 sind die Gegenüberstellungen der durchgeführten Arbeiten und der Ergebnisse sowie den Zielen der zwei Forschungsstellen aufgezeigt.

Tabelle 5-2: Forschungsziele und Ergebnisse der FS 1, ZBT

Forschungsziel	Erzieltes Ergebnis	Ziel erreicht? Ja/nein
Herstellung MEA mit RV und Platindraht-DHE	Es konnten sowohl auf Pt-Drähten, als auch auf den dünnen Modulen basierende DHE in randverstärkte MEA integriert und über einen mehrere Wochen hinweg zuverlässig betrieben werden.	Ja

	→ es konnten dauerhaft beständige, in die MEA integrierte DHE aufgebaut werden	
Charakterisierung in Einzelzellen mit Betriebsparametervariation der DHE	Mittels der in die MEA integrierten DHE konnten die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften wie die Polarisierung von Anode und Kathode unter unterschiedlichen Arbeitspunkten, der lokalen Verarmung von Wasserstoff in der Anode sowie der Ausbildung von Mischpotentialen auf der Kathode beim Hochfahren der PEMFC reproduziert bzw. ermittelt werden. → die Funktionalität der in die MEA integrierten DHE konnte demonstriert werden.	Ja
Herstellung Shortstack (5-Zeller) mit 5 Platindraht-DHE	Es konnte mittels des 3D Drucks ein robustes einsatzbereites, aus 2 Einzelzellen bestehendes Shortstack aufgebaut werden. Die beiden Zellen des Stacks sind in Reihe geschaltet; die 2. Zelle wird quasi als Sensorzelle für die Steuerung des Betriebs des Stacks eingesetzt.	Ja
Entwicklung einer Testumgebung zur Untersuchung der DHE mit dem Shortstack	Es konnte eine Testumgebung für das 2 zellige Shortstacks bestehend aus den Treibern für die beiden, in jeder einzelnen Zelle integrierten DHE Elektroden, einer elektronischen Last zur Einstellung des Arbeitspunkts des Stacks, einer regelbaren Luftversorgung für die Kathoden sowie einer Mess- und Regelelektronik zur Erfassung der einzelnen Zellspannungen und der lokalen Anodenpotentiale am Ausgang der einzelnen Zellen realisiert werden. Mittels der Mess- und Regelelektronik kann das Purgen des Shortstacks vollautomatisch, basierend auf den Messwerten des Anodenpotentials der Sensorzelle, gesteuert werden.	Ja
Betrieb des Shortstacks mit den DHE und externen Sensoren	Wie auch bei den Einzelzellen konnten mittels der in den einzelnen Zellen des Stacks detaillierte Erkenntnisse über die Anoden- und Kathodenpotentiale der einzelnen Zelle des Stacks unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen sowie der Verteilung von Inertgase bzw. lokalen Wasserstoffmangel innerhalb des Stacks ermittelt	Teilweise*

	werden. → das Konzept der abschließenden Sensorzelle zur Steuerung der Purge-Strategie ist plausibel.	
Entwicklung und Testung einer optimierten Betriebsführungsstrategie	Basierend auf den mittels der integrierten DHE gemessenen Anodenpotentiale konnte die Betriebs- die Purge-Strategie so angepasst werden, dass ein gleichmäßiger Betrieb der PEMFC bzw. des Stacks möglich ist und dass zu Degradationen führende Bedingungen zuverlässig vermieden werden können.	Ja
Integration der flexiblen-DHE in die MEA	Die flexiblen DHE konnten erfolgreich in randverstärkte MEA integriert und dauerhaft zur Charakterisierung der Betriebszustände einer PEMFC bzw. eines Stacks, insbesondere an der Anode der Zellen, eingesetzt werden	Ja
Langzeittest eines Shortstack mit flexiblen-DHE, ASE	Das aus 2 Einzelzellen bestehende Shortstack konnte in einem vollautomatisierten Betrieb, bei dem das Purgen basierend auf den Messwerten der in der letzten Zelle integrierten DHE gesteuert wurde, unter verschiedenen Arbeitspunkten und Betriebsbedingungen betrieben werden. → Unter Verwendung der DHE wurde eine optimierte Purge-Strategie realisiert.	Teilweise* Ja bezüglich der DHE + Purge-Strategie

\*Dieses Arbeitspaket konnte aufgrund einer Zeit Verzögerung der Lieferung des SAFEREF-Demonstrators (ASE) nicht komplett abgeschlossen werden.

Tabelle 5-3: Forschungsziele und Ergebnisse der FS 2, HS

<b>Forschungsziel</b>	<b>Erzieltes Ergebnis</b>	<b>Ziel erreicht? Ja/nein</b>
Konzeptphase	Die Konzeptphase war ein wesentliches Arbeitspaket zur Definition aller Komponenten für die DHE sowie die Anoden-Sensoreinheit (ASE) und dem Sensor-Konzept. Der technologische Prozessplan zur Herstellung der DHE wurde definiert. Das AP wurde erfolgreich abgeschlossen.	Ja
Weiterentwicklung der Sensorik für die Anoden-Sensoreinheit (ASE)	Sensoren stehen für den Aufbau und Test unter Laborbedingungen zur Verfügung und wurden ausführlich charakterisiert.	Ja
Elektronik- und Software-Entwicklung für die ASE	Pandemiebedingte Probleme mit Bauteilverfügbarkeit, extrem hohen	Ja



	Lieferzeiten und langen Krankheitsausfällen führten zu hoher Zeitverzögerung in diesem AP. Die Elektronik wurde fertig entwickelt und nach den Messungen unter Laborbedingungen optimiert.	
Gehäuse und Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT), Integration der ASE	ASE-Demonstrator ist bereit zur Optimierung und Erprobung am Zielsystem.	Ja
Charakterisierung und Kalibrierung der ASE	Validierter ASE-Demonstrator steht für die Integration zur Verfügung.	Ja
Design und Fertigung der flexiblen-DHE Sensoren	Festlegung des Schichtaufbaus nach umfassender Recherche. Abstimmung der Geometrie. Herstellung von Design-Varianten und Schichtdicken-Variation mit dem Ziel der Optimierung nach Test beim ZBT.	Ja
Aufbau und Verbindungstechnik (AVT) der flexiblen-DHE	Optimierung: Platin-Schichtdicken Variation und PI-Verstärkung der Anschlusskontakte zum Stecken mit üblichen ZIF-Buchsen, Passivierung der Flex-Folien.	Ja
Elektronikdesign für die flexible-DHE	Elektronik mit Konstant-Strom-Quelle und galvanisch getrenntem Messverstärker wurde entwickelt, realisiert und ZBT zur Verfügung gestellt.	Ja
Charakterisierung der flexiblen-DHE Sensoren in Referenzflüssigkeiten	Auslagerungsversuche (0,5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) der flexiblen DHE-Sensoren auf elektrochemische Eigenschaften und Beständigkeit. Funktionstests und Vergleichsmessungen der Potentiale gegen kommerzielle reversible Wasserstoff –RE (RHE). Optimierungs-Rekursionen. Ausreichend passivierte DHE sind im Stack langzeitbeständig.	Ja
Evaluierung der Ergebnisse	Die Inbetriebnahme des Gesamtsystems wurde durchgeführt. ASE und DHE wurden geliefert und im System von ZBT integriert	Teilweise*

\* Dieses Arbeitspaket konnte aufgrund Pandemie bedingter Zeit-Verzögerungen durch Liefer-Probleme von elektronischen Bauteilen und wegen krankheitsbedingter Ausfälle nicht nach dem Zeitplan abgeschlossen werden. Dadurch wurden ASE-Demonstratoren zu spät ans ZBT geliefert, so dass insbesondere die Langzeitmessung unter Einsatzbedingungen nicht beendet wurden. Es fehlt die Rekursion der System- und der Algorithmen-Optimierung nach der Messung am Shortstack, jedoch wurden am HS-Messplatz erweiterte Kompensations-Algorithmen für N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Gemische entwickelt und ins System integriert.

## 6 Verwendung der Zuwendung

Für die durchgeführten theoretischen und praktischen Arbeiten waren die eingeplanten Mitarbeiter der Forschungsstellen im beantragten Umfang tätig. Nachfolgend sind die Angaben zu den aus der Zuwendung finanzierten Ausgaben für Personenmonate des wissenschaftlich-technischen Personals gemäß Beleg über Beschäftigungszeiten (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans, für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) und gegebenenfalls für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) für die zwei Forschungseinrichtungen aufgeführt.

### 6.1 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)

- Personaleinsatz:  
Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und –B) im Umfang von 21,76 PM eingesetzt.
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):  
Es wurden keine Geräte beantragt.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):  
Es wurden keine Leistungen beantragt

### 6.2 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 1 (ZBT)

Alle im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Arbeiten zur Entwicklung und Produktion der passiven, 3D-gedruckten Messzellen, der Entwicklung der MEA mit integrierten Referenzelektroden, sowie dem Aufbau und Betrieb des passiven Stacks waren unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Ressourcen zwingend für die Bearbeitung der im Projektantrag aufgeführten Arbeitspakete angemessen und notwendig.

### 6.3 Ausgaben für Personenmonate gemäß Beleg und Beschäftigungszeiten Forschungsstelle 2 (HS)

- Personaleinsatz:  
Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und –B) im Umfang von 30,41 PM eingesetzt.

Die Überschreitung der bewilligten Personenmonate um 3,91 PM resultiert zum einen aus der Einstellung von Jungingenieuren die im Antrag nicht vorgesehen waren: Wir hatten den Antrag und die dazugehörigen Personalausgaben für zwei erfahrenere Wissenschaftler gestellt, konnten im Projektverlauf allerdings lediglich Personal ohne Erfahrung für uns gewinnen, was über die Laufzeit zwar zu geringeren Gehaltskosten aber gleichzeitig auch zu höheren Arbeitsaufwendungen geführt hat. Die Überschreitung wurde rechtzeitig angezeigt.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):  
Es wurden keine Geräte beantragt.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):  
Es wurden keine Leistungen beantragt

## 6.4 Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten Forschungsstelle 2 (HS)

Hahn-Schickard hat sich auf die Entwicklung der Sensoren und deren Einbindung in die Infrastruktur der PEMFC fokussiert. Es wurden **Dynamische-Wasserstoff-Referenzelektroden (DHE)** sowie die **Anoden-Sensor-Einheit (ASE)** zur Überwachung der Gasparameter Druck, Temperatur, Durchfluss und Wasserstoff-Konzentration des Gasgemisches im Rezirkulations-Zweig der Anode entwickelt. Die messtechnisch schwierigen Einsatz-Bedingungen unter warmer Feuchte mit flüchtigem Wasserstoff erfordern ein aufwendiges Konzept für das CAD-Design der Sensor-Gehäuse und die Elektronik. Insbesondere für die Aufbau- und Verbindungstechnik der im System integrierten mit feuchtem Wasserstoff in Kontakt tretenden Flow- und Gas-Sensoren müssen Material-Auswahl, Kleber, im Design integrierte passive Sicherheit und Dichtheits-Prüfung einbezogen werden. Weiterhin wurde ein Messplatz zur Strömungsmessung mit H<sub>2</sub> neu konzipiert und etabliert. Der HS-Messplatz für die thermische Gasanalyse wurde adaptiert und erweitert, um eine ausführliche messtechnische Verifizierung der Sensoren in Form einer Varianten-Matrix durchführen zu können. Daraus wurden Routinen zur Kalibrierung entwickelt. Sowohl für die DHE als auch für die ASE wurde angepasste Elektronik entwickelt und realisiert. Die ASE ist ein Multiparameter-Mess-System, das mehrere Sensoren kombiniert und eine komplexe aufeinander abgestimmte Elektronik enthält. Aufgrund der Pandemie-Situation konnten wichtige elektronische Bauteile nicht mehr bezogen werden, insbesondere war die Beschaffung der  $\mu$ Controller schwierig und wir mussten notgedrungen auf einen anderen Baustein ausweichen und die Elektronik erneut anpassen, was zusätzlich zu einem Mehraufwand in der Programmierung führte. Trotzdem entstand ein funktionierender und messtechnisch verifizierter ASE-Demonstrator, der aus Mess-Serien abgeleitete Algorithmen enthält, die im Projektverlauf kontinuierlich optimiert wurden. DHE und ASE wurden ZBT zur Verfügung gestellt. Leider konnte durch die verspätete Lieferung der ASE die geplanten Langzeittests am ZBT nicht mehr erfolgen, um den Demonstrator unter Einsatzbedingungen zu validieren. Dennoch entspricht die geleistete Arbeit in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

## 7 Nutzen der Forschungsergebnisse

### 7.1 Wissenschaftliches und Wirtschaftliches Nutzen für die KMU

Im Rahmen dieses Projekts konnte demonstriert werden, dass DHE-Referenzelektroden in randverstärkte MEA integriert und in diesen dauerhaft und zuverlässig betrieben werden können. Mittels dieser DHE-Messtechnik ist es möglich lokal aufgelöste Messwerte über die lokale Wasserstoffversorgung im Anodenraum einer PEMFC zu generieren. Bedingt durch die auf sehr dünnen Trägermaterialien vorgefertigten DHE-Modulen ist es möglich entsprechende MEA in größeren Stückzahlen mit einem nur minimal höheren Finanziellen- und Fertigungsaufwand herzustellen und in bereits vorhandene PEMFC-Einzelzellen bzw. vorhandenen Stacks zu integrieren und zu betreiben.

Aufgeteilt nach den Bereichen „Forschung und Entwicklung“ sowie dem Betrieb der entsprechend ausgestatteten PEMFC Systeme ergeben sich folgende wissenschaftliche, technische und unmittelbar daraus ableitbar auch wirtschaftliche Vorteile und Nutzen:

- **Optimierte Betriebsstrategie eines PEMFC-Systems:** Insbesondere bei den im Dead-End Modus betriebenen PEMFC Systemen besteht die Gefahr, dass sich lokale Bereiche mit einer unzureichenden Wasserstoffversorgung ausbilden. In diesen lokal begrenzten Bereichen kommt es zu einem erheblichen Anstieg der Elektrodenpotentiale, was zu starken Degradationen des Katalysators und somit zu einem frühzeitigen Ausfall der Brennstoffzelle bzw. des Stacks führen. Auf Grund der meist lokal sehr begrenzten Ausdehnung des Wasserstoffmangels sind die Auswirkungen auf die gesamte Leistungsfähigkeit der jeweiligen Zelle sehr gering. Anhand einer einfachen Messung der Zellspannung lassen sich die lokalen Unterversorgungen zunächst nicht erkennen. Mittels der in die MEA integrierten DHE-Referenzelektrode können die Bereiche, in denen ein Mangel an Wasserstoff besteht, sehr frühzeitig und sensitiv erkannt werden. Basierend auf den mittels der DHE ermittelten Membranpotentiale kann die Zelle gepurged und somit die kritischen, zu Degradationen führenden Unterversorgungen beseitigt werden. Durch dieses bedarfsgerechte Purgen können zellschädigende und somit zu einem frühzeitigen Ausfall der PEMFC bzw. des Stacks führende Betriebsbedingungen zuverlässig vermieden werden. Der Betrieb der DHE sowie die Steuerung des Purgens kann mittels eines einfach aufgebauten und kostengünstigen Mess- und Regelelektronik realisiert werden. Ebenso sind für die Integration dieser, auf den in die randverstärkten MEA integrierten DHE, Messtechnik keine oder nur sehr geringfügigen Änderungen am Aufbau und Design der bestehenden PEMFC bzw. der Stacks möglich. Die bisher existierenden PEMFC und Stacks können somit mit dieser mächtigen, zu einer erheblichen Verbesserung der Systemsteuerung einsetzbaren Messtechnik nachgerüstet werden. Mit einem nur geringen technischen und finanziellen Aufwand kann somit die Zuverlässigkeit und Haltbarkeit der PEMFC Systeme und somit deren Wirtschaftlichkeit gesteigert werden.
- **Kostengünstigerer Aufbau der PEMFC bzw. des Stacks:** Für den Aufbau von langzeitbeständigen PEMFC Systemen wird ein nicht unerheblicher Aufwand für die Entwicklung besonders korrosionsbeständiger Materialien, bezogen auf dieses Projekt der Katalysatorträger bzw. Katalysatoren betrieben. Durch die leicht in bestehende PEMFC zu integrierende, auf den DHE basierende Messtechnik können lokale Unterversorgungen an Wasserstoff sehr frühzeitig, noch bevor diese zu Degradationen führenden Betriebsbedingungen hervorrufen erkannt und durch eine entsprechende Systemsteuerung vermieden werden. Die korrosive Belastung der im Stack eingesetzten Materialien kann somit deutlich verringert werden. Durch die deutlich verringerten korrosiven Belastungen wird es ermöglicht für den Aufbau einsatzfähiger PEMFC Systeme

auf bereits existierende, gegebenenfalls an sich weniger degradationsbeständige und kostengünstigere Katalysatoren zurückzugreifen. Durch den Einsatz der im Rahmen dieses Projekts entwickelten Messtechnik der in die randverstärkten MEAs integrierten DHE Referenzelektroden können somit durch die Verwendung kostengünstigerer Ausgangsmaterialien die Herstellungskosten der PEMFC Stacks verringert werden.

- **Effizientere Durchführung von Entwicklungsarbeiten:** Für die Entwicklung von leistungsfähigen PEMFC Einzelzellen bzw. Stacks sind häufig unter anderem umfangreiche Versuchsreihen mit dem Ziel einer gleichmäßigen und effizienten Medienversorgung wie Flowfields und GDL-Materialien auf der Anode sowie der Kathode erforderlich. Insbesondere für die Entwicklung von anwendungs- und seriennahen Produkten ist es wünschenswert, wenn die Test- und Entwicklungsobjekte dabei so weit wie möglich dem späteren Serienzustand entsprechen. Mit den einfach durchzuführenden Messtechniken wie Strom- und Spannungsmessungen können zwar Rückschlüsse auf die globale, gesamte Leistungsfähigkeit phänomenologisch erfasst werden, die genaue Ermittlung von lokalen bzw. auf Anode- und Kathode begrenzte Effekte sind damit jedoch nicht möglich. Für die genaue Ursachenforschung und der Ermittlung lokaler Effekte stehen zwar Methoden wie die Erfassung der lokalen Stromdichteverteilung oder der Integration diverser Gas- und Feuchtesensoren in die Flowfield-Platten von Anode und Kathode zur Verfügung, diese mitunter hochpreisigen Messtechniken erfordern jedoch mitunter größere Modifikationen an den Flowfield-Platten und/oder dem Aufbau der Einzelzelle bzw. des Stacks. Mit den im Rahmen dieses Projekts entwickelten, in die MEA integrierten DHE besteht die Möglichkeit eine aussagekräftige und sehr kostengünstige Messtechnik zur Erfassung lokaler Effekte, hier der der Anoden- bzw. Membranpotentiale in bereits bestehende Zellen bzw. Stacks zu integrieren, ohne dass Modifikationen an deren Aufbauten erforderlich sind. Hierdurch lassen sich an seriennahen Zellen unmittelbar und ohne den Aufwand hochpreisiger und komplexer Messtechnik und Modifikation an z.B. Flowfields, GDL oder Betriebstechnik die lokalen und gesamten Auswirkungen auf das Verhalten der Anoden und Kathoden ermitteln. Ebenso ist es, wie anhand praktischer Messungen in diesem Projekt gezeigt wurde, möglich mittels der messtechnisch einfach zugänglichen Messwerte wie der lokalen Anodenpotentiale und der Zellspannung, auch komplexere Zusammenhänge wie z.B. den Feuchtigkeitshaushalt in einer PEMFC sowohl zeitlich als auch lokal aufgelöst zu ermitteln. Durch diese neu entwickelte Messtechnik können, bedingt durch die zusätzlichen Informationen über die Bedingungen unmittelbar an der Katalysatorschicht die aktuellen Entwicklungsaufgaben effizienter und somit idealerweise innerhalb eines kürzeren Zeitraums durchgeführt werden. Ebenso wird es hierdurch ermöglicht auch anspruchsvollere Entwicklungsaufgaben unter Verwendung eines sehr einfachen und „minimalistisch“ ausgestatteten Versuchsaufbaus „mit kleinem Budget“ durchzuführen. Insgesamt kann die im Rahmen des SAFEREF Projekts entwickelte, auf den DHE basierende Messtechnik dazu beitragen sowohl die Entwicklungskosten als auch die erforderliche Zeit zu reduzieren.

Die Europäischen Pläne für die grüne Wasserstofftechnologie haben bei der Industrie eine Aufbruchsstimmung erzeugt, das Interesse bei Entwicklungsabteilungen ist groß, es werden unterschiedlichste Applikationen sowohl auf ihre technische Darstellbarkeit als auch für mögliche Märkte und Stückzahlen betrachtet. Im stärkeren Fokus stehen Metering in der Tankkette, Konzentrationsmessung im Anodenkreislauf (dieses Vorhaben) und Leckage Detektion für die Benutzersicherheit. Mit der Sensorik des ASE-Demonstrators können diese Aufgaben grundsätzlich gelöst werden, allerdings sind weitere Entwicklungsarbeiten

notwendig, die Ideen und Mess-Konzepte der Komponenten des ASE-Demonstrators in Produkte für die Infrastruktur der Versorger oder den Automobilbereich zu überführen.

## 7.2 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die beiden beteiligten Forschungsinstitute haben die theoretischen und praktischen Arbeiten in Abstimmung mit den Vertretern der Industrie des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt. Insbesondere waren die KMU in der Sensorik Branche sehr aktiv. Der enge Austausch trug dazu bei, dass die Forschungsergebnisse den beteiligten Firmen unmittelbar zur Verfügung stehen. Die praktische Umsetzbarkeit wird durch die beteiligten Firmen aus unterschiedlichen Bereichen der Wirtschaft und ihre Teilnahme an den Sitzungen der projektbegleitenden Arbeitsgruppe gewährleistet.

Leider sind während der Projektlaufzeit bedingt durch die Pandemie viele der geplanten Präsenzveranstaltungen ausgefallen oder konnten nur als virtuelle Events durchgeführt werden. Dennoch wurde ein großes Interesse an den Vorhabens Ergebnissen bereits während der Projektlaufzeit auf Messen sowie bei Teilnahmen an Workshops erkennbar und kann in bilateralen Projekten mit Partnern aus der Industrie weitergeführt werden.

Tabelle 7-1: Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss (PBA)	Diskussion der Projekt-Ziele. Präsentation der Forschungsergebnisse zur Definition des weiteren Vorgehens	Vorstellung und Diskussion der Projektergebnisse mit dem PBA	17.07.2020, 27.04.2022, 27.09.2022, 30.03.2023
Mitglieder-versammlung	Information potentieller Industriepartner außerhalb des PBA	Vorstellung und Darstellung der Projektergebnisse	April 2021, 2022, und 2023
Präsentation auf Konferenzen und Messen	Präsentation der Forschungsergebnisse in Fachkonferenzen zur Multiplikation der Projektergebnisse	Messen: Sensor & Test, Symposien, E-World of Energie Pitch Präsentation in verschiedenen Veranstaltungen / H <sub>2</sub> Clusters	Sensor & Test 2021 digital, 2022 und 2023 live sowie Compamed.
Jahresberichte	Publikation der Projekt-Ergebnisse in den Jahresberichten der beiden FST	Jahresberichte ZBT, HS	Mitte und Projektende

Tabelle 7-2: Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Zeitraum
Abschlussbericht	Erstellung eines öffentlichen Abschlussberichtes, der für alle Interessenten zugänglich sein wird	Bereitstellung der Forschungsergebnisse	Ende des Projektes
Veröffentlichungen im Internet	Zusammenfassung der Messergebnisse zur Akquisition neuer Industrie Partner Verbreitung der PEMFC sowie der durch die DHE ermöglichte Messtechnik der umfassenden Charakterisierung in Schule, Hochschule sowie der interessierten Allgemeinheit; Die Möglichkeiten des auf dem 3D-Druck basierenden Low-Cost Versuchsaufbau werden verbreitet.	Information und Bereitstellung des Abschlussberichts im Interne (ZBT, HS) Die Informationen über den Aufbau und Betrieb der PEMFC inklusive der DHE basierten Messtechnik werden auf der Homepage des „Open Fuel Cell Projekts“ <a href="http://www.openfuelcell.org">www.openfuelcell.org</a> der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt.	Ende des Projektes  Läuft aktuell

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Zeitraum
Akademische Lehre	Übernahme der Ergebnisse an Universität und Hochschulen  Das Prinzip einer PEMFC sowie der durch die neu entwickelte DHE-Messtechnik ermöglichten Messungen werden für Versuche in an einer Hochschule stattfindenden Praktika und Experimentalvorlesungen aufbereitet und weiterentwickelt.	Akademische Lehre: Frau Prof. Heinzl, UDE/ZBT, Prof. Dehé, Lehrstuhl des IMTEK, Universität Freiburg Aktuell besteht eine Kooperation mit der FH-Mannheim (Frau Prof. Baba) ; Unterstützung einer Bachelorarbeit zur Adaptierung der PEMFC und DHE-Messtechnik	Nach Projekt-Abschluss  Läuft aktuell
konkrete Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse im PBA	Umsetzung der erzielten Forschungsergebnisse erfolgt durch die Firmen des PBA sowie allen interessierten Firmen.	Abbildung der Umsetzungskette innerhalb des PBA. Generierung von weiteren Projekten	Nach Projekt-Abschluss
Institutsinterne Veranstaltungen	Veröffentlichung der Projektergebnisse, Nutzung der Synergien bei Kooperation der Forschungsstellen  Gewinnung und Begeisterung des wissenschaftlichen und technischen Nachwuchses für die Brennstoffzellentechnologie	Schulungen, Seminare, Workshops und Kolloquien in z.B. innBW Veranstaltungen  Im Rahmen von Schülerinnen-Praktika, Nachwuchsveranstaltungen der Uni bzw. Lehrveranstaltungen in Schulen wird die entwickelte PEMFC einschließlich der Messtechnik eingesetzt	zweite Projekthälfte und nach Projekt-Abschluss läuft aktuell

Das ursprünglich vorgeschlagene und weiterentwickelte Transferkonzept hat sich im Projektverlauf trotz Corona im Wesentlichen als realisierbar erwiesen. Die erzielten Ergebnisse wurden sowohl innerhalb des PbA als auch bei öffentlichen Präsentationen und Messen durch Vertreter der Wirtschaft mit großem Interesse aufgenommen. Über das Projekt wurde im Rahmen jährlicher Tätigkeitsberichte sowie in der Internetpräsenz der beteiligten Forschungsinstitute berichtet. Die Aufsichtsratsgremien der Institute sowie der technische Beirat wurden regelmäßig über das laufende Projekt informiert, was zu einem großen Interesse führte. Darüber hinaus ist die Bereitstellung des Abschlussberichtes im Downloadbereich der Internetpräsenzen der beteiligten Forschungsinstitute geplant.

Im Rahmen dieses Projekts sind Veröffentlichungen (*3D-printed Passive PEMFC for Research and Educational Applications (Journal of Power Sources)*) entstanden und es konnten erste bilaterale Aufträge mit KMUs aus Baden-Württemberg akquiriert werden.

### 7.3 Plan zum Ergebnistransfer in die Forschung und Lehre

Im Rahmen der im Frühjahr 2023 am ZBT durchgeführten Veranstaltung „ModVal“ wurde die im Rahmen des SAFEREF Projekts entwickelte passive PEMFC sowie deren Einsatz zur Entwicklung der in die MEA integrierten DHE-Referenzelektroden vorgestellt. Auf dieser Veranstaltung konnte ein Kontakt zur FH-Mannheim, Frau Prof. Baba etabliert werden. Im Rahmen einer aktuell laufenden (Sommer 2023) Bachelorarbeit soll herausgefunden werden ob und wie die passiven PEMFC als auch die integrierten DHE im Rahmen von den an der Hochschule durchgeführten Praktikumsversuchen sowie in Experimentalvorlesungen eingesetzt werden können. Seitens der HS sowie des ZBT wurden dazu die ersten passiven,

mit einer DHE ausgestatteten PEMFC an die Hochschule Mannheim geliefert. Die ersten an der FH-Mannheim erfolgreich durchgeführten Versuche deuten darauf hin, dass diese Zellen gut geeignet sind, um den zuvor in der Vorlesung durchgenommenen Themenbereich der PEM-Brennstoffzelle mittels entsprechender Experimente anschaulich und begreiflich zu vermitteln. Bei der Entwicklung der entsprechenden robusten und kostengünstig herzustellenden Versuchsaufbauten werden sowohl die HS als auch das ZBT die FH-Mannheim durch fachliche Beratung als auch durch die Bereitstellung entsprechender Materialien unterstützen.

Parallel zu den an der FH-Mannheim bereits im Bereich der „Forschung und Lehre“ durchgeführten Arbeiten werden die entsprechenden Aufbau- und Versuchsanleitungen sowie die entsprechenden Natur- und Ingenieurwissenschaftlichen Hintergrundinformationen auf der Homepage des „Open Fuel Cell Project“<sup>20</sup> veröffentlicht. Ziel des dieses Projekts ist es Bildungseinrichtungen wie Schulen, Hochschulen und Universitäten sowie fachlich interessierten „Makern“ einen kostengünstigen und einfachen Einstieg in die Thematik der Brennstoffzellen zu ermöglichen

## **8 Danksagung**

Die Forschungseinrichtungen, Zentrum für Brennstoffzellen Technik, ZBT und Hahn-Schickard in Villingen-Schwenningen möchten sich an dieser Stelle bei den Partnern des Projektbegleitenden Ausschusses für deren Mitarbeit und unentgeltliche Bereitstellung von Material, sowie für die hilfreiche technische und fachliche Unterstützung bedanken. Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK).

---

<sup>20</sup> [www.openfuelcell.org](http://www.openfuelcell.org)



## 9 Literatur

- [1] SFC Energy AG; Bedienungsanleitung SFC COMFORT Brennstoffzelle, 2014
- [2] SFC Defence; Jenny600s; kleine, tragbare Stromversorgung für Einsätze von Spezial- und spezialisierter Kräfte, 2014
- [3] SFC wins german army orders to extend MKEV portable power; Fuel Cells Bulletin, 6: 7 – 8, 2017
- [4] Toshiba to ship H2One hydrogen energy unit to Tokyo construction; Fuel Cells Bulletin, 7: 6, 2017
- [5] Toshiba 100 kW pure hydrogen fuel cell unit start up in Japan; Fuel Cells Bulletin, 5: 7, 2017
- [6] Horizon boosts sales of fuel cell systems in 120hosp mobile telecoms; Fuel Cells Bulletin, 6: 6, 2017
- [7] R. Bücken; [www.cleanpowernet.de](http://www.cleanpowernet.de), 2012
- [8] Brennstoffzellensystem von Emerson Network Power sichert BOS-Digitalfunstandort in Baden-Württemberg gegen Stromausfälle, 2012
- [9] R. Bücken; Langsame Fortschritte – Brennstoffzellen sind bei den BOS noch nicht so richtig angekommen; NET, 3: 16 – 18, 2013
- [10] MMC unveils next gen hydrogen fuel cell for use in range of drones; Fuel Cells Bulletin; 8: 5, 2017
- [11] Protonex first fuel cell order to power FlyH2 commercial UAVs; Fuel Cells Bulletin, 7: 4, 2017
- [12] S. Abbou, J. Drillet, G. Maranzana, S. Didierjean, O. Lottin. Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead ended anode – part 1: impact of water diffusion and nitrogen crossover; J Power Sourc, 340: 337 – 346, 2017
- [13] S. Abboud, J. Drillet, G. Marazana, S. Didierjean, O. Lottin. Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead ended anode – part 2: Aging mitigation strategies based on water management and nitrogen crossover; J Power Sourc, 340: 419 – 427, 2017
- [14] Sebastian Kaserer, Christoph Rabousky, Julian Melke, Christiana Roth; Design of a reference electrode for high-temperature PEM fuel cells; J Appl Electrochem, 43: 1069 – 1078, 2013
- [15] K. Mitsuda, R. Muharashi; Air and fuel starvation of 120hosphoric acid fuel cells: a study using a single cell with multi-reference electrodes; J Appl Electrochem, 21: 524 – 530, 1991
- [16] K. Mitsuda, T. Muharashi, M. Matsumoto, K. Usami; Estimation of corrosion conditions of a phosphoric acid fuel cell; J. Appl. Electrochem, 23: 19 – 25, 1993
- [17] O.E. Herrera, W. Merida, D.P. Wilkinson; New Reference electrode approach for fuel cell performance evaluation; Technical report, University of British Columbia, 2011
- [18] S. Exxarius, X. Tian, F. Krause, C. Agert; Completely passive operation of vapor-fed direct methanol fuel cells for portable applications; J Micromech Microeng, 18: 1 – 9, 2008
- [19] G. Hinds, E. Grightman; In situ mapping of electrode potential in a PEM Fuel Cell; Electrochem Commun, 17: 26 – 29, 2012
- [20] G. Hinds; In situ diagnostics for PEM Fuel Cells at the national physical laboratory; Fuel Cells Bulletin, 8: 12 – 15, 2013
- [21] S. I. J. Dillet, D. Spornjak, R. Mukundan, R.L. Borup, G. Maranzana; High potential excursions during PEM fuel cell operation with dead-ended anode; Journal of the Electrochemical Society, 162: F1212 – F1220, 2015
- [22] H. Narayanan, S. Basu; Development of simple diagnostic tool for proton exchange membrane fuel cell using reference electrodes in sub cells in series; Int J Hydrogen Energy, 41: 7659 – 7665, 2016
- [23] Z. Siroma, R. Rakitsubo, N. Fujiwara, T. Ioroi, S.I. Yamazaki, K. Yasuda; Compact dynamic hydrogen electrode unit as a reference electrode for PEMFCs; J Power Sourc, 156: 284 – 287, 2006
- [24] A. Marquez-Herrera, M. Zapata-Torres, S. Montesinos; Evaluation of an electrochemical cell 3D-printed with PLE/PTFE polymer filament; Rev Mex Fis, 2022
- [25] Nano Seal 180W Plus; Technisches Datenblatt; Jeln Imprägnierungs GmbH; [www.jeln.de](http://www.jeln.de)
- [26] A. Monokaran, A. Jalajakshi, A.K. Sahu, P. Sridhar, S. Pitchumani, A.K. Shukala; Design and development of a self-supported polymer electrolyte fuel cell system with anodic dead-end-operation; Proc IMechE, 2014 (225) 175 – 182
- [27] In-Su Han, Jeehoon Jeong, Hyun Khil Shin; PEM fuel cell stack design for improved fuel utilization; Int J Hydrogen Energy, 2013 (38) 11996 – 12006
- [28] H.J. Boer; Precision mass flow metering for CVD applications; J. Phys. IV France 09 (1999) Pr8-869-Pr8-876; DOI: 10.1051/jp4:19998109

## 10 Anhang / technische Zeichnungen

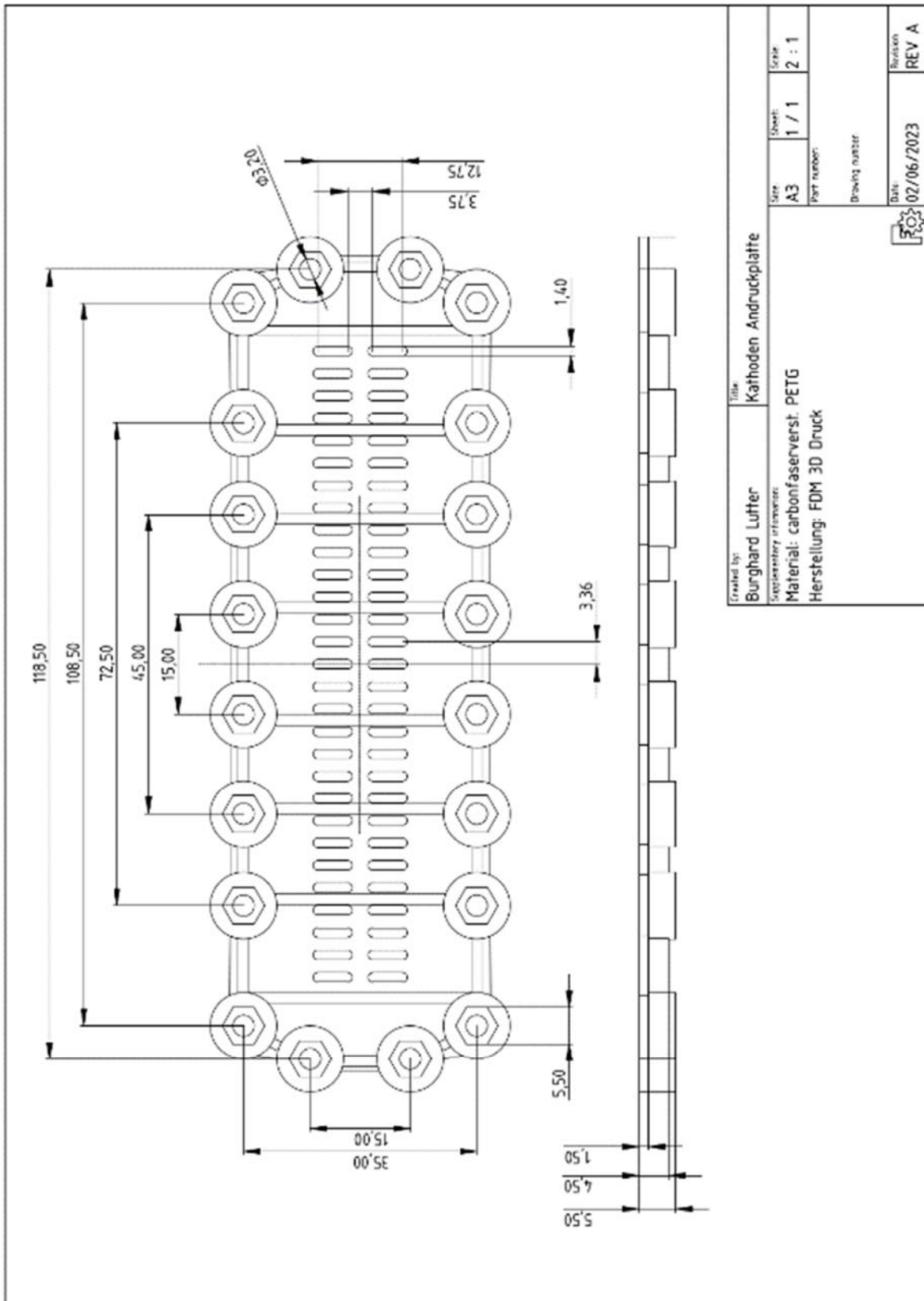


Abbildung 10-1: Technische Zeichnung der Kathoden Andruckplatte

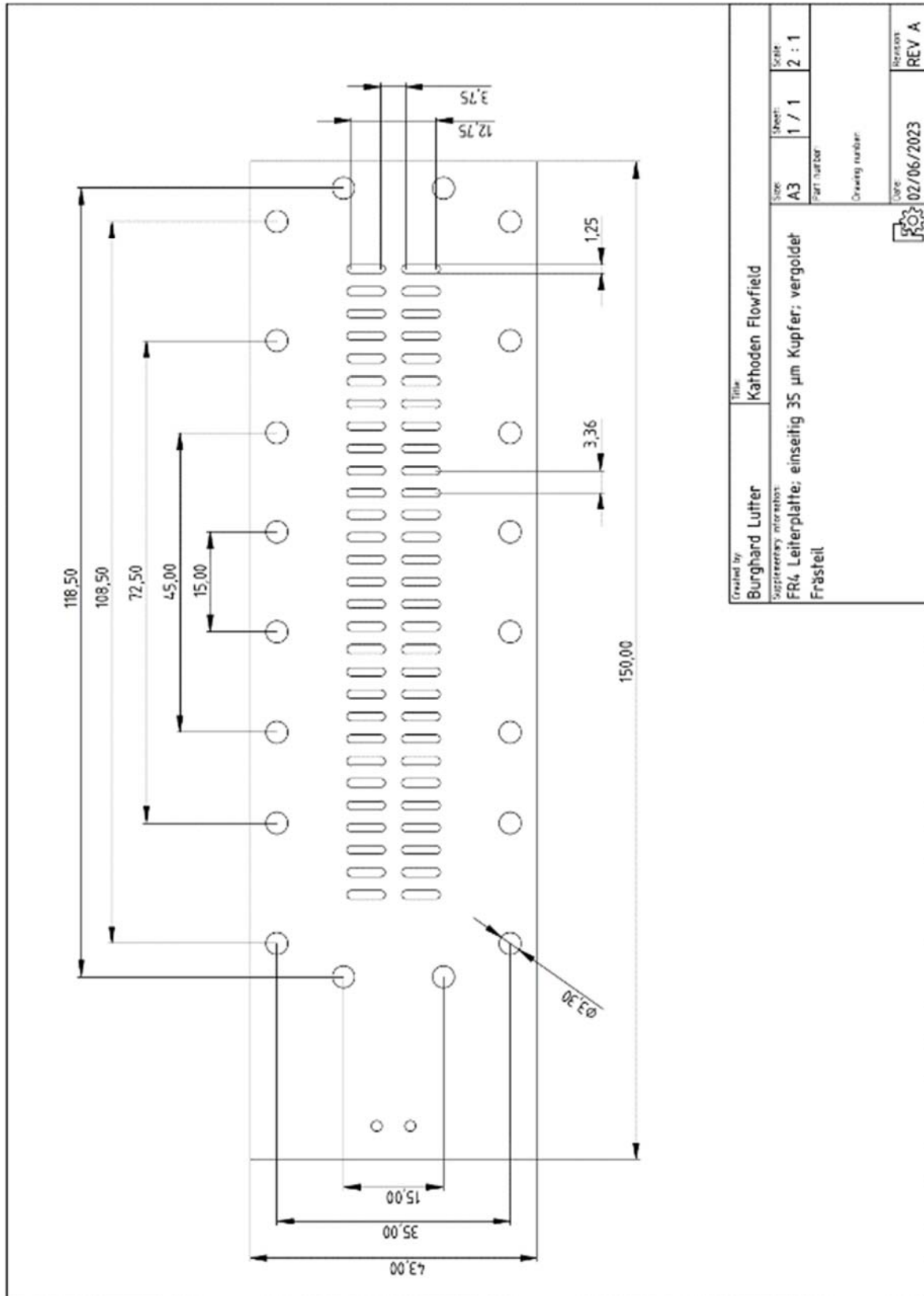


Abbildung 10-2: Technische Zeichnung der Kathoden Flowfield-Platte

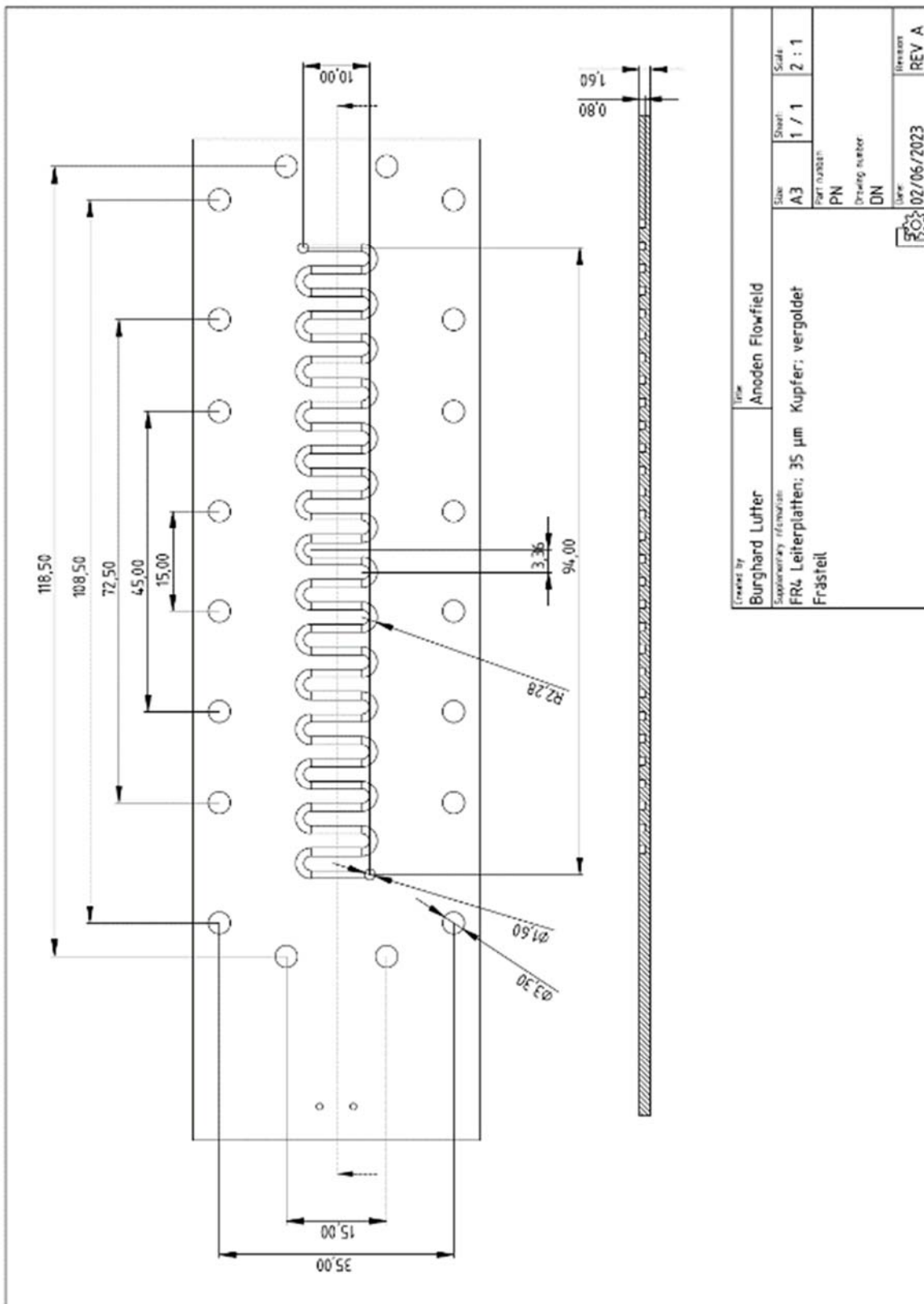


Abbildung 10-3: Technische Zeichnung der Anoden Flowfield-Platte

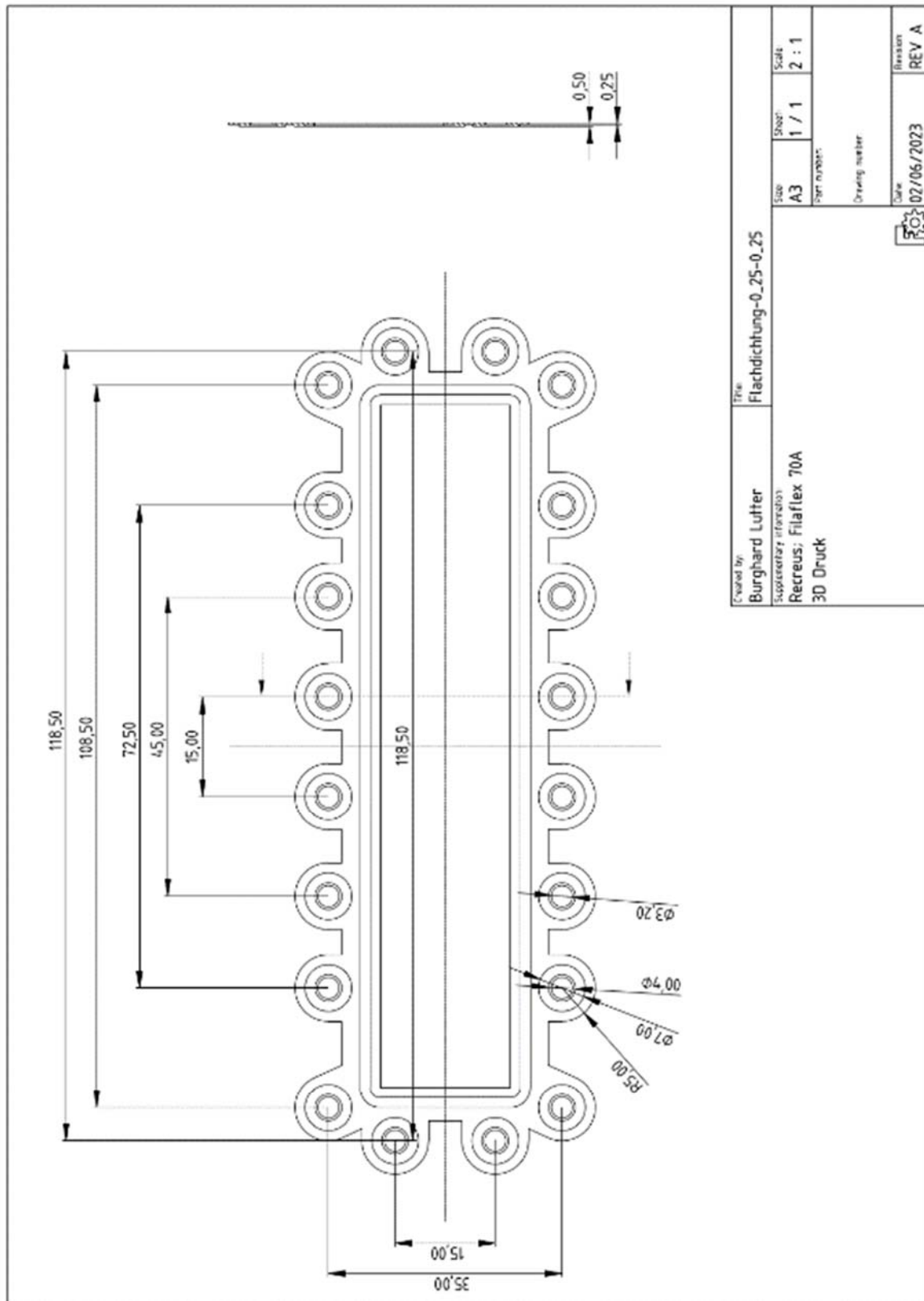


Abbildung 10-4: Technische Zeichnung der Flachdichtung