
Entwicklung und Implementierung eines Modells für Polymer- Elektrolytmembranbrennstoffzellen

Development and Implementation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation
von Lucas Hüfner

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Votsmeier

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 28. März 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juni 2024

Hüfner, Lucas: Entwicklung und Implementierung eines Modells für
Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen
Fachbereich Chemie
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-275807

Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 28. März 2024

Lucas Hüfner, M. Sc.

Publikationen

Die vorliegende Arbeit wurde bereits in Teilen veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Poster

L. Hüfner, K. Jeschonek, B. J. M. Etzold, *Simulative Assessment of Material and Transport Property Influences on Fuel Cell Polarization Curves*, Annual Meeting on Reaction Engineering, **2021**, online.

L. Hüfner, H. Marschall, B. J. M. Etzold, *Development of a Co-Simulation Concept for Investigation of Multiphase Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, 31st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, **2022**, Aachen, Deutschland.

L. Hüfner, H. Marschall, B. J. M. Etzold, *Development of a Co-Simulation Concept to Account for Investigation of Multiphase Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, 8th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, **2022**, Graz, Österreich.

L. Hüfner, H. Marschall, B. J. M. Etzold, *Development of a Co-Simulation Concept for Investigation of Multiphase Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, Annual Meeting on Reaction Engineering, **2022**, Würzburg, Deutschland.

L. Hüfner, H. Marschall, B. J. M. Etzold, *Investigation of PEMFC Multiphase Transport in Cathodic Gas Diffusion Layers Using a Co-Simulation Concept*, 2nd Gas Diffusion Electrode Symposium, **2022**, Magdeburg, Deutschland.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während des Studiums und beim Anfertigen dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Zuallererst gilt der Dank meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold für das interessante Promotionsthema sowie die fachliche und persönliche Unterstützung während der Promotion und darüber hinaus im xChange-Cluster H₂. Ein besonderer Dank gilt hier deinem Management während der Pandemie und dass ich nach dieser Zeit an vielen spannenden und informativen Tagungen und Konferenzen teilnehmen konnte.

Prof. Dr. Martin Votsmeier danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Dr.-Ing. Holger Marschall danke ich für die angenehme und produktive Kooperation auf dem Anwendungsgebiet von OpenFOAM.

Dr. Jan Gläsel und Dr. Alfons Drochner danke ich für viele fachliche, private und humorvolle Gespräche. Danke auch dafür, dass ihr immer als Ansprechpartner während meiner Zeit im Arbeitskreis und danach zur Verfügung standet.

Ein besonderer Dank geht an Marianne Blascak für sämtliche Unterstützung bei bürokratischen Angelegenheiten und die netten Gespräche im Sekretariat.

Ein weiterer Dank geht an Philipp Frickel, Lennard Weber und Paul Roumeliotis, die im Rahmen von Forschungspraktika zum Gelingen und Fortschritt dieser Arbeit beigetragen haben. Zudem möchte ich an dieser Stelle Nicolai Schmitt und Katharina Jeschonek für das Bereitstellen experimenteller Daten danken.

Stephan Schultheis und Sebastian Wöllner möchte ich für die Korrektur dieser Arbeit danken.

Ein herzliches Dankeschön geht an alle Freunde und Kollegen in der Arbeitsgruppe, die dazu beigetragen haben, dass Alltag und Gruppenaktivitäten während der Promotion durch Gruppenzusammenhalt, Geselligkeit, Humor und eine kleine Portion Wahnsinn unvergesslich bleiben. Besonders möchte ich hier Jana Schmidpeter, Sebastian Wöllner, Stephan Schultheis, Miriam Geißler, Maximilian Hungsberg, Andreas Widjaja, Niklas Oefner, Kai Brunnengräber, Konrad Krois, Patrick Schmatz-Engert, Nicolai Schmitt, Melina Römer, Florian Knaus, Fabian Schmitt, Timothy Nowak, Michael Haas, Katharina Jeschonek und Felix Herold hervorheben.

Zudem möchte ich Hanna Hübner, Jannik Mayer, Martina Plank, Sebastian Hock, Bastian Hübner, Daniel Huth, Julian Baranyai, Isabelle Büschges sowie allen weiteren Wegbegleitern im Studium für all die verbrachten Stunden in- und außerhalb von Hörsaal und Bibliothek danken.

Zudem möchte ich diese Möglichkeit nutzen, um auch allen abseits des akademischen Umfelds meinen großen Dank auszusprechen, die mein Leben Tag für Tag bereichern und mich in sämtlichen Situationen und Lebenslagen unterstützt haben. Ohne all die Eindrücke, gemeinsam verbrachte Zeit, Humor, Dummgebabbel sowie entgegengebrachtes Vertrauen und Unterstützung wäre das Leben nicht ansatzweise so abwechslungsreich. Hierfür möchte ich mich besonders bei Ulrich Nebel, Marius Franz, Maximilian Heeg, dem restlichen KeiMuL, der ehemaligen WG im Pupinweg, der Tischtennisabteilung des TSV Keilberg und allen die sich an dieser Stelle angesprochen fühlen, bedanken.

Zuletzt und möchte ich an dieser Stelle besonders bei meiner Familie, natürlich bei meinen Eltern Jutta und Matthias sowie meiner Schwester Alina für all die Unterstützung in den letzten Jahren bedanken. Ohne euch und euren Rückhalt wäre es mir nie möglich gewesen, so weit zu kommen.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
aCL	anodische Katalysatorschicht
AEMFC	Anionentauschermembranbrennstoffzelle
AF	Ausgangsfall
AFC	alkalische Brennstoffzelle
aGDL	anodische Gasdiffusionsschicht
cCL	kathodische Katalysatorschicht
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran
CCS	Katalysatorbeschichtetes Substrat
CFD	numerische Strömungsmechanik
cGDL	kathodische Gasdiffusionsschicht
CV	Zyklovoltammetrie
DA	dissoziative Adsorption
DEFC	Direkt-Ethanolbrennstoffzelle
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMFC	Direkt-Methanolbrennstoffzelle
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
fc	komplett gekoppelt, monolithisch, <i>fully coupled</i>
FEM	Finite-Element-Methode
FVM	Finite-Volumen-Methode
GC	Gaskanal
GDL	Gasdiffusionsschicht
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion
HT	Hochtemperatur
LSCF	Lanthan-Strontium-Cobaltit-Ferrit
LSM	Strontium-dotiertes Lanthan.Manganit
LT	Niedertemperatur
M / Mem	Membran
MC	Monte-Carlo-Simulation
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MPL	mikroporöse Schicht
OCV	Leerlaufspannung
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion

PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle
PBI	Polybenzimidazol
PDE / DGL	Partielle Differentialgleichung
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle
PFSA	Perfluorsulfonsäuren
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVA	Polyvinylacetat
RA	reduktive Adsorption
RD	reduktive Desorption
RT	reduktiver Übergang
seg	segregiert, partitioniert
Smp.	Schmelzpunkt
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle
ST	Stresstest
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$a_{a,d}$	Vorfaktor für Ab-/Desorptionsrate	m s^{-1}
a_{lg}	Gas-Flüssig Grenzfläche Vorfaktor	m^{-1}
a_r	Platinbeladung	m^{-1}
α_i	Stoffmengenanteil in Gas	-
β	Symmetriekoeffizient	-
C	Kapazität	F
c_p	Wärmekapazität	J K^{-1}
c_t	Gaskonzentration (ideal)	mol m^{-3}
d	Schichtdicke	μm
D_i	binärer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_i^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ik}	Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_λ	Diffusionskoeffizient Wasser in Ionomer	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	Elementarladung	eV
E^0	Standardpotential	V
ϵ_i	Volumenanteil an Ionomer	-
ϵ_p	Porosität (Volumenanteil der Gasphase)	-
η	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
η_r	Überpotential der Reaktion	V
EW	Äquivalentgewicht	g mol^{-1}
F	Faradaykonstante	C mol^{-1}
f	Volumenanteil an Wasser in der Membran	-
ΔG^*	freie Reaktionsenergie	eV
ΔG_r	freie Gibbs-Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
g	Gravitationskonstante	m s^{-2}
g_i	intrinsische Reaktionsrate	-
Γ	allgemeiner Diffusionskoeffizient	abh.
γ	Oberflächenspannung	N m^{-1}
$\gamma_{e,c}$	Verdampfungs-/Kondensationsrate	s^{-1}
h	hydrodynamische Höhe	m
H	Enthalpie	J mol^{-1}
i	Stromdichte	A cm^{-2}
I	volumetrische Stromdichte	A m^{-3}

$i_{0,r}$	Austauschstromdichte	$A\ m^{-2}$
$J(s)$	Leverett-Funktion	-
j_{ψ}	diffusiver Fluss	abh.
K	Permeabilität	m^2
k	Boltzmannkonstante	$J\ K^{-1}$
$k_{a,d}$	Massentransferkoeffizient der Ab-/Desorption	$m\ s^{-1}$
$k_{e,c}$	Massentransferkoeffizient Verdampfen/Kondensieren	$m\ s^{-1}$
k_T	Wärmeleitfähigkeit	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$
κ	Elektrolytleitfähigkeit	$S\ m^{-1}$
λ	Wassergehalt im Ionomer (Anzahl an H ₂ O pro Säuregruppe)	-
M	Molekulargewicht	$g\ mol^{-1}$
\mathbf{n}	Normalenvektor	-
n	Stoffmenge	mol
N	Anzahl der Zyklen	-
n	Multiplikationsfaktor	-
ω	Massenanteil	-
ω	Frequenz	s^{-1}
P	Leistungsdichte	$W\ cm^{-2}$
p	Druck	bar
p_c	Kapillardruck	bar
p_i	Partialdruck	bar
φ	Phasenwinkel	°
ϕ_e	Elektrodenpotential	V
ϕ_p	Elektrolytpotential	V
$\Delta\phi$	galvanische Potentialdifferenz	V
$\Delta\phi_0$	reversible Potentialdifferenz	V
ψ	extensive physikalische Größe	abh.
Q	Ladung	C
R	allgemeine Gaskonstante	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
R	Widerstand	Ω
r_p	Porenradius	m
RH	relative Feuchte	-
ρ	Dichte	$kg\ m^{-3}$
s	Sättigung	-
S	Oberfläche	m^2

ΔS_r	Reaktionsentropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S_ψ	Quell-/Senkterm	abh.
σ	elektrische Leitfähigkeit	S m^{-1}
T	Temperatur	K, °C
t	Zeit	s
τ	Tortuosität	-
Θ	Kontaktwinkel	°
θ	Bedeckungsgrad	-
U	Spannung	V
u	Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
u	spezifische innere Energie	J kg^{-1}
V	Volumen	m^3
V_i	molares Volumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
v	Vorschubrate	V s^{-1}
x	Finite-Element-Größe	m
x_i	Stoffmengenanteil	-
ξ	elektroosmotischer Koeffizient	-
Z	Impedanz	$\Omega \text{ m}^2$

Indizes

Index	Bedeutung
a	Anode, Adsorption
abs	Absolut
ad	Ab-/Desorption
c	Kathode, Kondensieren
Cell	Zelle
d	Desorption
DA	dissoziative Adsorption
e	elektronisch, Verdampfen
ec	Verdampfen/Kondensieren
eq	Gleichgewicht
H2	Wasserstoff
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion
im	immobilisiert
IM	Imaginärteil

LT	Ladungstransfer
M	Membran
O	adsorbierte Sauerstoffspezies
O ₂	Sauerstoff
OH	adsorbierte Hydroxidspezies
Ω	Ohmscher Widerstand
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
p	protonisch, pore
r	Reaktion
RA	reduktive Adsorption
RD	reduktive Desorption
RE	Realteil
red	reduziert
ref	Referenz
RT	reduktiver Übergang
sat	Sättigung
v	Wasserdampf
W	Wasser

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis

Symbolverzeichnis

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	3
2.1.	Brennstoffzellensysteme	3
2.1.1.	Funktionsprinzip und Brennstoffzellentypen	3
2.1.2.	Elektrochemische Charakterisierung von Brennstoffzellen	6
2.2.	PEMFC Materialien	9
2.2.1.	Gasdiffusionsschicht	9
2.2.2.	Polymerelektrolytmembran	10
2.2.3.	Katalysator	13
2.2.4.	Fertigung der MEA	15
2.3.	Simulation von LT-PEMFCs	15
2.3.1.	Kinetische Beschreibung der Sauerstoffreduktionsreaktion an Pt-Katalysatoren	17
2.3.2.	Brennstoffzellenmodelle mit Fokus auf die Membran	19
2.3.3.	Brennstoffzellenmodelle mit Fokus auf die ORR-Katalysatorschicht	21
2.3.4.	Brennstoffzellenmodelle mit Fokus auf die kathodenseitige Gasdiffusionsschicht	22
2.3.5.	Komplette MEA-Modelle	23
3	Ziel und Umfang der Arbeit	28
4	Modellbeschreibung	29
4.1.	Lokalisierte Übersicht	29
4.1.1.	Geometrie	29
4.1.2.	Mathematisches Modell	30
4.1.3.	Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen	42
4.1.4.	Berechnung der Ausgabeparameter	43
4.1.5.	Simulation unterschiedlicher elektrochemischer Experimente	44
5	Anwendung in <i>COMSOL Multiphysics</i> [®]	47
5.1.	Stationäre Rechnungen	47
5.1.1.	Implementierung	47
5.1.2.	Validierung des stationären Modells	51
5.1.3.	Validierung des Modells für universelle Gasdiffusionsschichten	55
5.1.4.	Einfluss Kinetikmodell	57
5.1.5.	Einfluss Diffusionsmodell	58
5.1.6.	Einfluss von Membranparametern und Hydrierung	59
5.1.7.	Einfluss von Parameter in den porösen Schichten	70
5.1.8.	Einfluss des Wärmemanagement	77
5.1.9.	Einfluss der Reaktionsraten	81

5.1.10.	Vergleich der Aktivierungspolarisation mit experimentellen Daten	84
5.2.	Zeitabhängige Rechnungen	88
5.2.1.	Implementierung und Validierung des transienten Modells	88
5.2.2.	Einfluss der Doppelschichtkapazität	91
5.2.3.	Parametervariation in der elektrochemischen Impedanzspektroskopie	95
6	Anwendung in <i>FOAM-Extend</i> 4.1	100
6.1.	<i>phomMEAfoam</i>	100
6.1.1.	Löser	100
6.1.2.	<i>membraneElectrodeAssembly</i> Testfall	105
6.1.3.	Fazit <i>phomMEAfoam</i>	108
6.2.	<i>multiRegionFoam</i>	108
6.2.1.	Konzept von <i>multiRegionFoam</i>	108
6.2.2.	LT-PEMFC <i>regionTypes</i>	111
6.2.3.	<i>MRFuelCell</i> Testfall	116
6.2.4.	Ergebnisse <i>multiRegionFoam</i>	120
7	Zusammenfassung	125
	Literaturverzeichnis	128
	Abbildungsverzeichnis	149
	Tabellenverzeichnis	154
	Codierungsverzeichnis	155
	Dateiverzeichnisse	156
8	Anhang	157
8.1.	Detaillierte Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen	157
8.2.	Matlab-Skript zur Auswertung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie	160
8.3.	Lösereinstellungen in <i>COMSOL Multiphysics</i> [®]	163
8.3.1.	Stationäre Lösung	163
8.3.2.	Transiente Lösung	164
8.4.	Stresstests zur Validierung	168
8.5.	Vergleich und Fit experimenteller und simulativer Polarisationskurven für eine Variation der relativen Feuchte	170
8.6.	Bode-Plots der restlichen Parametervariationen	171
8.7.	Codierungen <i>phomMEAfoam</i>	175
8.8.	Codierung MEA-Modell <i>multiRegionFoam</i>	181

1 Einleitung

Durch die Auswirkungen des Klimawandels in der Welt gewinnt die Suche nach nachhaltigen und umweltfreundlichen Energiequellen immer mehr an Bedeutung. Der Anstieg an CO₂-Emissionen, unter anderem durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe in mobilen und stationären Anwendungen, hat zu einer globalen Erwärmung geführt.¹⁻³ Die negativen Auswirkungen der globalen Erderwärmung auf Ökosysteme, Wetterbedingungen, Nahrungsversorgung und die Lebensqualität der Menschen sind Anlass, um alternative Energiequellen zu erforschen. Dabei ist es unerlässlich, den Fokus auf erneuerbare, effiziente und umweltfreundliche Möglichkeiten zur Energiegewinnung zu legen, um die wachsende Weltbevölkerung langfristig und nachhaltig mit Energie und Ressourcen zu versorgen.

Eine zielführende Technologie zur Erzeugung von Strom stellen Brennstoffzellen dar. Sie bieten die Möglichkeit, Energie ohne schädliche Emissionen aus einem Brennstoff und einem Oxidationsmittel zu erzeugen. Im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren hat die Brennstoffzelle das Potential, den CO₂-Ausstoß und die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen zu reduzieren. Somit kann die Technologie nicht nur zur Bekämpfung des Klimawandels, sondern auch zur Reduzierung von geopolitischen Abhängigkeiten von kritischen Ressourcenlieferanten beitragen.^{4,5} Die Dringlichkeit, den Klimawandel einzudämmen, verleiht der Forschung an Brennstoffzellen eine besondere Bedeutung. Politik, Forschung, Wirtschaft und Industrie investieren weltweit verstärkt in die Entwicklung und Optimierung der Technologie, um den Übergang zu einer kohlenstoffreduzierten Gesellschaft zu beschleunigen. Dabei können Brennstoffzellen in mobilen Anwendungen, wie im Transportsektor auf Straße und Gleise oder in der Schifffahrt, aber auch in dezentralen stationären Anwendungen zur Energieerzeugung in Gebäuden eingesetzt werden.⁶

Am weitesten verbreitet für die Brennstoffzellentechnologie ist der Einsatz von Wasserstoff als Brennstoff, weshalb dieser als wichtiger Energiespeicher der Zukunft gilt.⁷⁻⁹ Um eine emissionsfreie, umweltfreundliche Herstellung von Wasserstoff sicherzustellen, werden an dieser Stelle Elektrolyseure verwendet, welche mit Strom aus erneuerbaren Energiequellen (Photovoltaik, Wind- und Wasserkraft) Wasser elektrokatalysiert in Wasserstoff und Sauerstoff spalten. Durch die Verwendung von Wasserstoff als Energiespeicher können tages- und jahreszeitenbedingte Fluktuationen durch die Elektrolyse aufgefangen werden. In der Brennstoffzelle wird die Rückreaktion der Elektrolyse angewendet. Aus Wasserstoff und Sauerstoff entstehen elektrokatalysiert Strom mit Wasser und Wärme als Nebenprodukte. Durch die Kopplung der beiden Technologien kann emissionsfreie Energieerzeugung, -transport und -weiterverwendung realisiert werden. Das verdeutlicht die Bedeutung der Forschung an Umwandlungs- und Speicherkonzepten für nachhaltige Energiequellen.^{10,11}

Die Klasse der Niedertemperatur-Polymermembranbrennstoffzellen (LT-PEMFC) bietet den Vorteil niedriger Betriebstemperaturen und einer lückenlosen Anordnung aufgrund der Verwendung eines Festelektrolyten.¹² Durch die niedrige Betriebstemperatur wird ein dynamisches Start- und Stopverhalten der Brennstoffzelle sowie eine erweiterte Materialauswahl ermöglicht.¹³ Der Einsatz eines festen Polymermembranbrennstoffzellen reduziert Korrosion und daraus resultierende Folgeerscheinungen.¹⁴ Die LT-PEMFC zeigt moderate Strom- und Leistungsdichte, sowie einen elektrischen Wirkungsgrad von bis zu 60%.¹⁵ Bei Nutzung der Abwärme als Nebenprodukt kann ein kombinierter Wirkungsgrad von bis zu 90% erreicht werden.¹⁵ Allerdings sind die Investitionskosten aufgrund der verwendeten Platinkatalysatoren und Polymermembranen wesentlich höher als bei anderen Brennstoffzellentechnologien.¹⁴ Zudem ist die LT-PEMFC sensitiv gegenüber Verunreinigungen

in Brenngas und Oxidationsmittel, wodurch aufgrund zusätzlicher Aufreinigungsschritte Zusatzkosten entstehen können.¹⁴ Die LT-PEMFC bietet somit viele Ansatzpunkte in der Forschung, um Nachteile gegenüber anderen Technologien auszugleichen und Vorteile zu optimieren.

Um wissenschaftliche Fortschritte im Forschungsgebiet der Niedertemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzellen zu erzielen, können sowohl experimentelle als auch simulative Methoden zum Einsatz kommen. Durch eine optimierte, valide Modellimplementierung können durch Simulation in kurzer Zeit Parameter Trends und Ergebnisse erzielt werden. Dabei können der Ressourceneinsatz, sowie Versuchsanzahl und investierte Zeit im Experiment reduziert werden. Eine Modellierung bietet des Weiteren den Vorteil, dass einfacher Zugang zu kinetischen und Transportparametern hergestellt wird, die experimentell nicht oder nicht isoliert zugänglich sind. Zudem können im Modell limitierende Phänomene detailliert untersucht werden.

Seit Beginn der 1990er Jahre wurden eine Vielzahl an Modellbeschreibungen und -implementierungen im Bereich der LT-PEMFC entwickelt und veröffentlicht.^{16,17} Diese unterscheiden sich in vielen Kriterien. Beispiele hierfür sind der Gegenstand der Betrachtung in der PEMFC, Lösungsmethoden, Anzahl geometrischen Dimensionen, abgebildete elektrochemische Experimente oder unterschiedliche Annahmen bei der Implementierung der betrachteten Prozesse.^{16,17} Dabei liegt der Fokus häufig nur auf einem speziellen kinetischen oder Transportprozess. Zudem fehlen in den meisten veröffentlichten Modellen Implementierungseigenschaften und die Modellbeschreibung wird nur in Teilen veröffentlicht.¹⁸ Vetter und Schumacher¹⁸ nahmen dies zum Anlass, eine komplette Beschreibung mit Codeimplementierung eines eindimensionalen, stationären Modells der Membran-Elektroden-Einheit der LT-PEMFC zu veröffentlichen. An diesem Punkt setzt diese Arbeit an, um das literaturbekannte Modell in weiteren Modellierungsplattformen zu testen und zu validieren. Dabei wird das bestehende Modell zudem mit zeitabhängigen Termen erweitert, um weitere elektrochemische Experimente abbilden zu können. Auch die Expansion der Beschreibung des zweiphasigen Stofftransports in der Gasdiffusionsschicht soll eine allgemeine Form erhalten. Mit diesen Änderungen ist es das Ziel, in kurzer Zeit Forschungsbedarf und Optimierungsmöglichkeiten über Sensitivitätsanalysen für die Membran-Elektroden-Einheit aufzuzeigen.

2 Stand der Technik

2.1. Brennstoffzellensysteme

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurden im Bereich der Elektrochemie Meilensteine wie die Entwicklung der ersten Batterie durch *Alessandro Volta* und der Elektrolyse durch *William Cruickshank*, *William Nicholson* und *Anthony Carlisle* bekannt.^{13,19} Diese und weitere Fortschritte waren die Grundlage für die Entwicklung der ersten und damit auch der heutigen Brennstoffzellen. 1838 konnte *Christian Friedrich Schönbein* Experimente durchführen, bei denen er eine Spannung zwischen zwei Elektroden in wässriger Lösung, welche mit Wasserstoff und Sauerstoff benetzt waren, erkennen konnte.¹³ Kurz darauf veröffentlichte er eine Arbeit, die zeigte, dass Elektroden aus Platindraht in entgegengesetzter Weise aufgeladen werden, je nachdem ob Wasserstoff oder Sauerstoff präsent sind.²⁰ Zur gleichen Zeit wurden Ergebnisse des Walisers *William Robert Grove* bekannt, in welchen er die Entwicklung von Elektroden und Elektrolytmaterialien für eine Gasbatterie mit den Edukten Wasserstoff und Sauerstoff beschreibt.^{13,21} Des Weiteren veröffentlichte er Studien zur Reihenschaltung der Zellen als Vorläufer heutiger Stacks, sowie erste Beschreibungen, dass die Reaktion an einer Drei-Phasen-Grenze stattfinden muss.^{13,22} Der 1842 von *Grove* entwickelte Prototyp gilt außerdem als die erste Brennstoffzelle der Geschichte.¹³ Aus dieser ersten Versuchsanordnung entwickelten sich mit der Zeit verschiedene Ansätze zur Umsetzung von chemischer zu elektrischer Energie in einer Brennstoffzelle, die im Folgenden mit einem Schwerpunkt auf der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle dargestellt werden.

2.1.1. Funktionsprinzip und Brennstoffzellentypen

In einer Brennstoffzelle wird die chemische Energie, welche im Brennstoff gespeichert ist, in elektrische Energie umgewandelt. Die Brennstoffzelle dient als Energiewandler, der Brennstoff (hier Wasserstoff) als Energiespeicher. Aus dem Brennstoff Wasserstoff und dem Oxidationsmittel Sauerstoff werden in einer einfachen Betrachtung (**Abbildung 2-1**) Strom, Wärme und Produktwasser gebildet.^{13,23}

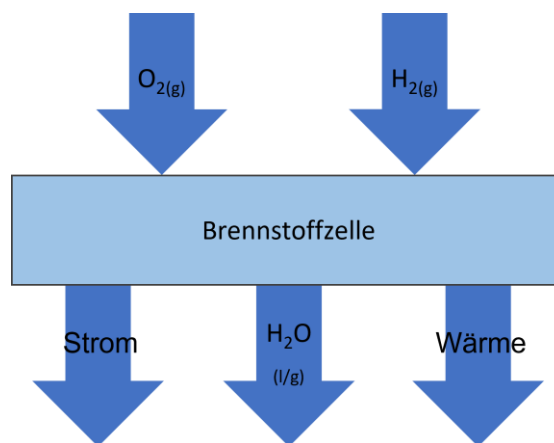


Abbildung 2-1 Konzept einer Wasserstoffbrennstoffzelle.

Die Reaktionsgleichung der Brennstoffzelle kann für diesen Fall als einfache Verbrennung von Wasserstoff wiedergegeben werden (Gleichung 2-1).



Die technische Realisierung der wasserstoffbasierten Brennstoffzelle lässt mehrere Möglichkeiten zu. Diese unterscheiden sich in der Wahl des Elektrolyten und daraus folgend den Elektrodenmaterialien. Es existieren mehrere Brennstoffzellentechnologien, welche Wasserstoff als Brennstoff nutzen. Dabei handelt es sich um die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (*engl.* Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC), die Phosphorsäurebrennstoffzelle (*engl.* Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), die alkalische Brennstoffzelle (*engl.* Alkaline Fuel Cell, AFC) und die Festoxidbrennstoffzelle (*engl.* Solid-Oxide Fuel Cell, SOFC). Neben diesen gibt es noch die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (*engl.* Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) sowie Brennstoffzellen, die direkt mit einem flüssigen Brennstoff wie Methanol (*engl.* Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) oder Ethanol (*engl.* Direct Ethanol Membrane Fuel Cell, DEFC) betrieben werden. Des Weiteren existieren Zellen, welche stickstoffhaltige oder metallische Brennstoffe nutzen. Zum Verständnis dieser Klassen wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^{13,23,24} Diese Arbeit befasst sich mit der Niedertemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzelle, welche im Folgenden beschrieben wird.

Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle

Die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle zählt zu den sauren Brennstoffzellen und wurde in den 1960er Jahren von *General Electric* (GE) in den Vereinigten Staaten von Amerika entwickelt und nutzt einen festen Elektrolyten zur Protonenübertragung von Anode auf Kathode.¹³ Zuerst wurden Materialien als Elektrolyt verwendet die auf Polymeren wie beispielsweise Polyethylen basieren. Mit der Entwicklung von *Nafion*[™] durch die Firma *DuPont* im Jahr 1967 wurde ein neuer Standard für protonenleitfähige Membranen gesetzt, welcher noch heute verwendet wird. Das Herzstück der PEMFC bildet die Membran-Elektroden-Einheit (*engl.* Membrane Electrode Assembly, MEA), welche aus einer Gasdiffusionsschicht mit einem mikroporösen Bereich, der Katalysatorschicht und zuvor genanntem Polymerelektrolyt besteht.¹³ Zumeist wird als Gasdiffusionsschicht ein poröses Kohlepapier und als Katalysator Platin auf Kohlenstoff verwendet.²³ Umgeben ist die MEA von Bipolarplatten, welche als Stromkollektor dienen und die Zufuhr der Gase, sowie die Abfuhr von Wasser und Wärme regeln. Der Stand der Technik der verwendeten PEMFC-Materialien wird in **Kapitel 2.2** detaillierter beschrieben. Das Grundprinzip der PEMFC ist in **Abbildung 2-2** gezeigt.

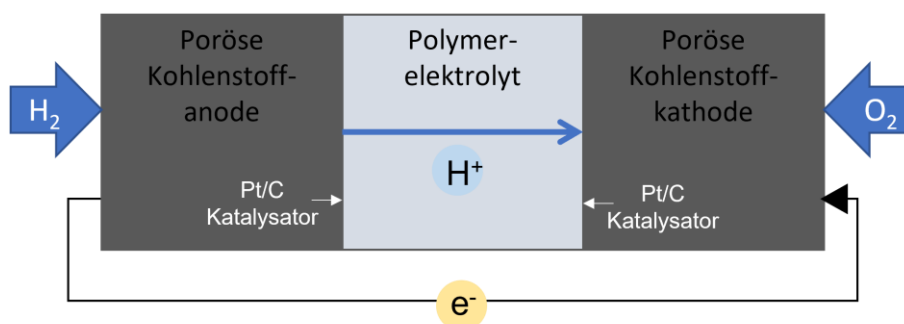
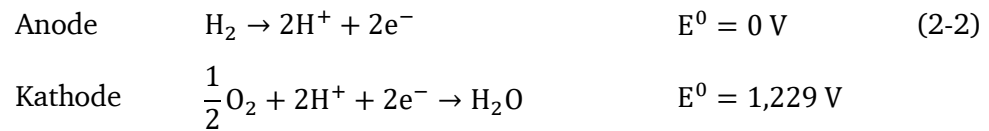


Abbildung 2-2 Schema einer Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) modifiziert mit Erlaubnis aus ²³ Copyright © 2016 John Wiley & Sons.

In der anodischen Halbzelle wird Wasserstoff zu Protonen oxidiert (*engl.* Hydrogen Oxidation Reaction, HOR), welche durch die Polymerelektrolytmembran zur Kathode gelangen. Hier wird

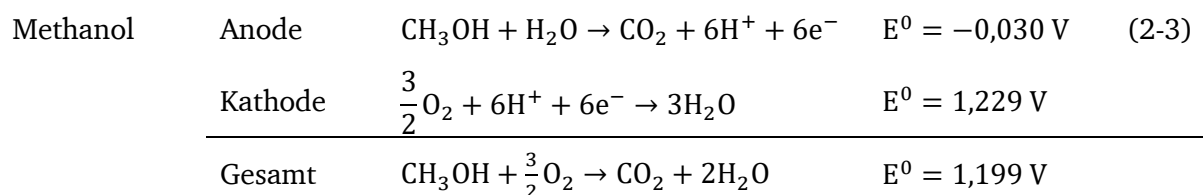
Sauerstoff, welcher rein oder in Form von Luft zugeführt wird, zu Wasser reduziert (*engl. Oxygen Reduction Reaction, ORR*). Das Produktwasser muss als Dampf oder in flüssigem Aggregatzustand kathodenseitig aus der Brennstoffzelle entfernt werden. Die Halbzellenreaktionen für die saure Polymerelektrolytbrennstoffzelle ergeben sich wie folgt:^{25,26}

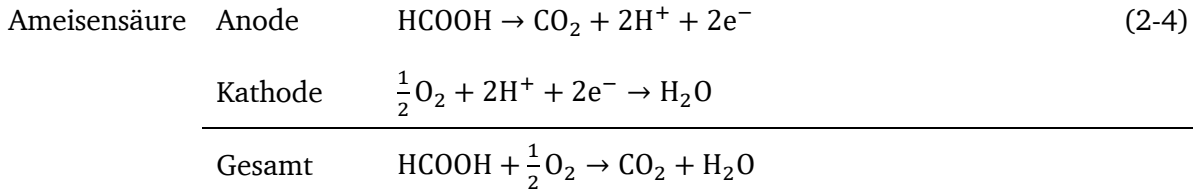


Die Klasse der PEMFC unterteilt sich weiterhin in einen Niedertemperatur- (LT) und einen Hochtemperaturtyp (HT). Für die LT-PEMFC muss das Nafion permanent befeuchtet sein, um die Protonenleitung zu ermöglichen. Aus diesem Grund beschränkt sich die Anwendung der LT-PEMFC auf Temperaturen bis 90 °C.²³ In der HT-PEMFC werden temperaturbeständigere Polymerelektrolyten verwendet, bei denen des Weiteren die Feuchtigkeit keine Rolle spielt. Dabei dient häufig Polybenzimidazol als Membran und Phosphorsäure als absorbiertes Elektrolyt. Diese werden im Temperaturbereich von 100 °C bis 200 °C betrieben. Die HT-PEMFC soll hier nicht Gegenstand des Stands der Technik sein. Für tiefergehende Erklärungen wird an dieser Stelle auf die Reviews von *Chandan et al.*²⁷, *Rosli et al.*²⁸ und *Liu et al.*²⁹ verwiesen.

Die Niedertemperaturpolymerelektrolytbrennstoffzelle zeichnet sich durch die höchste Leistungs- und Stromdichte unter Brennstoffzellenklassen bei moderaten und niedrigen Temperaturen aus. Durch die lückenlose Anordnung (*engl. zero gap*) der MEA und der Bipolarplatten minimieren sich die Ohm'schen Verluste durch Ladungstransport im Vergleich zur Verwendung eines flüssigen Elektrolyten.²³ Aus diesem Grund und durch die niedrige Betriebstemperatur eignet sie sich besonders für mobile Anwendungen. Zusätzlich ist ein schnelles An- und Abfahren des Brennstoffzellenbetriebs möglich, weshalb sie ebenfalls für den Transportsektor passend ist. Die Leistungsdichten der PEMFC sind im Bereich zwischen 500 und 2500 mW cm⁻² anzuordnen.^{13,23} Nachteile dieser Technologie sind die hohen Kosten für den Platinkatalysator und die Nafionmembran sowie ein aktives Wassermanagement, um die Feuchtigkeit der Membran zu kontrollieren. Außerdem besitzt sie eine geringe Toleranz der Komponenten für Kohlenstoffmonoxid und Schwefel, wodurch Leistungseinbußen und eine Laufzeitverkürzung verbunden sind.^{13,23,30}

PEMFCs können neben Wasserstoff auch Methanol oder Ameisensäure direkt umsetzen. Die Vorteile eines flüssigen Brennstoffes zeichnen sich durch eine einfache Lagerung und eine hohe Energiedichte aus.^{23,31,32} Der wohl größte Nachteil zurzeit ist, dass die Leistungsdichten der Flüssigkeits-PEMFCs noch recht niedrig sind. Diese bewegen sich im Rahmen von 30 bis 100 mW cm⁻² und sind somit um eine ganze Größenordnung geringer als bei der wasserstoffbetriebenen PEMFC. Bei der Verwendung von Methanol oder Ameisensäure ergeben sich folgende Halbzellen-, bzw. Gesamtreaktionsgleichungen:^{13,23}





Es wird deutlich, dass bei der Umsetzung flüssiger Edukte in PEMFCs Kohlenstoffdioxid entsteht. Als Intermediat dieses Vorgangs kann auch immer Kohlenstoffmonoxid entstehen, wodurch eine Modifikation des Katalysators notwendig ist, da dieses als Katalysatorgift fungiert. Die Toleranz gegenüber Kohlenstoffmonoxid wird durch Verwendung einer Platin-Legierung mit einem weiteren Metall wie Ruthenium, Zinn, Wolfram oder Rhenium erhöht.^{32,33} Einen tieferen Einblick in die Technologie geben die Reviews von *Kamarudin et al.*³¹, *Alias et al.*³⁴ und *Raghavaiah et al.*³⁵

2.1.2. Elektrochemische Charakterisierung von Brennstoffzellen

Um die zuvor aufgeführten Brennstoffzellentypen zu charakterisieren wird eine Reihe elektrochemischer Experimente herangezogen. Dabei werden hauptsächlich die Polarisations- und Leistungskurve (Leistungsdaten), elektrochemische Impedanzspektroskopie (frequenzabh. Bestimmung der Impedanzen von Transportprozessen, kapazitive Effekte), Cyclovoltammetrie (elektrochemisch aktive Oberfläche, Katalysatordegradation) verwendet. Bei der Entwicklung und Optimierung der Materialien ist eine verlässliche Reproduzierbarkeit, Dauer der Experimente und einfache Probenpräparation (Aufwand und Materialeinsatz) wichtig, um effizient Fortschritte zu erzielen. Aus diesen Gründen wird die elektrochemische Charakterisierung meist mittels Einzelzelltests durchgeführt. Im Folgenden werden ausgewählte Techniken kurz erläutert.

Polarisations- und Leistungskurve

Die Performanz einer Brennstoffzelle wird über den Zusammenhang zwischen Stromdichte i und Zellspannung U zusammengefasst. Die Charakterisierung über die Stromdichte-Spannungs-Kurve, häufiger Polarisationskurve genannt, ist eine gebräuchliche Methode um Leistungsdaten einer Brennstoffzelle zu bestimmen. Die folgende **Abbildung 2-3** zeigt eine Polarisationskurve (durchgezogene, orange Linie) mit reversiblen Zellpotential, Ruhespannung, sowie drei Bereichen, in denen die Potentialverluste jeweils durch unterschiedliche Mechanismen dominiert werden.^{23,36}

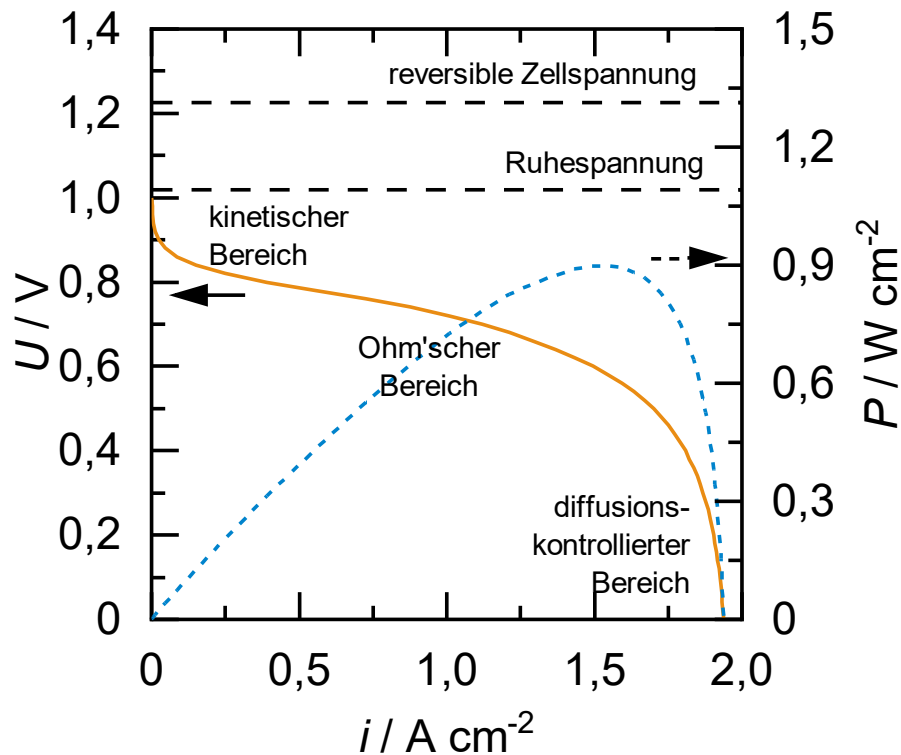


Abbildung 2-3 Polarisations- und Leistungskurve einer PEMFC. Gezeigt wird die reversible Zellspannung bei $E = 1,229 \text{ V}$, die tatsächliche Ruhespannung sowie die drei charakteristischen Bereiche der kinetischen, Ohm'schen und massentransportbedingten Überspannung.

Die reversible Zellspannung $\Delta\phi_0$ beschreibt das Potential, welches sich idealerweise aus der Thermodynamik für das betrachtete System ergibt. Bei Standardbedingungen ergibt sich aus der freien Gibbs-Reaktionsenthalpie ΔG_r für eine saure Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle ein reversibles Zellpotential von $\Delta\phi_0 = 1,229 \text{ V}$ (Gleichung 2-9). Unter Berücksichtigung der Temperatur T und der Partialdrücke p_i kann das Zellpotential über die Nernstgleichung (2-10) berechnet werden.^{13,26}

$$\Delta\phi_0 = -\frac{\Delta G_r}{2F} = 1,229 \text{ V} \quad (2-9)$$

$$\Delta\phi_0 = -\frac{\Delta G_r}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right) \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right)^{0,5} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} \right)^{-1} \right] \quad (2-10)$$

Im realen Betrieb wird maximal die Ruhespannung, auch Leerlaufspannung (*engl.* Open Circuit Voltage, OCV) erreicht. Hier spielen neben den Faktoren der Nernst-Gleichung auch Potentialverluste, die durch den Versuchsaufbau entstehen, eine Rolle. Die Aufnahme der Polarisationskurve kann entweder galvanostatisch oder potentiostatisch vorgenommen werden. Im galvanostatischen Modus wird die Stromdichte konstant entnommen und die Spannungsantwort der Brennstoffzelle aufgezeichnet.³⁶ Im potentiostatischen Fall ist das Gegenteil der Fall. Bei Betrachtung der Polarisationskurve sind drei Bereiche erkennbar. Im Bereich niedriger Stromdichten und hoher Zellspannungen entstehen die Potentialverluste durch Aktivierungspolarisation, welche die ablaufenden Reaktionen und damit verbunden die Wahl und Zusammensetzung des Katalysators und der Katalysatorschicht beinhalten.^{23,26,36} Anschließend folgt ein linearer Verlauf im Bereich mittlerer Stromdichten. Hier kommen die

Ohm'schen Überpotentiale aufgrund von Elektronen- und Ionenleitung hinzu.^{23,36} Der letzte Abschnitt bei hohen Stromdichten und niedrigen Potentialen beschreibt die Konzentrationspolarisation, in welcher der Stofftransport durch Diffusion die Potentialverluste bestimmt.^{23,36} Gründe hierfür sind die erhöhte Produktion von Wasser und dessen unzureichendem Entfernen aus der Elektrode, wodurch auch die Zufuhr der Gase limitiert wird. Wichtige Parameter zum Vergleich von Materialien sind zum einen die Differenz zwischen OCV und dem Ende des kinetischen Bereichs zur Beschreibung der Katalysatoraktivität und die maximal erreichbare Stromdichte am Ende der Kurve.

In **Abbildung 2-3** ist des Weiteren eine blaue, gestrichelte Kurve zu erkennen. Diese wird Leistungskurve genannt und beschreibt das Produkt aus Zellspannung und Stromdichte. Der Punkt maximaler Leistung beschreibt den Punkt, bevor Potentialverluste durch Stofftransport dominieren, und stellt den idealen Betriebspunkt bezogen auf Potential und Stromdichte dar. Anhand von Leistungskurven lassen sich verschiedene Brennstoffzellen einfach miteinander vergleichen.^{23,36}

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Mithilfe der Impedanzspektroskopie können Widerstände in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und der Frequenz in elektrochemischen Zellen bestimmt werden. Die EIS zählt zu den am häufigsten genutzten Charakterisierungstechniken in der Elektrochemie. Neben Wechselstromwiderständen können auch Beiträge durch elektrochemische Doppelschichten und Stofftransport abgebildet werden.^{37,38} Dabei wird zwischen kapazitiven und resistiven Verhalten unterschieden.³⁹ Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird entweder ein Wechselstrom oder -spannung an die Zelle angelegt. Als Ausgangssignal wird die phasenverschobene, gegensätzliche Größe aufgezeichnet. Über Anwendung der Euler'schen Formel und Fouriertransformation können Real- und Imaginärteil sowie der Betrag der Impedanz und der Phasenverschiebung evaluiert werden.⁴⁰ Diese werden in Nyquist- und Bode-Plots aufgetragen und werden anschließend mithilfe von systemabbildenden Ersatzschaltkreisen ausgewertet. Dadurch wird ein tiefer Einblick in Zellkomponenten sowie elektrochemische und stofftransportbedingte Prozesse in der Brennstoffzelle gegeben. Für tiefere Einblicke wird hier auf die Literatur verwiesen.^{13,23,37-42} Die Anwendung im Modell sowie für die Auswertung verwendete Formeln sind in Kapitel 4.1.5 zu finden.

Zyklovoltammetrie (CV)

Eine weitere weitverbreitete Charakterisierungstechnik für elektrochemische Systeme stellt die Zyklovoltammetrie dar. Die CV ist für die Messung von Einzelzellen geeignet und ermöglicht die Bestimmung katalysator- oder membranspezifischer Größen und Prozesse. Hierfür muss für PEMFCs die Sauerstoffreduktionsreaktion unterdrückt werden, da der faradaysche Strom die Stromdichten der gewünschten Prozesse überlagern würden.⁴³ Die Zelle wird bei CV-Messungen kathodenseitig anstelle von Sauerstoff oder Luft mit Stickstoff oder Argon betrieben.^{23,36} Das Potential wird zwischen zwei Vertexpotentialen linear mit der Zeit mit einer festgelegten Vorschubrate zyklisiert und die Stromantwort aufgezeichnet. Ein typisches Zyklovoltammogramm zeigt die Stromdichte in Abhängigkeit des Potentials. Hieraus können Informationen über die aktive Katalysatoroberfläche sowie über Katalysatoraktivität

und -stabilität generiert werden.⁴³ Informationen über die Anwendung im Modell und die Auswertung sind in Kapitel 4.1.5 zu finden.

Die aufgezeigten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden werden eingesetzt, um einen Einblick in Kinetik- und Transportprozesse zu erhalten und Materialparameter zu bestimmen. Im Folgenden werden nun die verwendeten Materialien einer Membran-Elektroden-Einheit der PEMFC sowie deren Eigenschaften und die Verbindung zu den ablaufenden Transportprozessen und Halbzellenreaktionen erläutert.

2.2. PEMFC Materialien

In diesem Kapitel soll das Augenmerk auf den Stand der Technik der verschiedenen Bestandteile der PEMFC gelegt werden. Hierbei sollen Benchmarkmaterialien sowie aktuelle Entwicklungen und Möglichkeiten, Grenzen der Materialien der Membran-Elektroden-Anordnung aufgezeigt werden.

2.2.1. Gasdiffusionsschicht

Damit poröse Gasdiffusionselektroden funktionieren, ist es notwendig, während des Betriebs der Zelle Wasserstoff und Sauerstoff zum Katalysator sowie entstehendes Wasser, Wärme und Strom aus dem System abzuführen. Hierfür werden Gasdiffusionsschichten (*engl.* Gas Diffusion Layer, GDL) eingesetzt. Diese Materialien sollen für eine gute Leistung der Brennstoffzelle einige Anforderungen erfüllen. Es muss eine elektrische sowie thermische Leitfähigkeit, mechanische Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und eine ausgewogene Porengrößenverteilung für die Gaszufuhr und das Wasserentfernen vorhanden sein.^{13,44} Zusätzlich sind die Materialkosten und -verfügbarkeit von Bedeutung. Zumeist werden hier Kohlefaserewebe oder -papiere, welche einen Binderanteil aufweisen und mit einer zusätzlichen mikroporösen Schicht (*engl.* Microporous Layer, MPL) aus Ruß versehen sein können, verwendet.²³ Kohlefaserewebe und Kohlefaserpapiere unterscheiden sich in der Herstellung und damit folgend in ihren Eigenschaften. Gewebe werden, ähnlich zu Textilien, aus Kohlefaserfilamenten verwoben, wodurch ein dünnes, flexibles Material mit geringer Dichte, mechanischer Elastizität und hoher Durchlässigkeit entsteht.²³ Die Dicke der Gewebematerialien liegt im Bereich zwischen 350 und 500 μm , kann aber durch die Kompression im Herstellungsprozess der Membran-Elektroden-Anordnung bedeutend geringer werden.²³ Kohlefaserpapiere hingegen werden durch Verkleben einer ungeordneten Kohlefaserstruktur mit einem karbonisierten Harz produziert. Hierdurch verringert sich die Durchlässigkeit im Vergleich zu Geweben und das Papier zeichnet sich durch eine erhöhte Festigkeit und Sprödhheit, aber einer reduzierten Schichtdicke aus.²³ Zudem werden Kohlepapiere beim Verwenden weniger komprimiert und verlieren nur wenig ihrer ursprünglichen Schichtdicke von typischerweise 150-250 μm .^{23,44} Bezogen auf die notwendigen Anforderungen zeigen Kohlefasermaterialien gute Resultate auf. So konnte eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit festgestellt werden.⁴⁵⁻⁴⁸ Weiterhin weisen sie eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit und mechanische Stabilität für den Widerstand durch die Ebene auf.⁴⁹⁻⁵¹

Die wohl wichtigste Eigenschaft ist jedoch die Porengrößenverteilung in Kombination mit hydrophoben und hydrophilen Bereichen, um ausreichend Gas zum Katalysator und das entstehende Produktwasser davon weg zu führen.^{44,52,53} Sind keine hydrophoben Poren in der Gasdiffusionsschicht vorhanden, kann sich Wasser in den Poren ansammeln und blockiert so

die Gaszufuhr (Fluten). Um dies zu verhindern, wird das Kohlefasermaterial mit einem hydrophoben Material beschichtet. In den meisten Fällen handelt es sich hierbei um Polytetrafluoroethylen (PTFE), aber auch Materialien mit Polyvinylacetat (PVA) sind bekannt.^{44,54-57} Der Anteil an Bindermaterial liegt hier meist zwischen 5 und 30 %.²³ Das Bindermaterial wird über Nassimpregnation und anschließender Trocknung bei bis zu 400 °C auf das Kohlefasermaterial aufgebracht.²³ Zusätzlich zu der hydrophoben Behandlung der Kohlefasermaterialien kann eine dünne (20-50 µm), mikroporöse Schicht die Leistungsfähigkeit von PEMFCs verbessern.²³ Hierbei wird auf eine Seite der porösen Transportschicht eine Mischung aus Graphit, Graphen- oder Rußpartikeln und Bindemittel (PTFE) aufgetragen.^{51,55-61} Die Porengrößenverteilung der MPL liegt zwischen der Nanoporosität der Katalysatorschicht und der Makroporosität der Gasdiffusionsschicht.^{23,44} Hierdurch wird der Stoffübergang durch den Porengradienten erleichtert. Die Poren der mikroporösen Schicht weisen häufig einen ambivalenten hydrophilen und hydrophoben Charakter auf, um das Wasser zügig der Katalysatorschicht zu entziehen und es durch die angrenzenden hydrophoben Makroporen der Gasdiffusionsschicht abzuführen.⁵⁵ Auch rein hydrophile MPLs sind literaturbekannt.⁵⁶ Ein weiterer Vorteil bei Verwendung einer MPL ist der reduzierte elektrische Kontaktwiderstand zwischen Katalysatorpartikeln und den Kohlefasern der Gasdiffusionsschicht.²³ Bekannte Hersteller für Gasdiffusionsschichten sind *Toray Industries Inc.*, *Freudenberg* oder die Sigracet®-Reihe von *SGL Carbons*.

Neben der Anwendung von Kohlefasermaterialien in PEMFCs als Gasdiffusionsschicht gibt es auch die Möglichkeit, dass diese Schicht komplett weggelassen wird.²³ Allerdings ist dies nur bei einem sehr feinen und an die Katalysatorschicht angepassten Stromsammler möglich, da sonst der elektrische Widerstand an der Grenzfläche zu hoch wäre.²³ In der Forschung wurden auch alternative Materialien untersucht. Bekannt sind unter anderem Arbeiten, in denen Titan(IV)-oxidpartikel in der mikroporösen Schicht eingesetzt werden.⁶² Des Weiteren können auch Metallnetze oder -schäume als makroporöse Transportschicht genutzt werden.⁶³ Allerdings sind hier erhöhte Hydrophilie, Korrosionspotential und häufig zu grobe Porosität Problembereiche, welche nicht immer eine Anwendung in der PEMFC erlauben. Einen guten Überblick über alternative Strukturen und Materialien für PEMFCs gibt das Review von *Lee et al.*⁶³

2.2.2. Polymerelektrolytmembran

Voraussetzung für die Membran einer PEMFC ist eine gute Protonenleitfähigkeit und isolierende Eigenschaft für Elektronen^{13,64} Des Weiteren sollte sie eine saure Umgebung darstellen und gasundurchlässig für Wasserstoff und Sauerstoff sein.^{13,64} Eine geringe Schichtdicke reduziert den Widerstand der Protonenleitung, muss aber mit ausreichend mechanischer Stärke kombiniert werden.^{13,23} Zudem soll die Membran chemische Stabilität in reduzierender und oxidierender Atmosphäre zeigen und Wasser aufnehmen und transportieren können.¹³ Als besonders geeignet für diese Anwendung haben sich Perfluorsulfonsäuren (*engl.* Perfluorsulfonic Acid, PFSA) herausgestellt.⁶⁴ Sie sind chemisch inaktiv, elektrisch isolierend und bei guter Hydrierung für den Transport von Protonen geeignet. PFSAs haben ein PTFE-Gerüst, an welches Seitenketten mit Sulfonsäuregruppen angebunden sind. Die folgende **Abbildung 2-4** zeigt die allgemeine Struktur von in PEMFCs verwendeten Perfluorsulfonsäuren.^{13,65}

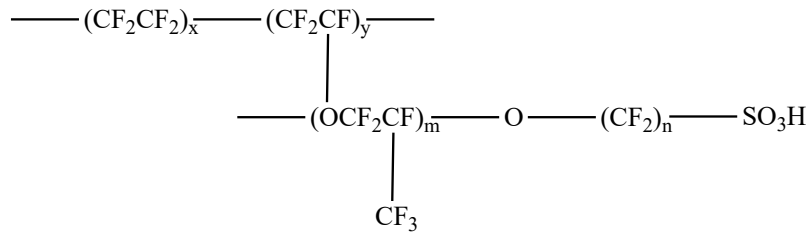


Abbildung 2-4 Allgemeine Struktur von Perfluorosulfonsäuren.

Das Proton der Sulfonsäuregruppe kann leicht abgegeben werden, wodurch sich in wässriger Umgebung Hydroniumionen (H_3O^+) bilden, welche den Protonentransport verantworten.²³ Der Protonentransport kann durch ein Netzwerk-Cluster-Modell beschrieben werden.^{66,67} Durch die Unterteilung in hydrophobes Polymerrückgrat und hydrophile Sulfonsäure-Seitengruppen entsteht eine phasentrennte Struktur mit hydrophilen Bereichen (Cluster).^{66,68} Durch hinreichende Hydrierung der PFSA kommt es durch die Sulfonsäuregruppen zur Entstehung kontinuierlicher Bahnen, welche den Protonentransport ermöglichen.^{23,66,68,69} Die folgende **Abbildung 2-5** zeigt die verschiedenen Transportmechanismen für Protonen in der Membran. Dabei wird zwischen dem Vehikel- (A), Grotthuss- (B) und Oberflächenmechanismus (C) unterschieden.

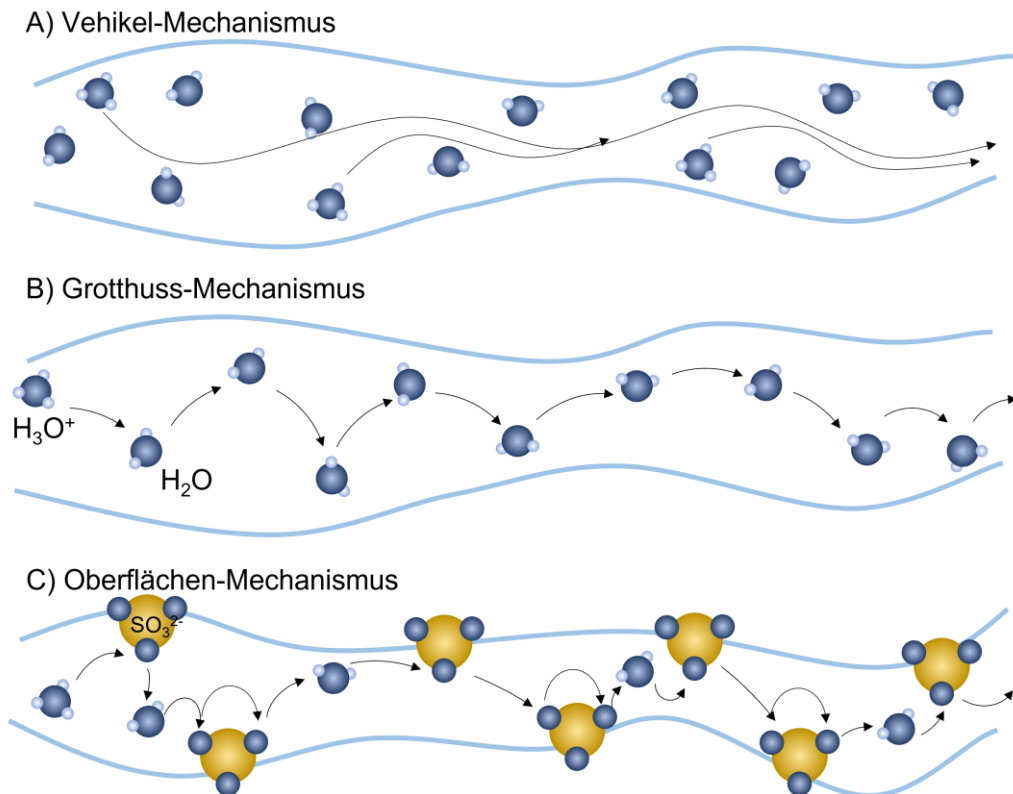


Abbildung 2-5 Transportmechanismen für Protonen in der Polymerelektrolytmembran modifiziert mit Erlaubnis aus ⁷⁰ Copyright © 2012 Elsevier B.V.

Protonen können in den hydrierten Transportbahnen des Ionomers über drei verschiedene Mechanismen transportiert werden. Der Vehikel-Mechanismus (A) besagt, dass Protonen mit Wasser Oxoniumionen bilden, welche sich durch hydrierte Bereiche bewegen. Protonen nutzen Wassermoleküle bei diesem Mechanismus als Vehikel, um die Mobilität in der Membran zu erhalten.⁷⁰ Bei dem Grotthuss-Mechanismus (B) werden die Protonen aufgrund von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Wassermolekülen übertragen. Dieser Transportweg ist deutlich schneller als der Vehikel-Mechanismus.⁷⁰ Zuletzt werden die Protonen auch über den Oberflächen-Mechanismus (C) mit Einbindung des Polymers transportiert. An den Rückgratsträngen der PFSA befinden sich negativ geladene Sulfonsäuregruppen, welche als Übertragungsstation für die Protonen mitverwendet werden. Je nach Entfernung der Sulfonsäuregruppen voneinander werden die Protonen entweder direkt oder über Oxoniumionen durch die hydrierten Poren transportiert.⁷⁰

PFSA-Ionomere können bis zu 20 wt-% an Wasser aufnehmen, was die Bildung der phasensegregierten Clusterstruktur erleichtert.⁷¹ Daraus resultiert, dass durch gute Hydrierung der Protonentransport erleichtert wird. Bedingt durch die Abhängigkeit von der Feuchtigkeit ist eine Anwendung meist nur zwischen 0 und 100 °C und mit aufwändigen Maßnahmen zur Regelung der Feuchtigkeit möglich, da das Ionomer anderweitig gefriert oder austrocknet und die Mobilität der Ionen einschränkt oder komplett zum Erliegen bringt.^{13,65,72} Die Verteilung der Wassermoleküle kann aufgrund von Diffusion oder durch Mitnahme der Protonen erfolgen. Letzteres ist bedingt durch elektro-osmotische Effekte und in der PEMFC unerwünscht, da sonst ein Überschuss an Wasser an der Kathode entsteht und diese geflutet wird.^{64,65,72}

Der wohl bekannteste Vertreter der PFSAs ist Nafion[®], entwickelt von der Firma *DuPont*, mittlerweile produziert von *The Chemours Company*.⁷³ Es gibt weitere Vertreter wie beispielsweise Flemion[®] von *Asahi Glass* oder Aciplex[®] von *Asahi Chemicals*.^{72,74,75} Diese unterscheiden sich hauptsächlich in Herstellungsprozess, Schichtdicke, chemischer Zusammensetzung der Seitenkette und dem Äquivalentgewicht.^{13,75} Von Nafion[®] existieren mehrere Typen, die sich ebenfalls durch zuvor genannte Eigenschaften unterscheiden. Für PEMFC-Anwendungen bietet sich Nafion[®]-211 an, welches über ein Lösungsabdruckverfahren hergestellt wird.⁷³ Hierdurch ist eine dünne Schichtdicke von 25 µm realisierbar, wodurch Ohm'sche Widerstandsverluste gering bleiben.⁷³ Vorgängermaterialien wie Nafion[®]-112, -115, -117 oder -120 können ebenfalls in PEMFCs verwendet werden, allerdings besitzen sie im Vergleich aufgrund der Herstellung durch Flachextrusion deutlich dickere Schichtdicken (80-260 µm). Für Simulationsarbeiten ist ebenfalls Nafion[®]-211 eine beliebte Wahl, da dieses sehr gut erforscht ist und empirische Modelle zu den Transportparametern existieren.^{23,72,76-82}

Nachteile bei der Verwendung von Nafion[®] in PEMFCs sind die Materialkosten, sinkende Leitfähigkeit bei geringer Hydrierung und die geringe Toleranz gegenüber Kohlenstoffmonoxid und Schwefel.^{66,83,84} Als Einflussfaktoren auf die Leistung von Nafion[®] in Brennstoffzellen zählen der thermische Werdegang des Ionomers, Vorbehandlungsmethoden, Protonierungsgrad und die Herstellmethode.^{66,85} Mithilfe des Wissens über diese Parameter wird versucht, die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität zu verbessern. Einen guten Überblick hierzu gibt das Review von *Karimi et al.*⁶⁶ Des Weiteren wird versucht, durch Zusätze von Alkoholen oder ionischen Flüssigkeiten die Protonenleitfähigkeit zu verbessern.^{66,86} Über die Forschung mit ionischen Flüssigkeiten als Zusatz in Polymerelektrolytmembranen gibt das Review von *Elwan et al.*⁸⁶ einen guten Überblick. Weitere Arbeiten zeigen die Verwendung von Mischungen aus Nafion und Polyvinylalkoholen.⁸⁷⁻⁸⁹ Auch die Verwendung von anorganischen Nanofüllmaterialien oder sulfonierten Nanomaterialien, um die Wasseraufnahmekapazität und Fähigkeit zur Clusterbildung zu erhöhen, gehört zu aktuellen Forschungsthemen.^{13,66,90}

Neben PFSAs werden auch andere Materialklassen verwendet. Ein Beispiel ist der Einsatz aromatischer Kohlenwasserstoffpolymere, wie sulfonierte Polyetheretherketone (PEEK). Diese zeichnen sich durch geringere Materialkosten als PFSAs und hoher Wasseraufnahmekapazität über einen großen Temperaturbereich aus.^{23,91} Zudem ermöglicht die Abwesenheit von Fluor eine einfache Wiederverwertung der Materialien mit herkömmlichen Methoden (thermisches Recycling).^{23,72} Allerdings sind sulfonierte Kohlenwasserstoffpolymere im Allgemeinen chemisch und thermisch weniger stabil und zeigen eine geringe Protonenleitfähigkeit als PFSA unter herkömmlichen PEMFC-Betriebsbedingungen.²³ Tiefere Einblicke gibt das Review von *Iulianelli und Basile*.⁹¹ Gut untersucht ist auch die Verwendung von mit Phosphorsäure dotiertem Polybenzimidazol (PBI). Die Protonenleitfähigkeit wird über den Säure-Base-Komplex durch Zusatz von Phosphorsäure erzeugt.²³ PBIs erreichen mit 10^{-3} bis 10^{-2} S cm⁻¹ (Abhängig vom Protonierungsgrad der Phosphorsäure) ähnliche Leitfähigkeiten wie Nafion® ($5 \cdot 10^{-2}$ S cm⁻¹, 100 % RH), sind dafür allerdings nicht an die Wasseraufnahme gebunden und können in Brennstoffzelle bei Temperaturen bis zu 200 °C verwendet werden.^{23,92,93} Die Herstellkosten sind im Vergleich zu Nafion® sehr gering und auch eine hohe mechanische Stabilität ist gegeben.²³ Nachteile bei der Verwendung von PBI sind der Verbrauch der Phosphorsäure, oxidativer Materialabbau sowie die langsame ORR-Kinetik in Anwesenheit von Phosphorsäure.²³ Einen guten Überblick über Brennstoffzellenanwendungen mit PBI-Membranen geben die Reviews von *Schuster und Meyer*⁹³, *Jones und Rozière*⁹⁴, *Araya et al.*⁹² und *Kalathil et al.*⁹⁵

2.2.3. Katalysator

Die zuvor erläuterte Membran ist ein essentieller Bestandteil der Drei-Phasen-Grenze, an welcher die Halbzellenreaktionen der PEMFC stattfinden. Als Drei-Phasen-Grenze wird die Grenzfläche zwischen festem Katalysator, Gasphase und Polymerelektrolyt beschrieben. Die folgende **Abbildung 2-6** zeigt schematisch die Reaktionen der HOR und ORR an der Drei-Phasen-Grenze.

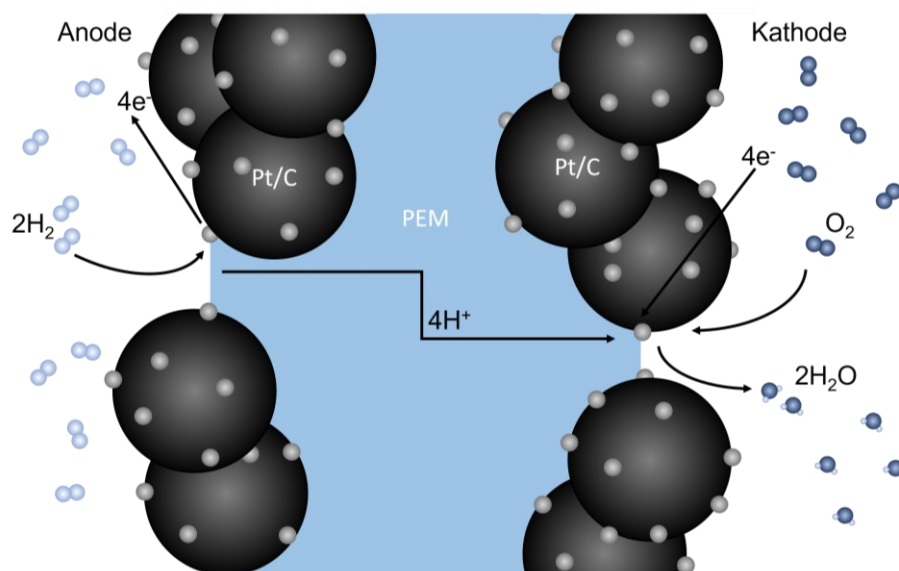


Abbildung 2-6 Darstellung der HOR und ORR an der Drei-Phasen-Grenze für die PEMFC. Die Größenverhältnisse der Membran, Katalysatorverhältnisse und Moleküle entspricht nicht dem Realzustand modifiziert mit Erlaubnis aus ⁹⁶ Copyright © 2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Dabei muss der Katalysator sowohl mit den Edukten aus der Gasphase in Kontakt kommen, als auch Protonen durch die hydrierte Membran auf- und abgeben können. Elektronen werden über die feste Phase transportiert. Das Produktwasser wird gasförmig auf der Kathodenseite abgegeben. Diese Transportmechanismen sind Voraussetzung für die Funktionalität der PEMFC.⁹⁷ Zudem sollte der Katalysator eine hohe Aktivität und Selektivität, Langzeit- und Korrosionsstabilität sowie hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen wie Schwefel und Kohlenstoffmonoxid aufweisen.¹³ Als Katalysator wird zum Stand der Technik für beide Halbzellenreaktionen der PEMFC meist Platin auf Kohlenstoffträgern eingesetzt. Dabei werden feinverteilte Platin-Nanopartikel auf einem Ruß dispergiert, um eine möglichst hohe aktive Oberfläche zu erzeugen.⁹⁷ Im Vergleich der beiden Halbzellenreaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der ORR etwa fünfmal langsamer als die der HOR.⁹⁷ Aus diesem Grund fokussiert sich die Forschung auf die Entwicklung ORR-spezifischer Elektrokatalysatoren. Bei der HOR wird zurzeit hauptsächlich an der Verbesserung der Kohlenstoffmonoxidtoleranz geforscht, das Review von *Molochas* und *Tsiakaras*⁹⁸ gibt hier einen guten Überblick über aktuelle Entwicklungen und Problemstellungen.

Bei der Anwendung von ORR-Katalysator gilt es, die Aktivität und Langzeitstabilität der verwendeten Materialien zu erhöhen.^{99,100} Nach dem Prinzip von Sabatier wird die ORR-Aktivität durch die Bindungsstärke von Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche bestimmt. Damit die Sauerstoffbindung gespalten werden kann, darf diese nicht zu schwach sein. Zu stark darf sie jedoch auch nicht sein, da die Desorption der Produkte erschwert würde.⁹⁷ Als bestes einzelnes Element hat sich Platin gezeigt, auch wenn die Sauerstoffbindung um 0,1 eV zu stark ist als das Optimum.^{101,102} Die optimale Bindungsstärke kann durch die Verwendung von Platinlegierungen erreicht werden.⁹⁷ Hierbei kann neben der chemischen Optimierung auch die Reduktion von Kosten durch eine Verringerung des Platingehalts erreicht werden.^{103,104} *Stamenkovic et al.*¹⁰⁵ konnten durch die Verwendung der (111)-Oberfläche von Pt₃Ni eine deutlich gesteigerte Aktivität im Vergleich zu Platin(111) nachweisen. Auch die Verwendung von Pt_xGd-Nanopartikeln zeigt erhöhte Aktivität.¹⁰⁶ Des Weiteren wurden auch tertiäre, quaternäre und quinäre Legierungen untersucht, die vielversprechende Ansätze in der Verbesserung der Aktivität zeigen.^{107–109} Bei der Verwendung von Legierungen kommt es durch deren Auflösen zum Lösen von Platin in der Membran, wodurch diese degradiert.⁹⁷ Aktuell werden ebenfalls Pt_xCo-Nanopartikel erforscht, welche neben einer erhöhten Aktivität auch aussichtsreiche Ergebnisse in Langzeitstabilitätstests zeigen.^{110,111} Für tiefere Einblicke in Katalysatorsynthese, Designkriterien für Langzeitstabilität, Aktivitätsbenchmarks und Partikelgrößeneinfluss wird der Leser an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^{97,99,100,104,112–114} Generell ist es schwierig, Katalysatoraktivitäten und -stabilitäten aufgrund unterschiedlicher Teststände und Messprotokolle, Herstellungstechniken, Trägermaterialien, usw. ausschließlich anhand der angegebenen Aktivität zu vergleichen. Ein aussichtsreicher Schritt zu einer breit anerkannten Technik zum Testen von Elektrokatalysatoren ist hier die Arbeit von *Ehelebe et al.*¹¹⁵, in der in Zusammenarbeit internationaler Labore eine Charakterisierungstechnik mittels Gasdiffusionselektroden entwickelt wurde.

Die meisten kommerziell erhältlichen Katalysatoren sind mittlerweile Nanopartikel von Platin oder Platinlegierungen auf einem Kohlenstoffträger. Dieser hat aufgrund der hohen Porosität Einfluss auf die katalytisch aktive Oberfläche und erlaubt die Verwendung des Katalysators als Nanopartikel, wodurch sich die Menge an verwendetem Katalysator bei gleichbleibender Aktivität verringert.⁹⁷ Zusätzlich bietet der Kohlenstoffträger eine hohe elektrische Leitfähigkeit und chemische Stabilität.^{101,116} Des Weiteren ändert sich die elektronische Struktur des Katalysatorsystems, was sich auf die Ad- und Desorption von Edukten und Produkten auswirkt.⁹⁷ Häufig verwendete Trägermaterialien sind Ruß, Graphen sowie einwandige und

mehrschichtige Kohlenstoffnanoröhren.⁹⁷ Trotz der hohen chemischen Stabilität kommt es durch die saure Reaktionsumgebung zu Degradationsprozessen des Katalysators. Dabei löst sich das Platin der Nanopartikel auf, was durch Platinoxidbildung bei hohen Potentialen zusätzlich beschleunigt wird.¹¹⁷ Aufgelöstes Platin lagert sich entweder wieder an der Oberfläche an und trägt so zu einem Partikelwachstum bei oder es findet ein diffusiver Transport in die Membran statt.¹¹⁷ Dort reichert sich es sich an und bildet metallische Aggregate, was sich negativ auf die Funktion der Membran auswirkt.¹¹⁷ Die Reviews von *Antolini*¹¹⁸, *Sui et al.*⁹⁷, *Yang et al.*¹¹⁹ und *Zhang et al.*¹²⁰ geben einen guten Überblick über Kohlenstoffmaterialien als Katalysatorträger für Brennstoffzellenanwendungen. Zur Entwicklung der Beschreibung der Reaktionsmechanismen wird auf Kapitel 2.3.1 verwiesen. Hier werden empirische und mikrokinetische Modelle der Sauerstoffreduktion an Platinoberflächen präsentiert.

Aufgrund der hohen Materialkosten von Platin wird aktuell daran geforscht, dieses nicht nur zu reduzieren, sondern auch durch andere Materialien komplett zu ersetzen. Hierbei liegt der Fokus neben Metallen und Metallkomplexen, die nicht zur Platingruppe gehören, auch auf kohlenstoffbasierten Katalysatoren. Zu den Herausforderungen zählen vergleichbare Aktivitäten sowie Korrosionsbeständigkeit in der sauren Umgebung der Kathode zu generieren. Einen guten Überblick in diese Forschungsgebiete bieten die Reviews von *Osmieri* und *Meyer*¹²¹, *Banham et al.*¹²² und *Chen et al.*¹²³

2.2.4. Fertigung der MEA

Da die Reaktion an der Drei-Phasen-Grenze in der Katalysatorschicht stattfindet, muss der Katalysator homogen verteilt und mit Kontakt zur Polymerelektrolytmembran und der Gasdiffusionsschicht (bzw. mikroporöse Schicht) verwendet werden. Hierzu wird eine Katalysatortinte aus Katalysator, Polymerelektrolyt und Lösungsmittel(-gemisch) hergestellt.^{13,23} Die Tinte wird anschließend entweder auf die Polymerelektrolytmembran (*engl. Catalyst Coated Membrane, CCM*) oder auf die Gasdiffusionsschicht (*engl. Catalyst Coated Substrate, CCS*) über Sprüh-, Streich- und Siebdruckprozesse aufgetragen.²³ Diese unterscheiden sich in der Schichtdickenkontrolle sowie Reproduzierbarkeit und müssen anhand der verwendeten Substrate und Tinten ausgewählt und angepasst werden.²³ Die einzelnen Bestandteile werden zuletzt heiß (120-140 °C) und unter Druck (70-90 atm) zur Membran-Elektroden-Anordnung verklebt.²³

2.3. Simulation von LT-PEMFCs

Durch die Entwicklung leistungsfähiger Rechner konnte die Lösung von vielen Transportproblemen erleichtert werden. Das trifft auch auf die Beschreibung von PEMFCs zu, wodurch seit den frühen 1990er-Jahren eine Vielzahl an Modellen in der Literatur veröffentlicht wurden. Die Modellierung von PEMFCs bietet bei einer akkuraten Beschreibung und Validierung des Betrachtungsgegenstands Zeit- und Kostenersparnis bei Parametervariationen im Vergleich zur experimentellen Ausführung. Des Weiteren sind Parameter im Modell zugänglich, die im Experiment schwierig oder nicht isoliert betrachtet werden können. Zudem können detailliert limitierende Phänomene untersucht werden, welche sich in Experimenten durch die noch geringen Möglichkeiten an in-situ-Charakterisierungsmethoden schwierig gestaltet. Die folgende **Abbildung 2-7** zeigt eine Übersicht über Möglichkeiten zur Klassifizierung von Simulationsarbeiten an der PEMFC.

Simulation von PEMFCs

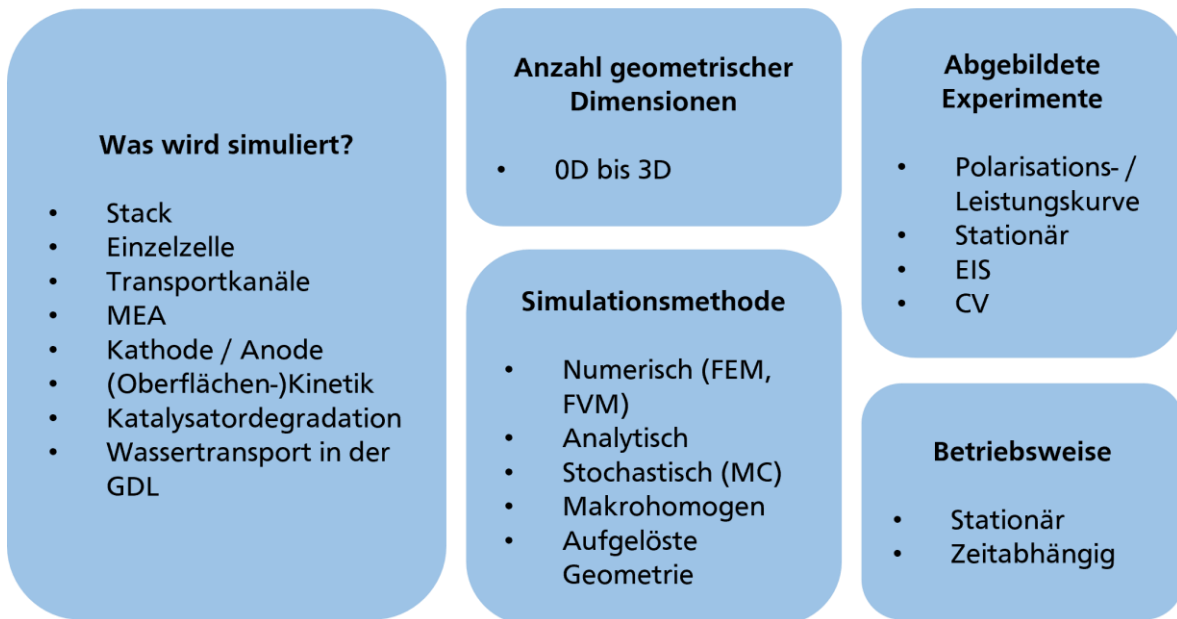


Abbildung 2-7 Überblick über Themenfelder der Simulation von Polymerelektrolytbrennstoffzellen.

Der Fokus auf die untersuchten Bereiche der PEMFC sowie verwendete Methoden und Annahmen, welche zur Beschreibung verwendet werden, bieten eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Modellierung der PEMFC. Die Reichweite an Untersuchungsgegenständen geht von kompletten Brennstoffzellenstacks über Einzelzellen, deren Bestandteile (Transportkanäle, MEA, Anode/Kathode) bis hin zu mikroskaligen Prozessen, wie Mikrokinetikmodelle, Katalysatordegradation oder mehrphasigen Stofftransport. Dabei kann das Modell je nach Themenbereich von null bis drei geometrische Dimensionen aufweisen. Dabei können die Bereiche mit allen Strukturelementen (z.B. Anordnung der Kohlefasern in der GDL) komplett aufgelöst werden, was eine hohe Detailgenauigkeit und Rechenzeiten bedeutet. Alternativ dazu können die Schichten auch makrohomen betrachtet werden. Das bedeutet, dass die Schichten gemittelt mit zugeschriebenen Materialparametern (z.B. Porosität, Tortuosität, Ionomeranteil, usw.) beschrieben werden, ohne die geometrische Struktur zu zeigen. Es können unterschiedliche elektrochemische Charakterisierungsmethoden (vgl. Abschnitt 2.1.2) abgebildet werden, wodurch auch die Auswahl des Lösers (stationär oder transient) betroffen ist. Bei EIS und CV muss zwangsläufig durch die Vorgabe einer Spannungs-Zeit-Korrelation ein zeitabhängiges Modell implementiert sein.

Im Folgenden wird nun ein Überblick über wichtige, simulationsbasierte Arbeiten von LT-PEMFCs gegeben. Hierbei wird zuerst die ORR-Reaktionskinetik an Platinkatalysatoren betrachtet, woran sich die Betrachtung von Einflüssen diverser Transportprozesse in den Bestandteilen der Membran-Elektroden-Einheit anschließt. Zuletzt werden dann noch wichtige Arbeiten zur MEA- und Mehrphasentransportmodellierung detailliert vorgestellt, welche für das Verständnis dieser Arbeit essentiell sind.

2.3.1. Kinetische Beschreibung der Sauerstoffreduktionsreaktion an Pt-Katalysatoren

Die Modelle zur kinetischen Beschreibung der Sauerstoffreduktionsreaktion an Platinkatalysatoren können in zwei Kategorien unterteilt werden. Auf der einen Seite gibt es Modelle, welche über eine empirische Herangehensweise experimentelle Daten verwenden. Die Austauschstromdichte der ORR-Reaktion kann vereinfacht über die Tafel- oder Butler-Volmer-Gleichungen berechnet werden.¹²⁴ Auf der anderen Seite stehen DFT-gestützte (Dichtefunktionaltheorie) mikrokinetische Grundlagenmodelle, bei welchen Gibbs- und Aktivierungsenergien der Reaktionsschritte berechnet werden und der Reaktionsmechanismus entworfen wird.¹²⁴ Im Allgemeinen ist sich die Forschung einig, dass die Sauerstoffreduktionsreaktion über einen direkten Pfad mit vier übertragenen Elektronen oder über serielle zwei-Elektronen-Übertragungen stattfindet (**Abbildung 2-8**).^{124,125}

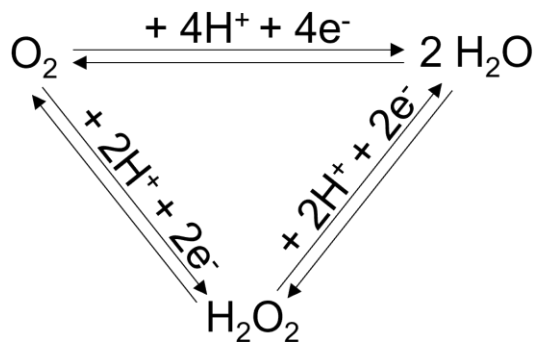
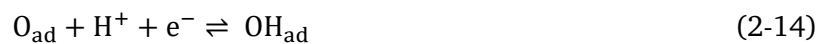


Abbildung 2-8 Reaktionsschema der Sauerstoffreduktion mit Vier-Elektronenübergang und zwei seriellen Zwei-Elektronenübergängen.

Begonnen hat die Forschung an empirischen Modellen zur ORR an Pt-Katalysatoren in den 1960er Jahren mit der Arbeit von *Damjanovic* und *Brusic*.¹²⁶ In ihrer Arbeit wurde die erste Elektronenübertragung als einziger geschwindigkeitsbestimmender Schritt gewertet (Gleichung 2-12). Zusätzlich werden negative energetische Effekte der chemisorbierten Sauerstoffintermediate berücksichtigt. Als weitere Annahmen dienen die lineare Proportionalität des Bedeckungsgrades mit dem Potential sowie dem pH-Wert. Zusätzlich sollen die Temkin- (für niedrige Stromdichten) und Langmuir-Isothermen (für hohe Stromdichten) gelten. Diese Effekte wurden in einer modifizierten Tafel-Gleichung in Abhängigkeit der Sauerstoff- und Protonenkonzentrationen, sowie der Aktivierungsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades festgehalten. Als Probleme dieses Modells stellten sich die Gültigkeit eines einzelnen geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes über den gesamten Potentialbereich, sowie die Inkonsistenz der linearen Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von dem Potential mit der Verwendung der Isothermen heraus.¹²⁴

Die Verwendung eines einzelnen geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wurde von der Gruppe um *Gottesfeld*¹²⁷ beibehalten. Allerdings wurde berücksichtigt, dass adsorbierte Sauerstoffspezies aktive Zentren am Katalysator blockieren.^{124,127} Die Tafel-Gleichung wird dementsprechend in Abhängigkeit des Langmuir-Bedeckungsgrades verwendet. Die Hypothese der Blockade aktiver Zentren spielt eine wichtige Rolle bei der Entwicklung neuer

Katalysatoren.^{105,128,129} Als allgemein anerkannt gilt das Modell von *Nørskov et al.*¹⁰¹ Hier wurde erstmalig die Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet, um die freie Energie von Intermediaten zu bestimmen. Daraus abgeleitet konnte ein Reaktionsmechanismus mit vier Reaktionsschritten postuliert werden (Gleichung 2-12 bis 2-15). Über die freien Reaktionsenergien kann die Austauschstromdichte berechnet werden.^{101,124} Dabei wurde als Ergebnis festgehalten, dass es immer noch geschwindigkeitsbestimmende Schritte gibt, allerdings können diese für unterschiedliche Potentialbereiche jeweils andere sein. Die Reaktionsrate wird somit hauptsächlich durch das Potential kontrolliert.^{101,124} Auch die Anwendung des Sabatier-Prinzips für einzelne Reaktionsschritte ist mit diesem Modell möglich.^{101,124} Allerdings werden die Blockade aktiver Zentren und Doppelschichteffekte in diesem Modell nicht berücksichtigt.^{101,124}



Die Gruppe von *Gasteiger*^{130,131} konnte des Weiteren in den 2000er Jahren mithilfe experimenteller Daten von schwach beladenen Pt/C-Elektroden in PEMFCs empirische Gleichungen (Butler-Volmer) zur Bestimmung der Austauschstromdichte von Sauerstoffreduktion und Wasserstoffoxidation aufstellen. Diese empirische Beschreibung der Kinetik hat sich als sehr verlässlich in der Modellierung von PEMFCs erwiesen.¹⁸

Ein anderer, bereits zuvor erwähnter Ansatz zur Beschreibung der Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion auf Platinoberflächen, ist die DFT-basierte Grundlagenmodellierung. Der erste Ansatz stammt von *Wang et al.*¹³² In diesem Modell, im weiteren Verlauf „Double-Trap-Kinetik“ genannt, werden mehrere Reaktionspfade entwickelt, welche in **Abbildung 2-9** gezeigt sind.

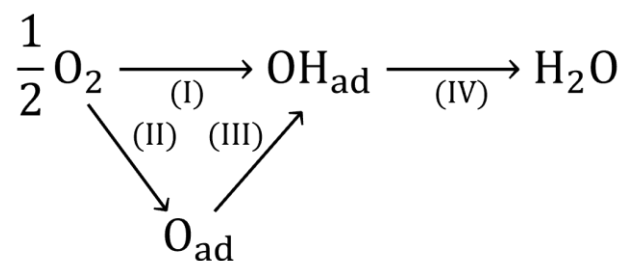


Abbildung 2-9 Reaktionsschema der Double-Trap-Kinetik für die ORR nach *Wang et al.*¹³² modifiziert mit Erlaubnis aus ¹³² Copyright © 2007 American Chemical Society.

Es werden die freien Reaktionsenergien für alle elementaren Reaktionsschritte mittels DFT und experimentellen Daten parametrisiert, ohne dass ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen wird. Die vier Reaktionsschritte sind (I) reduktive Adsorption, (II) dissoziative Adsorption, (III) reduktiver Übergang und (IV) reduktive Desorption. Bei den reduktiven Teilschritten erfolgt die Übertragung eines Elektrons und Protons.¹³² Die Austauschstromdichte

berechnet sich aus den einzelnen Stromdichten der Reaktionsschritte über die freien Teilreaktionsenergien als Funktion der Bedeckungsgrade der adsorbierten Sauerstoffintermediate.¹³² Die Double-Trap-Kinetik lässt sich in ein makroskaliges Modell integrieren, was auch von *Moore et al.*¹³³ gezeigt wurde. Allerdings zeigt das Modell Abweichungen im Bedeckungsgrad von OH-Spezies von experimentellen Arbeiten und in den freien Reaktionsenergien von nachfolgenden Modellen.¹²⁴

*Jinnouchi et al.*¹³⁴ entwickelten ein Modell, bei dem die mikrokinetischen Daten über DFT-Rechnungen und die elektrolytische Phase über ein modifiziertes Poisson-Boltzmann-Modell dargestellt wurden.^{124,134} Dieses Modell ist in der Lage, auch Parameter von makroskopischen Elektroden vorherzusagen.¹²⁴ So konnte dieses Modell zur Generierung von Volcano-Diagrammen für stufige Platinkatalysatoren verwendet werden.^{124,135} *Hansen et al.*¹³⁶ entwickelten ein mikrokinetisches Modell, welches zwei-Elektroden- und vier-Elektroden-Reaktionspfade berücksichtigt. Alle Modelle haben die Schwierigkeit, das elektrische Potential der festen Phase an der Elektrode korrekt zu beschreiben, wodurch es zu Abweichungen in der Selbstkonsistenz der Modelle kommen kann. *Huang et al.*¹³⁷ versuchen in ihrem Modell, dieses Problem über des elektrischen Potentials über die chemisorbierten Sauerstoffoberflächenspezies zu lösen. Zusätzlich wird hier auch der elektrochemische Doppelschichteffekt berücksichtigt.¹³⁷ Mit diesem Modell können Funktionen für Elektrodenparameter in Abhängigkeit des elektrischen Potentials generiert werden. Einen Überblick über die letzten Entwicklungen im Bereich der Mikrokinetikmodelle gibt hier das Review von *Huang und Eikerling*.¹²⁴

2.3.2. Brennstoffzellenmodelle mit Fokus auf die Membran

Neben der Betrachtung mikrokinetischer Prozesse werden Transport- und Kinetikphänomene auch größer skaliert betrachtet. Dabei befindet sich der Fokus auf einzelnen Schichten der Membran-Elektroden-Einheit der PEMFC in der nächsten Größenordnung. Zunächst werden in diesem Abschnitt Modelle besprochen, deren Hauptaugenmerk auf der Polymerelektrolytmembran liegt. Dabei teilen sich die Forschungsarbeiten in Untersuchungen des Feuchtigkeitsmanagements und Materialeigenschaften auf. Diese überschneiden sich teilweise aufgrund der Abhängigkeit der Materialparameter vom Hydrierungsgrad der Membran.

Erstmalig wurde von *Springer et al.*⁷⁸ eine Simulationsarbeit zur PEMFC veröffentlicht. Dieses eindimensionale, stationäre, isotherme Modell beschäftigte sich mit dem Einfluss von Materialcharakteristika. Dabei wurde der Einfluss auf den Netto-Wasserfluss pro Proton durch die Membran untersucht. Einflussfaktoren wie die relative Feuchte der Gaszufuhr oder kathodenseitiger Wasserüberschuss wurden nicht berücksichtigt. Als Ergebnis wurde festgehalten, dass sich eine geringe Schichtdicke der Membran positiv auf den Zellwiderstand auswirkt und die Brennstoffzelle bessere Leistungsparameter aufweist.^{78,138} Dabei wurden Materialparameter wie die Protonenleitfähigkeit, Diffusions- und elektroosmotischer Koeffizient von Wasser bereits als Funktion des Wassergehalts der Membran speziell für Nafion[®] beschrieben. Die empirischen Modelle beschreiben die Parameter akkurat und werden weitläufig in der Modellierung von Nafion[®]-Membranen verwendet. Speziell mit der Wärmeleitfähigkeit der Membran befassten sich *Jung et al.*¹³⁹ bei der Untersuchung mit einem zweidimensionalen, nicht-isothermen Modell. Dabei wurde die Temperaturverteilung und -intensität für verschiedene Schichtdicken betrachtet. Es wurde beobachtet, dass die Membran als Temperaturbarriere zwischen Anode und Kathode dient. Für dickere Membranen

erwärmt sich hauptsächlich die Kathodenseite, während dünne Membranen die Wärme der ORR-Reaktion leichter an die Anodenseite abgeben. Allgemein betrachtet bedingen höhere Schichtdicken auch höhere Temperaturen in der Zelle, jedoch mit ähnlicher Temperaturverteilung.

Im Laufe der Forschung stellte sich das Wassermanagement als wohl wichtigster Einflussfaktor für die Leistungsfähigkeit der PEMFC heraus. Bei Blick auf die Membran beeinflusst die Menge an Wasser sämtliche dort stattfindenden Stofftransportprozesse. Als Maß für die Hydrierung der Membran hat sich der Wassergehalt λ etabliert, welcher die Anzahl an Wassermolekülen pro Sulfonsäuregruppe des Nafions[®] widerspiegelt. In einem ersten Ansatz zum Einfluss von Betriebsbedingungen auf den Wassergehalt der Membran, wurde von *Fuller* und *Newman*¹⁴⁰ ein Modell vorgeschlagen, welches den Hydrierungsgrad der Membran mit der Wärmeabfuhr korreliert. Wird die Wärme unzureichend aus dem System geführt, sinkt der Hydrierungsgrad und die Membran trocknet aus. Damit verbunden sind negative Folgen für den Transport von Protonen von der Anoden- zur Kathodenseite. *Dadda et al.*¹⁴¹ kamen zu dem Ergebnis, dass in trockenen Regionen der Membran die Potentialverluste deutlich größer sind, was vorherige Ergebnisse bestätigt. Sie kamen zusätzlich zu dem Schluss, dass neben der Wärmeabfuhr die Hydrierung und Feuchtigkeit in der Membran und der Gasphase der PEMFC eine bedeutende Rolle für die Leistung spielt. Ein wichtiges Steuerelement der Hydrierung der Membran ist die relative Feuchte der Frischgaszufuhr in beiden Halbzellen. *Kim*¹⁴² betrachtete relative Feuchten der Frischgaszufuhr für Anode und Kathode und konnte feststellen, dass eine relative Feuchte von 100 % an der Kathodenseite geringere Werte an der Anode ausgleichen kann, ohne dass sich die Leistung der PEMFC reduziert. Dabei spielt die Rückdiffusion von Wasser aus Richtung der Kathode zur Anode hin eine wichtige Rolle.^{142,143} Die Bedeutung der relativen Feuchte wurde in weiteren simulativen Arbeiten bestätigt.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ Zudem konnten *Tiss et al.*¹⁴⁷ zeigen, dass mit steigendem Wassergehalt größere Ionomerporen entstehen, wodurch die Protonenleitfähigkeit und damit die Leistung der PEMFC steigt. Die Erhöhung des Wassergehalts wird hier in Verbindung mit einer erhöhtem Befeuchtungstemperatur des Frischgases in Verbindung gebracht, was eine höhere relative Feuchte bedeutet.

Neben der Menge an Wasser die über das Frischgas in die MEA gespeist wird, spielt auch die Fähigkeit der Membran, dieses auf- bzw. abzugeben eine wichtige Rolle. *Wu et al.*¹⁴⁸ zeigten in einem dreidimensionalen, isothermen Modell die Bedeutung der Ab- und Desorptionsrate für den Hydrierungsgrad und die Leistungsfähigkeit der PEMFC. Sie halten als Ergebnis fest, dass kleine Massentransferkoeffizienten für die Aufnahme und Abgabe die Leistung verbessern, da die Membran hydriert bleibe. Absorption- und Desorption werden in diesem Modell über denselben Parameter beschrieben werden. Eine getrennte Betrachtung der Prozesse erscheint für die Betrachtung der Wasserbilanz in der Membran sinnvoll.

Die Grundfunktion der Membran besteht darin, für Elektronen isolierend zu wirken, aber Protonen auf die Kathodenseite zu transportieren. Dort werden diese in der Katalysatorschicht in der Sauerstoffreduktionsreaktion mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt. Die Reaktion findet an der Drei-Phasen-Grenze in der Katalysatorschicht statt. Im folgenden Abschnitt werden simulative Arbeiten zu Struktur und Zusammensetzung der ORR-Katalysatorschicht vorgestellt.

2.3.3. Brennstoffzellenmodelle mit Fokus auf die ORR-Katalysatorschicht

Neben mikrokinetischen oder empirischen Modellierungsansätzen der Sauerstoffreduktionsreaktion spielen Katalysatordesign sowie Struktur und Zusammensetzung der Katalysatorschicht eine bedeutende Rolle für die Leistung der PEMFC. Zur Untersuchung und Optimierung der Katalysatorschicht werden unter anderem Simulationsmethoden verwendet. Im Folgenden werden nun einige wichtige Arbeiten zu der ORR-Katalysatorschicht mit Fokus auf Struktur oder Zusammensetzung vorgestellt.

Zuerst wurde die Katalysatorschicht in Bezug auf die Zusammensetzung von *Marr* und *Li*¹⁴⁹ detailliert untersucht. In der Modellbeschreibung wurden Massentransport und elektrochemische Reaktionen in der Katalysatorschicht implementiert. Als Resultat wurde festgehalten, dass bei hohen Stromdichten auch geringere Platinbeladungen bei ohne Leistungsverlust eingesetzt werden können, da die effektive Nutzung des Katalysators in diesem Bereich abnimmt. Ebenfalls mit der Platinbeladung, aber auch mit dem Anteil an Nafion® und der Benetzbarkeit der Schicht sowie deren Einfluss auf das Wassermanagement der Kathode, beschäftigen sich *Das et al.* in einem zweiphasigen, numerischen Modell der Katalysatorschicht. Darin wurde festgestellt, dass ein geringer Kontaktwinkel in der Katalysatorschicht den Anteil an flüssigem Wasser reduziert und damit auch die Gasdiffusionsschicht entlastet. Zudem kann eine höhere Platinbeladung das Überpotential der ORR reduzieren. Den leistungsbezogenen Vorteil großer Platinbeladungen konnten *Carcadea et al.*¹⁵⁰ in ihrem Modell bestätigen. *Hao et al.*¹⁵¹ untersuchten die ORR-Katalysatorschicht für den Fall, dass nur geringe Platinbeladungen verwendet werden. Dabei wurden unter anderem die Transportwiderstände an den Grenzflächen zwischen Ionomer, Wasserfilm und Platinoberfläche berücksichtigt. Sie hielten fest, dass ein Platinanteil von unter $a_{Pt}=0,1 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ und 20 vol-% zu einem Einbruch der Brennstoffzellenleistung führt.

Andere simulative Untersuchungen der ORR-Katalysatorschicht beschäftigen sich mit der Struktur des Katalysatorsystems. Dabei wurde zunächst von *Harvey et al.*¹⁵² untersucht, welche Beschreibungsmethode sich am besten zur Modellierung der ORR-Katalysatorschichtstruktur eignet. Es wurden ein Dünnschichtfilm-Modell, ein diskretes Katalysatormodell sowie ein Agglomeratmodell hinsichtlich der Voraussagequalität von Leistungsparametern miteinander verglichen. Sie fanden heraus, dass das Dünnschichtfilm-Modell die Leistungsdaten der Polarisationskurve im Vergleich zu experimentellen Daten überschätzt, während bei dem diskreten Modellansatz das Lösen von Sauerstoff im Elektrolyten vernachlässigt wurde. Von den Autoren wurde das Agglomeratmodell am geeignetsten für die ORR-Katalysatorschicht befunden, da dieses alle Bereiche der Polarisationskurve akkurat beschreibt. Die Arbeit von *Cetinbas et al.*¹⁵³ bestätigt diese Beobachtungen. Weitere Arbeiten dieser Autoren konnten zudem über ein Agglomeratmodell mit Betrachtung von Partikelüberlapp, Platinbeladung, Ionomeranteil und I/C-Verhältnis zeigen, dass für die Katalysatorschicht eine optimale Schichtdicke von $d = 10 \mu\text{m}$ existiert.^{154,155} Bei diesem Wert werden die Porosität und elektrochemisch aktive Oberfläche bestmöglich genutzt. Ein weiterer wichtiger, strukturbezogener Parameter ist die Katalysatorpartikelverteilung. *Havaej et al.*¹⁵⁶ beobachteten, dass heterogene Partikelverteilungen bei hohen Stromdichten stärkere Leistungseinbußen verursachen als bei kleineren Stromdichten.

*Xing et al.*¹⁵⁷ beschäftigten sich in ihrer Arbeit mit dem Temperatureinfluss in der Katalysatorschicht. Dabei wurde festgestellt, dass die Wärmeakkumulation durch die Reaktion in der Katalysatorschicht die Kinetik sowie die Phasenumwandlung begünstigt. Allerdings sollte hier auch je nach Temperaturbereich die Dehydrierung der Membran berücksichtigt werden.

Weitere Arbeiten beschäftigen sich zudem mit dem Katalysatorabbau, um Langzeitstabilität zu entwickeln. Eine Übersicht über Modelle zu Mechanismen der Katalysatordegradation geben die Reviews von *Singh et al.*¹¹² und *Wu et al.*¹⁵⁸

2.3.4. Brennstoffzellenmodelle mit Fokus auf die kathodenseitige Gasdiffusionsschicht

Das aus der Sauerstoffreduktionsreaktion in der kathodenseitigen Katalysatorschicht entstehende Wasser wird über die Gasdiffusionsschicht abgeleitet. Parallel dazu dient die GDL dazu, die Eduktgase dem Katalysator ausreichend zur Verfügung zu stellen. Um diesen Mehrphasentransport zu gewährleisten spielen Material- und Transporteigenschaften wie Benetzbarkeit, Permeabilität, Porosität, Kapillardruckverhalten und effektive Diffusionskoeffizienten eine wichtige Rolle. Daneben kommen dem Einsatz einer mikroporösen Schicht sowie dem anisotropen Charakter der GDL besondere Bedeutung zu.

In einem ersten simulativen Ansatz zum Massentransport in der Gasdiffusionsschicht konnten *Bernardi und Verbrugge*^{159,160} mit einem eindimensionalen Modell feststellen, dass die Porosität der GDL Auswirkungen auf die Leistung der PEMFC besitzt. Je mehr Volumenanteil der Gasphase zur Verfügung gestellt wird, umso größer wird die limitierende Stromdichte. Allerdings muss für Wärme- und Ladungstransport eine feste Phase vorhanden sein, wodurch die Porosität an einer oberen Grenze limitiert wird. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen *Abdollahzade et al.*¹⁶¹ welche eine steigende Leistung der PEMFC über die Verknüpfung der Porosität mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten der Gase begründet. *Dawes et al.*¹⁶² zeigten mit einem Vergleich zwischen Diffusion und Permeation in einem dreidimensionalen CFD-Modell die Bedeutung der Diffusionsmechanismen und -koeffizienten auf die Leistungsparameter in der GDL. Auch hier wurde der zuvor beschriebene Trend festgehalten. Über Kombination eines stochastischen Ansatzes der festen Phase mit der direkten Beschreibung des Stofftransports konnten *Wang et al.*¹⁶³ schlussfolgern, dass die Gasphasendiffusion der wichtigste Massentransportmechanismus in der Gasdiffusionsschicht ist und großen Einfluss auf die Leistungsdaten der PEMFC nimmt.

Neben dem Gasphasentransport ist das Abführen des Produktwasser eine essentielle Herausforderung in der Gasdiffusionsschicht. *Pasaogullari und Wang*¹⁶⁴ berücksichtigen als erste in ihrem eindimensionalen Modell die Benetzbarkeit der GDL, Flüssigwassertransport und die Möglichkeit, dass die Kathode geflutet werden kann. Dabei wurde beobachtet, dass hydrophile Kontaktwinkel ($\theta < 90^\circ$) zu höheren Sättigungswerten in der GDL führen. Daraus folgen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit des Flutens und eine Verringerung des Volumenanteils der Gasphase, wodurch die Leistung der PEMFC sinkt. Die Bedeutung des Kapillardrucks und der Benetzbarkeit wurden ebenfalls von *Weber et al.*¹⁶⁵ hervorgehoben. Hierbei wurde in einem zweidimensionalen, zweiphasigen Modell herausgefunden, dass verbesserte Leistungsparameter durch einen erhöhten hydrophoben Charakter der Kohlefasern erzeugt werden. Das Modell wurde häufig erweitert und verbessert, was in Abschnitt 2.3.5 beschrieben wird. Die Notwendigkeit, dass der Stofftransport in der Gasdiffusionsschicht zwingend zweiphasig beschrieben werden sollte, wurde von *Ye und Nguyen*¹⁶⁶ erkannt. Sie stellten fest, dass einphasige Modelle (Gas) die Leistungsdaten einer Polarisationkurve meist überschätzen, da der verringernde Einfluss der Flüssigphase nicht betrachtet wird. Generell besteht in der Literatur Einigkeit darüber, dass Kontaktwinkel des Fasermaterials, Kapillardruck und Druckgradient wichtige Parameter sind, um das flüssige Wasser zu entfernen und somit die Edukte ungehindert zum Katalysator führen zu können.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Zudem sollte aufgrund von

Gradienteffekten auch das Wassermanagement der Anode nicht vernachlässigt werden, auch wenn dies eine untergeordnete Rolle spielt.¹⁷⁰

Durch Verwendung einer mikroporösen Schicht soll das Wassermanagement der Kathode verbessert und erleichtert werden. Die MPL wird als Bestandteil der GDL zwischen GDL und Katalysatorschicht platziert. Sie weist wesentlich kleinere Poren als die GDL auf. Diverse simulative Arbeiten haben sich bereits mit der Optimierung und Auswirkung dieser Schicht in Betracht der Leistungsdaten der PEMFC befasst. *Pasaogullari* und *Wang*¹⁷¹ fügten ihrem ursprünglichen Modell eine MPL hinzu und fanden heraus, dass durch diese die Rückdiffusion von Wasser durch die Membran erhöht wird. Ein erhöht hydrophober Charakter der MPL verstärkt diesen Effekt ebenso wie eine größere Schichtdicke der MPL. Auch *Weber* und *Newman*¹⁷² konnten diesen Effekt mit ihrem Modell bestätigen. Zudem verbessere die MPL den Stofftransport der Edukte zum Katalysator und sorgt durch die feinere Struktur für geringeren Kontaktwiderstand. Dadurch werden die entsprechenden Überpotentiale reduziert was sich positiv auf die Leistungsdaten der Polarisationskurve auswirkt.

Durch die überlagernde Struktur der Kohlenstofffasern der Gasdiffusionsschicht ergibt sich zwangsläufig ein anisotroper Charakter. *Ismail et al.*¹⁷³ untersuchten mit ihrem dreidimensionalen Modell die Richtungsabhängigkeit der Permeabilität und der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei wurden diese einmal durch die Schicht hindurch und zum anderen innerhalb der Ebene betrachtet. Es wurde herausgefunden, dass die Anisotropie der Permeabilität eine untergeordnete Rolle spielt, während der anisotrope Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit sich deutlich auf die Leistungsdaten der PEMFC auswirkt. Dabei ist die Leitfähigkeit durch die Schicht hindurch die bedeutende Richtung, da diese den direkten Weg von Katalysator zu Stromabnehmer beschreibt. Von *Cao et al.*¹⁷⁴ wurde gezeigt, dass die Verwendung anisotroper Parameter experimentelle Daten besser beschreibt als die Nutzung richtungsunabhängiger Transportparameter, was mit der Faserstruktur begründet wird. *Yin et al.*¹⁷⁵ zeigten mit ihrem Modell die Auswirkungen von Querströmungen. Dabei wurden die Auswirkungen auf die Anisotropie von Kontaktwinkel und Druckgradient gezeigt. Hier lässt sich schlussendlich festhalten, dass eine anisotrope Beschreibung im Modell die Realität besser wiedergibt, sich jedoch der Rechenaufwand auch erhöht.

2.3.5. Komplette MEA-Modelle

Viele Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Beschreibung einer vollständigen Einzelzelle oder der Membran-Elektroden-Einheit. Einige wurden in den Kapiteln zuvor bereits genannt. Nur lag der Fokus der Ergebnisse hier hauptsächlich auf einer Schicht, weshalb diese Modelle an voriger Stelle beschrieben wurden. Im Folgenden werden kurz einige MEA- und PEMFC-Modelle vorgestellt, bevor die Forschungsarbeiten von *Weber/Newman* und *Vetter/Schumacher* detailliert besprochen werden.

Im Jahr 2000 wurde von *Shimpalee* und *Dutta*¹⁷⁶ das erste dreidimensionale Modell einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle veröffentlicht. Das Modell beschreibt sowohl Wärme- und Stofftransport sowohl in der MEA, als auch in den Gastransportkanälen und wurde numerisch in *Ansys Fluent* implementiert und gelöst. Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Darstellung von Temperaturverteilungen über das beschriebene System. Es konnte festgestellt werden, dass die

Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode der größte Wärmeproduzent in der PEMFC ist und hauptsächlich für die Temperaturerhöhung während des Betriebs verantwortlich ist. In einer Folgearbeit wurde der Massentransport zwischen Anode und Kathode fokussiert.¹⁷⁷ Kurz darauf wurde von *Berning et al.*¹⁷⁸ eine viel beachtete Publikation veröffentlicht, in der ein detailliertes 3D-Modell von MEA und Transportkanälen gezeigt wurde. Das numerisch gelöste Modell beschreibt abgesehen von der Phasenumwandlung von Wasser alle relevanten Transportphänomene im stationären Zustand. Die Ergebnisse der Polarisations- und Leistungskurven sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten und das Modell zeigt Variablenprofile über die geometrische Struktur. Im weiteren Verlauf wurden Parameterstudien veröffentlicht, Anoden- und Kathodenmodelle beschrieben und verschiedene Möglichkeiten für die Anordnung der Transportkanäle dargestellt.¹⁷⁹⁻¹⁸¹

Der Einfluss von Betriebsbedingungen auf die Leistung von PEMFCs wurde von *Yuan et al.*¹⁴⁵ untersucht. In dem dreidimensionalen, mehrphasigen Modell wurden die Transportprozesse über Erhaltungsgleichungen beschrieben. Das Modell wurde numerisch in *Ansys Fluent* gelöst und die Ergebnisse der Polarisationsexperimente liegen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Dabei lag der Fokus darauf, Trends und Abhängigkeiten der Betriebsbedingungen wie relative Feuchte, Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Gaszufuhr für Anode und Kathode aufzuzeigen.

Ein hybrider Ansatz zur Reduzierung der Ressourcen und Rechenzeit wurde von *Ferreira et al.*¹⁸² vorgelegt. Die Transportkanäle der Bipolarplatten wurden fokussiert und dreidimensional mit der Volume-of-Fluid-Methode berechnet, während Transportphänomene der MEA mit einem eindimensionalen Modell dargestellt wurden. Da die Ergebnisse mit experimentellen Daten validiert wurden, erlaubt es eine effiziente Berechnung des Mehrphasentransports in den Gaskanälen. Von denselben Autoren liegt des Weiteren ein Review zur Verwendung der Volume-of-Fluid-Methode in der Modellierung von PEMFCs vor, auf welches der Leser an dieser Stelle verwiesen wird.¹⁸³ Eine Verringerung der Rechenleistung wurde auch von *Xie et al.*¹⁸⁴ mit ihrem Hybridansatz zur Berechnung der Membran-Elektroden-Einheit angestrebt. In diesem makrohomonen Modell wurde die kathodenseitige Gasdiffusionsschicht dreidimensional zur Berechnung des Mehrphasentransports dargestellt, während die restlichen Schichten hinreichend mit einem eindimensionalen Transportmodell beschrieben werden. Durch diesen Ansatz konnten Rechenzeit und -ressourcen reduziert werden.¹⁷

Des Weiteren wurden in den letzten Jahren analytische Beschreibungen der MEA und PEMFC forciert. Beispiele sind hier die Arbeiten von *Thosar et al.*¹⁸⁵ und *Kulikovsky.*¹⁸⁶ Die Beschreibung der Polarisationskurven ist bei diesen Modellen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Allerdings ist es nicht möglich, dimensionierte Variablenprofile und -verteilungen analytisch zu berechnen.

Weber-Newman-Modell

Das numerisch gelöste *Weber-Newman*-Modell fußt darauf, dass zum Zeitpunkt der Entwicklung des Modells das Wissen über die bisherigen veröffentlichte Modelle und bekannten Simulationsansätze zusammengefasst werden sollte. Im gesamten Werdegang des Modells wurden die Ergebnisse mit experimentellen Daten validiert und zeigen dabei gute Übereinstimmungen. Zuerst wurden 2004 zwei Arbeiten veröffentlicht. Zum einen gibt es die Arbeit von *Weber* und *Newman*⁸¹, welche sich ausschließlich mit dem temperaturabhängigen Wassertransport durch eine Ionomermembran vom Typ Nafion® beschäftigt. Hierbei wird das

Schroeder-Paradoxon berücksichtigt und über strukturelle Veränderungen der Membran aufgrund des Wassergehalts in Form von Kapillarkräften beschrieben. Das *Schroeder-Paradoxon* besagt, dass Polymere unterschiedliche Mengen an Wasser oder gesättigtem Dampf aufnehmen können.¹⁸⁷ Die Aufnahmekapazität hängt demzufolge von der vorliegenden Phase des Wassers ab. Für tiefere Einblicke in das *Schroeder-Paradoxon* und die Bedeutung für PEMFCs wird an dieser Stelle auf das Review von *Chen et al.*¹⁸⁷ verwiesen. Durch die Beschreibung der Membran mit Transportgleichungen für Dampf- und Flüssigkeitsgleichgewicht konnte der mehrphasige Stofftransport in der Membran dargestellt werden. Wichtige Parameter wie die Ionenleitfähigkeit, Diffusions- und elektroosmotischen Koeffizienten sowie strukturelle Parameter wurden über die Literatur bestimmt, wobei eine gute Übereinstimmung gezeigt wurde. Das Modell dient als Basis zur Modellierung von Nafion®-Membranen.⁸¹

Dieses Modell zum Massentransport in der Ionomermembran wurde in der nächsten Veröffentlichung in der PEMFC eingesetzt und validiert.¹⁶⁵ Hierbei wurde eine Beschreibung des Mehrphasentransports in den Diffusionsschichten entwickelt. Es wurden Eigenschaften wie Porosität, Benetzbarkeit, Schichtdicke und Porengrößenverteilung berücksichtigt. Das Modell ist eines der ersten gewesen, was Benetzungseffekte und Fluten der Kathode umfassend in Kombination mit einem Transportmodell der Membran beschreibt. Auswirkungen der Materialeigenschaften und Struktur der Katalysatorschicht wurden in diesem Modell noch vernachlässigt. In der nächsten Modellerweiterung wurden dann das vorhandene Modell mit einem Modell der Katalysatorschicht in einem Sandwich-Modell kombiniert, um den Einfluss mikroporöser Schichten in PEMFCs zu untersuchen.¹⁷² Es konnte herausgefunden werden, dass die Nutzung einer MPL die Leistung der PEMFC deutlich erhöhen kann. Gründe hierfür sind ein verbesserter Sauerstofftransport zum Katalysator und geringere Ohm'sche Widerstände durch eine erhöhte Kontaktfläche zwischen Katalysator- und Gasdiffusionsschicht.¹⁷² Außerdem konnte festgestellt werden, dass durch die MPL mehr Wasser über die Membran und die Anode abgeleitet wird, was das Risiko des Kathodenflutens verringert und für eine optimale Hydrierung der Membran sorgt.¹⁷² Über Parametervariation und Optimierungen konnte gezeigt werden, dass eine möglichst dünne und kompakte, hydrophobe MPL die besten Resultate liefert.

Bisher wurde der zweiphasige Stofftransport isotherm gerechnet, jedoch wurde gezeigt, dass gerade bei hohen Sättigungen eine nicht-isotherme Betrachtung notwendig ist.¹⁸⁸ Das vorherige Modell wurde dementsprechend erweitert und kann nun Temperaturgradienten und temperaturabhängige Transportparameter akkurat beschreiben. Die nicht-isotherme Beschreibung führt dazu, dass in der Nähe der Katalysatorschichten durch die Reaktionswärmequelle mehr Wasser verdunstet und die Reaktanden verdünnt werden. Auf der anderen Seite laufen durch die Erhöhung der Temperatur durch die nicht-isotherme Beschreibung die Kinetik und der Massentransport schneller ab, was eine Verbesserung der Leistung der PEMFC mit sich bringt.¹⁸⁸ In der darauffolgenden Version wurde das Modell mit dem Durchtritt von Gasen durch die Membran erweitert.¹⁸⁹ In vorherigen Ergebnissen wurde die Membran auch bei hohem Druck als impermeabel für Wasserstoff und Sauerstoff angesehen. Bei der Implementierung werden zwei Möglichkeiten der Gaspermeation im Ionomer betrachtet. Zum einen wird ein gleichmäßiger Stofftransport über die Permeabilität betrachtet, zum anderen werden auch konzentrierte Durchtritte untersucht, welche durch minimale Lücken in der Membran verursacht werden. Bei gleichmäßiger Permeation wird die Leistung und der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle erst bei hohen Koeffizienten beeinflusst.¹⁸⁹ Hier kann es auch in der Folge zu einer Stromumkehr kommen. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Lochpermeation betrachtet. Dabei wirkt sich der Einfluss auch erst bei einer größeren betroffenen Fläche aus oder wenn die Löcher lokal nahe beieinander liegen.¹⁸⁹ Generell wurde

aufgezeigt, dass Wasserstoffübergänge über die Membran größere negative Wirkung auf die Brennstoffzellenleistung haben als Sauerstoffübertritte.¹⁸⁹

Darauf folgend wurde das frühere Zweiphasenmodell aktualisiert, um experimentelle Ergebnisse der Korrelation zwischen Kapillardruck und Sättigung zu berücksichtigen.¹⁹⁰ Dies wird durch Implementierung einer Gaußverteilung der Kontaktwinkel realisiert. Durch diese Änderung wurde eine bessere makroskopische Beschreibung der Mehrphasenströmung und Konvergenz erzielt. Zudem wurde herausgefunden, dass die Konvektion den diffusionsdominierten Stofftransport in der Gasdiffusionsschicht nicht maßgeblich beeinflusst.¹⁹⁰ Aufbauend auf dem ersten Modell zur Beschreibung des Wassertransports in der Membran wurde eine Erweiterung für Membranen der Nafion®-21x-Generation und die Berechnung des Wasserdampftransports in der Membran durchgeführt.¹⁹¹ 2016 folgte die Einführung eines erweiterten Modells der Katalysatorschicht zur Untersuchung des Schichtdickeneinflusses in Kombination mit vorherigen Beschreibungen der PEMFC.¹⁹² Dabei wurde die Dünnschichtstruktur der Katalysatorschicht berücksichtigt und das Modell sowohl stationär als auch instationär mit Startbedingungen gelöst. Es konnte festgehalten werden, dass Katalysatorschichten unter 5 μm bei niedrigen Temperaturen einen erheblichen Leistungsabfall bewirken. Grund hierfür ist, dass durch die geringe Dicke und niedrige Temperatur nicht ausreichend Wasser verdampfen kann, sodass bereits die Katalysatorschicht flutet und die Transportwege für Sauerstoff zum Katalysator blockiert werden.¹⁹² Um das Fluten der Katalysatorschicht zu vermeiden, muss mehr Wasser über die Anode abgeführt werden. Die Autoren schlagen zum Erreichen dieses Transportvorgangs eine Druckminderung an der Anodenseite vor. Auch eine Änderung der Materialeigenschaften der kathodenseitigen Katalysator- und mikroporösen Schicht, um das Barrierepotential dieser zu erhöhen, wird vorgeschlagen, wenngleich dieses experimentell schwieriger zu erzielen ist.¹⁹² Kurz darauf wurde das Modell auch mit einer Double-Trap-Kinetik versehen, um mehrere Mikrokinetikmodelle berücksichtigen zu können.¹⁹³ Die vorliegende Beschreibung der PEMFC und der darin stattfindenden Transportvorgänge wird für weitere Forschungsarbeiten verwendet. Als Beispiele sind hier die Modellierung entlang des Transportkanals als Kombination MEA-Modell und Mehrphasentransport sowie zum Studium von Inhomogenitäten im Kohlefasergewebe in dünnen Gasdiffusionsschichten zu nennen.^{194,195,196} Auch die Langzeitstabilität und Leistung von PEMFCs bezogen auf Membraneffekte war Gegenstand der Modellierung.¹⁹⁷ Zum tieferen Verständnis der Herangehensweise der Autoren sei an dieser Stelle auf die einzelnen Veröffentlichungen verwiesen, sowie auf das kritische Review von *Weber et al.*¹⁶⁹ zur Modellierung von Transportphänomenen in PEMFCs.

Vetter-Schumacher-Modell

Wie in den letzten Kapiteln deutlich wurde, gibt es in der Literatur eine Vielzahl an Modellen, welche sich mit der Beschreibung der PEMFC beschäftigen. Allerdings wurde nahezu kein Modell mit vollständigem Code oder Implementierungsbeschreibung und Lösereigenschaften zur Verfügung gestellt. Dies nahmen *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ zum Anlass, um ein Modell inklusive MATLAB-Code zu veröffentlichen, das als Ausgangsplattform für weitere Forschung dienen soll. Entwickelt wurde ein eindimensionales Fünf-Schicht-Modell der Membran-Elektroden-Einheit, welches stationär, makrohomen, nicht-isotherm und zweiphasig alle relevanten Transportprozesse abbildet. Makrohomen bedeutet, dass jede Schicht nicht in ihrer Struktur aufgelöst wird, sondern gemittelt mit Porosität und Ionomeranteil dargestellt werden. Die Gleichungen werden als Kontinuitätsgleichungen implementiert. Dabei werden die

Transportvorgänge für Elektronen und Protonen über das Ohm'sche Gesetz, Wärmetransport über die Fourier-Wärmeleitung und der Gastransport über das Fick'sche Gesetz beschrieben. Konvektiver Stofftransport wird nicht betrachtet. Der Wassergehalt der Membran wird als Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe in Abhängigkeit von Rückdiffusion und elektro-osmotischem Effekt beschrieben. Die Darstellung von flüssigem Wasser im porösen Medium orientiert sich am Darcy-Gesetz. Als Quellen oder Senken für die Transportprozesse dienen die Reaktionen (über Butler-Volmer beschrieben), Ab- und Desorption von Wasserdampf am Ionomer, Kondensieren und Verdampfen von Wasser sowie die Erzeugung von Wärme durch bewegte Ladung (Joule'sche Wärmeerzeugung). Die Membran wird als impermeabel für Gase angesehen. Für den Wasser- und Ionentransport durch die Membran werden empirische Parametermodelle herangezogen. Betriebsbedingungen wie Temperatur, Druck, relative Feuchte und Feedgaszusammensetzung lassen sich über die Anfangswerte und Randbedingungen steuern. Das Modell kann in kurzer Zeit Polarisationskurven und Profile der abhängigen Variablen erzeugen und ist somit ein guter Ausgangspunkt um weitere Aspekte der PEMFC zu implementieren. Möglichkeiten zur Erweiterung des *Vetter-Schumacher-Modells* sind eine transiente Betriebsweise, Doppelschichteffekte, Katalysatordegradation, Maxwell-Stefan-Diffusion anstelle von Fick'scher Diffusion, alternative mikrokinetische Modelle, Schwerkraft, Eisbildung oder der Gasübergang durch die Membran. Zudem wird in diesem Modell der Mehrphasentransport in der Gasdiffusionsschicht empirisch für ein spezifisches Produkt modelliert. Hier ist eine universelle Erweiterung denkbar.¹⁸

3 Ziel und Umfang der Arbeit

In dieser Arbeit soll ein an die Literatur angelehntes stationäres OpenSource-Modell (von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸) der Membran-Elektroden-Einheit für PEMFCs zuerst in die kommerzielle Software *COMSOL Multiphysics*[®] überführt und gegen die Literatur mittels Polarisationskurven und Variablenprofilen validiert werden. Im nächsten Schritt wird das bestehende stationäre Modell mit weiteren zusätzlichen Funktionen ausgestattet, wobei der Nutzer zwischen den Funktionen wählen kann. Es soll zum einen die Double-Trap-Kinetik als zusätzliches mikrokinetisches Modell als Alternative zur Butler-Volmer-Kinetik eingeführt werden. Des Weiteren wird die Maxwell-Stefan-Diffusionsgleichung als weitere Auswahlmöglichkeit zur Fick'schen Diffusion implementiert. Zuletzt wird die spezifische Beschreibung einer bestimmten GDL durch ein allgemeines Transportmodell für die Flüssigphase in Abhängigkeit von Kontaktwinkel und Kapillardruck ersetzt. Die neuen Funktionen werden mit dem bestehenden Modell verglichen und das neue GDL-Modell mit den Parametern des zuvor genutzten Materials validiert.

Im nächsten Schritt werden Parametervariationen von Betriebsbedingungen, Transportparameter und kinetischen Daten durchgeführt, um Trends und Abhängigkeiten im Modell und deren Auswirkung auf leistungsbezogene Parameter, wie maximale Leistung und limitierende Stromdichte zu zeigen. Dabei geht es hauptsächlich darum, Forschungsbedarf für Polymerelektrolytbrennstoffzellen in kurzer Zeit anhand von Polarisationskurven zu identifizieren und bei möglichen Materialscreenings im Labor unterstützend beizutragen. Des Weiteren wird der kinetische Bereich der Polarisationskurven mit experimentellen Daten verglichen und angepasst.

Basierend auf dem bestehenden stationären Modell werden, ausgehend von der allgemeinen Transportgleichung, die transienten Terme der partiellen Differentialgleichungen für die abhängigen Variablen hergeleitet. Die zeitabhängigen Berechnungen werden validiert, indem Polarisationskurven mit sehr langen Laufzeiten gegen die stationäre Lösung betrachtet werden. Durch die Nutzung des transienten Lösungsansatzes können in der Folge über die Anpassung der Randbedingung potentiostatisch weitere Experimente wie Zyklovoltammetrie und elektrochemische Impedanzspektroskopie abgebildet werden. Hier soll für die elektrochemische Impedanzspektroskopie ein Auswertungsskript in MATLAB das Erstellen von Nyquist- und Bode-Plots über diskrete Fourier-Transformation in kurzer Zeit gewährleisten. Mit beiden elektrochemischen Experimenten soll der Einfluss einer Doppelschichtkapazität studiert werden. Zudem soll der Einfluss der im stationären Modell untersuchten Parametertrends und Betriebsbedingungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie für das transiente Modell bestätigt werden.

Im letzten Teil werden ausgewählte Funktionen des Modells in die Open-Source-CFD-Software *OpenFOAM*[®] übersetzt. Dabei ist es das Ziel tiefere Einblicke und Steuerungsmöglichkeiten in der numerischen Lösung der Differentialgleichung zu erhalten. Hier wird der Weg der Implementierung bis zum aktuellen Stand aufgezeigt. Zum einen werden Versuche gezeigt, die PEMFC mit einem einfachen an die Beschreibung eines konjugierten Wärmetransports angelegten Codes zu beschreiben. Im Anschluss wird dann die Entwicklung und Implementierung neuer Klassen für Schichten der PEMFC in den Bestandcode *multiRegionFoam*, welcher aus einer Kooperation mit Dr. Holger Marschall aus dem Fachgebiet der Modellierung von Mehrphasenströmungen erhalten wurde, aufgezeigt. Ein Testfall für eine Membran-Elektroden-Einheit wird aufgesetzt und anhand dessen die Ergebnisse des letzten Entwicklungsstands des Codes für PEMFCs gezeigt

4 Modellbeschreibung

In diesem Abschnitt wird das verwendete Modell detailliert erklärt. Ausgehend von der betrachteten Wasserstoffbrennstoffzelle wird unter Annahmen eine Modellgeometrie abgeleitet. Die betrachteten Schichten werden mit Transportprozessen verknüpft, welche über ein System gekoppelter, partieller Differentialgleichungen dargestellt werden. Die Transportgleichungen werden von der allgemeinen Transportgleichung abgeleitet und mit Quellen und Senken verknüpft. Des Weiteren wird eine Übersicht über die Transmissions- und Sprungbedingungen gegeben und die Berechnung der Ergebnisparameter erläutert.

4.1. Lokalisierte Übersicht

4.1.1. Geometrie

Zuerst wurde die eindimensionale Geometrie für die Simulation festgelegt. Die folgende **Abbildung-4-1** zeigt die Überführung einer Brennstoffzelle in die für die Simulation verwendete eindimensionale Geometrie.

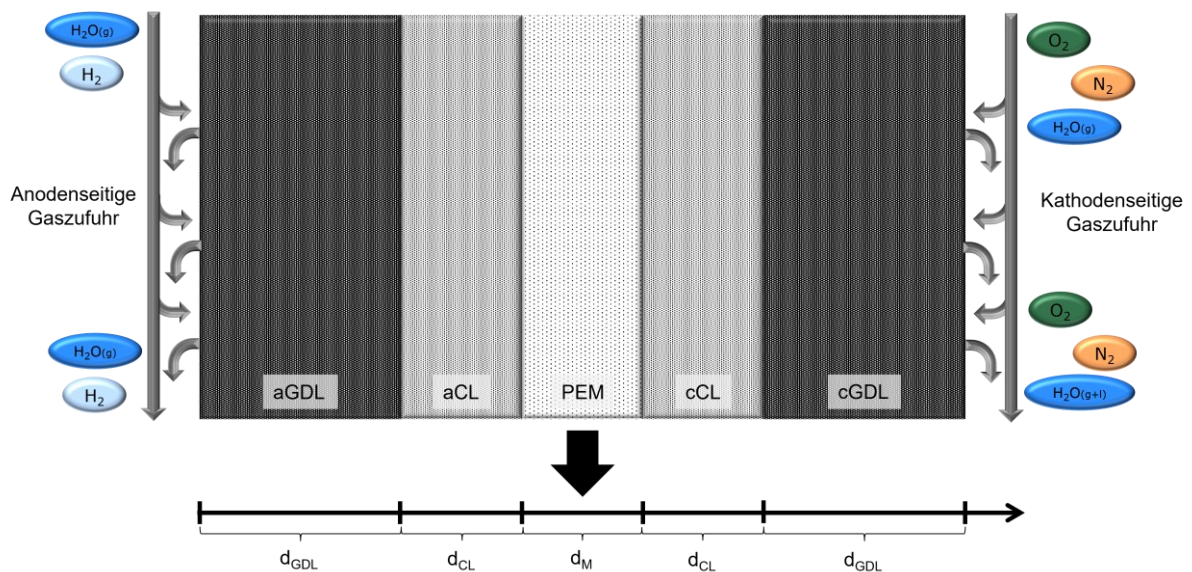


Abbildung-4-1 Überführung einer Brennstoffzelle in die eindimensionale Modellgeometrie.

Die Bipolarplatten zur Stromabnahme und Kühlung mit ihren integrierten Kanälen zur Gaszufuhr und Produktentnahme werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Es handelt sich um ein Modell der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA). Diese besteht aus den Gasdiffusions- und Katalysatorschichten für Anode (aGDL, aCL), Kathode (cGDL, cCL) und der zentralen Polymerelektrolytmembran (PEM). Eine mikroporöse Schicht zwischen Gasdiffusionsschicht und Katalysatorschicht wird nicht betrachtet. Die Dicken der jeweiligen Schichten sind für Anode und Kathode identisch. Die folgende **Tabelle 4-1** zeigt die standardmäßig verwendeten Materialien und deren Schichtdicke.

Tabelle 4-1 Standardmäßig verwendete Materialien und Schichtdicken.^{18,73}

Schicht	Material	Dicke / μm
Gasdiffusionsschicht, d_{GDL}	Toray TGP-H-060	160
Katalysatorschicht, d_{CL}	Pt/C (HISPEC-3000)	10
Polymerelektrolytmembran, d_{M}	Nafion NR-211	25

4.1.2. Mathematisches Modell

In diesem Schritt werden die Auswahl der Transportprozesse, die Herleitung der zugehörigen Gleichungen, Quell- und Senkterme, sowie weitere Annahmen des Modells beschrieben. Die Auswahl der Transportvariablen ist an das stationäre Modell der Membran-Elektroden-Anordnung von *Vetter und Schumacher*¹⁸ angelehnt. Betrachtet werden der Fluss von Elektronen in der Elektrode und von Protonen im Elektrolyten, Wärmeleitung, die Diffusion von Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2) und Wasserdampf (v), der Wassertransport durch das Ionomer sowie des flüssigen Produktwassers. Die folgende **Tabelle 4-2** zeigt die Zuordnung der Transportprozesse zu zuvor definierter Geometrie und die zugehörigen abhängigen Variablen.

Tabelle 4-2 Zuordnung der Transportprozesse und abhängigen Variablen zur MEA-Geometrie.

Transportprozess	abhängige Variable	aGDL	aCL	M	cCL	cGDL
Wärmeleitung	Temperatur T	✓	✓	✓	✓	✓
Elektronenleitung	Elektrodenpotential ϕ_e	✓	✓	-	✓	✓
Protonenleitung	Elektrolytpotential ϕ_p	-	✓	✓	✓	-
Diffusion H_2	Stoffmengenanteil x_{H_2}	✓	✓	-	-	-
Diffusion O_2	Stoffmengenanteil x_{O_2}	-	-	-	✓	✓
Diffusion v	Stoffmengenanteil x_v	✓	✓	-	✓	✓
Wassertransport durch Ionomer	Wassergehalt λ	-	✓	✓	✓	-
Flüssigwassertransport	Sättigung s	-	-	-	✓	✓

Alle Transportprozesse werden über partielle Differentialgleichungen abgebildet. Zur Herleitung dieser wird als Ausgangspunkt die Bilanz einer extensiven, physikalischen Größe ψ über ein Kontrollvolumen V herangezogen (Gleichung 4-1). Hier wird die zeitliche Akkumulation der extensiven Größe ψ in Abhängigkeit von konvektiven, diffusiven und Quell- /Senkbeiträgen beschrieben.^{198,199}

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho\psi \, dV = - \oint_{S(t)} \vec{n} \cdot (\rho\psi\vec{u}) \, dS - \oint_{S(t)} \vec{n} \cdot (-\Gamma_{\psi,d}\nabla\psi) \, dS + \int_{V(t)} S_{\psi}(\psi) \, dV \quad (4-1)$$

Durch die Anwendung von Leibniz Theorem und des Gauss'schen Theorems wird das totale Differential der Akkumulation in ein partielles (Gleichung 4-2) sowie die Oberflächenintegrale der Konvektion (Gleichung 4-3) und Diffusion (Gleichung 4-4) in ein Volumenintegral überführt.²⁰⁰

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho\psi \, dV = \int_{V(t)} \frac{\partial}{\partial t} (\rho\psi) \, dV \quad (4-2)$$

$$\oint_{S(t)} \vec{n} \cdot (\rho\psi\vec{u}) dS = \int_{V(t)} \nabla \cdot (\rho\psi\vec{u}) dV \quad (4-3)$$

$$\oint_{S(t)} \vec{n} \cdot (-\Gamma_{\psi,d}\nabla\psi) dS = \int_{V(t)} \nabla \cdot (-\Gamma_{\psi,d}\nabla\psi) dV \quad (4-4)$$

Anschließend wird der diffusive Fluss der extensiven, physikalischen Größe ψ mit j_ψ substituiert (Gleichung 4-5).^{198,199}

$$j_\psi(\psi) = -\Gamma_{\psi,d}\nabla\psi \quad (4-5)$$

Für die Integralbilanz ergibt sich somit Gleichung 4-6.

$$\int_{V(t)} \frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi) dV = - \int_{V(t)} \nabla \cdot (\rho\psi\vec{u}) dV - \int_{V(t)} \nabla \cdot (j_\psi(\psi)) dV + \int_{V(t)} S_\psi(\psi) dV \quad (4-6)$$

Die Lokalisierung dieser Integralbilanz resultiert in einer allgemeinen Differentialgleichung für den Transport einer extensiven, physikalischen Größe ψ (Gleichung 4-8).

$$\int_{V(t)} \left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi) + \nabla \cdot (\rho\psi\vec{u}) + \nabla \cdot (j_\psi(\psi)) - S_\psi(\psi) \right] dV = 0 \quad (4-7)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi) + \nabla \cdot (\rho\psi\vec{u}) + \nabla \cdot (j_\psi(\psi)) - S_\psi(\psi) = 0 \quad (4-8)$$

Eine der Hauptannahmen für das Modell ist, dass der Transport aufgrund von Konvektion in den porösen Medien auf den betrachteten kleinen Skalen im Vergleich zu diffusiven Effekten vernachlässigbar ist, wodurch sich die partielle Differentialgleichung für eine extensive, physikalische Größe ψ zu Gleichung 4-9 vereinfacht.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi) + \nabla \cdot (j_\psi(\psi)) - S_\psi(\psi) = 0 \quad (4-9)$$

In den folgenden Absätzen wird die Herleitung der partiellen Differentialgleichungen für die Transportprozesse mit ihren abhängigen Variablen aufgezeigt. Die jeweilige extensive Größe ψ wird hier über konstitutive Modellierung in eine intensive Größe überführt.

Temperatur

Zur Herleitung der Differentialgleichung für die Temperatur T wird als extensive Größe ψ die spezifische innere Energie u verwendet. Die Dichte ρ wird als volumenunabhängig betrachtet. Ausgehend von Gleichung 4-9 wird folgende Transportgleichung erhalten:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (j_u(u)) - S_u(u) = 0 \quad (4-10)$$

Die extensive Größe der inneren Energie u wird durch die intensive Größe der Temperatur T ersetzt (Gleichung 4-11). Die Wärmekapazität c_p wird als konstant angesehen. Für den diffusiven Wärmefluss j_u wird der Ansatz der Wärmeleitung nach Fourier mit der Wärmeleitfähigkeit k_T verwendet (Gleichung 4-12).^{201,202}

$$\partial u = c_p \partial T \quad (4-11)$$

$$j_u = -k_T \nabla T \quad (4-12)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_T \nabla T) - S_T(T) = 0 \quad (4-13)$$

Gleichung 4-13 wird im Modell zur Berechnung des Temperaturprofils verwendet.

Elektroden- und Elektrolytpotential

Zur Herleitung des Potentials im elektronenleitenden Feststoff, bzw. protonenleitenden Polymerelektrolyten wird zunächst eine Ladungsbilanz über das Volumen gebildet, wofür sich die Differentialgleichung in Gleichung 4-14 dargestellt wird. $\rho_{e/p}$ stellt hier die volumenbezogene Ladungsdichte an Elektronen (e), bzw. Protonen (p) dar.

$$\frac{\partial \rho_{e/p}}{\partial t} + \nabla \cdot (j_{\rho_{e/p}}(\rho_{e/p})) - S_{\rho_e}(\rho_e) = 0 \quad (4-14)$$

Über das Gauß'sche Gesetz (Gleichung 4-15) kann die Ladungsdichte $\rho_{e/p}$ über das elektrische Potential ϕ_e , bzw. Elektrolytpotential ϕ_p , und die Kapazität C ausgedrückt werden. Für die elektrische, bzw. protonische Stromflussdichte $j_{\rho_{e/p}}$ wird das Modell des Ohm'schen Gesetzes mit der elektrischen Leitfähigkeit σ (Gleichung 4-16), bzw. protonischen Leitfähigkeit κ verwendet (Gleichung 4-17).^{26,202}

$$\partial \rho_{e/p} = \partial \left(\frac{Q_{e/p}}{V} \right) = \frac{C}{V} \partial \phi_{e/p} \quad (4-15)$$

$$j_{\rho_e} = -\sigma \nabla \phi_e \quad (4-16)$$

$$j_{\rho_p} = -\kappa \nabla \phi_p \quad (4-17)$$

$$\frac{C}{V} \frac{\partial \phi_e}{\partial t} + \nabla \cdot (-\sigma \nabla \phi_e) - S_{\phi_e}(\phi_e) = 0 \quad (4-18)$$

$$\frac{C}{V} \frac{\partial \phi_p}{\partial t} + \nabla \cdot (-\kappa \nabla \phi_p) - S_{\phi_p}(\phi_p) = 0 \quad (4-19)$$

Gleichung 4-18 wird im Modell zur Beschreibung des Elektrodenpotentials, Gleichung 4-19 für das Elektrolytpotential verwendet. Die Kapazität C beschreibt die elektrochemische Doppelschicht, welche sich an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Elektrode ausbildet. Dieser Effekt tritt nur in der Katalysatorschicht auf, weshalb dieser Term für alle anderen Schichten entfällt.

Für manche Rechnungen wird der transiente Term für beide Potentiale unter der Annahme, dass der Ladungstransport wesentlich schneller stattfindet als der Massentransport und aufgrund schwieriger Parametrisierung der Kapazität, nicht berücksichtigt. Dies wird in den jeweiligen Kapiteln gekennzeichnet.

Stoffmengenanteile der Gase

Zur Herleitung der Differentialgleichungen für die Stoffmengenanteile x_i der Gase Wasserstoff H_2 , Sauerstoff O_2 und Wasserdampf v , wird eine volumenbezogene Stoffmengenbilanz gebildet (Gleichung 4-20).

$$\frac{1}{V} \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (j_{n_i}(n_i)) - S_{n_i}(n_i) = 0 \quad (4-20)$$

Für das Gasgemisch werden die Stoffmengenanteile x_i über die Konzentrationen c_i eingeführt (Gleichung 4-21). Die Gesamtgaskonzentration c_t wird hierbei als konstant angesehen und über das ideale Gasgesetz berechnet. Für den diffusiven Stoffmengenfluss j_{n_i} wird das Modell der Fick'schen Diffusion mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten für poröse Medien D_i^{eff} verwendet (Gleichung 4-22).^{203,204}

$$\frac{1}{V} \partial n_i = \partial c_i = c_t \partial x_i \quad (4-21)$$

$$j_{n_i} = -c_t D_i^{\text{eff}} \nabla x_i \quad (4-22)$$

$$c_t \frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-c_t D_i^{\text{eff}} \nabla x_i) - S_i(x_i) = 0 \quad (4-23)$$

Gleichung 4-23 wird für die Berechnung des Stoffmengenanteils von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf verwendet.

Alternativ ist es möglich, den diffusiven Fluss j_{n_i} über die Maxwell-Stefan-Gleichung (Gleichung 4-24) zu bestimmen. Die Maxwell-Stefan-Diffusion ist im Allgemeinen für Mehrkomponentensysteme valide und deswegen auch in diesem $H_2/O_2-H_2O-N_2$ -System anwendbar.²⁰⁵

$$j_{n_i} = - \left(\rho \omega_i \sum_k D_{ik} d_k \right) \quad (4-24)$$

$$d_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - \omega_k) \nabla p] \quad (4-25)$$

Bei der Beschreibung der Maxwell-Stefan-Diffusion werden Stoffmengenanteile x_i , Massenanteile ω_i , sowie die Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizientenmatrix D_{ik} berücksichtigt. Der Index k steht für die anderen Komponenten im betrachteten System. Zusätzliche thermische Diffusionskoeffizienten werden nicht berücksichtigt.

Wassergehalt der Membran

Für die Herleitung der partiellen Differentialgleichung für den Wassergehalt der Membran λ wird eine Massenbilanz über das Volumen gebildet, wodurch Gleichung 4-26 erhalten wird. Der Wassergehalt der Membran λ beschreibt die Anzahl an vorhandenen Wassermolekülen pro Säuregruppe im Ionomer und stellt somit ein Maß für den Feuchtigkeitsgrad der Membran dar.

$$\frac{\partial \rho_\lambda}{\partial t} + \nabla \cdot (j_{\rho_\lambda}(\rho_\lambda)) - S_{\rho_\lambda}(\rho_\lambda) = 0 \quad (4-26)$$

Der Wassergehalt λ leitet sich über das Äquivalentgewicht der Membran EW sowie deren molarem Volumen V_M ab (Gleichung 4-27). Der Massenfluss setzt sich aus zwei Mechanismen zusammen (Gleichung 2-28). Zum einen findet Diffusion aufgrund eines Feuchtigkeitsgradienten statt (Gleichung 4-29), zum anderen ziehen Protonen, welche sich durch die Membran bewegen, Protonen mit sich (Gleichung 4-30). Diese Migration wird elektroosmotischer Zügeffekt genannt und wird über den elektroosmotischen Zugkoeffizienten ξ , die protonische Leitfähigkeit κ , sowie das Protonenpotential ϕ_p berechnet.

$$\rho_\lambda = \frac{\rho_M}{EW} \lambda = \frac{1}{V_M} \lambda \quad (4-27)$$

$$j_{\rho_\lambda} = j_{\rho_\lambda, D} + j_{\rho_\lambda, EO} \quad (4-28)$$

$$j_{\rho_\lambda, D} = -\frac{D_\lambda}{V_M} \nabla \lambda \quad (4-29)$$

$$j_{\rho_\lambda, EO} = \frac{\xi}{F} j_{\rho_p} = -\frac{\xi \kappa}{F} \nabla \phi_p \quad (4-30)$$

$$\frac{1}{V_M} \frac{\partial \lambda}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\frac{D_\lambda}{V_M} \nabla \lambda - \frac{\xi \kappa}{F} \nabla \phi_p \right) - S_\lambda(\lambda) = 0 \quad (4-31)$$

Gleichung 4-31 wird im Modell zur Beschreibung des Wassertransports durch das Ionomer unter Berücksichtigung von Diffusion und Migration verwendet.

Flüssigwasser im porösen Medium

Zur Beschreibung des Flüssigwassertransports im porösen Medium wird zunächst eine Massenbilanz über das Volumen gebildet (Gleichung 4-32). Als Maß für das Wasser wird die Sättigung s eingeführt, welche den Volumenanteil an flüssigem Wasser in einer Pore beschreibt.

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot (j_{\rho_s}(\rho_s)) - S_{\rho_s}(\rho_s) = 0 \quad (4-32)$$

Gleichung 4-33 beschreibt die Abhängigkeit der Sättigung s von der Dichte ρ_W und dem molaren Volumen V_W des Wassers. Für den diffusiven Fluss von Wasser durch ein poröses Material j_{ρ_s} wird das Darcy-Gesetz mit der hydraulischen Permeabilität K und der dynamischen Viskosität von Wasser η_W angenommen (Gleichung 4-34).^{18,23,165,190}

$$\rho_s = \frac{\rho_W}{M_W} s = \frac{1}{V_W} s \quad (4-33)$$

$$j_{\text{Darcy}} = \frac{K}{\eta_W V_W} \rho_W g \nabla h \quad (4-34)$$

Über die Kapillargleichung (Gleichung 4-35) lässt sich das Darcy-Gesetz über den Kapillardruck p_C , die Oberflächenspannung γ , den Kontaktwinkel Θ und dem Porenradius r_p mit der Sättigung s verknüpfen, wodurch die Beschreibung des diffusiven Flusses wie in Gleichung 4-39 erfolgt.^{23,165,190,192,206}

$$h = \frac{2\gamma \cos(\Theta)}{\rho_W g r_p} \quad (4-35)$$

$$p_C(s, x, y, z) = -\frac{2\gamma\cos(\Theta)}{r_p} \quad (4-36)$$

$$\Leftrightarrow \rho_W g h = -p_C(s, x, y, z) \quad (4-37)$$

$$\Leftrightarrow \rho_W g \nabla h = -\frac{\partial p_C(s)}{\partial s} \nabla s \quad (4-38)$$

$$j_{\rho_s} = -\frac{K}{\eta_W V_W} \left(\frac{\partial p_C(s)}{\partial s} \right) \nabla s \quad (4-39)$$

$$\frac{1}{V_W} \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-\frac{K}{\eta_W V_W} \left(\frac{\partial p_C(s)}{\partial s} \right) \nabla s \right) - S_s(s) = 0 \quad (4-40)$$

Gleichung 4-40 wird im Modell zur Beschreibung des Flüssigwassertransports durch die porösen Schichten auf der Kathodenseite verwendet. Für die Anode ist die Annahme, dass hier kein oder nur vernachlässigbar wenig Wasser in flüssiger Form vorliegt.

Quell- und Senkterme

Als Quell- und Senkterme werden die Joule'sche Wärmezeugung aufgrund bewegter Ladung (e, p), die Reaktionen (r, i, F) der Wasserstoffoxidation (HOR) und Sauerstoffreduktion (ORR), die Ab-, bzw. Desorption (ad) von Wasserdampf an der Membran sowie die reversible Phasenumwandlung von Wasser zwischen flüssig und gasförmig (ec) bezeichnet. Die Quell- und Senkterme der betrachteten abhängigen Variablen lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die betrachteten Prozesse können als Wärme-, Massen- und Ladungsquellen, bzw. -senken dienen. Die folgende **Tabelle 4-3** zeigt eine Übersicht über die Quell- und Senkterme mit ihrer Zuordnung zu der Geometrie.¹⁸

Tabelle 4-3 Zuordnung der Quell- und Senkterme zur Geometrie.¹⁸

Q/S	aGDL	aCL	M	cCL	cGDL
Wärme					
S_T	$S_{T,e}$	$S_{T,e} + S_{T,p} + S_{T,r} + S_{T,ad}$	$S_{T,p}$	$S_{T,e} + S_{T,p} + S_{T,r} + S_{T,ad} + S_{T,ec}$	$S_{T,e} + S_{T,ec}$
Ladung					
S_{ϕ_e}	0	$-I$	-	I	0
S_{ϕ_p}	-	I	0	$-I$	-
Masse					
S_{H_2}	0	$-S_F$	-	-	-
S_{O_2}	-	-	-	$-S_F/2$	0
S_v	0	$-S_{ad}$	-	$-S_{ad} - S_{ec}$	$-S_{ec}$
S_λ	-	S_{ad}	0	$S_F + S_{ad}$	-
S_s	-	-	-	S_{ec}	S_{ec}

Hierbei ist es wichtig, die Annahmen für das Wasser auf der Kathodenseite zu erwähnen. Das entstehende Produktwasser wird zuerst in der Katalysatorschicht in das Ionomer aufgenommen, bevor es entweder in Richtung Anode diffundiert oder in den gasförmigen Zustand desorbiert werden kann. Erst dann kann die Phasenumwandlung stattfinden.

Im Folgenden wird die Berechnung der Quell- und Senkterme erklärt. Für die Wärmeerzeugung aufgrund bewegter Ladung (Joule'sche Wärmeerzeugung) ergeben sich für Elektronen und Protonen folgende Zusammenhänge:¹⁸

$$S_{T,e} = \sigma(\nabla\phi_e)^2 \quad (4-41)$$

$$S_{T,p} = \kappa(\nabla\phi_p)^2 \quad (4-42)$$

Für die Quellen und Senken aufgrund der Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion werden die folgenden Gleichungen verwendet, wobei I die volumetrische Austauschstromdichte, η_r das Überpotential der Reaktion und ΔS_r die Reaktionsentropie darstellt. Die Berechnung der volumetrischen Austauschstromdichte wird im weiteren Verlauf der Modellbeschreibung verdeutlicht.¹⁸

$$S_{T,r} = I\eta_r - S_F T \Delta S_r \quad (4-43)$$

$$S_F = \frac{I}{2F} \quad (4-44)$$

Die folgenden Gleichungen beschreiben die Quell- und Senkterme, die von der Ab- und Desorption von Wasserdampf am Ionomer hervorgerufen werden. H_{ad} stellt die molare Enthalpie der Ab-/Desorption dar, $k_{a/d}$ den Massentransferkoeffizienten, d die Schichtdicke und λ_{eq} den Gleichgewichtswassergehalt der Membran in Abhängigkeit der relativen Feuchte.¹⁸

$$S_{T,ad} = H_{ad} S_{ad} \quad (4-45)$$

$$S_{ad} = \begin{cases} \frac{k_a}{dV_M} (\lambda_{eq} - \lambda) & \text{falls } \lambda < \lambda_{eq} \quad \text{Absorption} \\ \frac{k_d}{dV_M} (\lambda_{eq} - \lambda) & \text{falls } \lambda > \lambda_{eq} \quad \text{Desorption} \end{cases} \quad (4-46)$$

Für die Quell- und Senkterme der reversiblen Phasenumwandlung von flüssigem Wasser und Wasserdampf werden die nachfolgenden Gleichungen verwendet. Dabei stellt H_{ec} die molare Enthalpie für die Phasenumwandlung des Wassers, $\gamma_{e/c}$ die Verdampf-, bzw. Kondensationsrate und x_{sat} den Sättigungsstoffmengenanteil für Wasserdampf in der Gasphase dar.¹⁸

$$S_{T,ec} = H_{ec} S_{ec} \quad (4-47)$$

$$S_{ec} = \begin{cases} \gamma_e c_t (x_v - x_{sat}) & \text{falls } x_v < x_{sat} \quad \text{Verdampfen} \\ \gamma_c c_t (x_v - x_{sat}) & \text{falls } x_v > x_{sat} \quad \text{Kondensieren} \end{cases} \quad (4-48)$$

$$\text{mit } x_{sat} = \frac{p_{sat}}{p} \quad (4-49)$$

Elektrochemische Gleichungen

Für die Berechnung der volumetrischen Stromdichte für Wasserstoffoxidation (HOR) und Sauerstoffreduktion (ORR) wird standardmäßig die Butler-Volmer-Gleichung (4-50) verwendet. Das reversible Zellpotential $\Delta\phi_0$ wird durch die Nernst-Gleichung (4-51) bestimmt.^{18,23,26}

$$I = i_{0,r} a_r \left\{ \exp \left[\frac{\beta_r 2F}{RT} \eta_r \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \beta_r) 2F}{RT} \eta_r \right] \right\} \quad (4-50)$$

$$\Delta\phi_0 = - \frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{p_{H_2}}{p_{ref}} \right) \left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}} \right)^{0,5} \right] \quad (4-51)$$

Empirische Butler-Volmer-Kinetik

Um die HOR zu modellieren, berechnen sich die Austauschstromdichte $i_{0,HOR}$ (empirisch) und das anodische Überpotential η_{HOR} wie folgt:^{18,23,26,131}

$$i_{0,HOR} = 2,7 \cdot 10^3 \frac{A}{m_{Pt}^2} \exp \left[\frac{16 \frac{kJ}{mol}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4-52)$$

$$\eta_{HOR} = \Delta\phi - \Delta\phi_{0,HOR} \quad (4-53)$$

$$\Delta\phi = \phi_e - \phi_p \quad (4-54)$$

$$\Delta\phi_{0,HOR} = - \frac{T\Delta S_{HOR}}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{x_{H_2} p}{p_{ref}} \right) \quad (4-55)$$

Dabei beschreibt $\Delta\phi$ die galvanische Potentialdifferenz, während $\Delta\phi_0$ die reversible Potentialdifferenz für die Halbzellenreaktion der Wasserstoffoxidation darstellt.

Für die Berechnung der kathodenseitigen ORR stellen sich die Gleichungen folgendermaßen dar:^{18,23,26,130}

$$i_{0,ORR} = 2,45 \cdot 10^{-4} \frac{A}{m_{Pt}^2} \left(\frac{x_{O_2} p}{p_{ref}} \right)^{0,54} \exp \left[\frac{67 \frac{kJ}{mol}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4-56)$$

$$\eta_{ORR} = \Delta\phi_0 - \Delta\phi \quad (4-57)$$

$$\Delta\phi = \phi_e - \phi_p \quad (4-58)$$

$$\Delta\phi_{0,ORR} = - \frac{\Delta H - T\Delta S_{ORR}}{2F} - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{x_{O_2} p}{p_{ref}} \right) \quad (4-59)$$

Die standardmäßig verwendete Platinbeladung a_r , die Symmetriefaktoren β_r sowie die Entropien ΔS_r und Enthalpien ΔH_r bei Standardbedingungen sind in der folgenden **Tabelle 4-4** für die beiden Halbzellenreaktionen angegeben.

Tabelle 4-4 Elektrochemische Parameter der beiden Halbzellenreaktionen für das empirische Modell.^{18,26,207}

Halbzellenreaktion	$a_r / m_{Pt}^2 m^{-3}$	$\beta_r / -$	$\Delta S_r / J mol^{-1} K^{-1}$	$\Delta H_r / kJ mol^{-1}$
HOR	$1 \cdot 10^7$	0,5	0,104	-
ORR	$3 \cdot 10^7$	0,5	-163,3	-285,83

Double-Trap-Kinetik

Anhand des in Kapitel 2.3.1 gezeigten Reaktionsmechanismus der Double-Trap (DT) Kinetik wird ein Ausdruck für die Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktionsreaktion hergeleitet. Bei Verwendung der Double-Trap-Kinetik wird die Wasserstoffoxidation weiterhin als empirische Butler-Volmer-Kinetik betrachtet. Für die DT-Kinetik ergeben sich für die vier Reaktionsschritte der reduktiven Adsorption (RA), der dissoziativen Adsorption (DA), des reduktiven Übergangs (RT) und der reduktiven Desorption (RD) die freien Reaktionsenergien ΔG_i^* in den folgenden Gleichungen. Ein “-“ vor der Reaktionsbezeichnung bezieht sich auf die Rückreaktion, Symmetriefaktor β_r und Überpotential η_{ORR} werden dabei wie zuvor berechnet.¹³²

$$\Delta G_{\text{DA}}^* = \Delta G_{\text{DA}}^{*0} \quad (4-60)$$

$$\Delta G_{-\text{DA}}^* = \Delta G_{\text{DA}}^{*0} - \Delta G_{\text{O}}^0 \quad (4-61)$$

$$\Delta G_{\text{RA}}^* = \Delta G_{\text{RA}}^{*0} - e\beta_r\eta_{\text{ORR}} \quad (4-62)$$

$$\Delta G_{-\text{RA}}^* = \Delta G_{\text{RA}}^{*0} - \Delta G_{\text{OH}}^0 + e(1 - \beta_r)\eta_{\text{ORR}} \quad (4-63)$$

$$\Delta G_{\text{RT}}^* = \Delta G_{\text{RT}}^{*0} - e\beta_r\eta_{\text{ORR}} \quad (4-64)$$

$$\Delta G_{-\text{RT}}^* = \Delta G_{\text{RT}}^{*0} - \Delta G_{\text{OH}}^0 + \Delta G_{\text{O}}^0 + e(1 - \beta_r)\eta_{\text{ORR}} \quad (4-65)$$

$$\Delta G_{\text{RD}}^* = \Delta G_{\text{RD}}^{*0} - e\beta_r\eta_{\text{ORR}} \quad (4-66)$$

$$\Delta G_{-\text{RD}}^* = \Delta G_{\text{RA}}^{*0} - \Delta G_{\text{OH}}^0 + e(1 - \beta_r)\eta_{\text{ORR}} \quad (4-67)$$

Die intrinsische Rate g_i eines jeden Reaktionsschrittes wird dabei über einen exponentiellen Ansatz bestimmt.¹³²

$$g_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right) \quad (4-68)$$

Über weitere Umformungsschritte und das Lösen linearer Gleichungssysteme werden die Lösungen für die Adsorptionsisothermen für O und OH erhalten.

$$\theta_{\text{O}} = \frac{g_{\text{DA}}(g_{\text{RA}}+g_{-\text{RA}}+g_{-\text{RT}}+g_{\text{RD}}+g_{-\text{RD}})-(g_{\text{RA}}+g_{-\text{RD}})(g_{\text{DA}}-g_{-\text{RT}})}{(g_{\text{DA}}+g_{-\text{DA}}+g_{\text{RT}})(g_{\text{RA}}+g_{-\text{RA}}+g_{-\text{RT}}+g_{\text{RD}}+g_{-\text{RD}})-(g_{\text{RA}}-g_{\text{RT}}+g_{-\text{RD}})(g_{\text{DA}}-g_{-\text{RT}})} \quad (4-69)$$

$$\theta_{\text{OH}} = \frac{g_{\text{DA}}(g_{\text{RA}}-g_{\text{RT}}+g_{-\text{RD}})-(g_{\text{RA}}+g_{-\text{RD}})(g_{\text{DA}}+g_{-\text{DA}}+g_{\text{RT}})}{(g_{\text{DA}}-g_{-\text{RT}})(g_{\text{RA}}-g_{\text{RT}}+g_{-\text{RD}})-(g_{\text{RA}}+g_{-\text{RA}}+g_{-\text{RT}}+g_{\text{RD}}+g_{-\text{RD}})(g_{\text{DA}}+g_{-\text{DA}}+g_{\text{RT}})} \quad (4-70)$$

Die gesamte Austauschstromdichte kann dann über die Annahme, dass die reduktive Desorption den abnehmbaren Stroms liefert, mit Hilfe folgender Gleichung berechnet werden.¹³²

$$i_{0,\text{ORR}} = i^* \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{RD}}^{*0}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\beta_r\eta_{\text{ORR}}}{kT}\right) \theta_{\text{OH}} - i^* \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{RD}}^{*0} + \Delta G_{\text{OH}}^0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{(1 - \beta_r)\eta_{\text{ORR}}}{kT}\right) (1 - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{OH}}) \quad (4-71)$$

Tabelle 4-5 Elektrochemische Parameter der beiden Halbzellenreaktionen für die Double-Trap-Kinetik.¹³²

Parameter	Einheit	Wert
ΔG_{RA}^0	eV	0,609
ΔG_{DA}^0	eV	0,391
ΔG_{RT}^0	eV	0,590
ΔG_{RD}^0	eV	0,278
ΔG_{OH}^0	eV	-0,376
ΔG_O^0	eV	-0,343
i^*	A m ⁻²	1000

Wassereigenschaften

Für die Berechnungen des flüssigen Produktwassertransportes und des Transports durch das Ionomer werden die Viskosität und der Sättigungsdruck von Wasserdampf mit empirischen Modellen berechnet. Für die Viskosität wird die Gleichung (4-72) nach *Vogel-Fulcher-Tammann*²⁰⁸⁻²¹⁰ herangezogen, welche zwischen 2 °C und 95 °C gültig ist. Die Gleichung (4-73) nach *Antoine*²¹¹ für den Sättigungsdruck ist für den Temperaturbereich zwischen 50 °C und 100 °C valide.¹⁸

$$\ln \left[\frac{\eta}{1 \text{ mPa s}} \right] = -3,63148 + \frac{542,05 \text{ K}}{T - 144,15 \text{ K}} \quad (4-72)$$

$$\ln \left[\frac{p_{\text{sat}}}{1 \text{ Pa}} \right] = 23,1963 + \frac{3816,44 \text{ K}}{T - 46,13 \text{ K}} \quad (4-73)$$

Für den Phasenübergang zwischen flüssig und gasförmig werden die folgenden Verdampfungs- γ_e und Kondensationsraten γ_c verwendet.^{18,212} Dabei stellen $k_{e/c}$ die Hertz-Knudsen-Massentransferkoeffizienten²¹³, a_{lg} ein Skalierungsfaktor für die Grenzfläche zwischen flüssig und gasförmig, s_{red} die reduzierte Sättigung dar.¹⁸ Die reduzierte Sättigung korrigiert die Sättigung um die unzugängliche Sättigung s_{im} . Damit wird modelliert, dass nicht das gesamte Flüssigwasser aufgrund von Poreneinschlüssen oder lokaler Morphologie nicht zum Transportprozess oder zur Phasenumwandlung beitragen kann.¹⁸

$$\gamma_e = k_e a_{lg} s_{\text{red}} \quad (4-74)$$

$$\gamma_c = k_c a_{lg} (1 - s_{\text{red}}) \quad (4-75)$$

$$k_e = 5 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_W}} \quad (4-76)$$

$$k_c = 6 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_W}} \quad (4-77)$$

$$s_{\text{red}} = \frac{s - s_{\text{im}}}{1 - s_{\text{im}}} \quad (4-78)$$

Die folgende **Tabelle 4-6** zeigt die restlichen, standardmäßig verwendeten Parameter für die Wassereigenschaften in der Simulation.

Tabelle 4-6 Wassereigenschaften.^{18,204,214}

Parameter	a_{lg} / m^{-1}	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	$V_W / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$s_{im} / -$	$H_{ec} / \text{kJ mol}^{-1}$
Wert	$2 \cdot 10^6$	18	$1,841 \cdot 10^{-5}$	0,12	42

Ionomeigenschaften

Für das Polymerelektrolytmembranmaterial Nafion-211 existieren empirische Modelle^{78,80,81}, um die Leitfähigkeit für Protonen κ , den Diffusionskoeffizienten von Wasser D_λ , den elektroosmotischen Zugkoeffizienten ξ sowie den Wassergehalt im Gleichgewichtszustand λ_{eq} in Abhängigkeit der relativen Feuchte RH zu beschreiben. Dabei beschreibt f den Volumenanteil an Wasser in der Membran.¹⁸

$$\kappa = \epsilon_i^{1,5} \cdot 116 \frac{\text{S}}{\text{m}} \max\{0, f - 0,06\}^{1,5} \cdot \exp \left[\frac{15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4-79)$$

$$f = \frac{\lambda V_W}{\lambda V_W + V_M} \quad (4-80)$$

$$D_\lambda = \epsilon_i^{1,5} \frac{3,842\lambda^3 - 32,03\lambda^2 + 67,74\lambda}{\lambda^3 - 2,115\lambda^2 - 33,013\lambda + 103,37} 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \exp \left[\frac{20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4-81)$$

$$\xi = \frac{2,5\lambda}{22} \quad (4-82)$$

$$\lambda_{eq} = 0,043 + 17,81RH - 39,85RH^2 + 36RH^3 \quad (4-83)$$

Die Ab- und Desorptionsraten $k_{a/d}$ für Wasserdampf an Nafion-211 werden wie folgt berechnet:^{18,82}

$$k_a = 3,53 \cdot 10^{-5} f \exp \left[\frac{20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4-84)$$

$$k_d = 1,42 \cdot 10^{-4} f \exp \left[\frac{20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4-85)$$

Transporteigenschaften im porösen Medium

Für die Berechnung des Gastransports nach dem Fick'schen Diffusionsgesetz in den porösen Schichten wird die Porosität ϵ_p , die Tortuosität τ und die gefluteten Teilbereiche berücksichtigt. Die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_i^{eff} erfolgt über eine modifizierte Chapman-Enskog-Gleichung.^{215,216}

$$D_i^{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau^2} (1 - s)^3 D_{i,ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1,5} \frac{p_{ref}}{p} \quad (4-86)$$

Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{i,ref}$ wird für die Referenztemperatur $T_{ref} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ und -druck $p_{ref} = 1 \text{ bar}$ aus der Literatur entnommen.¹⁸

$$\begin{aligned}
D_{\text{H}_2,\text{ref}} &= 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\
D_{\text{O}_2,\text{ref}} &= 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \\
D_{\text{v},\text{ref}} &= 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{an der Anode} \\
D_{\text{v},\text{ref}} &= 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{an der Kathode}
\end{aligned}$$

Um den Transport von Flüssigwasser durch die Gasdiffusionsschicht zu beschreiben wird für den Kapillardruck p_c das Model von *Oh et al.*²¹⁷ verwendet. Dieses ist für die meisten Gasdiffusionsschichten valide. Die Berechnung erfolgt über die Oberflächenspannung γ , den Benetzungswinkel Θ die hydraulische Permeabilität K , die Leverett-Funktion $J(s)$ und den Porendurchmesser d_p .

$$p_c = \gamma \cos \Theta \sqrt{\frac{\epsilon_p}{K}} J(s) \quad (4-87)$$

$$\gamma = 0,07275 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \left(1 - \frac{0,002}{\frac{T}{1 \text{ K}} - 291} \right) \quad (4-88)$$

$$K = K_{\text{abs}} s_{\text{red}}^3 = \frac{\epsilon_p^3 \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{4}{\pi}} d_p \right)^2}{96(1 - \epsilon_p)^2} s_{\text{red}}^3 \quad (4-89)$$

$$J(s) = 1,417s - 2,12s^2 + 1,263s^3 \quad (4-90)$$

Alternativ wird im Modell von *Vetter und Schumacher*¹⁸ eine empirische Beschreibung der Abhängigkeit des Kapillardrucks von der Sättigung spezifisch für das Material Toray TGP-H-060 von *Nguyen et al.*²¹⁸ verwendet.

$$\frac{p_c}{\text{Pa}} = -0,00011 \exp[-44,02(s - 0,496)] + 278,3 \exp[8,103(s - 0,496)] - 191,8 \quad (4-91)$$

Die folgende **Tabelle 4-7** zeigt standardmäßig verwendete Material- und Transportparameter.

Tabelle 4-7 Material- und Transportparameter.^{18,217}

Symbol	Erklärung	Einheit	GDL	CL	M
d	Schichtdicke	μm	160	10	25
ϵ_i	Volumenanteil Ionomer	-	-	0,3	1
ϵ_p	Porosität	-	0,76	0,4	-
k_T	Thermische Leitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,6	0,27	0,3
τ	Tortuosität	-	1,6	1,6	-
σ	Elektrische Leitfähigkeit	S m^{-1}	1250	350	-
K_{abs}	Absolute Permeabilität	m^2	$6,15 \cdot 10^{-12}$	10^{-13}	-
Θ	Kontaktwinkel	$^\circ$	130	95	-
d_p	Porendurchmesser	μm	80	8	-

4.1.3. Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen

In der nachfolgenden **Tabelle 4-8** wird eine Übersicht über die Rand- und Transmissionsbedingungen des Modells an den Grenzen der Schichten von Anode (a) und Kathode (c) gegeben. An den Rändern der Geometrie hin zu den Gaskanälen (GC) werden Dirichlet-Randbedingungen verwendet.¹⁸

Tabelle 4-8 Rand- und Transmissionsbedingunge in der Übersicht.¹⁸

Variable	aGC aGDL	aGDL aCL	aCL M	M cCL	cCL cGDL	cGDL cGC
T	$T = T_a$	kontinuierl.	kontinuierl.	kontinuierl.	kontinuierl.	$T = T_c$
ϕ_e	$\phi_e = 0$	kontinuierl.	$\mathbf{n} \cdot j_{\phi_e} = 0$	$\mathbf{n} \cdot j_{\phi_e} = 0$	kontinuierl.	$\phi_e = U_{\text{Cell}}$ $\mathbf{n} \cdot j_{\phi_e} = j$
ϕ_p	-	$\mathbf{n} \cdot j_{\phi_p} = 0$	kontinuierl.	kontinuierl.	$\mathbf{n} \cdot j_{\phi_p} = 0$	-
x_{H_2}	$x_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2,a}$	kontinuierl.	$\mathbf{n} \cdot j_{\text{H}_2} = 0$	-	-	-
x_{O_2}	-	-	-	$\mathbf{n} \cdot j_{\text{O}_2} = 0$	kontinuierl.	$x_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2,c}$
x_v	$x_v = x_{v,a}$	kontinuierl.	$\mathbf{n} \cdot j_v = 0$	$\mathbf{n} \cdot j_v = 0$	kontinuierl.	$x_v = x_{v,c}$
λ	-	$\mathbf{n} \cdot j_\lambda = 0$	kontinuierl.	kontinuierl.	$\mathbf{n} \cdot j_\lambda = 0$	-
s	-	-	-	$\mathbf{n} \cdot j_s = 0$	kontinuierl.	$s = s_c$

Durch die Verwendung dieser Randbedingungen wird angenommen, dass die Bipolarplatten der Außenseite ausreichend Wärmeabfuhr bieten, um die Temperatur an diesen Punkten konstant zu halten. Ebenso wird für die Gaszufuhr angenommen, dass diese konstant bleibt. Die Steuerung der Brennstoffzelle erfolgt über Spannungs- oder Stromkontrolle. Ersteres wird implementiert mit einer Zellspannung U_{Cell} , wodurch die Randbedingungen für das Elektrodenpotential ϕ_e an Anode und Kathode vorgegeben werden. Um die Brennstoffzelle stromkontrolliert zu rechnen, wird eine Neumann-Randbedingung an der Kathodenseite für das Potential verwendet. Für die Sättigung s wird ebenfalls ein konstanter Wert angenommen, welcher sich vom Kapillardruck und den Materialeigenschaften ableitet. Für die standardmäßig verwendeten Materialien ergibt sich hier eine Sättigung von $s_c = 0,12$. Für den Gasfeed ergeben sich die Werte aus den Betriebsbedingungen Temperatur T , Druck p und relative Feuchte RH der jeweiligen Halbzelle sowie den Stoffmengenanteilen α_i der trockenen Feedgase.¹⁸

$$x_{v,a} = \frac{RH_a p_{\text{sat}}(T_a)}{p_a} \quad (4-92)$$

$$x_{v,c} = \frac{RH_c p_{\text{sat}}(T_c)}{p_c} \quad (4-93)$$

$$x_{\text{H}_2,a} = \alpha_{\text{H}_2}(1 - x_{v,a}) \quad (4-94)$$

$$x_{\text{O}_2,c} = \alpha_{\text{O}_2}(1 - x_{v,c}) \quad (4-95)$$

Für eine detailliertere Darstellung der Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen wird an diese Stelle auf den Anhang 8.1 verwiesen.

4.1.4. Berechnung der Ausgabeparameter

Stromdichte

Für die Aufzeichnung von Polarisationskurven ist es nötig, die Stromdichte j der Brennstoffzelle zu kennen. Für die stromkontrollierte Steuerung wird diese vorgegeben, das zugehörige Potential kann über Gleichung 4-18 bestimmt und am Rand der Geometrie ausgelesen werden. Im Realsystem ist hier der Übergang zur Bipolarplatte, welche den Stromkollektor darstellt. Wird die Brennstoffzelle spannungskontrolliert betrieben, berechnet sich die Stromdichte im Modell wie folgt:^{18,23}

$$i = -\sigma \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \quad (4-96)$$

Potentialverluste

Die Potentialverluste ausgehend vom Nernst-Potential $\Delta\phi_0$ (Gleichung 4-51), die zur Beschreibung der Polarisationskurve führen, können in Überpotential der HOR η_{HOR} (4-53), Überpotential der ORR η_{ORR} (4-57), Ohm'sche Potentialverluste η_{Ω} und Potentialverluste aufgrund von Massentransfer η_{MT} aufgeteilt werden. Das tatsächliche Potential kann somit auch über folgende Gleichung dargestellt werden:^{13,23}

$$\phi_e = \Delta\phi_0 - \eta_{\text{HOR}} - \eta_{\text{ORR}} - \eta_{\Omega} - \eta_{\text{MT}} \quad (4-97)$$

$$\eta_{\Omega} = \eta_{\sigma} + \eta_{\kappa} = \sum_i \frac{d_i}{\sigma_i} j_{\phi_e} + \sum_i \frac{d_i}{\kappa_i} j_{\phi_p} \quad (4-98)$$

Mit diesen Gleichungen kann der Potentialverlust mit seinen Bestandteilen in Abhängigkeit der Stromdichte für jeden Punkt auf der Polarisationskurve dargestellt werden (**Abbildung 4-2**). Der Massentransferverlust zeigt die Differenz der anderen Verluste zum Nernst-Potential.

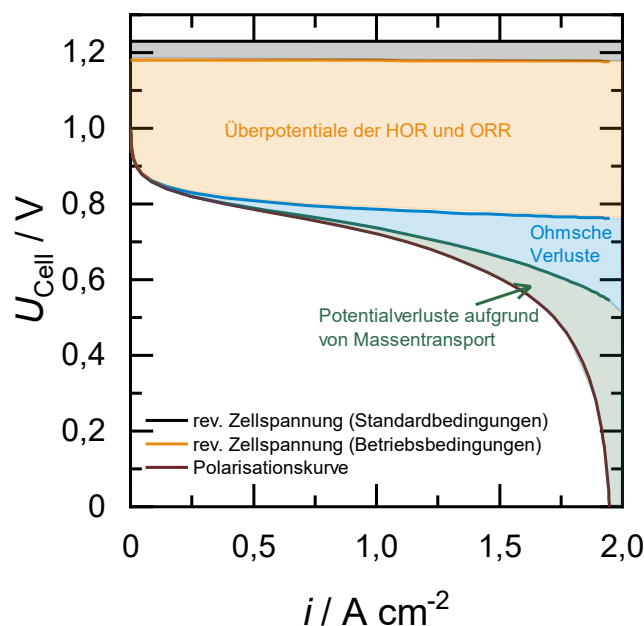


Abbildung 4-2 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Massentransport in Relation zu reversiblen Zellpotential und Polarisationskurve.

4.1.5. Simulation unterschiedlicher elektrochemischer Experimente

In diesem Unterkapitel werden die Annahmen, Randbedingungen und Auswertungsmethoden zur Simulation drei elektrochemischer Experimente dargestellt. Dabei handelt es sich um die Aufzeichnung von Polarisations- und Leistungskurven, elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und Cyclovoltammetrie (CV).

Polarisations- und Leistungskurven

Polarisationskurven beschreiben den Zusammenhang von Zellspannung und Stromdichte einer Brennstoffzelle. Kapitel 4.1.4 zeigt die Evaluation der beiden wichtigen Parameter. Für die Polarisationskurve wird nun die Spannung gegen die Stromdichte aufgetragen. Für die Darstellung im Rahmen dieser Arbeit wird spannungskontrolliert gerechnet. Im Falle einer stationären Rechnung werden verschiedene Potentialdifferenzen durchlaufen. Für eine transiente Lösung erfolgt die Darstellung der angelegten Zellspannung über eine zeitabhängige Rampen- oder Stufenfunktion. Verwendete Parameter und methodische Ergebnisse werden in den Kapiteln 5 gezeigt und diskutiert.

Für die Darstellung einer Leistungskurve wird die Leistungsdichte der Brennstoffzelle gegen die Stromdichte aufgetragen. Die Leistungsdichte P berechnet sich aus dem Produkt aus Zellspannung U_{Cell} und Stromdichte j .

$$P = U_{\text{Cell}} \cdot i \quad (4-99)$$

Für die Charakterisierung werden zusätzlich die Punkte der maximalen Stromdichte j_{max} ($U_{\text{Cell}} = 0$), der maximalen Leistung P_{max} sowie Potential $U(P_{\text{max}})$ und Stromdichte $j(P_{\text{max}})$ der maximalen Leistung aufgezeigt.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird die kathodenseitige Dirichlet-Randbedingung des Elektrodenpotentials als Steuerelement verwendet, um das Potential zeitabhängig zu beschreiben. Es wird eine alternierende Spannung beschrieben, welches mit der Frequenz ω und der Amplitude $\delta\phi$ um einen Fixwert ϕ_{fix} schwingt (Gleichung 4-87).^{37,40}

$$\phi(t) = \phi_{\text{fix}} + \delta\phi \sin(\omega t) \quad (4-100)$$

Daraus resultiert eine phasenverschobene Stromdichte, welche ausgelesen wird und über Gleichung (4-88) beschrieben werden kann. Aus der Stromdichte und dem angelegten Potential kann die Impedanz berechnet werden (Gleichung 4-89).^{37,40}

$$i(t) = i_{\text{fix}} + \delta i \sin(\omega t + \varphi) \quad (4-101)$$

$$Z(t) = \frac{\delta\phi}{\delta i} \exp(i\varphi) = \delta Z \exp(i\varphi) = \delta Z(\cos \varphi + i \sin \varphi) = Z^{\text{RE}} + Z^{\text{IM}} \quad (4-102)$$

Die folgende **Abbildung 4-3** zeigt beispielhaft ein verwendetes Potential und eine resultierende Wechselstromdichte.

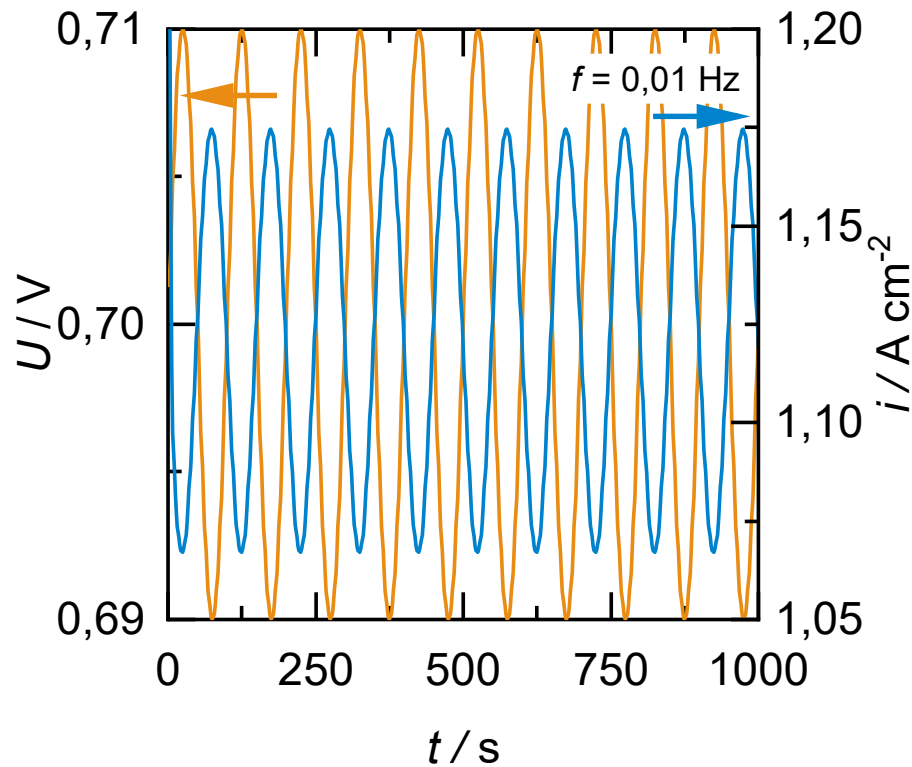


Abbildung 4-3 Beispiel: Verwendete Wechselspannung und resultierende phasenverschobene Stromdichte für die elektrochemische Impedanzspektroskopie.

Zur Auswertung ist es nötig, die Daten über eine Fouriertransformation von der zeitabhängigen Beschreibung in die Frequenzdomäne zu überführen. Hierfür wurde ein Skript in *MATLAB* 2021a entwickelt, welches die Auswertung über eine diskrete Fourier-Transformation vornimmt. Hierfür werden das Potential und die Stromdichte als diskrete Wertetabelle in Abhängigkeit der Zeit aus *COMSOL Multiphysics*[®] als Eingangsdatensätze sowie die verwendeten Frequenzen benötigt. In dem Skript werden Betrag, Real- und Imaginärteil der Impedanz, Phasenverschiebung und Frequenz ausgegeben, womit anschließend Bode- und Nyquist-Plots generiert werden können. Bode-Plots zeigen den Betrag der Impedanz $|Z|$ oder die Phasenverschiebung φ logarithmisch gegen die Frequenz, während die Nyquist-Plots für jede Frequenz den negativen Imaginärteil $-Z^{\text{IM}}$ gegen den zugehörigen Realteil Z^{RE} der Impedanz zeigen.

Für die EIS werden in dieser Arbeit standardmäßig 20 komplette Schwingphasen gerechnet, wovon die letzten zehn für die Auswertung verwendet werden, um das Kriterium der Linearität zu gewährleisten.^{37,40} Pro Phasenumlauf werden 50 Datenpunkte gerechnet, was sich auf die Rechenzeit pro Frequenz auswirkt. Es werden 10 Frequenzen pro Dekade in logarithmischer Auftragung gerechnet, von 1 mHz bis 1 kHz. Das Skript kann im Anhang in Kapitel 8.2 eingesehen werden.

Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (CV), oder auch Zyklovoltammetrie, wird zum Studium von Doppelschicht- und Katalysatoreffekten eingesetzt. Es wird eine Spannungsrampe mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit von einem unteren bis zu einem oberen Vertexpotential eingesetzt. Nach Erreichen der oberen Spannungsgrenze wird die Rampe rückwärts angewendet, sodass ein kompletter Zyklus entsteht. Die Spannung wird über die kathodenseitige Dirichlet-Randbedingung für das Potential über eine Dreiecksfunktion mit Startpotential, Potentialbereich und Vorschubgeschwindigkeit als Eingangsparameter gesteuert. Ein resultierendes Beispiel ist in **Abbildung 4-4** gezeigt.

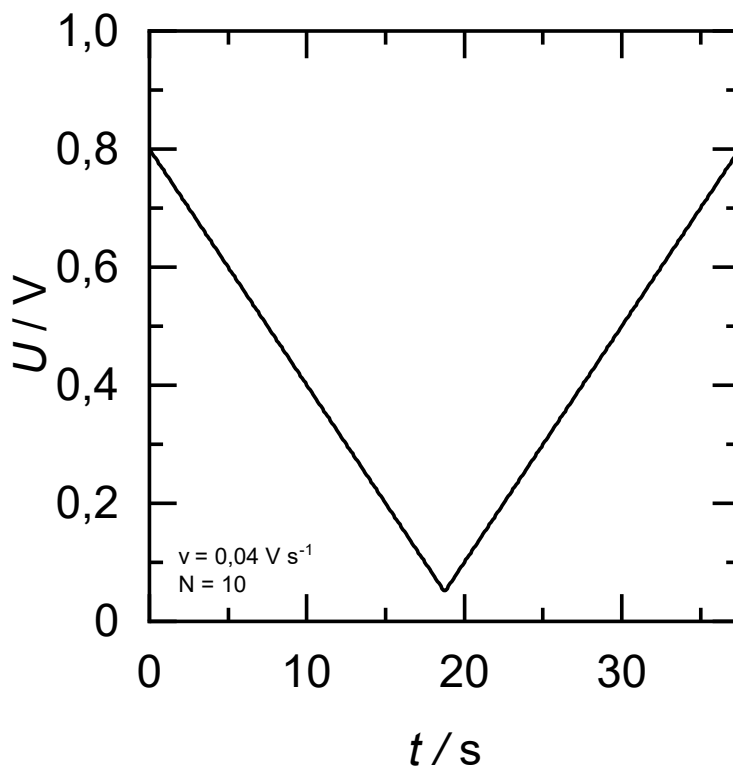


Abbildung 4-4 Beispielhafter Potentialverlauf für einen Umlauf für die zyklische Voltammetrie.

Die zyklischen Voltammetrierversuche werden ohne Sauerstoffanteil ($x_{O_2} = 0$) gerechnet, da anstelle eines CVs eine Polarisationskurve entsteht, was die Stromdichten der gewünschten Doppelschicht- und Katalysatoreffekte überlagert. Es werden standardmäßig zehn Zyklen gerechnet.

5 Anwendung in *COMSOL Multiphysics*[®]

Im Folgenden wird die Implementierung des Modells in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a gezeigt. Dabei wird zuerst der stationäre Fall des Modells betrachtet, bevor die Ergebnisse mit den transienten Erweiterungen diskutiert werden. Dabei wird vor jedem Unterkapitel in einer vorgestellten *kursiven* Notiz gezeigt, welche Teile des Modells aktiv sind. Die Rechnungen in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a wurden auf einem hauseigenen Rechner der Firma Supermicro (Baseboard H12SSW-NT) mit einem AMD EPYC 7402P™ 24-Kern-Prozessor (2800 MHz, 48 logische Prozessoren) und 256 GB Arbeitsspeicher durchgeführt.

5.1. Stationäre Rechnungen

Für die Bestimmung der Löser- und Rechengittereigenschaften sowie zur Validierung wird die für das Modell verwendete Basis aus der Literatur von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ in *COMSOL Multiphysics* implementiert.

5.1.1. Implementierung

Die partiellen Differentialgleichungen (*engl.* Partial Differential Equation, PDE) werden zum gleichungsbasierten Modellieren über das *Mathematics*-Modul implementiert. Hierfür wird mit Ausnahme der PDE für den Wassertransport durch die Membran die Koeffizientenform (*Coefficient Form PDE*) zur Implementierung genutzt. Da die Gleichung für den Ionomerwassertransport im diffusiven Term neben einem Gradienten für den Wassergehalt ebenso den Gradienten für das Elektrolytpotential aufweist, wird hier die generelle PDE-Form (*General Form PDE*) verwendet. Konstante Parameter werden über das *global-parameters*-Interface definiert und über das *variables*-Interface den entsprechenden Schichten zugeordnet. Hier werden auch alle weiteren, globale oder schichtbezogene, variable Parameter berechnet, welche in Kapitel 4.1.2 aufgeführt und nicht über eine Differentialgleichung numerisch gelöst werden. Die resultierende Stromdichte wird wie in Kapitel 4.1.4 als Variable berechnet und über einen Punktintegrationsoperator an den Außengrenzen der MEA zugänglich gemacht.

Lösereigenschaften

Es wird ein direkter, stationärer Finite-Element-Löser ausgewählt, welcher über die Newton-Methode arbeitet. Aus den Auswahlmöglichkeiten von *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a wird *PARDISO* verwendet, welcher mit einem Parameterwechsler und einer adaptiven Rechenetzverfeinerung erweitert wird. Die eingestellten Löserparameter können detailliert im Anhang in Kapitel 8.3.1 eingesehen werden.

Der Parameterwechsler wird verwendet, um im stationären Rechenfall die Polarisationskurve aufzuzeichnen. Dazu wird, beginnend bei einer Zellspannung von $U_{\text{Cell}} = 1,0 \text{ V}$, die Spannung schrittweise auf ein Endpotential von $U_{\text{Cell}} = 0 \text{ V}$ geändert. Dabei werden für jeden neuen Rechenschritt die Ergebnisse des vorherigen als Startwerte verwendet, um eine möglichst geringe Abweichung der Startwerte vom Ergebnis zu erzielen. Um die Stabilität des Löser mit Parameterwechsler zu erhöhen, wurde eine Blindparameter *dummy* eingeführt, der parallel zu jedem Spannungsschritt seinen Wert um eins erhöht, sich aber sonst nicht an dem Modell teilnimmt. Ohne diesen Parameter konnte keine hinreichende Konvergenz erzielt werden. Der Parameterwechsler wird als *Continuation* im Bereich *Study Extensions* im Interface *Step 1*:

Stationary aktiviert, um die Übergabe der Startwerte zu gewährleisten und die Kombination der beiden zu wechselnden Parameter als *Specified combinations* zu typisieren. Die folgende **Abbildung 5-1** zeigt Polarisations- und Leistungskurven für unterschiedlichen Spannungsschrittweiten, sowie die dazugehörige Rechenzeiten.

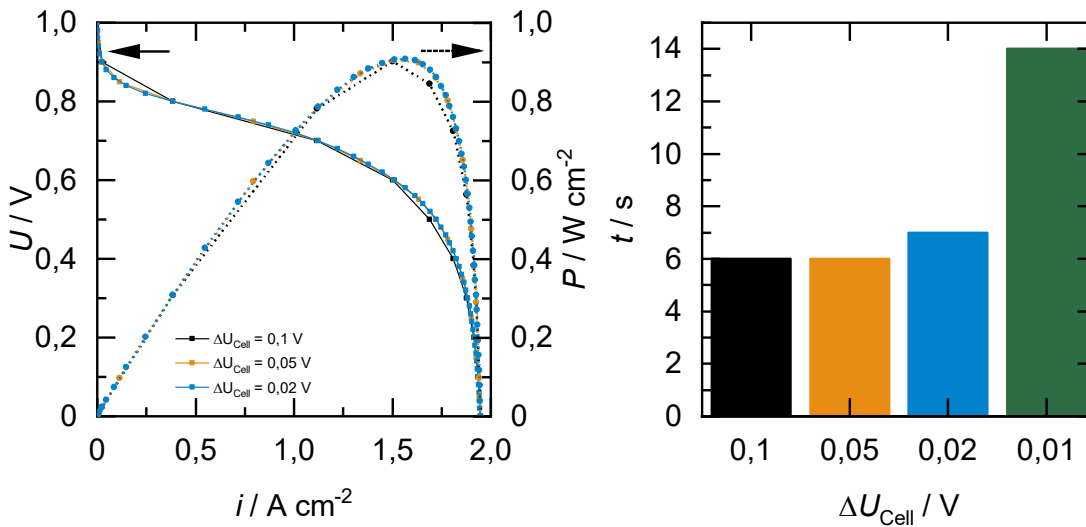


Abbildung 5-1 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie Rechenzeiten (rechts) für unterschiedliche Potentialschrittweiten.

Zu sehen ist, dass die Genauigkeit der Beschreibung der Polarisations- und Leistungskurven sowie die Rechenzeiten mit geringerer Schrittweite zunehmen. Aus Gründen der Übersicht werden die Polarisations- und Leistungskurve für die Schrittweite von $\Delta U_{\text{Cell}} = 0,01 \text{ V}$ nicht gezeigt, diese unterscheiden sich jedoch nur vernachlässigbar gering von der Polarisations- und Leistungskurve von $\Delta U_{\text{Cell}} = 0,02 \text{ V}$. Für den weiteren Verlauf wird die Schrittweite von $\Delta U_{\text{Cell}} = 0,02 \text{ V}$ verwendet, da diese in den kurvigen, kinetischen und massentransportlimitierten Sektoren der Polarisationskurve mehr Datenpunkte zur Beschreibung liefert und somit die Genauigkeit erhöhen kann. Zudem ist die Rechenzeit mit der Methode *fully coupled* (alle Gleichungen werden in allen Regionen auf einmal in einer Matrix gelöst) akzeptabel, womit $\Delta U_{\text{Cell}} = 0,02 \text{ V}$ eine gute Beschreibung sowie Rechenzeit vereint.

Rechengitter

Zur numerischen Berechnung der MEA-Geometrie muss dieses über ein Rechengitter in finite Elemente unterteilt werden. Es wird zunächst eine Parametervariation der Elementgröße durchgeführt. Die folgende **Abbildung 5-2** zeigt die Polarisations- und Leistungskurven für eine Elementgrößenvariation, sowie zugehörige Rechenzeiten für den *fully-coupled*-Ansatz. Die Elemente sind gleichmäßig über die eindimensionale Geometriesektoren verteilt. Die Geometrie ist wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben aufgebaut und bemessen.

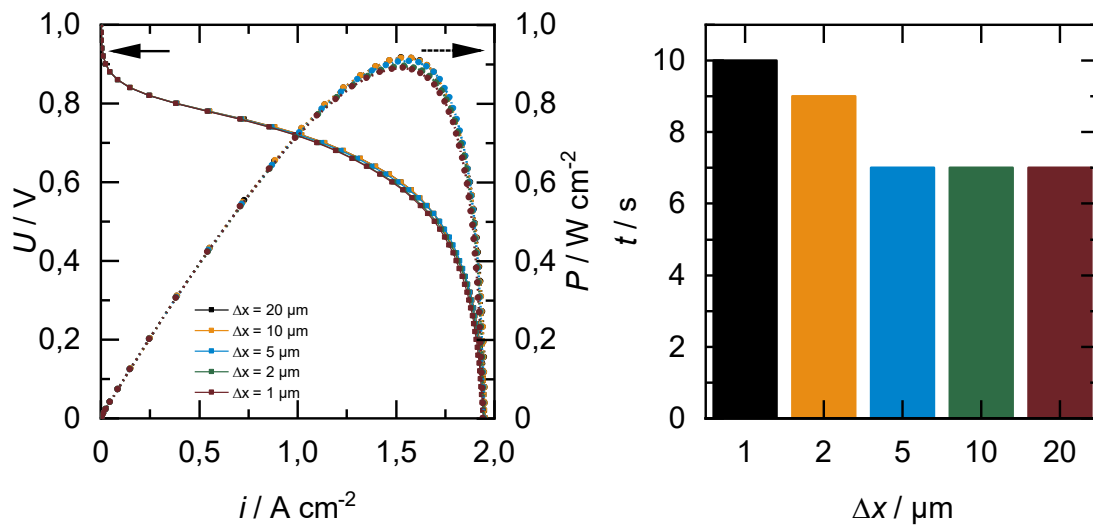


Abbildung 5-2 Polarisations- und Leistungskurven (links) und Rechenzeiten (rechts) für unterschiedliche Elementgrößen des Rechnernetzes.

Die Polarisations- und Leistungskurven unterscheiden sich nur geringfügig bei unterschiedlicher Elementgröße. Ebenso sind keine Auswirkungen auf die Stabilität des Löser zu beobachten. Da es bekannt ist, dass kleine finite Elemente die Genauigkeit, jedoch auch die Rechenzeit erhöhen, wurde in diesem Fall eine Elementgröße von $\Delta x = 5 \mu\text{m}$ für diesen Fall als optimal angesehen, da die Rechenzeit noch immer so gering wie bei größeren Elementgrößen ist. In der folgenden **Abbildung 5-3** ist das von *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a erzeugte Rechengitter mit einer finiten Elementgröße von $\Delta x = 5 \mu\text{m}$ gezeigt.

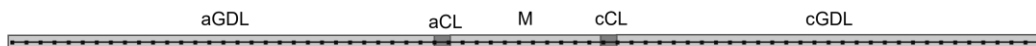


Abbildung 5-3 Rechengitter mit konstanter Elementgröße von $\Delta x = 5 \mu\text{m}$.

COMSOL Multiphysics[®] 4.3a bietet auch die Möglichkeit einer adaptiven Rechengitterverfeinerung. Hierbei wird die finite Elementgröße in kritischen oder komplexeren Bereichen der Geometrie mehrfach bis zu einem gewissen Faktor verkleinert. Daraus resultiert eine erhöhte Konvergenz der Simulation. Das bisher verwendete Rechengitter wurde mit dieser Funktion erweitert und sowohl mit der *fully-coupled*- als auch der *segregated*-Lösungsmethode implementiert. Bei letzterer werden die einzelnen Domänen nacheinander und jede für sich gelöst. Dabei wurde ausgewählt, zwei Verfeinerungen des Rechengitters, also drei Iterationen des Modells mit einer maximalen Elementänderungsrate von 1,7 durchzuführen. Detaillierte Lösereinstellungen, sowohl zu *fully-coupled*, *segregated* und zur adaptiven Rechengitterverfeinerung können im Anhang in Kapitel 8.3.1 eingesehen werden. Die Lösungsmethoden und Rechengitter werden bezüglich ihrer Rechenzeit miteinander verglichen (**Abbildung 5-4**).

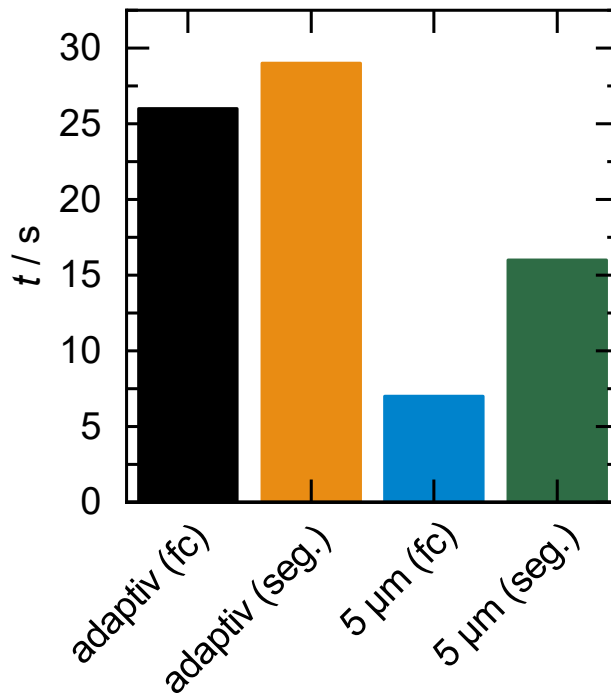


Abbildung 5-4 Rechenzeiten für adaptives und nutzerdefiniertes Rechengitter ($\Delta x = 5 \mu\text{m}$) für voll gekoppelte (fc) und segregierte (seg.) Lösungsmethode.

Die Ergebnisse zeigen, dass die *fully-coupled*-Simulation mit der adaptiven Rechengitterverfeinerung wesentlich längere Rechenzeiten aufweisen als mit konstantem Rechengitter. Dies ist zum einen auf die dreifache Iteration der Modellrechnung, aber auch auf durch die Verfeinerung entstehende kleinere finite Elemente zurückzuführen. Der segregierte Ansatz benötigt sowohl für das adaptive als auch das konstante Rechengitter mehr Rechenzeit. Es ist jedoch auffällig, dass der Unterschied beim adaptiven Rechengitter (Faktor 1,115) wesentlich geringer ausfällt als beim konstanten Rechengitter (Faktor 2,286). Für weitere Simulationen wird die letzte Rechengitterverfeinerung isoliert und als eigenständiges Rechengitter implementiert (**Abbildung 5-5**).



Abbildung 5-5 Rechengitter nach adaptiver Verfeinerung.

Das neue Rechengitter weist ausschließlich an der Kathodenseite und der Membran Änderungen im Vergleich zu dem Rechengitter mit konstanter Elementgröße auf. Grund hierfür ist, dass auf der Kathodenseite mit dem Transport des Flüssigwasser eine Erhöhung der Komplexität im PDE-System einhergeht. Insbesondere von der Verfeinerung des Rechengitters betroffen sind Membran, kathodenseitige Katalysatorschicht und der Bereich der Gasdiffusionsschicht an der Außenseite der Membran-Elektroden-Einheit. Hier entsteht durch die festgelegten Werte der Dirichlet-Randbedingungen sowie die Bereichsgrenzen ein Zwang für die Differentialgleichung. *COMSOL Multiphysics*® 4.3a reagiert bei aktivierter adaptiver Rechengitterverfeinerung auf diesen Zwang mit einer deutlich verringerten Größe der finiten

Elemente, um ausreichende Konvergenz zu erhalten. Eine einfache Iteration (fc) des Modells mit dem neuen Rechengitter benötigt eine Rechenzeit von $t = 10$ s und liegt damit nur geringfügig über dem zuvor verwendeten Rechengitter (**Abbildung 5-3**). Aufgrund der akzeptablen Rechenzeit, der Anpassung an kritische Bereiche und der damit verbundenen gesteigerten Konvergenz des angepassten Rechengitters (**Abbildung 5-5**) wird dieses für alle zukünftige stationären und dynamischen Rechnungen verwendet. Zudem wird der gekoppelte Lösungsansatz (*fully-coupled*, fc) aufgrund geringerer Rechenzeiten als Standard verwendet. Abweichungen hiervon werden im weiteren Verlauf gekennzeichnet.

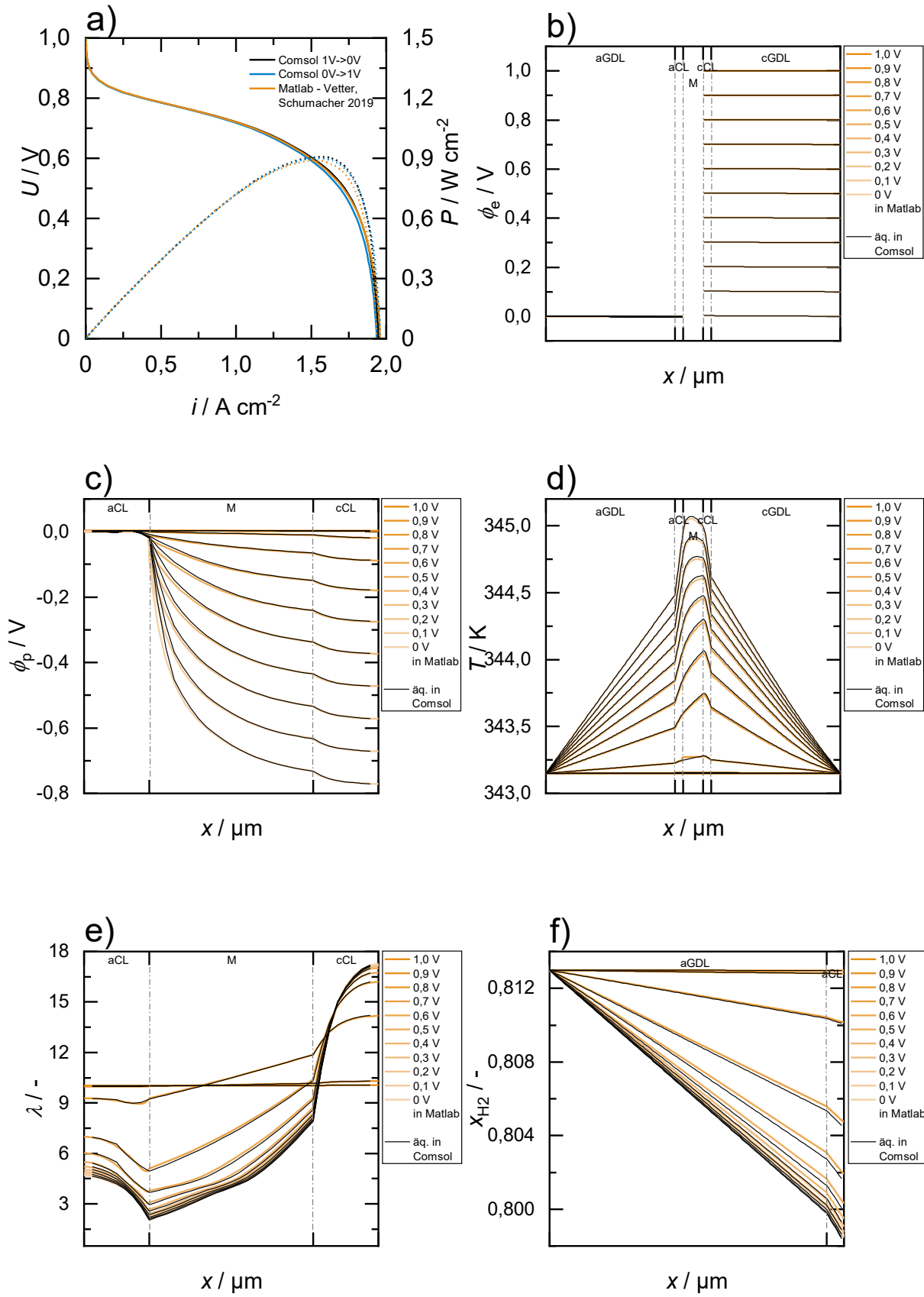
5.1.2. Validierung des stationären Modells

*Vetter-Schumacher-Modell*¹⁸

Weiterhin wurde überprüft, ob eine Implementierung in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a zur Literatur vergleichbare Ergebnisse liefert. Dafür wurden vergleichend die Ergebnisse von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ verwendet. Zur Validierung wurde zunächst der Ausgangsfall (AF) hinsichtlich der Polarisations- und Leistungskurven, sowie die Profile der abhängigen Variablen für unterschiedliche Zellspannungen herangezogen (**Abbildung 5-6**). Dabei wurden die Polarisationskurven sowohl mit ab- als auch aufsteigender Zellspannung gerechnet, die Profile der Variablen werden nur in absteigender Richtung gezeigt. Anschließend wurden die Betriebsbedingungen entsprechend der in der Veröffentlichung¹⁸ gezeigten Stresstests (ST1-ST7), angepasst und diese ebenfalls anhand der Polarisations- und Leistungskurven verglichen. Die Vergleichsdaten wurden mithilfe des veröffentlichten Codes in *MATLAB* 2021a auf demselben Rechensystem generiert. Die folgende **Tabelle 5-1** zeigt Betriebsbedingungen für die einzelnen Testfälle, welche zur Validierung herangezogen wurden.

Tabelle 5-1 Betriebsbedingungen der Berechnungen zur Validierung für den Ausgangsfall (AF) und das Set an Stresstests (ST) nach *Vetter* und *Schumacher*.¹⁸

Parameter	Einheit	AF	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5	ST6	ST7
p_A	bar	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,6	3,0
p_C	bar	1,5	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	1,4	2,8
RH_A	%	90	85	25	50	25	50	50	50
RH_C	%	90	85	20	20	45	45	30	30
$T_A = T_C$	°C	70	45	95	95	95	95	80	80
s_C	-	0,12	0,12	0	0	0	0	0	0



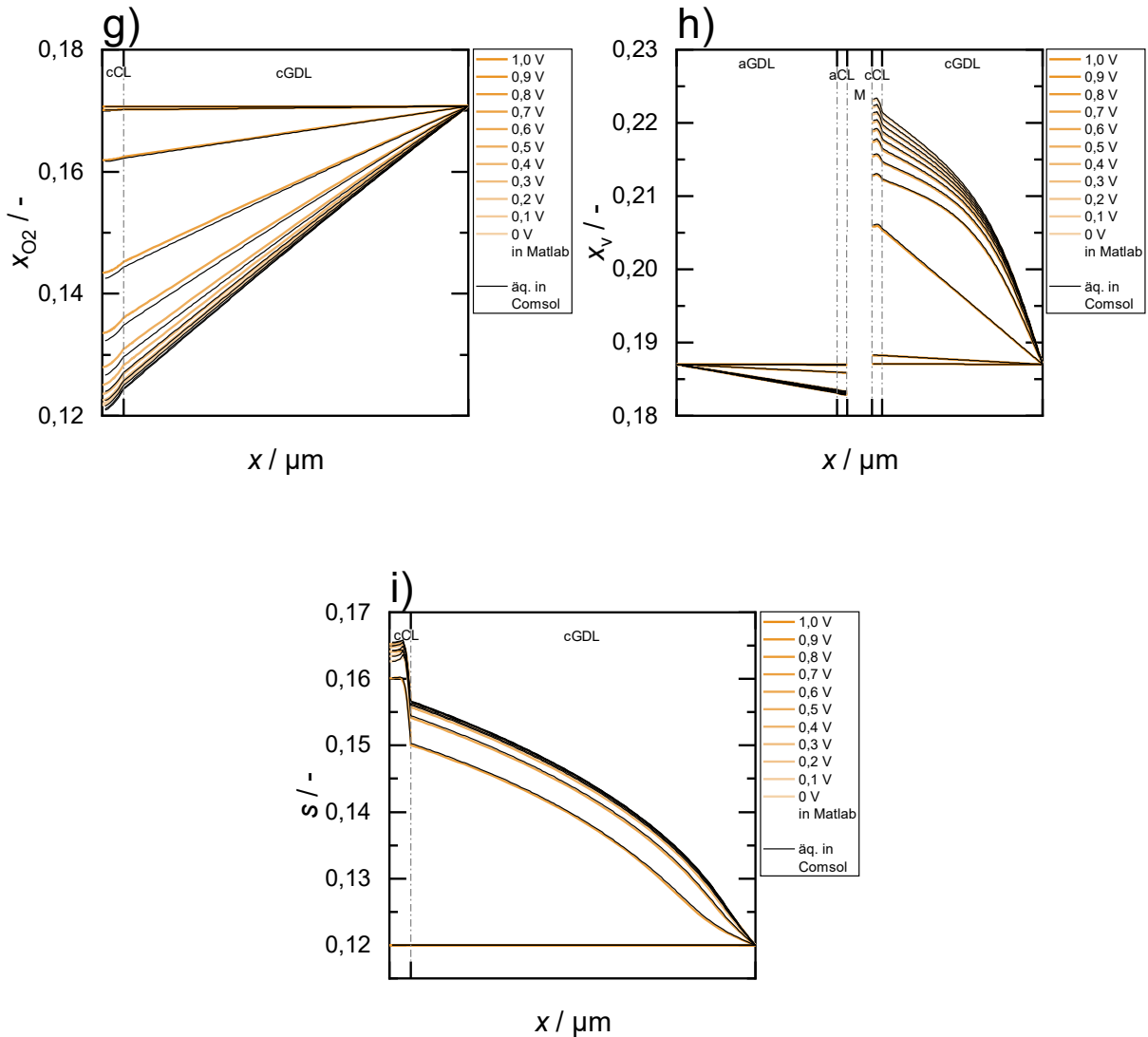


Abbildung 5-6 Vergleich des Modells von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ aus *MATLAB* 2021a (orange) und *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a (schwarz/blau) mithilfe von a) Polarisations- und Leistungskurven und b) bis i) Profile der abhängigen Variablen über die Geometrie der Membran-Elektroden-Einheit

Die Lösung aus *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a zeigt für absteigende Zellspannungen nahezu identische Verläufe zu den Resultaten von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸. Da die Polarisations- und Leistungskurven aus den abhängigen Variablen folgen, sollen zuerst die Verläufe über die Geometrie diskutiert werden. Alle acht abhängigen Variablen ((b) Elektrodenpotential, (c) Elektrolytpotential, (d) Temperatur, (e) Wassergehalt im Ionomer, (f) Stoffmengenanteil H₂, (g) Stoffmengenanteil O₂, (h) Stoffmengenanteil H₂O und (i) Sättigung) zeigen in allen Potentialbereichen eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Gründe für die geringen Abweichungen sind, dass im *MATLAB*-Löser für jede Variable ein anderes Rechengitter verwendet wird, wodurch sich die lokale Diskretisierung der partiellen Differentialgleichungen ändert. Zudem beginnt der *MATLAB*-Code bei die Polarisationskurve bei einem Zellspannung von $U_{\text{Cell}} = 1,15 \text{ V}$ während in *COMSOL Multiphysics* 4.3a bei einer Zellspannung von $U_{\text{Cell}} = 1,00 \text{ V}$ gestartet wird. Des Weiteren wird in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a die Finite-Element-Methode verwendet, währenddessen in *MATLAB* mit einem Finite-Differenzen-Methode zum

Einsatz kommt. Hierdurch pflanzen sich Unterschiede in den Anfangswerten für jeden Potentialschritt fort, was zu Abweichungen führt. Die Abweichungen in den Variablen werden in jedem Potential- und Iterationsschritt mitgeführt und summieren sich somit in den Ausgangsparametern, wodurch die Abweichung in der Polarisations- und Leistungskurve zu erklären ist. Die Polarisations- und Leistungskurve in aufsteigender Richtung zeigt eine geringere maximale Stromdichte und Leistung als in absteigender Richtung. Die Abweichungen liegen hauptsächlich im Bereich der Massentransportlimitierung. Grund hierfür sind abweichende Startwerte, welche durch den großen Einfluss des Massentransports auf die Leistungsdaten in diesem Bereich deutlicher sichtbar sind.

Zusätzlich wurden Simulationen nach den Stresstestprotokollen für Einzelzelltests des *Joint Research Center* der europäischen Kommission. Die folgende **Abbildung 5-7** zeigt für drei von sieben Stresstests Polarisations- und Leistungskurven für die auf- und absteigende Implementierung in *COMSOL Multiphysics* 4.3a sowie des Modells in *MATLAB* 2021a von *Vetter* und *Schumacher*.¹⁸

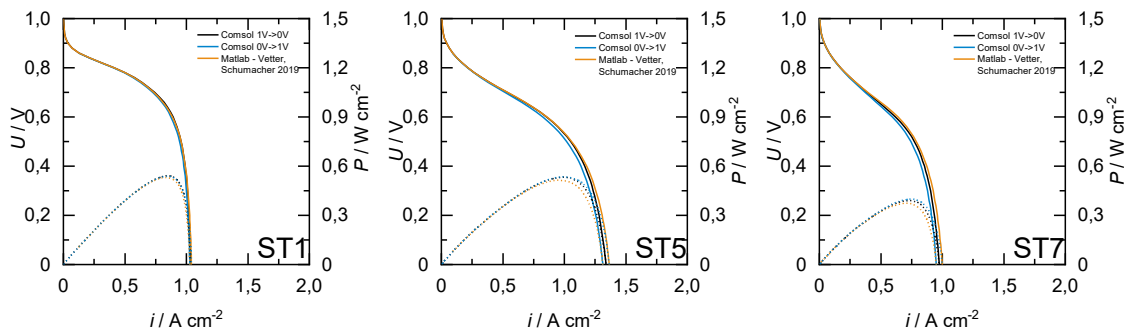


Abbildung 5-7 Vergleich des Modells von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ aus *MATLAB* 2021a (orange) und *COMSOL Multiphysics*® 4.3 (schwarz/blau) für drei Stresstests.

Bei den drei beispielhaft gezeigten Stresstests sind die Kurven für die absteigende (1,0 V → 0 V) Implementierung in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a in gutem Einklang mit den *MATLAB* 2021a-Resultaten von *Vetter*- und *Schumacher*.¹⁸ Dies gilt ebenso für die weiteren Stresstests, welche im Anhang in Kapitel eingesehen werden können. Die aufsteigende Implementierung (0 V → 1,0 V) unterschätzt die Polarisations- und Leistungskurve in allen Fällen im Vergleich zu der absteigenden als auch zur *MATLAB*-Implementierung. Die folgende **Abbildung 5-8** zeigt die Abweichungen charakteristischer Werte, welche zwischen der *COMSOL Multiphysics*® 4.3a und *MATLAB* 2021a Implementierung verglichen werden. Es werden die maximale Leistungs- und Stromdichte, sowie Stromdichten bei Zellspannungen von $U_{\text{Cell}} = 0,8 / 0,6 / 0,4$ V für den Ausgangsfall und die Stresstests verglichen.

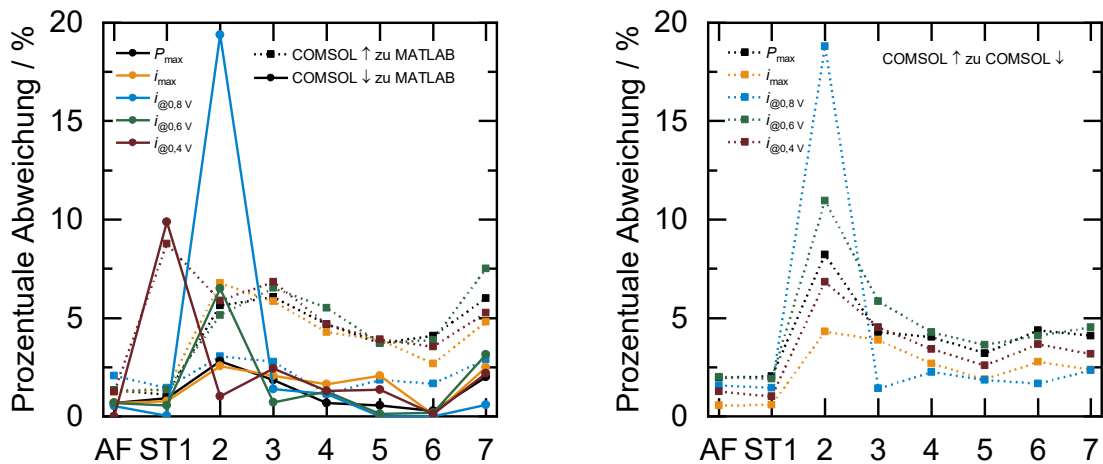


Abbildung 5-8 Prozentuale Abweichung charakteristischer Leistungsparameter von auf- und absteigender Polarisationskurve in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a untereinander (rechts) und zu der *MATLAB* 2021a Implementierung (links).¹⁸ Es werden die Abweichungen von maximale Leistungs- und Stromdichte sowie Stromdichten bei Zellspannungen von $U_{\text{Cell}} = 0,8 / 0,6 / 0,4 \text{ V}$ für den Ausgangsfall und die Stresstests dargestellt.

Es wird deutlich, dass bis auf wenige Ausreißer, die absteigende Implementierung in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a im Allgemeinen geringere Abweichungen zeigt, als die Aufsteigende. Die Abweichungen sind für Stresstest Nr.2 sowohl unter den beiden *COMSOL Multiphysics*® 4.3a als auch zur *MATLAB* 2021a Implementierung am größten. Die Betriebsbedingungen (**Tabelle 5-1**) zeigen hier geringe relative Feuchten und eine hohe Betriebstemperatur auf, was auf eine geringe Hydrierung der Membran schließen lässt. Die Ergebnisse zeigen mit Abstand die geringste maximale Leistungs- und Stromdichte unter den Stresstests, wodurch die prozentuale Abweichung wesentlich größer wird. Absolute Abweichungen sind zwar etwas größer als bei den restlichen Stresstests, jedoch in einer ähnlichen Größenordnung. Daraus lässt sich ableiten, dass Ergebnisse für Simulationen mit extremen Betriebsbedingungen sorgfältig geprüft und bewertet werden sollten. Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse wird für die zukünftigen Simulationen eine absteigende Polarisationskurve (1,0 V → 0 V) gewählt. Die Implementierung des Modells von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a wird als valide angesehen. Die in den Stresstests verwendeten Betriebsbedingungen legen Grenzen für das Modell im Bereich von $T = 45\text{-}95 \text{ °C}$, $\text{RH} = 20\text{-}90 \text{ %}$, $p = 1\text{-}3 \text{ bar}$ fest, in welchen das Modell mit der Literatur¹⁸ validiert wurde. Extreme oder darüberhinausgehende Betriebsbedingungen müssen im Einzelfall bewertet und diskutiert werden.

5.1.3. Validierung des Modells für universelle Gasdiffusionsschichten

In diesem Kapitel soll überprüft werden, ob das in Kapitel 4.1.2 gezeigte universelle Modell nach *Oh et al.*²¹⁷ zum Transport von flüssigem Wasser in der porösen Kathode valide Ergebnisse im Vergleich zu der spezifischen Toray TGP-H-060 Beschreibung von *Nguyen et al.*²¹⁸, welches bereits in der Arbeit von *Vetter* und *Schumacher* verwendet wurde. Im Folgenden werden die Polarisations- und Leistungskurven für beide Ansätze gezeigt (**Abbildung 5-9**)

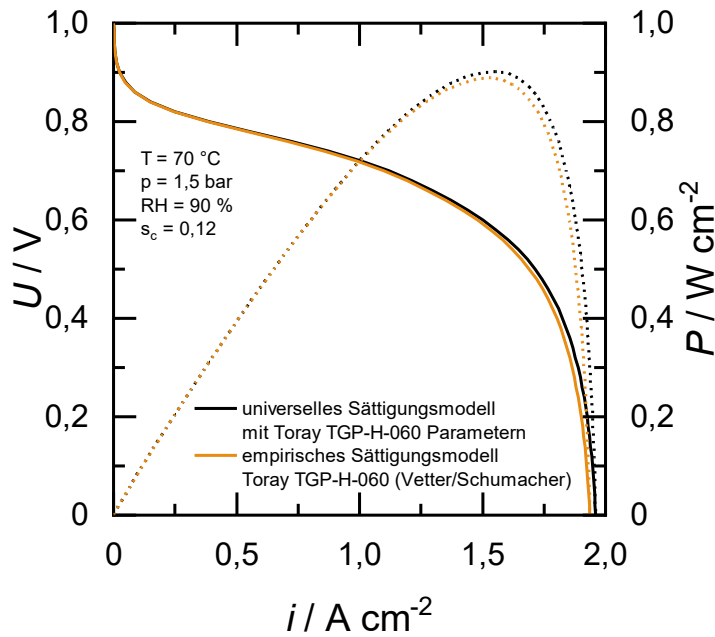


Abbildung 5-9 Polarisations- und Leistungskurven für den Vergleich der Transportmodelle für flüssiges Wasser in der porösen Kathode.

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass in Bereichen der Polarisations- und Leistungskurve, in denen wenig Massentransport abläuft, eine gute Übereinstimmung der Verläufe erzielt wird. Bei zunehmender Stromdichte und damit verbundenen größeren Massentransportverlusten wird ein Unterschied zwischen den Ansätzen beobachtet, wobei der universelle Ansatz für Gasdiffusionsschichten eine größere maximale Strom- und Leistungsdichte zeigt. Um diesen Unterschied zu verstehen, werden die Sättigungsprofile der beiden Modellierungsansätze bei unterschiedlichen Zellspannungen miteinander verglichen (**Abbildung 5-10**).

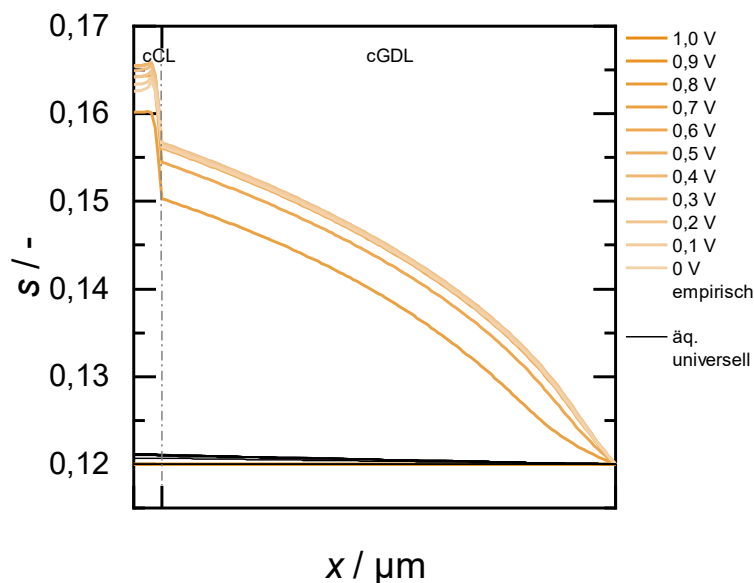


Abbildung 5-10 Sättigungsprofile für den Vergleich der Transportmodelle für flüssiges Wasser in der Kathode.

Daraus wird deutlich, dass die Sättigungsprofile in einem Zellspannungsbereich von oberhalb 0,8 V keine Unterschiede aufweisen. Mit zunehmender Stromdichte und Massentransport unterscheiden diese sich jedoch deutlich. Zurückzuführen ist dies auf die unterschiedliche Beschreibung des Kapillardrucks (Gleichung 4-87, 4-91). Somit ist festzuhalten, dass die universelle Beschreibung nach *Oh et al.*²¹⁷ in dieser makrohomogenen Implementierung ausschließlich für den kinetischen Bereich der Polarisationskurve (bis 0,8 V) valide ist. Für Betrachtung der restlichen Bereiche der Polarisations- und Leistungskurve wird im weiteren Verlauf das spezifische Modell für das Toray TGP-H-060-Material verwendet, da dieses zuvor gegen die Literatur validiert wurde. Ausnahmen werden im Text kenntlich gemacht.

5.1.4. Einfluss Kinetikmodell

Stationäres Modell, Fick'sche Diffusion, spezifisches Sättigungsmodell

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Implementierung der in Kapitel 4.1.2 aufgeführten Möglichkeiten zur Beschreibung der Sauerstoffreduktionsreaktion dargestellt und diskutiert. Die folgende **Abbildung 5-11** zeigt den Vergleich der Polarisations- und Leistungskurven für die empirische Butler-Vollmer-Kinetik und das mikrokinetische Double-Trap-Modell.

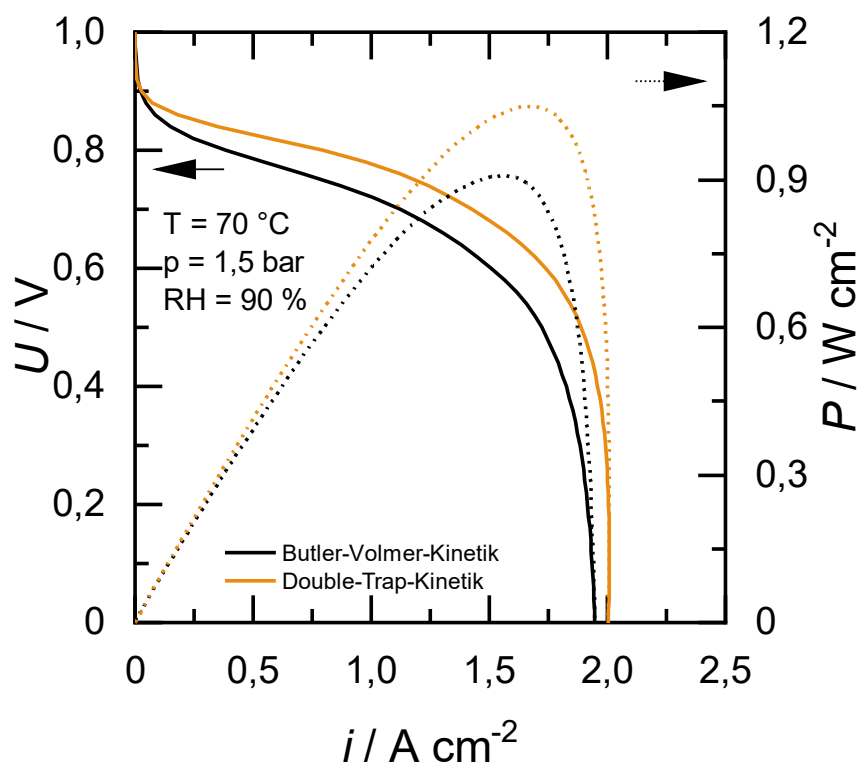


Abbildung 5-11 Polarisations- und Leistungskurven für den Vergleich zwischen empirischer Butler-Vollmer-Kinetik und mikrokinetischem Double-Trap-Modell.

Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung der Double-Trap-Kinetik von *Wang et al.*¹³² der Verlauf der Polarisations- und Leistungskurve durchgängig über den Kurven der empirischen Butler-Volmer-Kinetik von *Neyerlin et al.*¹³⁰ liegt. Daraus resultiert eine größere maximale Leistungs- und Stromdichte. Zu erklären ist dies durch ein geringeres Überpotential für die Sauerstoffreduktionsreaktion, welches durch das Double-Trap-Modell abgeschätzt wird. Sichtbar wird dies durch den höheren Verlauf der Polarisationskurve im kinetischen Bereich, in dem die Potentialverluste durch die Sauerstoffreduktionsreaktion dominieren. Da das Modell mit der Butler-Volmer-Kinetik gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten zeigt und zudem zuvor validiert wurde, wird dieses für weitere Simulationen verwendet.¹⁸ Die Ergebnisse stehen auch in Einklang mit der aktuellen Meinung der Literatur, wonach das Double-Trap-Modell experimentelle Daten überschätzt.¹²⁴

5.1.5. Einfluss Diffusionsmodell

Stationäres Modell, Butler-Volmer-Kinetik, spezifisches Sättigungsmodell

Als nächstes wird in diesem Unterkapitel auf den Einfluss der Beschreibung des diffusiven Flusses für den Stofftransport eingegangen. In Abschnitt 4.1.2 wurden im Bereich *Stoffmengenanteile der Gase* die Diffusion nach Fick und Maxwell-Stefan eingeführt. Die Gleichungen für die Maxwell-Stefan-Diffusion wurden dem *COMSOL Multiphysics*® 4.3 User Guide²⁰⁵ entnommen und über das Modul *Transport of Concentrated Species* implementiert. Die folgende **Abbildung 5-12** zeigt die Polarisations- und Leistungskurven für das Modell mit Fick'scher Diffusion und Maxwell-Stefan-Diffusion.

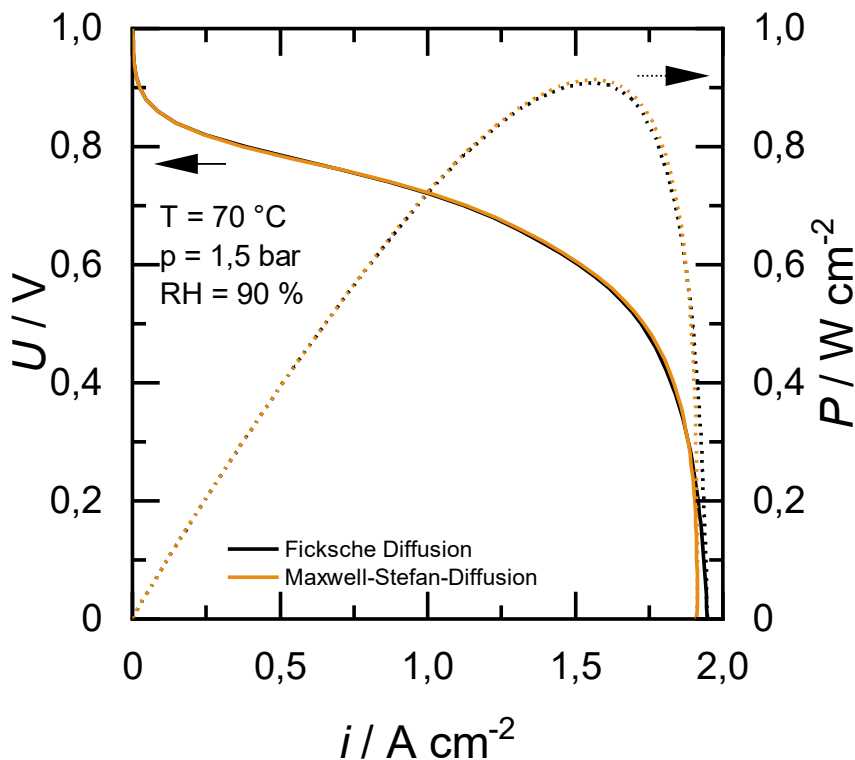


Abbildung 5-12 Polarisations- und Leistungskurven für den Vergleich zwischen Fick'scher Diffusion und Maxwell-Stefan-Diffusion.

Aus der Darstellung der Polarisations- und Leistungskurven für die Diffusionsmechanismen wird ersichtlich, dass kein großer Unterschied besteht. Lediglich die maximale Stromdichte ist für die Fick'sche Diffusion etwas höher, wohingegen die Maxwell-Stefan-Diffusion eine geringfügig höhere maximale Leistungsdichte prognostiziert. Es lässt sich festhalten, dass für das an Anode oder Kathode betrachtete pseudo-zwei-Komponenten-System beide Diffusionsmodelle ähnliche Werte liefern und somit aufgrund zuvor durchgeführter Rechnungen für das Modell als valide betrachtet werden können. *Lindstrom* und *Wetton*^{219,220} konnten in ihren Arbeiten ähnliche Ergebnisse zeigen. Sie vergleichen die Diffusionsmechanismen analytisch für die Gasdiffusionsschichten der PEMFC und kommen zu dem Schluss, dass die Unterschiede zwischen den Mechanismen für dieses System vernachlässigbar sind. Da die Gasdiffusionsschichten im Stofftransport dominieren, können die Ergebnisse auch für die gesamte PEMFC betrachtet werden. Pseudo-zwei-Komponenten-System bedeutet in diesem Fall, dass lediglich Brennstoff/Oxidationsmittel und Wasserdampf numerisch gelöst werden und der Stickstoffanteil an der Kathode über Subtraktion bestimmt wird. Für Systeme, in denen Stickstoff und Verunreinigungen wie Kohlenstoffmonoxid zusätzlich berechnet werden, ist es sinnvoll die Maxwell-Stefan-Diffusion zu verwenden, da diese Mehrkomponentendiffusion akkurater beschreibt. Für das in dieser Arbeit betrachtete System ist es völlig ausreichend die Fick'sche Diffusion zu verwenden. Diese hat den Vorteil tabellierter Diffusionskoeffizienten und konnte in der *COMSOL Multiphysics*® 4.3a Implementierung schnellere Rechenzeiten aufweisen. Bei Verwendung der Maxwell-Stefan-Diffusion zeigt der Löser bei höheren Temperaturen und Betriebsbedingungen an den Rändern des in Kapitel 5.1.2 definierten Bereiches Instabilitäten und teilweise unvollständige Rechnungen. Daraus resultiert, dass bei Nutzung der Maxwell-Stefan-Diffusion die Lösereigenschaften überarbeitet werden müssen.

5.1.6. Einfluss von Membranparametern und Hydrierung

Stationäres Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, spezifisches Sättigungsmodell

Das in Kapitel 4 beschriebene und in den Abschnitten zuvor validierte und modifizierte PEMFC-Modell wird nun dafür verwendet, Trends in Parametern zu identifizieren. Diese Parameterentwicklung wird anhand von charakteristischen Eckdaten der Polarisations- und Leistungskurve festgestellt. Konkret wird die maximale Leistungsdichte und die zugehörigen Werte der Zellspannung und Stromdichte, sowie die maximale Stromdichte ausgewertet. In diesem Kapitel geht es um den Einfluss von Membranparametern und der Hydrierung auf die Brennstoffzellenperformanz. Es werden für die betrachteten Parameter Faktoren oder Werte definiert, mit welchen die Parametervariation durchgeführt wird. Die Multiplikationsfaktoren werden mit den zuvor in Kapitel 4.1.2 eingeführten Gleichungen oder Werten zur Bestimmung der Parameter multipliziert. Anhand dieser Variationen soll Forschungsbedarf identifiziert und das Modell auf seine Eignung zur Beschreibung dieser Transportphänomene hin überprüft werden. Die folgende **Tabelle 5-2** zeigt eine Übersicht der variierten Parameter und ihrer Multiplikationsfaktoren.

Tabelle 5-2 Multiplikationsfaktoren für die Variation von Membranparametern und Hydrierungseigenschaften.

Parameter	Beschreibung	Einheit	Multiplikationsfaktor n				
κ	Elektrolytleitfähigkeit	$S\ m^{-1}$	0,1	0,5	1	2	10
D_λ	Diffusion von Wasser durch die Membran	$m^2\ s^{-1}$	0,1	0,5	1	2	5
ξ	elektroosmotischer Effekt	-	0,1	0,5	1	2	10
a_a, a_d	Ab-/Desorptionsraten	$m\ s^{-1}$	0,1	0,5	1	2	10
Parameterwert							
RH	relative Feuchte	%	30	50	70	90	100

Alle weiteren Parameter entsprechen den Einstellungen des Ausgangsfalls aus Kapitel 5.1.2 und den aufgeführten Parametern in der Modellbeschreibung in Kapitel 4.

Elektrolytleitfähigkeit

Als erstes wird der Einfluss der Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytphase untersucht. Der Transport von Protonen geschieht ausschließlich durch Migration entlang definierter Transportpfade von der Anode zur Kathode. Die Berechnung der Leitfähigkeit wurde in Gleichung 4-79 gezeigt und wird nun mit Multiplikationsfaktoren aus **Tabelle 5-2** variiert. Die folgende **Abbildung 5-13** zeigt Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Daten für die Parametervariation der protonischen Elektrolytleitfähigkeit.

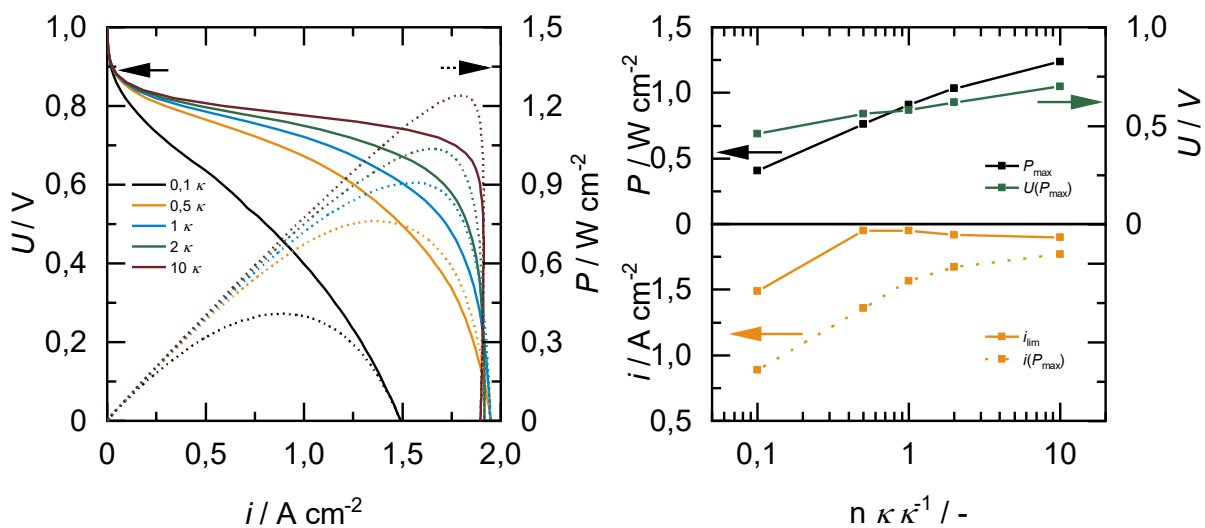


Abbildung 5-13 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Elektrolytleitfähigkeit.

Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran die maximale Leistungsdichte sowie die Stromdichte an diesem Punkt der Polarisationskurve deutlich vergrößert. Die limitierende Stromdichte endet dagegen an einer Obergrenze, an welcher die Protonenleitfähigkeit keinen Einfluss mehr hat. Aus der Steigung der Polarisationskurve im linearen Segment, lässt sich ableiten, dass durch eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit die Ohm'schen Potentialverluste abnehmen. Die folgende

Abbildung 5-14 zeigt für die detaillierten Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Massentransport im Bereich der Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation.

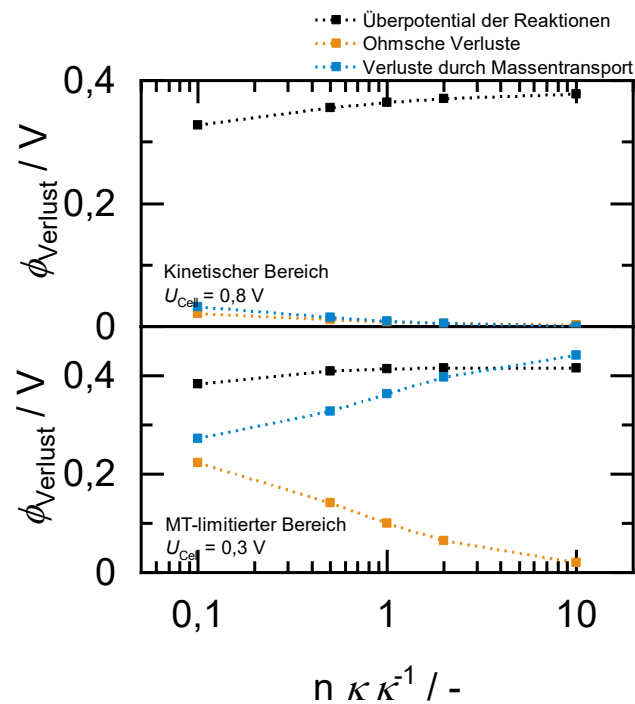


Abbildung 5-14 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der Protonenleitfähigkeit in der Membran.

Mit diesen Ergebnissen können die entstandenen Trends aus **Abbildung 5-13** begründet werden. Zum einen nehmen die Ohm'schen Verluste mit steigender Protonenleitfähigkeit deutlich ab, wodurch die Abflachung in der Steigung der Polarisationskurve im linearen Segment erklärt werden kann. Zum anderen nimmt durch eine erhöhte Protonenleitfähigkeit die Anzahl Protonen zu, welche durch die Membran transportiert werden. Durch den elektroosmotischen Effekt werden nun umso mehr Wassermoleküle durch die Protonen mitgezogen, wodurch sich die Verluste aufgrund von Stofftransport erhöhen. Diese beiden Effekte wirken in der Massentransportlimitierung gegeneinander, wodurch sich eine Stagnation der limitierenden Stromdichte auch bei Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit für Protonen ergibt. Am Punkt maximaler Leistungsdichte sind die Potentialverluste aufgrund des Massentransports noch wesentlich geringer, wodurch hier eine deutliche Steigerung der Leistungsdaten ersichtlich wird. Aus der Literatur^{221,222} sind ebenfalls simulative und experimentelle Arbeiten bekannt, die diese Hypothese bestätigen. Es wurde hier nicht die Protonenleitfähigkeit direkt variiert, sondern über Wassergehalt und Temperatur kontrolliert, weshalb auch andere Effekte eine Rolle spielen. Die Grundannahme, dass eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit die Leistungsdichte der PEMFC verbessert, wird jedoch bestätigt.

Diffusion von Wasser durch die Membran

Als nächstes wird der Fokus auf den Transport von Wasser in der Polymerelektrolytmembran gelegt. Dabei wird zunächst der diffusive Transport aufgrund von Konzentrationsgradienten untersucht. Hierfür wird der Diffusionskoeffizient D_λ wie in **Tabelle 5-2** variiert. Die folgende **Abbildung 5-15** zeigt Polarisations- und Leistungskurven sowie deren charakteristische Werte für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Membran.

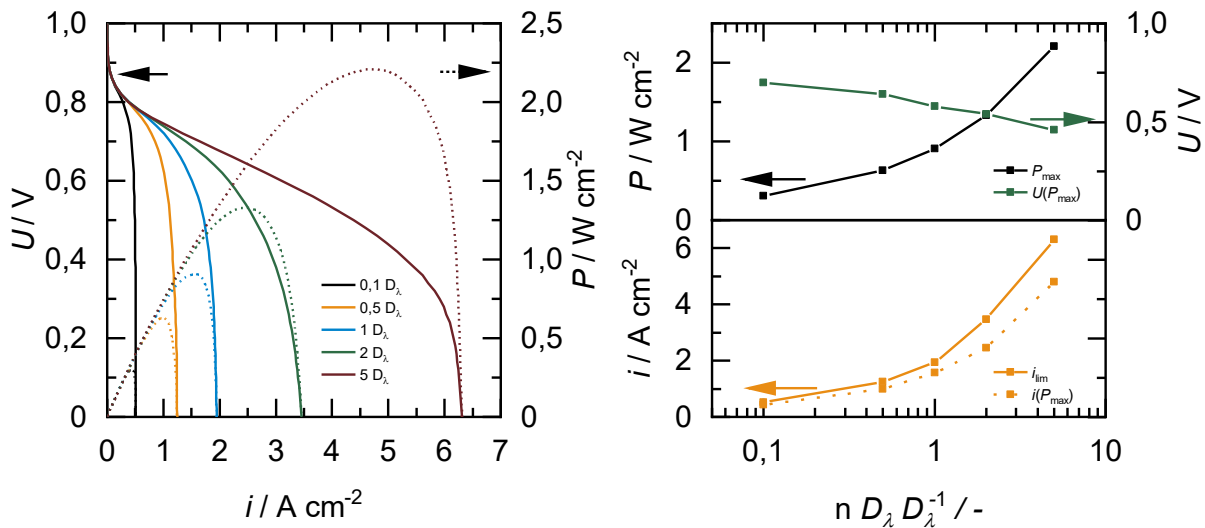


Abbildung 5-15 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser im Ionomer.

Unterschiede in der Variation sind hauptsächlich im massentransferlimitierten Bereich der Polarisationskurve zu finden. Auf die kinetischen Daten hat der Diffusionskoeffizient bei dieser Modellbeschreibung keinen Einfluss. Es ist zu erkennen, dass ein größerer Diffusionskoeffizient die Leistungsfähigkeit der PEMFC steigert. Sowohl maximale Leistung als auch Stromdichte erhöhen sich zusammen mit einem steigendem Diffusionskoeffizienten. Zudem verschiebt sich der Punkt der maximalen Leistung, wodurch die PEMFC bei niedrigeren Zellspannungen mit größeren Stromdichten betrieben werden kann. Der Grund hierfür liegt in der Richtung des Wassertransports in der Membran. Der Diffusionskoeffizient an sich ist richtungsunabhängig. Der Transport findet entlang des Gradienten statt welcher in der Polymerelektrolytmembran entsteht. Der Nettowasserfluss durch die Membran setzt sich aus der elektroosmotischen Mitnahme von Wasser durch Protonen von Anode zu Kathode und meist dagegen laufender Diffusion zusammen. Zudem ist an der Kathodenseite aufgrund der Sauerstoffreduktionsreaktion eine Massenquelle für Wasser. Mit steigendem Diffusionskoeffizienten kann also mehr Wasser von der Kathode zur Anode abtransportiert werden, was einem Wasserüberschuss und Fluten der Kathode vorbeugt.²²³ Durch den besseren Abtransport kann nun die Katalysatorschicht effektiver genutzt werden. Zu diesem Schluss kommen auch Yi und Nguyen¹⁴³, die die Diffusion von Wasser in der Membran als Funktion der relativen Feuchte untersuchten. Kim¹⁴² schlussfolgerte, dass eine erhöhte Rückdiffusion die Sättigung an der Kathode reduziert und somit zu erhöhten Strom- und Leistungsdichten beiträgt. Die folgende **Abbildung 5-16** zeigt detailliert die Potentialverluste aufgrund von Reaktionen, Ladungs- und Stofftransport für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Membran.

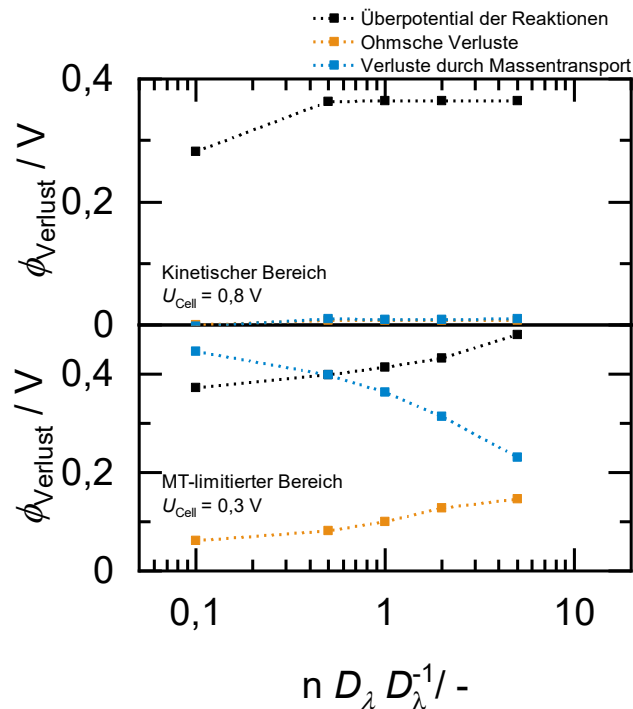


Abbildung 5-16 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation des Diffusionskoeffizient von Wasser in der Membran.

Es ist zu erkennen, dass bei größeren Diffusionskoeffizienten im Bereich der Konzentrationspolarisation die Potentialverluste aufgrund von Massentransport deutlich sinken. Dies bestätigt die Annahme zuvor, dass durch eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der Massentransport verbessert und die limitierende Stromdichte vergrößert werden kann.^{142,143} Da die Rückdiffusion von Wasser der Richtung des Protonentransport bei größeren Diffusionskoeffizienten entgegenwirkt, ist ein erhöhter Ohm'scher Widerstand für den Protonentransport die Folge, was in den Potentialverlusten im massentransportlimitierten Bereich deutlich wird.²²⁴ Eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Membran könnte durch eine Optimierung des Materialdesigns der Membran erreicht werden. Somit liegt in diesem Bereich noch Potential zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der PEMFC.

Elektroosmotischer Effekt in der Membran

Als Gegenspieler der Rückdiffusion in der Membran wurde zuvor bereits der elektroosmotische Effekt genannt. Dieser beschreibt die Mitnahme von Wassermolekülen durch die Migration von Protonen von der Anoden- zur Kathodenseite und ist aufgrund des elektrischen Felds durch das angelegte Potential nur in diese Richtung möglich. In diesem Abschnitt wird die Variation des Koeffizienten des elektroosmotischen Effektes ξ diskutiert, welcher wie in **Tabelle 5-2** angewendet wurde. Die folgende **Abbildung 5-17** zeigt für die Variation Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Daten zur Identifizierung der Performanz der PEMFC.

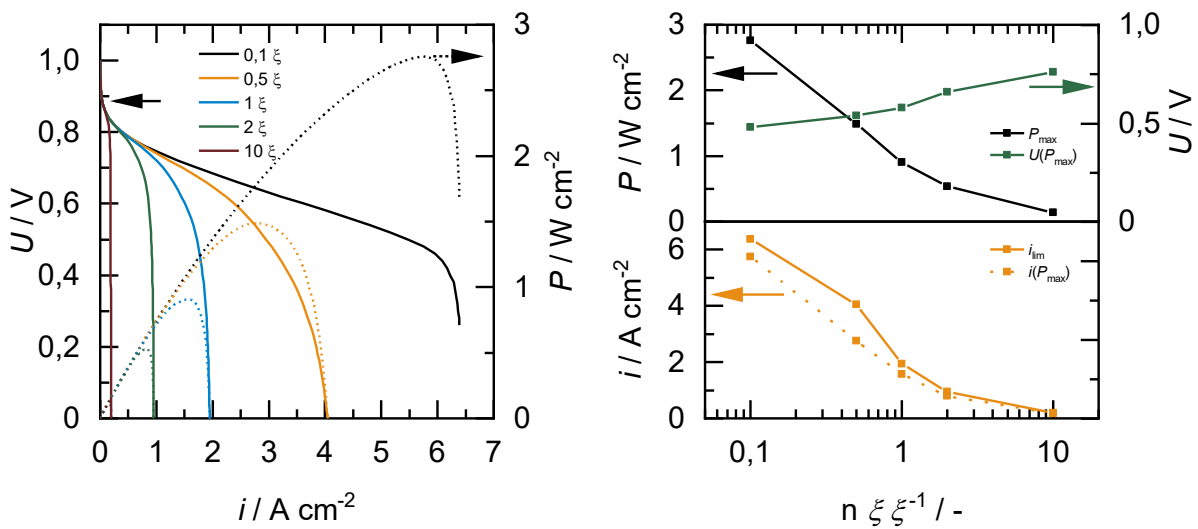


Abbildung 5-17 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation des elektroosmotischen Koeffizienten.

Ähnlich zu der Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser im Ionomer sind bei der Variation des elektroosmotischen Koeffizienten die Unterschiede hauptsächlich im Stofftransport zu erkennen. Es wird deutlich, dass mit steigendem Koeffizienten die maximale Leistungs- und Stromdichte abnimmt. Ebenfalls ist eine größere Zellspannung nötig, um die Brennstoffzelle am Punkt maximaler Leistung zu betreiben. Die Rechnung für den Wert von $0,1 \xi$ wurde bei einer Zellspannung von $U_{\text{Cell}} = 0,28 \text{ V}$ aufgrund von Instabilitäten im Löserverhalten abgebrochen, zeigt aber an sich plausible und verwertbare Daten. Die Bestimmung der limitierenden Stromdichte wurde über lineare Extrapolation der Polarisationskurve bis zu der Zellspannung von $U_{\text{Cell}} = 0 \text{ V}$ durchgeführt. Ein größerer elektroosmotischer Koeffizient bedeutet gemäß Gleichung 4-82, dass mehr Wasser pro Proton transportiert wird. Wie zuvor beschrieben erfolgt dieser Transport durch die Migration von Protonen entlang des elektrischen Feldes des Elektrolytpotentials von der Anode zur Kathode. Dies hat zur Folge, dass mit steigendem Koeffizienten ein größere Menge Wasser zusätzlich zum Produktwasser dorthin transportiert wird, wodurch es zum Fluten der Kathode und damit zur Blockade des Katalysators kommt.²²⁵ Zur Festigung dieser Hypothese werden die detaillierten Potentialverluste herangezogen. Die folgende **Abbildung 5-18** zeigt Polarisationsverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für den Aktivierungs- und Konzentrationspolarisationsbereich der Polarisationskurve.

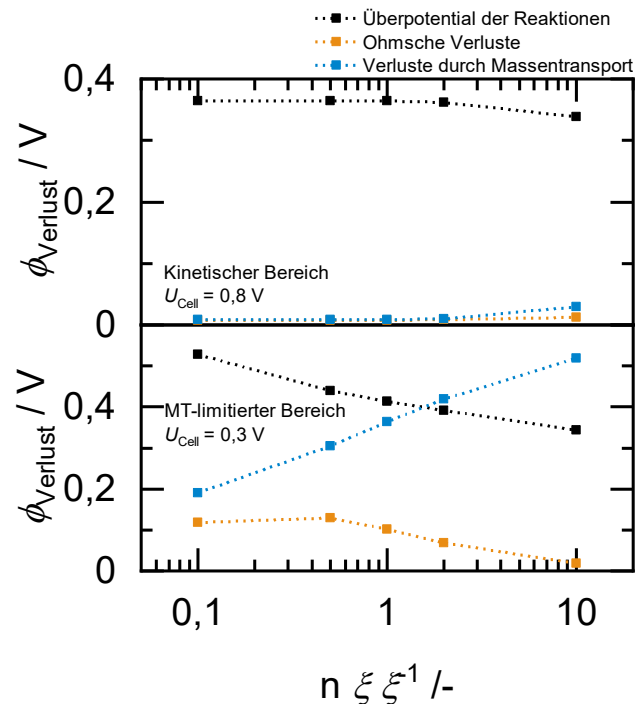


Abbildung 5-18 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation des elektroosmotischen Koeffizienten.

Es wird deutlich, dass bei größeren elektroosmotischen Koeffizienten die Potentialverluste aufgrund von Massentransport im massentransportlimitierten Bereich stark ansteigen, während Verluste aufgrund von Reaktion und Ladungstransport zurückgehen. Dies wird darin begründet, dass mehr Wasser an die Anode transportiert wird, was Reaktion und Gastransport an der Kathode limitiert.^{222,223} Durch den erhöhten Wassertransport erhöht sich gemäß Gleichung 4-79 auch die Elektrolytleitfähigkeit für Protonen in Richtung des elektrischen Feldes, was die sinkenden Ohm'schen Potentialverluste erklärt. Ein vergleichbarer Parameterrend für den Einfluss des elektroosmotischen Koeffizienten wird von *Mulyazmi et al.*²²⁴ gezeigt. Dort wird der elektroosmotische Koeffizient über die relative Feuchte und damit den Wassergehalt in der Membran gesteuert. Eine niedrige relative Feuchte bedeutet nach der Porentheorie für Ionomere, dass durch den geringeren Wassergehalt kleinere Poren entstehen, durch die hauptsächlich die kleineren Protonen und weniger größere Wassermoleküle von Anode zu Kathode transportiert werden können.^{222,226}

Aus den Ergebnissen von Protonenleitfähigkeit, Diffusions- und elektroosmotischem Koeffizient lässt sich schlussfolgern, dass je nach Betriebspunkte unterschiedliche Parameter eine wichtige Rolle spielen. Wird Wert auf die maximale Leistungsdichte bei einem Betriebspunkt vor der Massentransportlimitierung ($U_{\text{Cell}} = 0,6 \text{ V}$) gelegt, so sollten protonische Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient möglichst hoch sein, während der elektroosmotische Effekt unterdrückt werden sollte. Da diese Parameter jedoch alle zusammenhängen, erscheint eine Realisierung schwierig. Eine Idee ist die Möglichkeit der Entwicklung eines Materials mit unterschiedlich polaren Transportkanälen für den Protonentransport von Anode zur Kathode und für den reinen Wassertransport, sodass Protonen- und Wassertransport keine Gegenspieler auf denselben Transportpfaden sind.

Ab-/Desorptionsraten von Wasserdampf und Ionomer

Für eine gute Hydrierung der Membran spielt nicht nur der vorhandene Stoffmengenanteil von Wasser in der Gasphase eine Rolle, sondern auch die Fähigkeit der Membran, dieses schnell und effektiv aufnehmen und abgeben zu können. Um diesen Einfluss zu überprüfen, wird eine Variation der Ab- und Desorptionsraten von Wasserdampf an der Ionomermembran mit den Multiplikationsfaktoren aus **Tabelle 5-2** durchgeführt. Die folgende **Abbildung 5-19** zeigt Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Leistungsdaten für die gemeinsame Variation der Ab- und Desorptionsrate von Wasserdampf an der Membran.

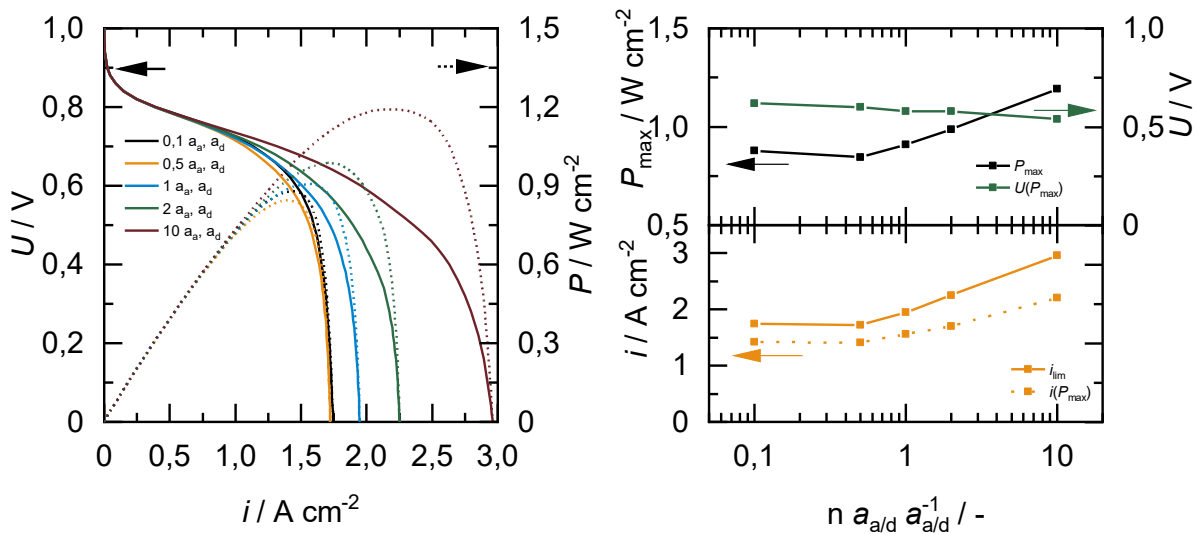


Abbildung 5-19 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die gemeinsame Variation der Ab- und Desorptionsrate von Wasserdampf am Ionomer.

Aus den Ergebnissen wird sichtbar, dass eine schnelle Aufnahme und Abgabe von Wasser an der Membran die maximale Leistungs- und Stromdichte erhöht. Durch die schnelleren Übergangsraten kann der Wassergehalt der Membran besser auf äußere Zwänge reagieren und dynamisch Wasser aufnehmen, bzw. abgeben. So kann die Membran auch große Mengen Wasser ohne Übersättigung an der Kathode aufnehmen und über die Anodenseite abführen, wodurch größere Leistungen möglich sind.^{81,223} Durch die parallele Variation der Ab- und Desorptionsrate wird zudem die Frage aufgeworfen, ob die Aufnahme oder die Abgabe von Wasser eine größere Rolle spielt oder ob diese zu gleichen Teilen zu der Entwicklung des Parameter Trends beitragen. In der folgenden **Abbildung 5-20** sind Polarisations- und Leistungskurven für die isolierte Variation der Aufnahme- (links) und Abgabegeschwindigkeit (rechts) von Wasserdampf an der Membran gezeigt.

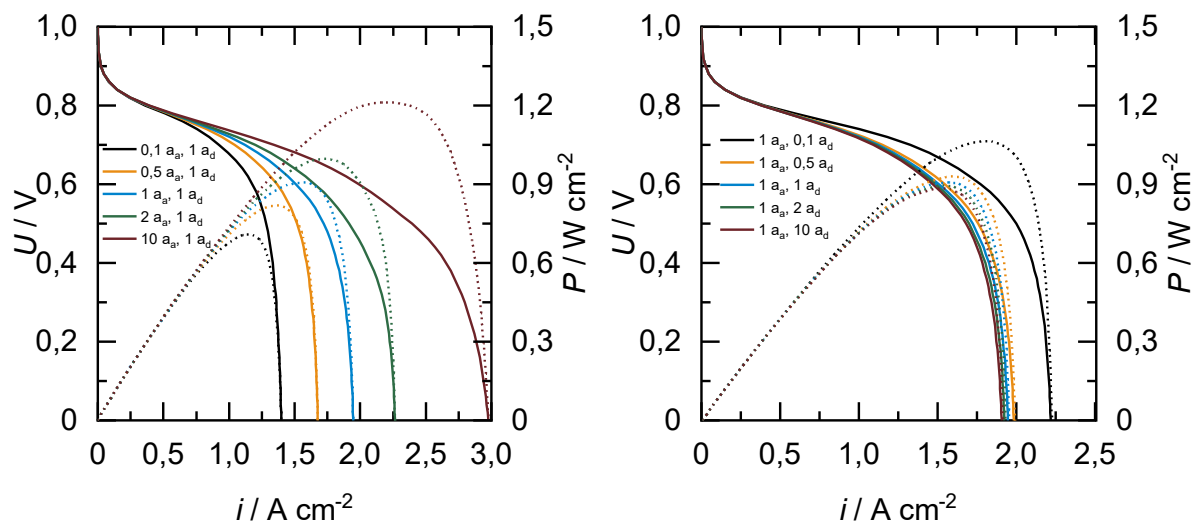


Abbildung 5-20 Polarisations- und Leistungskurven für die isolierte Variation der Absorptions-(links) und Desorptionsrate (rechts) von Wasserdampf am Ionomer.

Aus den Polarisations- und Leistungskurven geht zum einen hervor, dass sich der Trend für Absorptions- und Desorptionsraten gegensätzlich verhält. Zum anderen ist der Einfluss der Absorption deutlich größer als der der Desorption und somit die Triebkraft in der gemeinsamen Variation der Raten. Wird nur die Absorptionsrate erhöht, so führt dies zu höheren maximalen Leistungs- und Stromdichten. Grund hierfür ist die bessere Hydrierung der Membran, was sich wiederum positiv auf die Protonenleitfähigkeit auswirkt.^{222,225} Bei der Desorptionsrate führen höhere Multiplikationsfaktoren zu einer Absenkung der maximalen Leistungs- und Stromdichte. Grund hierfür ist, dass bei erhöhter Desorption der Wassergehalt in der Membran sinkt und sich negativ auf die Protonenleitfähigkeit auswirkt. *Wu et al.*¹⁴⁸ zeigten in ihrem Modell, dass kleine Raten sowohl für Ab-, als auch Desorption die Leistungsfähigkeit erhöhen. Allerdings wird hier für die Absorption- und die Desorption derselbe Übergangskoeffizient verwendet und die Prozesse nicht separat betrachtet. Durch eine schnelle Absorption, aber eine langsame Desorption kann schlussfolgernd ein bestmöglicher Hydrierungsgrad der Membran erreicht werden. Somit lässt sich festhalten, dass wie bereits in den Kapiteln zuvor die Hydrierung der Membran einen großen Einfluss auf die Leistungsdaten aus Polarisations- und Leistungskurve hat. Eine beschleunigte Aufnahmerate der Membran kann zum einen über die Betriebstemperatur (Gleichung 4-84, 4-85) oder über eine Änderung von Ionomereigenschaften, wie beispielsweise Porosität, Polarität oder Kontaktwinkel an den äußeren Polymersträngen über Oberflächenfunktionalisierung erzielt werden.^{223,226}

Relative Feuchte

Ein wichtiges Element zur Steuerung des Wasseranteils und damit der Hydrierung der Membran ist die relative Feuchte der Frischgaszufuhr. Die relative Feuchte entspricht dabei dem Verhältnis aus tatsächlichem Stoffmengenanteil zu dem Stoffmengenanteil bei voller Sättigung von Wasserdampf in der Gasphase. Der Sättigungsstoffmengenanteil ist zudem temperaturabhängig und kann in Kapitel 4.1.2 unter Gleichung 4-49, bzw. 4-73 nachgeschlagen werden. Die folgende **Abbildung 5-21** zeigt die Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Werte für die Variation der relativen Feuchte. Der Wert der relativen Feuchte wird sowohl an Anode als auch Kathode gleich verwendet.

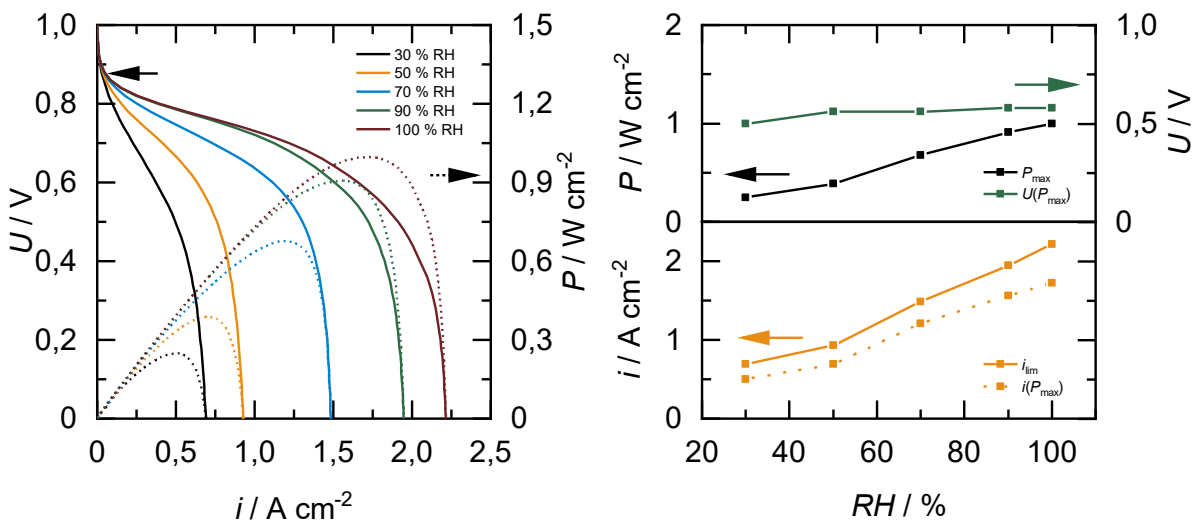


Abbildung 5-21 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der relativen Feuchte.

Aus den Resultaten ist abzuleiten, dass eine höhere relative Feuchte in der Frischgaszufuhr die maximale Leistungs- und Stromdichte erhöht. Durch eine Erhöhung des Wasserdampfanteils in der Gasphase steht ein gefülltes Reservoir für die Hydrierung der Membran zur Verfügung. An der Kathode steht somit zusammen mit dem Produktwasser der ORR ein Überschuss an Wasser zur Verfügung. Aufgrund des Konzentrationsgradienten wird nun mehr Wasser über die Anode abtransportiert, die Diffusion dominiert folglich den Transportmechanismus. Daraus folgt, dass eine Erhöhung der relativen Feuchte mit dem Parametertrend der Diffusion durch die Membran korreliert. Zu diesem Schluss kommen auch *Ahmadi et al.*¹⁴⁴, sowie *Zhang et al.*²²⁷ in ihren simulativen Untersuchungen von Feedgaszusammensetzungen bezüglich der relativen Feuchte in der PEMFC. In der folgenden **Abbildung 5-22** sind die Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für die Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation für die Variation der relativen Feuchte aufgezeigt.

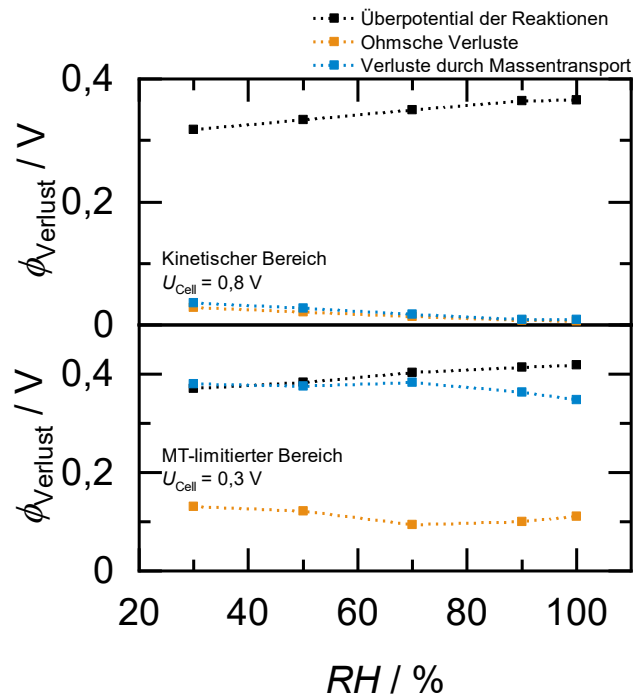


Abbildung 5-22 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der relativen Feuchte.

Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Potentialverluste durch Stofftransport im Bereich der Konzentrationspolarisation bei hohen relativen Feuchten abnehmen. Generell spielt jedoch der Hydrierungsgrad der Membran eine wichtige Rolle. Die relative Feuchte gibt einen Gleichgewichtszustand (Gleichung 4-83) für den Wassergehalt vor, welcher sich direkt über die Startwerte auf alle Membranparameter auswirkt. Eine niedrige Hydrierung bedeutet generell schlechteren Stoff- und Ladungstransport in der Membran.^{160,223,225} Die Steigerung im Überpotential der Reaktion mit zunehmender relativer Feuchte hat ihren Ursprung in der mathematischen Beschreibung des Modells. Mit zunehmendem Wasserdampfanteil in der Gasphase werden die Stoffmengenanteile der Eduktgase reduziert, was nach Gleichung 4-55 und 4-59 zu größeren Überpotentialen führt. Dies konnte nicht mit Literaturdaten verglichen werden, da diese Variablen im Experiment nicht isoliert zugänglich sind. In der Literatur gibt es generell unterschiedliche Aussagen zur relativen Feuchte. Diese unterscheiden sich meist im Betriebspunkt der PEMFC. So wird bei hohen Stromdichten im Bereich der Konzentrationspolarisation eine geringere relative Feuchte empfohlen, da aufgrund der Reaktion ausreichend Wasser zur Hydrierung entsteht und bei einem Überschuss die Potentialverluste sehr groß werden.²²⁸ Bei einem Betrieb bei maximaler Leistungsdichte ist jedoch, wie in dieser Arbeit gezeigt, eine hohe relative Feuchte vorteilhaft, da in diesem Bereich die Hydrierung der Membran für den Protonentransport von hoher Bedeutung ist.^{147,222,223,229,230} Yuan *et al.*¹⁴⁵ konnten mit ihrem verwendeten Modellansatz die gleichen Trends in maximaler Strom- und Leistungsdichte für die Variation der relativen Feuchte zeigen. Zudem konnten auch in der eigenen Arbeitsgruppe experimentell die gleichen Trends von Jeschonek²³¹ für die Variation der relativen Feuchte aufgezeigt werden, allerdings mit unterschiedlichen Materialien.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass durch eine erhöhte Rückdiffusion, hohe protonische Leitfähigkeit in Kombination mit geringere Wassermittnahme durch den elektroosmotischen Effekt die Leistungsdaten der Brennstoffzelle deutlich verbessern können. Zudem wirken sich eine gute Hydrierung der Membran, als auch eine erhöhte Absorptionsrate positiv auf die Polarisations- und Leistungskurven aus. Bei einem hohen Feuchtigkeitsgrad im gesamten System muss allerdings immer ein mögliches Fluten des Systems verhindert werden. Dies kann beispielsweise durch eine erhöhte Betriebstemperatur erfolgen, um Sättigungsdampfdruck und -stoffmengenanteil von Wasser in der Gasphase zu erhöhen. Allerdings sollte die Temperatur auch nicht zu hoch sein, da die Polymerelektrolytmembran austrocknen kann.

5.1.7. Einfluss von Parameter in den porösen Schichten

Stationäres Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, spezifisches Sättigungsmodell

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Stofftransport und Materialeigenschaften in den porösen Schichten (Katalysator- und Gasdiffusionsschichten) untersucht. In der folgenden **Tabelle 5-3** werden die variierten Parameter sowie deren Multiplikationsfaktoren oder Werte aufgeführt.

Tabelle 5-3 Multiplikationsfaktoren für die Variation von Parametern der porösen Schichten.

Parameter	Beschreibung	Einheit	Multiplikationsfaktor n					
σ	elektrische Leitfähigkeit	$S\ m^{-1}$	0,01	0,1	1	10	100	
$D_{H_2}^{eff}$	Diffusionskoeffizient H_2	$m^2\ s^{-1}$	0,1	1	10	100	1000	
$D_{O_2}^{eff}$	Diffusionskoeffizient O_2	$m^2\ s^{-1}$	1	10	100	1000		
D_v^{eff}	Diffusionskoeffizient Wasserdampf	$m^2\ s^{-1}$	0,01	0,1	1	10	100	
K	Permeabilität	m^2	1	10	100	1000	10000	
			Parameterwert					
$\epsilon_{p,GDL}$	Porosität Gasdiffusionsschicht	-	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	
$\epsilon_{p,CL}$	Porosität Katalysatorschicht	-	0,2	0,4	0,6	0,8		

Alle weiteren Parameter entsprechen den Einstellungen des Ausgangsfalls aus Kapitel 5.1.2 und den aufgeführten Parametern in der Modellbeschreibung in Kapitel 4. Das Augenmerk der Diskussion wird auf die Begründung der Parametertrends gelegt und ob der makrohomoene Modellansatz die porösen Strukturen der Gasdiffusionselektrode adäquat beschreiben kann.

Elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien

Als erstes wird der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit der Katalysator- und Gasdiffusionsschichtmaterialien untersucht. Der Transport von Elektronen erfolgt über die feste Phase von Katalysatorschicht an die Außengrenzen der Membran-Elektroden-Einheit, wo diese von einem Stromkollektor abgenommen werden. Die Werte der elektronischen Leitfähigkeit sind in **Tabelle 4-7** gezeigt und werden nun mit Multiplikationsfaktoren aus **Tabelle 5-3** variiert. Die folgende **Abbildung 5-23** zeigt Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Daten für die Parametervariation elektronischen Leitfähigkeit.

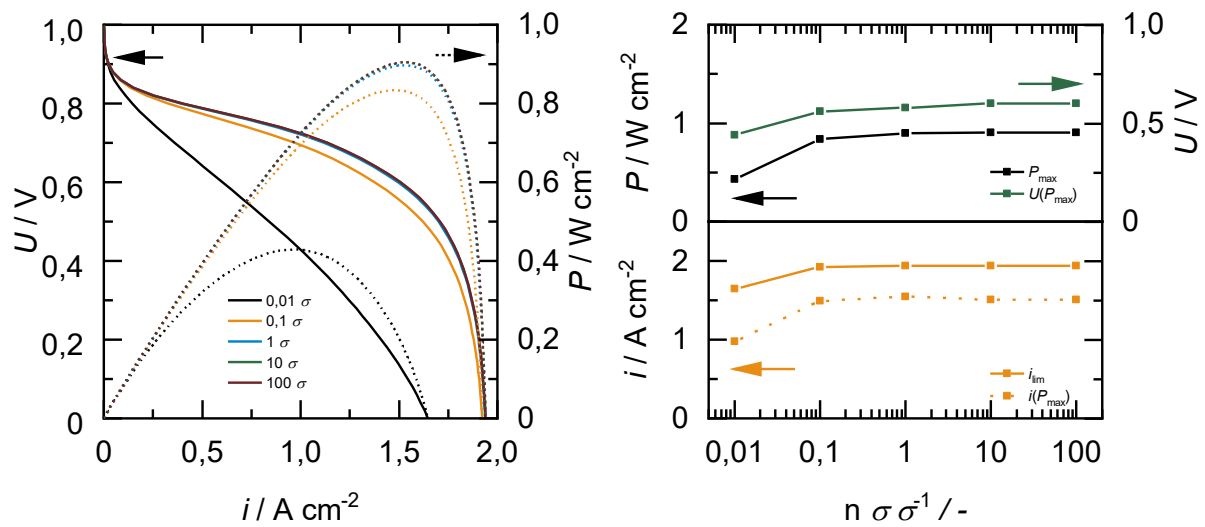


Abbildung 5-23 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der elektrischen Leitfähigkeit.

Aus den Ergebnissen der Polarisations- und Leistungskurven ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien ab einem bestimmten Wert in eine Limitierung bezüglich maximaler Strom- und Leistungsdichte verläuft. Grund hierfür ist, dass ab einer gewissen Leitfähigkeit der Widerstand so gering ist, dass er keinen nennenswerten Einfluss auf die Leistungsdaten der Brennstoffzelle hat. Diese Beobachtung machen auch *Ismail et al.*¹⁷³ bei ihrer Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit durch die GDL hindurch. Die folgende **Abbildung 5-24** zeigt die Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für die Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation für die Variation der elektrischen Leitfähigkeit.

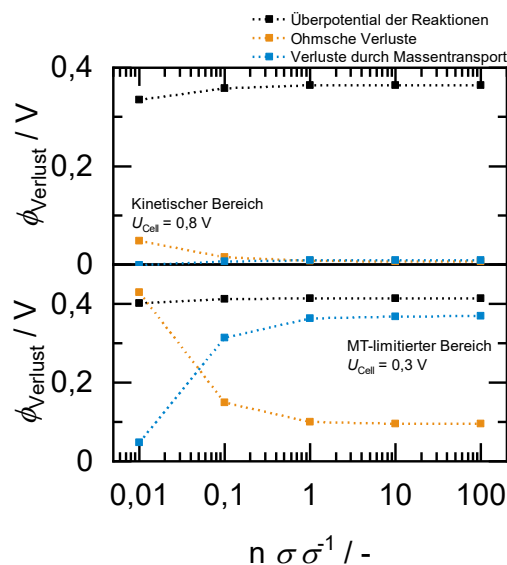


Abbildung 5-24 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der elektrischen Leitfähigkeit.

Wie ersichtlich ist, spielen die Ohm'schen Potentialverluste hauptsächlich im massentransferlimitierten und linearen Bereich der Polarisationskurve eine größere Rolle. Für Multiplikationsfaktoren unter eins sind Auswirkungen der Ohm'schen Potentialverluste deutlich bemerkbar, anschließend verlaufen diese für alle größeren Werte in eine Limitierung. Da auch die Verluste aufgrund der protonischen Leitfähigkeit bei den Ohm'schen Potentialverlusten miteingerechnet sind, verlaufen diese auf einem Plateau bei ca 0,1 V. Bei ausschließlicher Betrachtung der Potentialverluste durch elektronische Leitung, tendieren diese Werte gegen null. Abschließend lässt sich hier festhalten, dass eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit keinen Mehrwert für die Performanz der PEMFC bietet, da diese sich bereits auf einem Optimum befinden. Um diese Hypothese zu bestätigen, wird eine gemeinsame Variation der elektrischen und protonischen Leitfähigkeit durchgeführt. Die Polarisations- und Leistungskurven für diese Parametervariation sind in der folgenden **Abbildung 5-25** gezeigt.

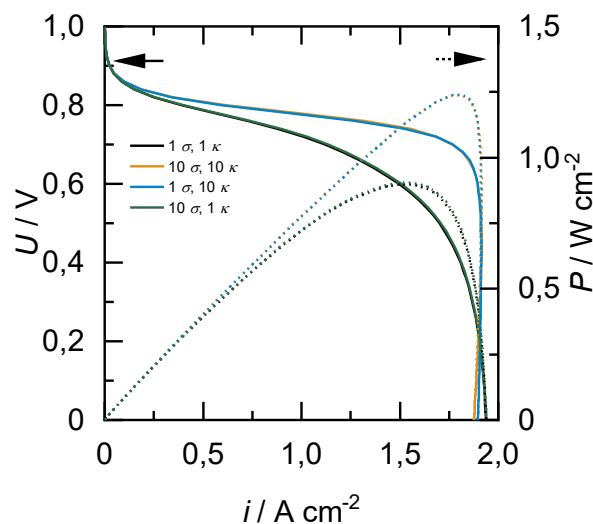


Abbildung 5-25 Polarisations- und Leistungskurven für eine gemeinsame Variation von elektrischer und Elektrolytleitfähigkeit.

Die Ergebnisse bestätigen die vorherigen Vermutungen, dass ausschließlich die Protonenleitfähigkeit im Elektrolyten den Ladungstransport im System noch verbessern kann. Durch die elektronische Leitfähigkeit ist keine Verbesserung mehr möglich. Die Potentialverluste durch den Ladungstransport in der PEMFC werden somit bei Verwendung gängiger Materialien durch den Polymerelektrolyten bestimmt.

Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf

Als nächstes wird der Transport der Gasspezies Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf untersucht. Hierfür werden die effektiven Diffusionskoeffizienten für den Gastransport im porösen Medium (Gleichung 4-86) mit den Multiplikationsfaktoren aus **Tabelle 5-3** variiert. Zuerst werden die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff auf der Anodenseite und Sauerstoff auf der Kathodenseite diskutiert. Die folgende **Abbildung 5-26** zeigt die auf der linken Seite

die Polarisations- und Leistungskurven der Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und auf der rechten Seite die Resultate der Variation von Sauerstoff.

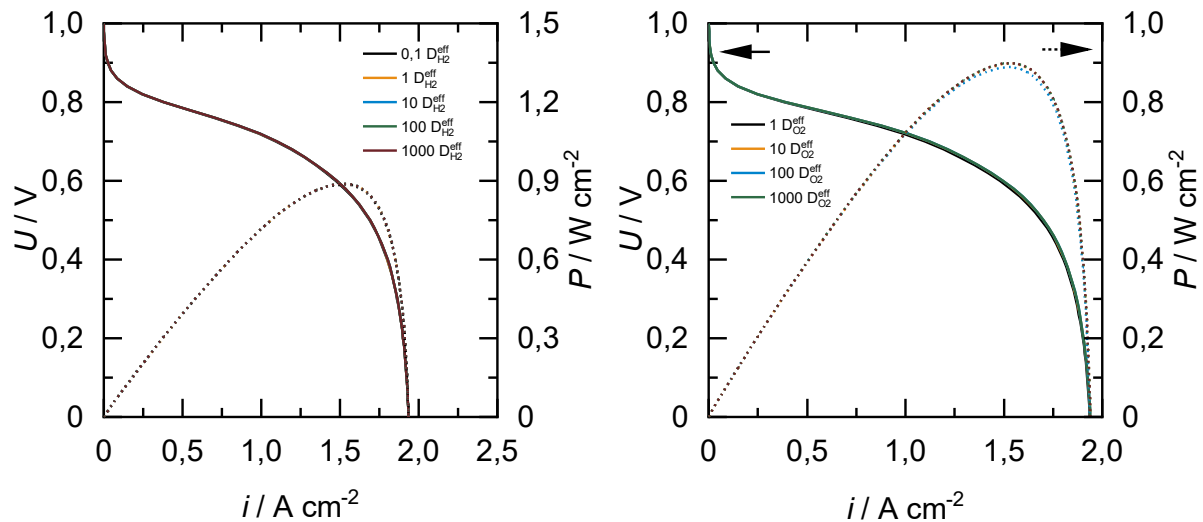


Abbildung 5-26 Polarisations- und Leistungskurven für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff (links) und Sauerstoff (rechts).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Variationen der effektiven Diffusionskoeffizienten im makrohomogenen PEMFC-Modell keine Änderung der Polarisations- und Leistungskurven sowohl für Wasserstoff als auch für Sauerstoff zeigen. Ähnlich wie zuvor bei der Permeabilität lassen sich Diffusionskoeffizienten mit einem geringeren Multiplikationsfaktor nur mit Ausnahme von Faktor 0,1 bei Wasserstoff nicht erfolgreich simulieren. Da die Anodenseitenreaktion nicht der limitierende Halbzellenprozess in der PEMFC ist, kann der Verlauf der Polarisations- und Leistungskurven für Wasserstoff damit erklärt werden, dass die diffusive Zufuhr von Wasserstoff auch bei Multiplikationsfaktoren von 1 bzw. 0,1 schon ausreichend für die Performanz der Brennstoffzelle bei den betrachteten Bedingungen ist. Um dies abschließend zu belegen, wäre es wichtig, die Resultate noch kleinere Multiplikationsfaktoren zu kennen. Durch eine Veränderung von Löserparametern konnte keine Konvergenz in den gewünschten Toleranzgrenzen erzielt werden.

Ähnlich ist der Fall für den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff. Auch hier können keine Unterschiede in den Polarisations- und Leistungskurven für die Multiplikationsfaktoren größer als eins identifiziert werden. Es ist wiederum möglich, dass der Diffusionskoeffizient bei einem Multiplikationsfaktor von eins bereits ausreichend groß ist, um bei den betrachteten Bedingungen die Katalysatorschicht und die Sauerstoffreduktionsreaktion diffusiv mit Sauerstoff zu versorgen, ohne dass die Leistung der PEMFC beeinträchtigt wird. Wie schon bei der Wasserstoffdiffusion fehlen hier die Daten für geringere Multiplikationsfaktoren, um dieses abschließend zu belegen. Eine Veränderung von Löserparametern konnte keine Konvergenz in den gewünschten Toleranzgrenzen erzielen.

In der Literatur zeigen diverse Versuche einen deutlichen Einfluss des effektiven Diffusionskoeffizienten auf die Leistung der PEMFC. So gibt es simulative Untersuchungen von *Abdollahzadeh et al.*¹⁶¹ und *Chun et al.*²³², die zeigen, dass mit einer Steigerung der Diffusion

der Eduktgase eine Verbesserung in der maximalen Strom- und Leistungsdichte erzielt werden kann. Die Erhöhung der effektiven Diffusionskoeffizienten wird über die Porosität des Materials gesteuert, wodurch die Größenordnung der Variation in einem wesentlich kleineren Bereich stattfindet als in dieser Arbeit und trotzdem Einflüsse zu sehen sind. Experimentelle Daten von *LaManna et al.*²³³ und *Zamel et al.*²³⁴ stützen diese Annahmen. *Weber et al.* stellen in ihrem kritischen Review die These auf, dass makrohomogene Modelle für den Stofftransport in den porösen Medien nicht besonders geeignet sind.¹⁶⁹ Eine Auflösung der Geometrie der Gasdiffusionsschichten ist an dieser Stelle vorteilhaft.

Zuletzt wird der effektive Diffusionskoeffizient von Wasser in der Gasphase an Anoden- und Kathodenseite zugleich variiert. Die folgende **Abbildung 5-27** zeigt die Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Leistungsdaten für die Variation der effektiven Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Gasphase.

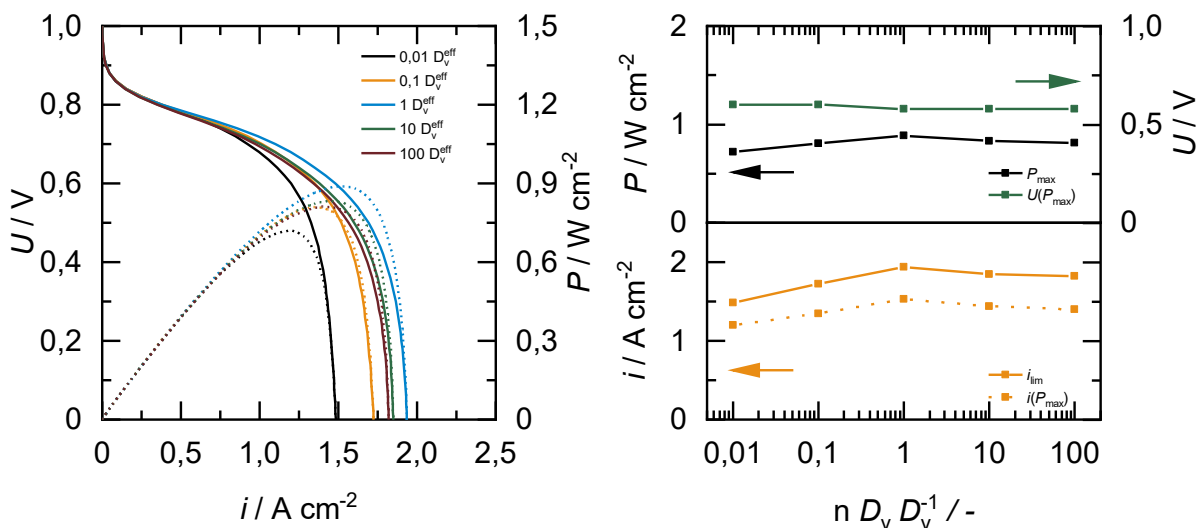


Abbildung 5-27 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf.

Es wird ersichtlich, dass der Diffusionskoeffizient für Wasser in der Gasphase der porösen Schichten im Vergleich zu Wasser- oder Sauerstoff einen Einfluss auf die Polarisations- und Leistungskurven der PEMFC hat. Die Daten weisen ein Optimum für den Diffusionskoeffizienten bei einem Multiplikationsfaktor von eins auf. Sowohl maximale Leistungs- als auch Stromdichte sind hier in der Variation an ihrem Maximum. Bei geringeren Faktoren als eins entsteht der Leistungsverlust durch die geringere Hydrierung der Membran. Der Wasserdampf des Frischgases kommt nur langsam durch die Poren hin zur Membran, weshalb dort der Wassergehalt sinkt. Dies hat negative Auswirkungen auf den Protonentransport. Zudem erhöht sich der Potentialverlust durch den Massentransport aufgrund des geringeren Diffusionskoeffizienten. Bei höheren Multiplikationsfaktoren als eins sinken zwar die Potentialverluste aufgrund des Massentransports und die Membran ist ebenfalls ausreichend hydriert, allerdings kann es durch den erhöhten diffusiven Fluss zur Akkumulation von Wasserdampf kommen, wodurch die Gasphase übersättigt wird und es zur Kondensation kommt. Dies führt zur Bildung von Ansammlungen von flüssigem Wasser, was zum Fluten oder

zur Blockade des Katalysators führen kann, wodurch die Leistungsdaten der PEMFC absinken.^{165,171,172,223}

Das Gelingen der Simulationen für den Gasphasentransport von Wasser zeigt, dass der makrohomogene Modellansatz zumindest zum Erstellen von Parametertrends geeignet ist. Ein Einblick in geringere Diffusionskoeffizienten bei Wasserstoff und Sauerstoff sollte bei mehr Möglichkeiten zur Lösersteuerung möglich sein. Für detaillierte, vertrauenswürdige Ergebnisse im Mehrphasentransport sollte allerdings auf einen Mehrphasenlöser mit hochaufgelöster Struktur der porösen Schichten zurückgegriffen werden.¹⁶⁹

Permeabilität

Als nächstes wird der Fokus auf den Stofftransport in den porösen Schichten gelegt. Hier wird zunächst die Permeabilität von flüssigem Wasser durch die Gasdiffusions- und Katalysatorschicht auf der Kathodenseite untersucht. Es werden die Standardwerte aus **Tabelle 4-7** mit den Faktoren aus **Tabelle 5-3** verwendet. Die folgende **Abbildung 5-28** zeigt die Polarisations- und Leistungskurven für die Variation der Permeabilität.

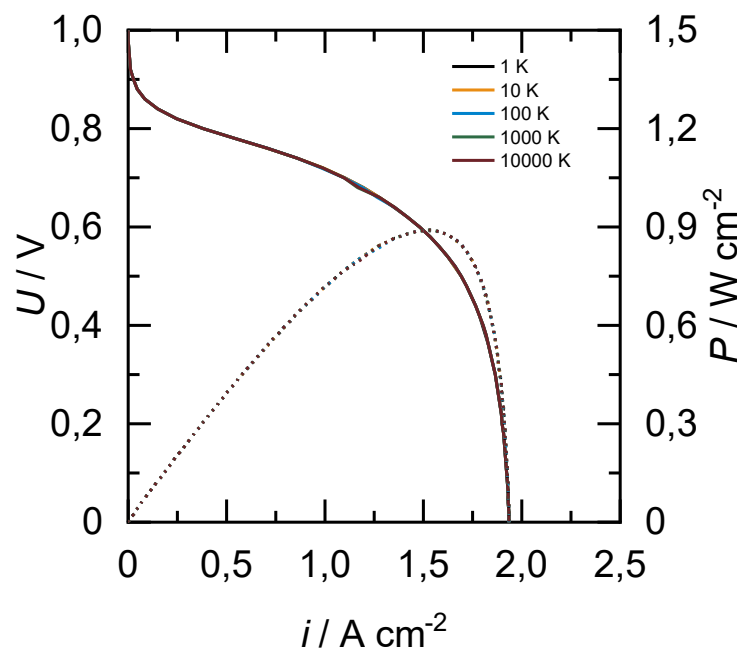


Abbildung 5-28 Polarisations- und Leistungskurven (links) für die Variation der Permeabilität.

Eine Verwendung kleinerer Multiplikationsfaktoren als eins führte zum Abbruch der Simulation, weshalb nur größerer Werte verwendet wurden, um einen Parametertrend zu erhalten. Wie in **Abbildung 5-28** allerdings zu sehen ist, führen alle Werte der absoluten Permeabilität zu einem identischen Verlauf der Polarisations- und Leistungskurven. Auf eine Darstellung der Leistungsdaten wurde aus diesem Grund verzichtet. Für die Ergebnisse gibt es zwei Gründe. Zum einen ist es möglich, dass die Permeabilität auch schon bei Faktor eins für

die betrachtete Anwendung in der PEMFC absolut ausreichend ist und eine Erhöhung keine signifikante Änderung mehr bewirkt. Hierfür wäre es interessant zu sehen, wie sich kleinere Permeabilitäten auf die Polarisations- und Leistungskurven auswirken. Leider führten diese Simulationen zu keiner Konvergenz im Löser. Bei Betrachtung von Arbeiten aus der Literatur von *Ismail et al.*¹⁷³ und *Dawes et al.*¹⁶², welche beide einen ähnlichen Modellansatz verwenden, wird sichtbar, dass dort die Permeabilität auch einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Brennstoffzellenleistung und -stromdichte besitzt. *Hossain et al.*²³⁵ untersuchten die Richtungsabhängigkeit der Permeabilität und kamen zu dem Schluss, dass hauptsächlich die Permeabilität innerhalb der GDL eine große Rolle für die Wasserverteilung spielt, wohingegen durch die Schicht der Einfluss gering ist und hier auch geringe Permeabilitäten verwendet werden können. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten makrohomogenen 1D-Ansatz lässt sich diese Hypothese nicht überprüfen. Eine Erweiterung des Modells hin zu mindestens zwei Längendimensionen und anisotroper Parameter müsste hierfür durchgeführt werden.

Porosität

Als nächstes wird die Porosität in Katalysator- und Gasdiffusionsschicht untersucht. Dabei muss erwähnt werden, dass die Porosität im makrohomogenen Modellansatz ein Parameter ist, der den für die Gasphase zugänglichen Volumenanteil beschreibt. Ein Porenradius oder eine Porengrößenverteilung werden in diesem Ansatz nicht zur Beschreibung verwendet. Die Porositätswerte werden gemäß **Tabelle 5-3** eingestellt. Die folgende **Abbildung 5-29** zeigt die Polarisations- und Leistungskurven für die Variation der Porosität der Katalysator- (links) und Gasdiffusionsschicht (rechts).

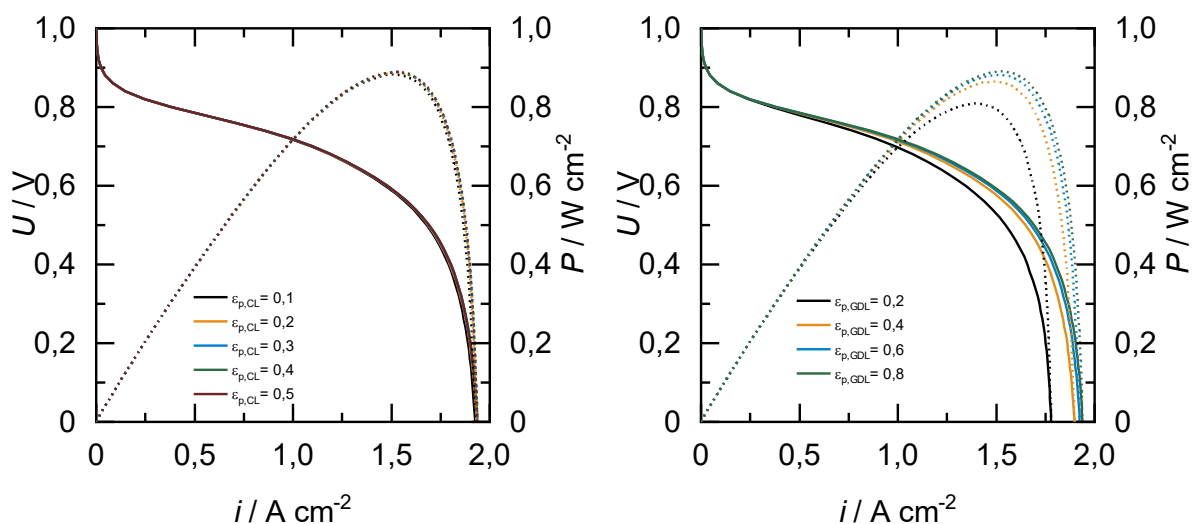


Abbildung 5-29 Polarisations- und Leistungskurven für die Variation der Porosität von Katalysatorschicht (links) und Gasdiffusionsschicht (rechts).

Aus den Abbildungen geht hervor, dass der Einfluss der Porosität auf die Polarisations- und Leistungskurven im makrohomogenen Modellansatz gering ist. Dies kommt daher, dass die Porosität als Parameter zunächst lediglich die effektiven Diffusionskoeffizienten (Gleichung 4-86) und die Permeabilität (Gleichung 4-89) beeinflusst. Diese haben jedoch im vorigen Verlauf wenig Einfluss auf die Polarisations- und Leistungskurven gezeigt. Aus der Literatur ist jedoch

bekannt, dass die Porosität der verwendeten Materialien einen großen Einfluss auf die Performanz der PEMFC zeigt. *Obut* und *Alper*²³⁶ sowie *Dobson et al.*²³⁷ konnten einen großen Einfluss der Porosität in der Katalysatorschicht finden. In diesen Modellen werden im Vergleich zum hier betrachteten Ansatz Agglomeratgrößen, Ionomerfilmdicke und Porenradien berücksichtigt. Ebenso hat laut Literatur die Porosität der Gasdiffusionsschicht einen Einfluss auf die Brennstoffzellenleistung.^{161,165,171,172,238} Dabei werden vor allem hydrophile und hydrophobe Poren, sowie Größenverteilung und Radien betrachtet. Auch eine Einführung einer mikroporösen Schicht hat einen immensen Einfluss auf die Wasserverteilung, was in diesem makrohomogenen Modellansatz nicht sichtbar würde. Wie auch im Review von *Weber et al.*¹⁶⁹ beschrieben, ist der makrohomogene Modellansatz zur Modellierung von Mehrphasentransportphänomenen in den porösen Schichten schwierig zu begründen, da weder Porenradien und Porengrößenverteilungen sowie hydrophile und hydrophobe Poren getrennt betrachtet werden können. Mit dem makrohomogenen PEMFC-Modellansatz können ionomerbezogene Parameter und Transportprozesse sowie kinetische Daten gut, schnell und ressourcenschonend modelliert werden, bei der Darstellung des Stofftransports in der PEMFC sind eindeutige Schwächen zu erkennen.

Abschließend lässt sich sagen, dass das makrohomogene Modell nur bedingt zur Beschreibung des Stofftransports in den porösen Schichten geeignet ist. Der Ladungstransport lässt sich sehr gut über die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien beschreiben. Bei dem Massentransport in Gas- und Flüssigphase sind allerdings durch die geringe Reaktion des Systems auf die Parametervariation einige Fragen offen. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob sich die Diffusion der Eduktgase auf die Leistungsdaten der PEMFC auswirkt, oder ob diese schon ausreichend schnell ist, um keinen weiteren Einfluss auf die Verbesserung des Systems zu haben. Literaturdaten zeigen, dass die Diffusion in der Gasphase jedoch eine große Rolle spielt.^{161,232} Ähnlich verhält es sich für die Variation der Permeabilität von flüssigem Wasser. Auch hier ist keine Änderung in den Polarisations- und Leistungskurven erkennbar, wodurch sich wiederum nicht abschließend klären ließ, ob die Permeation schlicht schon gut genug ist, oder ob die Beschreibung in diesem Modell nicht zutrifft. Die Beschreibung des Mehrphasentransports in den porösen Schichten ist in dem makrohomogenen Modell eine eher grobe Näherung und sollte bei detaillierter Betrachtung überarbeitet werden. Möglichkeiten sind hier die Nutzung eines Zweiphasenlösers, die Einführung hydrophiler und hydrophober Poren als Transportwege und eine Feinauflösung der verwendeten Geometrien der Materialien.¹⁶⁹

5.1.8. Einfluss des Wärmemanagement

Stationäres Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, allgemeines Sättigungsmodell

Dieser Abschnitt behandelt den Einfluss von wärmebezogenen Variablen in der Membran-Elektroden-Einheit der PEMFC. Dabei wird die thermische Leitfähigkeit als Diffusionskoeffizient für den diffusiven Wärmefluss als auch die Betriebstemperatur der Zelle untersucht. Die folgende **Tabelle 5-4** zeigt eine Übersicht der variierten Parameter und deren Multiplikationsfaktoren, bzw. Parameterwerte.

Tabelle 5-4 Multiplikationsfaktoren für die Variation von wärmebezogenen Parametern.

Parameter	Beschreibung	Einheit	Multiplikationsfaktoren n				
			0,01	0,1	1	10	100
k_T	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,01	0,1	1	10	100
			Parameterwert				
T	Betriebstemperatur	K	50	60	70	80	90

Alle weiteren Parameter entsprechen den Einstellungen des Ausgangsfalls aus Kapitel 5.1.2 und den aufgeführten Parametern in der Modellbeschreibung in Kapitel 4. Das Augenmerk der Diskussion soll dabei auf die Trends in den Polarisations- und Leistungskurven, sowie auf die Eignung der nicht-isothermen Beschreibung des makrohomogenen Modells gelegt werden.

Wärmeleitfähigkeit

Zuerst wird die Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Materialien untersucht. Dabei werden die Standardwerte aus Tabelle 4-7 mit den Multiplikationsfaktoren aus Tabelle 5-4 verwendet um die Parametervariation durchzuführen. Dabei werden zunächst die Wärmeleitfähigkeiten aller vorhandenen Schichten erhöht. Die folgende Abbildung 5-30 zeigt die Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Leistungsdaten für die Variation der Wärmeleitfähigkeit in allen Schichten der PEMFC.

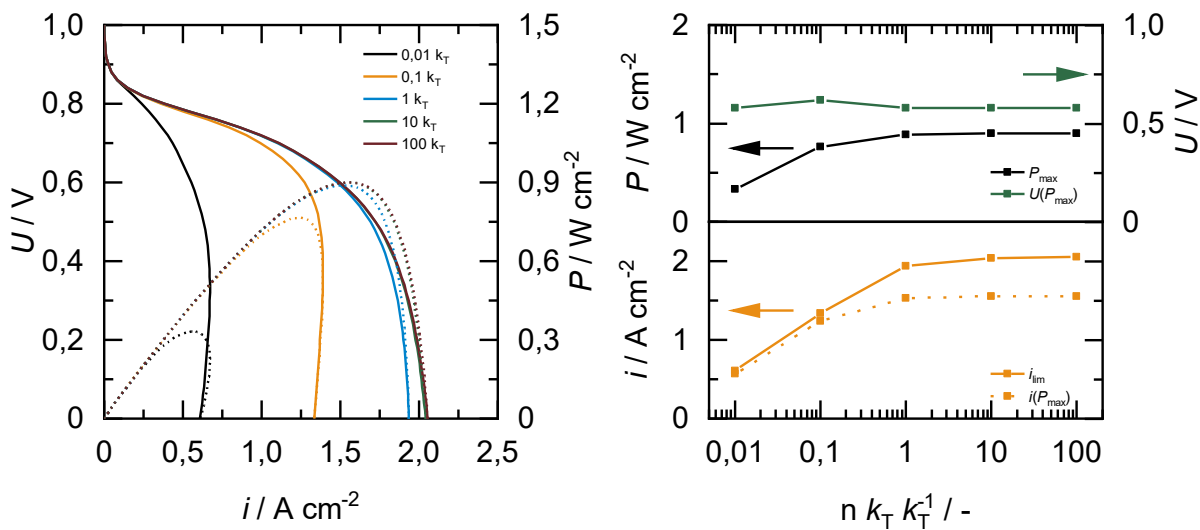


Abbildung 5-30 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation der Wärmeleitfähigkeit.

Aus den Ergebnissen wird sichtbar, dass mit steigender Wärmeleitfähigkeit die maximale Leistungs- und Stromdichte zunehmen. Bei höheren Werten streben die Leistungsparameter einer Limitierung entgegen, da die Wärmeabfuhr der erzeugten Reaktionswärme über die feste Phase der Schichten schon ausreichend gut erfolgt und somit eine Erhöhung keinen Mehrwert darstellt. In der folgenden Abbildung 5-31 wird die Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Schichten separat betrachtet, um die wichtigsten Bereiche zur Wärmeabfuhr zu identifizieren.

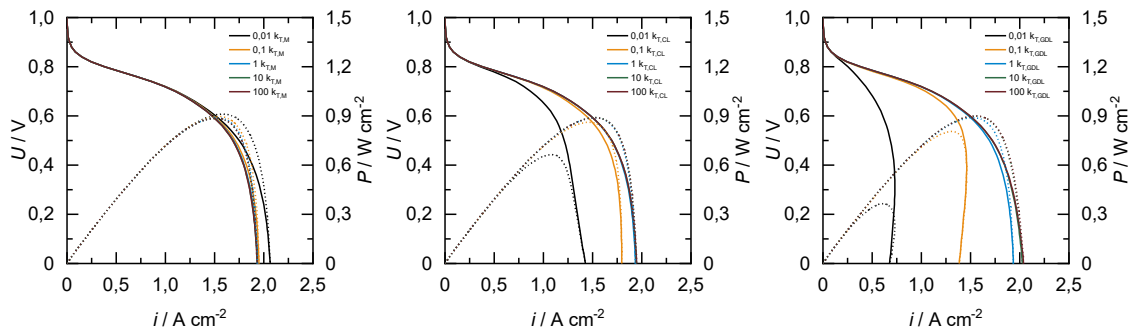


Abbildung 5-31 Polarisations- und Leistungskurven für die isolierte Variation der Wärmeleitfähigkeit von Membran (links), Katalysatorschicht (Mitte) und Gasdiffusionsschicht (rechts).

Es wird deutlich, dass die Wärmeleitfähigkeit der Membran den geringsten Einfluss auf die Polarisations- und Leistungskurven besitzt. Dies liegt zum einen an der geringen Schichtdicke der Membran und zum anderen an der mittigen Lage der Schicht in der Membran-Elektroden-Einheit. Hier ist eine geringe Wärmeleitfähigkeit sogar besser, um den Einfluss der Sauerstoffreduktionsreaktion auf die Anodenseite gering zu halten und einer Dehydrierung der Membran vorzubeugen. *Dadda et al.*¹⁴¹ zeigen in ihrer simulativen Arbeit, dass die Hydrierung der Membran durch hohe Feuchtigkeit im System oder eine geringe Wärmeleitfähigkeit der Membran erreicht werden kann. *Jung et al.*¹³⁹ kommen zu ähnlichen Resultaten für die Membran und beschreiben diese als wichtige Wärmebarriere zwischen den Halbzellen. Die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorschicht hat einen etwas größeren Einfluss, obwohl deren Parameterwert und Schichtdicke geringer sind als bei der Membran. Der Grund hierfür liegt darin, dass an der Katalysatorschicht der Kathode durch die Sauerstoffreduktionsreaktion der Großteil an Wärme im System produziert und abgeführt werden muss. Eine geringe Wärmeabfuhr in dieser Schicht führt zur Wärmeakkumulation und Bildung eines Hotspots, was sich zwar positiv auf die Kinetik, aber negativ auf die Hydrierung der Membran auswirkt.^{130,131,139} Den größten Einfluss zeigt die Wärmeleitfähigkeit der Gasdiffusionsschichten. Diese nehmen zum einen mit ihrer großen Schichtdicken einen hohen Anteil in der Membran-Elektroden-Einheit ein, weshalb ein großer Einfluss auf die Leistung besteht.¹³⁹ Der kürzeste Weg auf der Kathodenseite führt zu weiten Teilen durch die Gasdiffusionsschicht. Über diesen Transportpfad wird ein Großteil der durch die Sauerstoffreduktionsreaktion erzeugten Wärme an die Bipolarplatten mit Kühlreservoir abgeführt, was die Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit der GDL unterstreicht. Für das betrachtete System ist die thermische Leitfähigkeit ausreichend, sollte aber bei erhöhter Wärmeproduktion durch die Sauerstoffreduktionsreaktion durch extreme Betriebsbedingungen oder Änderungen am Katalysator angepasst werden.

Temperatur

Die Temperatur ist ein einflussreicher Parameter für den Betrieb der PEMFC. Zum einen wird häufig über die Temperatur der Sättigungsgrad der Frischgaszufuhr eingestellt. Zum anderen beeinflusst die Temperatur viele Parameter und Abläufe in der Zelle, wie Hydrierung der Membran, Reaktionsraten, Transportparameter sowie Phasenübergänge. Zur Untersuchung des Einflusses auf die Performanz der PEMFC wird eine Parametervariation der Betriebstemperatur über Änderung der Start- und Randbedingungswerte gemäß **Tabelle 5-4** durchgeführt. Die

Ergebnisse in Form von Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristischer Daten sind in der folgenden **Abbildung 5-32** gezeigt.

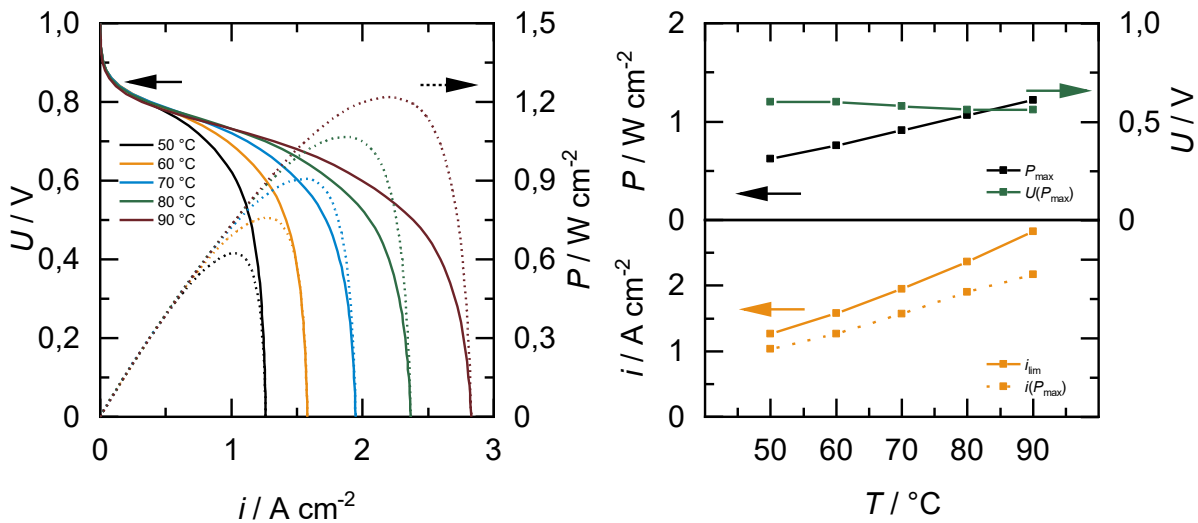


Abbildung 5-32 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Betriebstemperatur.

Aus den Ergebnissen zum Einfluss der Temperatur wird ersichtlich, dass mit steigender Temperatur, dass mit steigender Zelltemperatur die maximale Leistungs- und Stromdichte zunehmen. Um herauszufinden, welche Effekte zu diesem Verlauf führen werden die Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Massentransport für Bereiche der Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation für die Temperaturvariation untersucht. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 5-33** gezeigt.

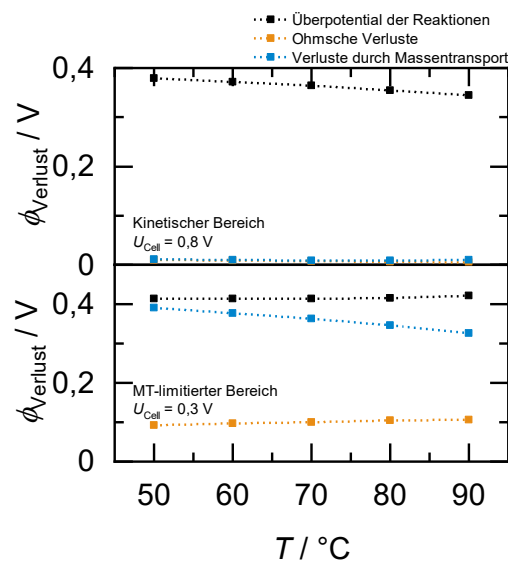


Abbildung 5-33 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der Betriebstemperatur.

Zu sehen ist, dass im Bereich der Aktivierungspolarisation die Temperatur dafür verantwortlich ist, dass die Überpotentiale für die Reaktionen sinken und die Reaktionsraten folglich beschleunigt werden. Da in diesem Bereich keine weiteren Effekte eine größere Rolle spielen, können zur Begründung die Butler-Volmer-Gleichung (4-50) sowie die Austauschstromdichten der Reaktionen (4-52, 4-56) herangezogen werden. Durch eine Erhöhung der Temperatur steigen diese und die Überpotentiale werden kleiner.¹⁴⁵ Für die Veränderung in der maximalen Leistungs- und Stromdichte sind die sinkenden Potentialverluste aufgrund des Massentransport in der Konzentrationspolarisation verantwortlich. Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse sind die beschleunigte Diffusion und Absorption von Wasser durch und an die Membran durch erhöhte Temperatur zu nennen. Gleichungen 4-81 für die Diffusion und 4-84 zeigen den Anstieg der Variablen mit der Temperatur, wodurch die Trends aus Kapitel 5.1.6 herangezogen werden können. *Dai et al.*²²⁵ konnten auch zeigen, dass mit steigender Temperatur zudem der elektroosmotische Koeffizient sinkt, was sich wiederum positiv auf die Leistung der PEMFC auswirkt. Durch die Erhöhung der Temperatur wird außerdem der Wassertransport in den porösen Schichten in die Gasphase verlagert, was einem Fluten der Kathode vorbeugt.¹⁴⁵ *Zhang et al.*²³⁹ konnten in ihrer Arbeit ebenfalls zeigen, dass durch erhöhte Temperatur die Potentialverluste aufgrund von Massentransport in der PEMFC sinken. *Yuan et al.*¹⁴⁵ konnten einen vergleichbaren Trend in ihrer simulativen Variation der Betriebsbedingungen beobachten. In der vorliegenden Arbeit werden Leistungseinbußen bei erhöhten Temperaturen durch Austrocknen der Membran über die temperaturbedingte Desorption an den Membranrändern in den Katalysatorschichten betrachtet. Für eine genauere Darstellung dieses Effektes muss die Abgabe von Wasser bei erhöhten Temperaturen für alle Bereiche der Membran berücksichtigt werden. Der optimale Betriebspunkt einer PEMFC liegt aus diesen Gründen im Bereich zwischen 60 und 70 °C.¹⁸⁸ Das Modell kann an dieser Stelle mit einer Beschreibung der Gasphase im Bereich der Membran und dort stattfindenden Phasenübergang erweitert werden.

5.1.9. Einfluss der Reaktionsraten

Stationäres Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, spezifisches Sättigungsmodell

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Reaktionen auf die Polarisations- und Leistungskurven untersucht. Dabei steht eine Variation der Austauschstromdichten der Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion im Mittelpunkt. Die Ergebnisse sollen im Hinblick des Potentials von Katalysatorweiterentwicklungen auf die Performanz der PEMFC miteinander verglichen werden. Die folgende **Tabelle 5-5** zeigt die Multiplikationsfaktoren für die Variation der Austauschstromdichten in Gleichung 4-52 und 4-56 für die Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion.

Tabelle 5-5 Multiplikationsfaktoren für die Variation der Reaktionsraten.

Parameter	Beschreibung	Einheit	Multiplikationsfaktoren n					
i_{HOR}	Austauschstromdichte Wasserstoffoxidation	A m ⁻²	0,001	0,01	0,1	1	10	
i_{ORR}	Austauschstromdichte Sauerstoffreduktion	A m ⁻²	0,001	0,01	0,1	1	10	100

Alle weiteren Parameter entsprechen den Einstellungen des Ausgangsfalls aus Kapitel 5.1.2 und den aufgeführten Parametern in der Modellbeschreibung in Kapitel 4.

Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR)

Zuerst wird die Reaktion auf der Anodenseite, die Wasserstoffoxidationsreaktion untersucht. Die standardmäßig verwendete, empirische Austauschstromdichte nach *Neyerlin et al.*¹³¹ für einen Pt/C-Katalysator wird mit den Multiplikationsfaktoren aus **Tabelle 5-5** versehen, um herauszufinden, wie sich eine Aktivitätssteigerung des HOR-Katalysators auf die Leistungsdaten der PEMFC auswirkt. Die folgende **Abbildung 5-34** zeigt Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Leistungsdaten für die Variation der Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidationsreaktion in der anodischen Katalysatorschicht.

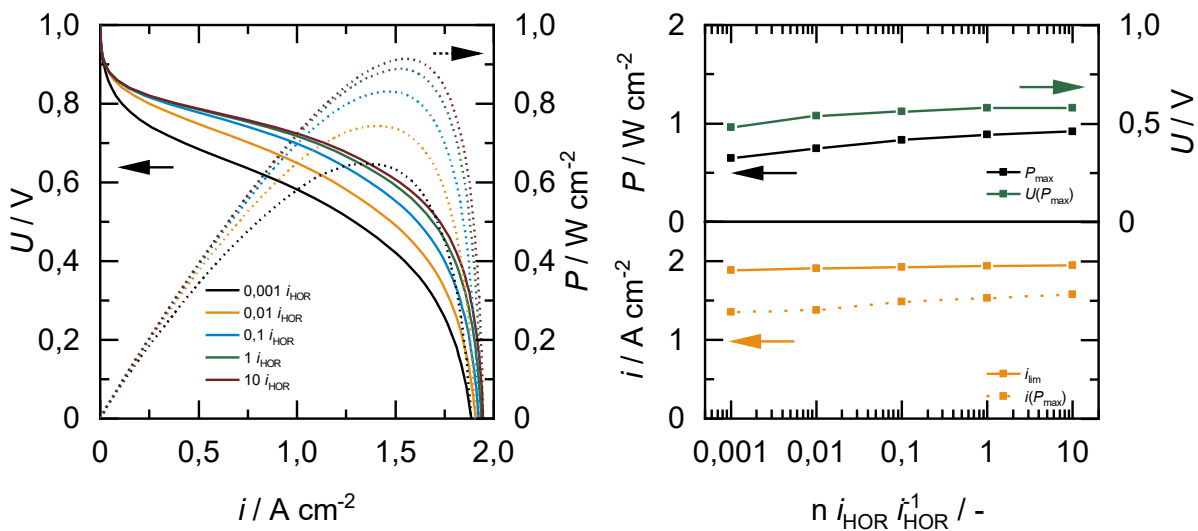


Abbildung 5-34 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Reaktionsrate der Wasserstoffoxidationsreaktion.

Aus den Ergebnissen wird sichtbar, dass die maximale Leistungsdichte bis zu einem Multiplikationsfaktor von eins ansteigt, danach aber keine nennenswerten Verbesserungen mehr zeigt. Für Faktoren größer als zehn konnten keine Kurven aufgrund von Löserinstabilitäten mehr gerechnet werden. Für die Unterschiede in den betrachteten Austauschstromdichten ist der Hauptgrund eine Änderung im Reaktionsüberpotential der HOR. Dieses sinkt mit steigender Austauschstromdichte, was mit der Lage der Polarisationskurve im Aktivierungspolarisationssegment begründet werden kann. Ab einem Wert von eins ist das Überpotential sehr klein, sodass über diese Variable keine Verbesserung mehr erzielt werden kann. Die maximale Stromdichte steigt nur geringfügig mit zunehmender Austauschstromdichte an, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass sich die Variation der Reaktionsrate der HOR in diesem Modell hauptsächlich auf die Kinetik und nicht auf den Massentransport auswirkt. Auswirkungen dieser Ergebnisse werden nach dem nächsten Abschnitt über die Sauerstoffreduktionsreaktion gemeinsam diskutiert.

Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)

Für die Variation der Reaktionsrate der Kathodenseite wird die empirische Austauschstromdichte nach *Neyerlin et al.*¹³⁰ mit den Multiplikationsfaktoren aus **Tabelle 5-5** verrechnet. Die empirische Gleichung beschreibt die Austauschstromdichte für einen Pt/C-Katalysator. Durch die Parametervariation soll der Einfluss von Aktivitätssteigerungen auf die Polarisations- und Leistungskurven sowie charakteristische Daten gezeigt werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden **Abbildung 5-35** gezeigt.

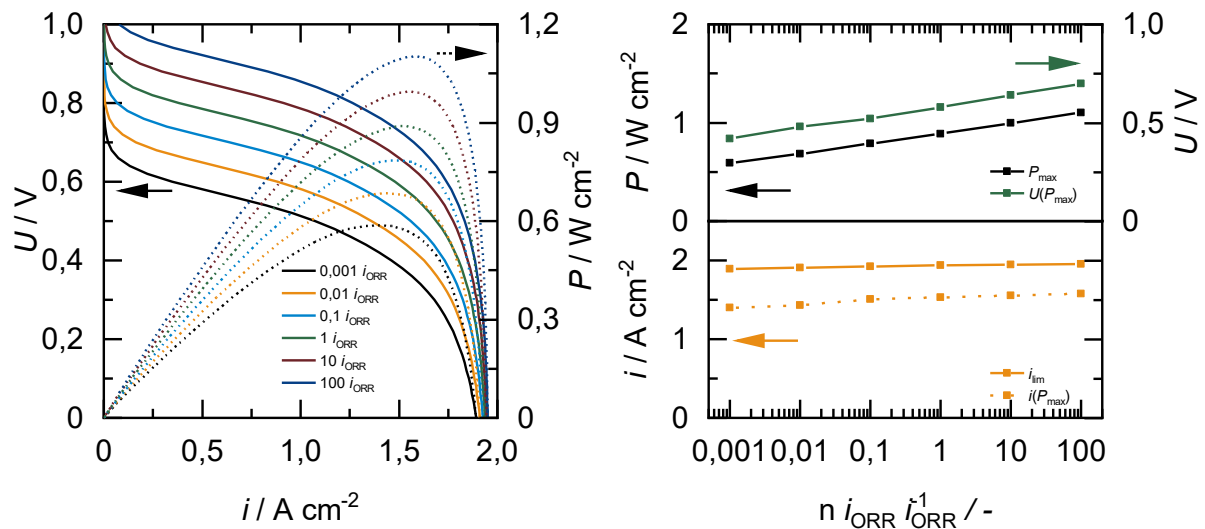


Abbildung 5-35 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Reaktionsrate der Sauerstoffoxidationsreaktion.

Es wird ersichtlich, dass durch die Steigerung der Austauschstromdichte die maximale Leistungsdichte deutlich und die maximale Stromdichte geringfügig erhöht wird. Dies gilt sowohl für kleine als auch für große Multiplikationsfaktoren. Bei großen Multiplikationsfaktoren und Austauschstromdichten sinkt das Überpotential der Sauerstoffreduktionsreaktion, was durch den Verlauf der Polarisationskurven im Aktivierungspolarisationsbereich sichtbar wird. Durch den Verlauf der Polarisationskurve für größere Austauschstromdichten bei höheren Zellpotential wird die maximale Leistungsdichte gemäß Gleichung 4-98 erhöht. Die geringfügige Erhöhung der maximalen Stromdichte ist darin begründet, dass die sich die Parametervariation der Austauschstromdichte in dieser Modellbeschreibung hauptsächlich in der Kinetik widerspiegelt.

Werden die beiden Variationen der HOR und ORR verglichen, so ist festzustellen, dass die Sauerstoffreduktionsreaktion wesentlich mehr Verbesserungspotential besitzt als die Wasserstoffoxidationsreaktion. Der Grund dafür liegt in den Größen des Überpotentials der beiden Halbzellenreaktionen. Für die anodenseitige HOR ist das Überpotential bereits sehr klein, wodurch eine Verbesserung der bestehenden Katalysatoraktivität keinen Einfluss auf die Leistungsdaten der PEMFC zeigt. Allerdings bietet der Katalysator trotzdem Optimierungsmöglichkeiten, z.B. wäre eine Verringerung des Platingehalts bei gleichbleibender Aktivität

wünschenswert um Kosten zu reduzieren. Auf der Seite der Kathode ist noch viel Potential, um die maximale Leistungsdichte zu erhöhen. Da die ORR die kinetischen Überpotentiale dominiert, kann dieses über optimiertes Katalysatordesign und Materialenauswahl in der Theorie noch deutlich reduziert werden. Somit besteht der Forschungsbedarf in der Katalysatorentwicklung für PEMFC zum größten Teil an den ORR-Katalysatoren um die Aktivität zu steigern.

5.1.10. Vergleich der Aktivierungspolarisation mit experimentellen Daten

Stationäres Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, allgemeines Sättigungsmodell

In diesem Abschnitt sollen simulative und experimentelle Ergebnisse miteinander verglichen werden. Die Experimente wurden am arbeitsgruppeninternen Teststand von *Nicolai Schmitt* und *Katharina Jeschonek* durchgeführt und die Daten zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich um Polarisationskurven für die Variation der relativen Feuchte. Die relative Feuchte wird dabei über die Temperatur in den Sättigungseinheiten für Anode und Kathode eingestellt. Es werden nur symmetrische Einstellungen betrachtet, d.h. die relative Feuchte ist in beiden Halbzellen gleich. Die folgende **Tabelle 5-6** zeigt eine Übersicht über die im Experiment verwendeten Materialien und Betriebsbedingungen.

Tabelle 5-6 Materialien und Betriebsbedingungen.

Parameter	Einheit	Wert
GDL	-	SGL Sigracet® 39 BC
Katalysator	-	HISPEC-3000
Membran	-	Nafion-211
Zelltemperatur T	°C	80
Druck p	atm	1
Sauerstoffanteil α_{O_2}	-	0,21
Platinbeladung	mg cm ⁻²	0,092
Anode $a_{Pt,A}$		
Platinbeladung	mg cm ⁻²	0,26
Kathode $a_{Pt,C}$		

Die Membran-Elektroden-Einheit wurde über ein CCS-Verfahren mit einem CNC-Sprühroboter in der Arbeitsgruppe präpariert. Zur Methodenentwicklung und exakten Beschreibung wird an dieser Stelle auf die Monografie von *Katharina Jeschonek*²³¹ verwiesen.

Das implementierte Modell muss aufgrund der unterschiedlichen Materialien angepasst werden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die zuvor erwähnten Betriebsbedingungen sowie um Materialparameter, welche in der folgenden **Tabelle 5-7** aufgeführt sind. Es wird ebenfalls eine Nafion-211 Membran verwendet, wodurch die Transportmodelle in der Membran bestehen bleiben können. Es wird in diesem Fall das universelle Sättigungsmodell verwendet, da nur der kinetische Bereich gefittet wird.

Tabelle 5-7 Parameter der experimentell verwendeten Materialien.

Parameter	Einheit	M	CL	GDL
d	μm	25	10	325
k_T	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,3	0,27	0,25
ϵ_p	-	-	0,4	0,8
σ	S m^{-1}	-	350	220
K	m^2	-	10^{-13}	$1,5 \cdot 10^{-11}$
Θ	$^\circ$	-	95	130
d_p	μm	-	8	80

Der Fokus des Vergleichs experimenteller und simulativer Polarisationskurven liegt in dieser Arbeit auf der Aktivierungspolarisation und dem Übergang zum linearen Bereich (zwischen $U_{\text{Cell}} = 1,0 \text{ V}$ und $U_{\text{Cell}} = 0,7 \text{ V}$). Es wird dabei eine normierte Stromdichte betrachtet. Dabei wird die Stromdichte durch die maximale Stromdichte geteilt, um den Einfluss des Massentransports auf den fokussierten Bereich der Polarisationskurve gering zu halten. Aus den vorherigen Abschnitten konnte gefolgert werden, dass im Bereich der Aktivierungspolarisation hauptsächlich die Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktionsreaktion Form und Lage der Polarisationskurve beeinflusst. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt die Annahme getroffen, dass in dem betrachteten Bereich ausschließlich die Austauschstromdichte der ORR der einzige Parameter von Relevanz ist. Im Folgenden wird nun die simulative Polarisationskurve über einen Vorfaktor n in der ORR-Austauschstromdichte an die experimentellen Daten gefittet. Dabei wird der Vorfaktor gesucht, bei dem die Fehlerquadratsumme zwischen experimentellen und modellierten Daten minimiert werden kann. Die folgende **Abbildung 5-36** zeigt beispielhaft das Ergebnis dieses Prozesses für eine relative Feuchte von $RH = 78\%$.

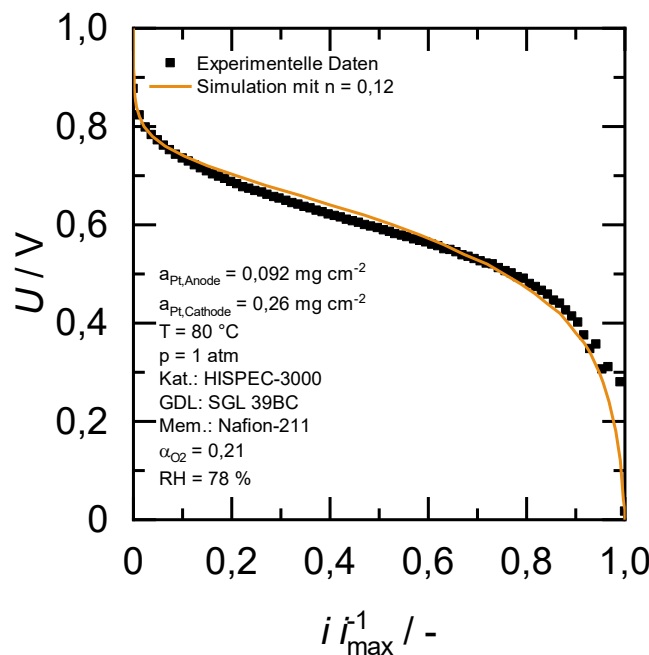


Abbildung 5-36 Fit der simulativen, normierten Polarisationskurve im Bereich der Aktivierungspolarisation an experimentelle Daten.

Der Parameterfit wird für eine sechs relative Feuchten im Bereich zwischen $RH = 16\%$ und $RH = 100\%$ durchgeführt. Die Vergleiche zwischen experimentellen und gefitteten, simulativen Polarisationskurven können für jede relative Feuchte einzeln im Anhang in Kapitel 8.5 eingesehen werden. Um die Ergebnisse in Zusammenhang zu bringen und einen möglichen Trend ausfindig zu machen, werden die Fitfaktoren der ORR-Austauschstromdichte in **Abbildung 5-37** gegen die relative Feuchte geplottet.

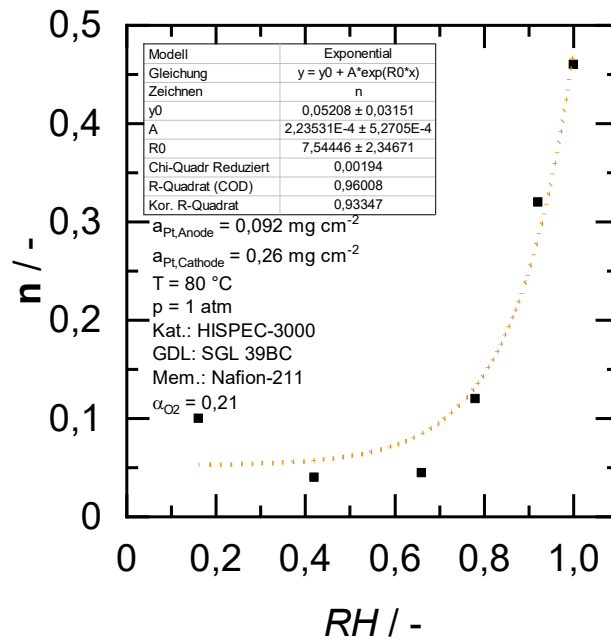


Abbildung 5-37 Zusammenhang zwischen Fitfaktor der ORR-Austauschstromdichte und der relativen Feuchte.

Werden die Fitfaktoren gegen die relative Feuchte aufgetragen, kann über eine Trendlinie ein exponentieller Zusammenhang festgestellt werden. Bei der geringen relativen Feuchte von $RH = 16\%$ kann eine, im Vergleich zu den restlichen Punkten, hohe Abweichung von der Trendlinie festgestellt werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Wert der relativen Feuchte hier außerhalb der in Kapitel 5.1.2 validen Betriebsbedingungen liegt. Der Zusammenhang aus Fitfaktor und relativer Feuchte beschreibt die Abweichung der Simulation von der experimentellen Kinetik unter Berücksichtigung der relativen Feuchte. Es lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die relative Feuchte bei hohen Werten einen größeren Einfluss auf die Katalysatoraktivität besitzt, als es in den empirischen Modellen beschrieben wurde. Dabei zeigen die simulativen Ergebnisse durchweg geringere Überpotentiale als im Experiment. Die experimentellen Daten zeigen schlechtere Werte, als in der Simulation mit den verwendeten Materialien vorhergesagten Polarisationskurven. Zuvor konnte evaluiert werden, dass das makrohomogene Modell Probleme bei der Beschreibung des Mehrphasentransport hat. Es ist möglich, dass gerade bei hohen relativen Feuchten Effekte wie Flüssigwasseransammlungen in der Katalysator- und Gasdiffusionsschicht die aktiven Zentren für die Sauerstoffzufuhr blockieren, was im Modell nicht ausreichend berücksichtigt wird. *Zhang et al.*²²⁷ schlagen in ihrer Arbeit ebenfalls einen feuchtigkeits- und temperaturabhängigen Zusatzfaktor für die Kinetik vor. Dieser, sich in der gleichen Größenordnung befindliche Parameter, zeigt einen

linearen Verlauf mit der relativen Feuchte. Der dort beschriebene Faktor wird in Zusammenhang mit dem Ladungstransferwiderstand gesehen. Dieser steigt bei größeren Stromdichten, da mehr Wasser produziert und sich somit mehr Feuchtigkeit im System befindet.²²⁷ Dieser Effekt wurde bisher in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt und kann nun über die Korrelation des Fitfaktors mit der relativen Feuchte für die Modellierung von PEMFCs eingeführt werden. Die empirische Bestimmung des Faktors sollte für jedes System spezifisch bestimmt werden, da sehr viele material- und produktionsbezogene Faktoren, wie Katalysatoraktivität, -verteilung und -stabilität hier eine Rolle spielen. Über die starke Abhängigkeit des betrachteten Systems kann auch der Unterschied des linearen Zusammenhangs des Faktors mit der relativen Feuchte von *Zhang et al.*²²⁷ zur hier beobachteten exponentiellen Trendlinie erklärt werden.

5.2. Zeitabhängige Rechnungen

5.2.1. Implementierung und Validierung des transienten Modells

Um zeitabhängige Simulationsexperimente und damit eine zeitliche Steuerung der Zellspannung zu ermöglichen, müssen ausgehend von der validierten stationären Modellimplementierung in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a einige Änderungen durchgeführt werden. Zuerst werden die Differentialgleichungen aus Kapitel 4.1.2 mit den dort bereits aufgeführten, zeitabhängigen Akkumulationstermen erweitert. Um Vergleichbarkeit mit den stationären Resultaten herzustellen, wird auf dasselbe Rechengitter zurückgegriffen, wie es bereits in Kapitel 5.1.1 gezeigt wurde. Die Löseigenschaften für die unterschiedlichen Kopplungsmethode (*fully coupled* und *segregated*) für den zeitabhängigen Löser sind im Anhang in Abschnitt 8.3.2 einsehbar.

Für die elektrochemischen Experimente muss die Steuerung der Zellspannung als Funktion der Zeit implementiert werden. Dabei wird die Zellspannung über die Dirichlet-Randbedingung des Elektrodenpotentials auf der Kathodenaußenseite gesteuert. Für die Validierung des zeitabhängigen Modells werden die Polarisations- und Leistungskurven herangezogen. Im Folgenden wird zunächst die Implementierung der Polarisationskurve und damit einer linearen Spannungsänderung gezeigt. In der folgenden **Abbildung 5-38** sind auf der linken Seite Polarisations- und Leistungskurven für eine Rampen- und Stufenfunktion im Vergleich zu den stationären Ergebnissen des Ausgangsfalls gezeigt. Rechts sind die verwendeten Rampen- und Stufenfunktionen für die zeitabhängige Steuerung der Zellspannung gezeigt.

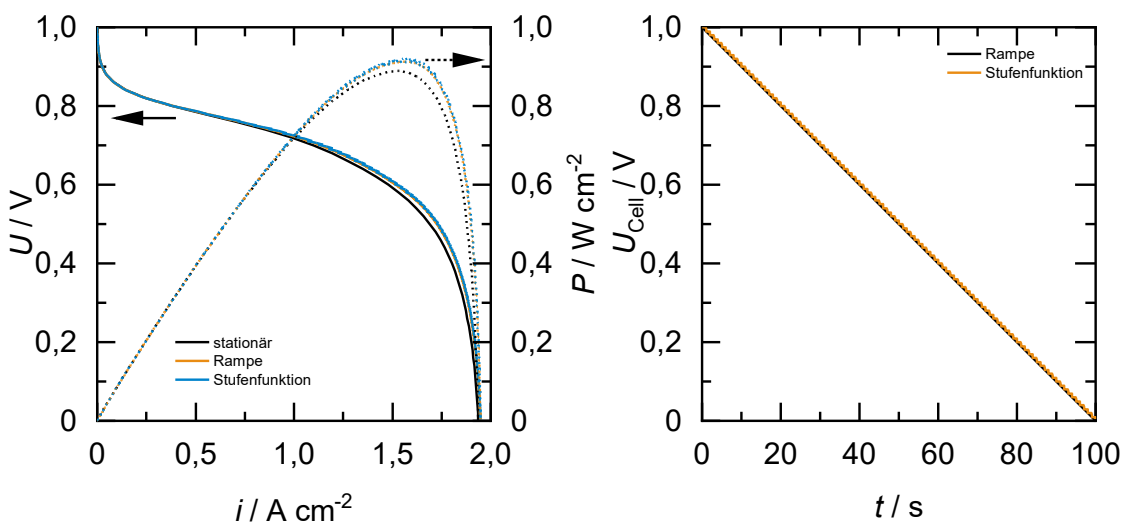


Abbildung 5-38 Polarisations- und Leistungskurven für Rampen- und Stufenfunktion (links) sowie die verwendeten Funktionen für die zeitabhängige Steuerung der Zellspannung (rechts)

Sowohl die Rampen- als auch die Stufenfunktion wurden so eingestellt, dass sie in einer Zeit von $t = 100$ s die Spannungsänderung von $U_{\text{Cell}} = 1,0$ V auf $U_{\text{Cell}} = 0$ V vollziehen. Dabei fällt auf, dass bei beiden im Ohm'schen Bereich und in der Konzentrationspolarisation Abweichungen bestehen. Zudem zeigt die mit der Stufenfunktion generierte Polarisationskurve einen gezackten Verlauf, welcher durch die Natur der Stufenfunktion entsteht. Die Entscheidung fällt aus diesem Grund auf die Rampenfunktion, welche im nächsten Schritt an die stationäre Lösung durch Parameteränderung an die stationäre Lösung herangeführt wird.

Die folgende **Abbildung 5-39** zeigt Polarisations- und Leistungskurven für die Variation der Vorschubgeschwindigkeit der Rampenfunktion im Vergleich zur stationären Lösung.

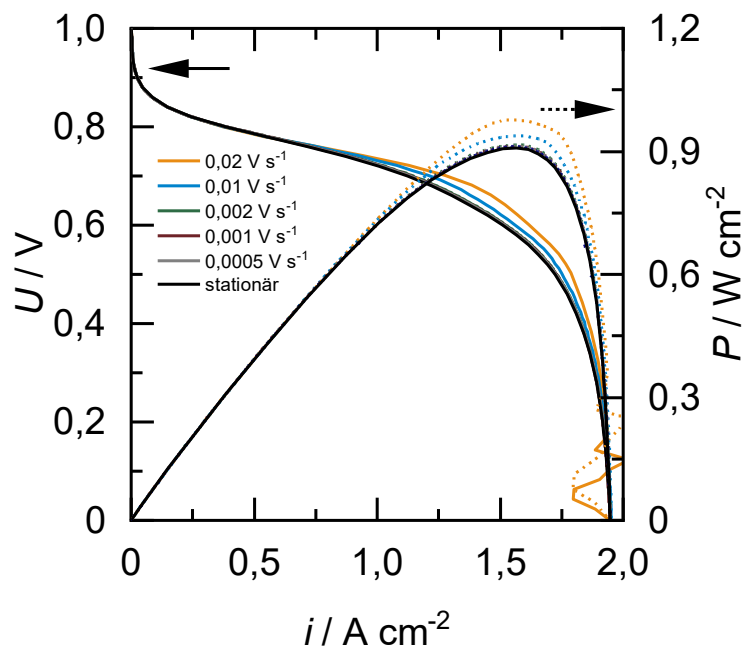


Abbildung 5-39 Variation der Vorschubgeschwindigkeit der Rampenfunktion zur Darstellung von Polarisations- und Leistungskurven.

Es wird deutlich, dass mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit die zeitabhängigen Ergebnisse näher an der stationären Lösung liegen. Bei einer Vorschubrate von $v = 0,0005 \text{ V s}^{-1}$ ist eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse erkennbar. Da die Ergebnisse bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ auch noch einen akzeptablen Verlauf der Polarisationskurve zeigt werden im Folgenden die Rechenzeiten der beiden Raten für unterschiedliche Kopplungsmethoden miteinander verglichen (**Abbildung 5-40**).

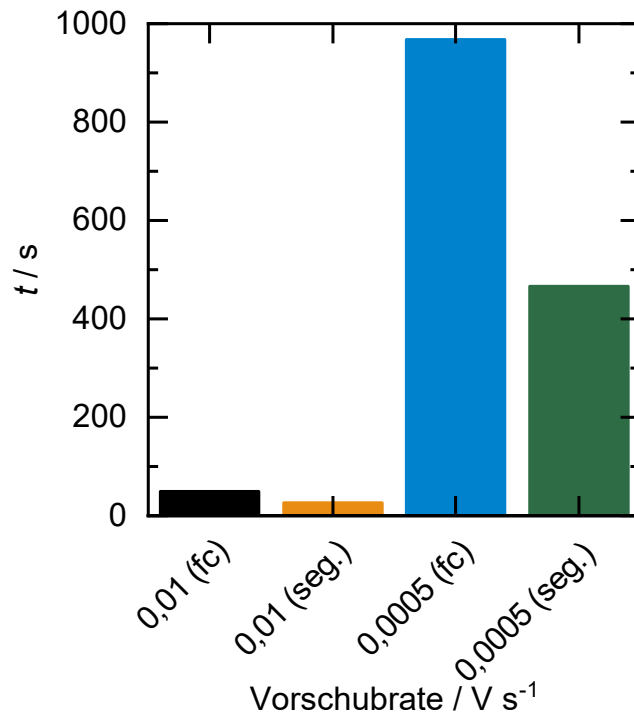


Abbildung 5-40 Rechenzeiten für Polarisationskurven unterschiedlicher Vorschubrate und Kopplungsmethode.

Es ist zu erkennen, dass die Rechenzeiten für die langsame Vorschubrate erwartungsgemäß deutlich höher sind als für die schnellere. Dabei ist zu erwähnen, dass im Gegensatz zu dem stationären Löser in diesem Fall die segregierte Kopplungsmethode geringere Rechenzeiten als die komplett gekoppelte Methode aufweist. Um zu entscheiden, mit welcher Vorschubrate fortgeschritten wird, muss zwischen der Genauigkeit der Lösung und der Rechenzeit abgewogen werden. Für die Simulationen in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a spielt die Rechenzeit zunächst eine untergeordnete Rolle, weshalb der Genauigkeit und Vergleichbarkeit mit der stationären Lösung der Vorzug gegeben wird und sich für eine Vorschubrate von $v = 0,0005 V s^{-1}$ entschieden und die zeitabhängige Lösung als valide angesehen wird. Zudem werden alle kommenden elektrochemischen Experimente mit dem segregierten Kopplungsansatz gerechnet.

Für die Implementierung von elektrochemischer Impedanzspektroskopie und zyklischer Voltammetrie werden die Lösereigenschaften beibehalten und die aus Kapitel 4.1.5 bekannten Eigenschaften der elektrochemischen Experimente verwendet. Die Implementierung der Potentialschwindigkeit bzw. des Potentialzyklus erfolgt über eine Wellen-, bzw. Dreiecksfunktion in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a. Dabei wird die Dreiecksfunktion an den Vertexpotentialen leicht abgerundet, um Unstetigkeiten zu vermeiden. Die folgende **Abbildung 5-41** zeigt beispielhaft das implementierte Potential für elektrochemische Impedanzspektroskopie (links) und zyklische Voltammetrie (rechts)

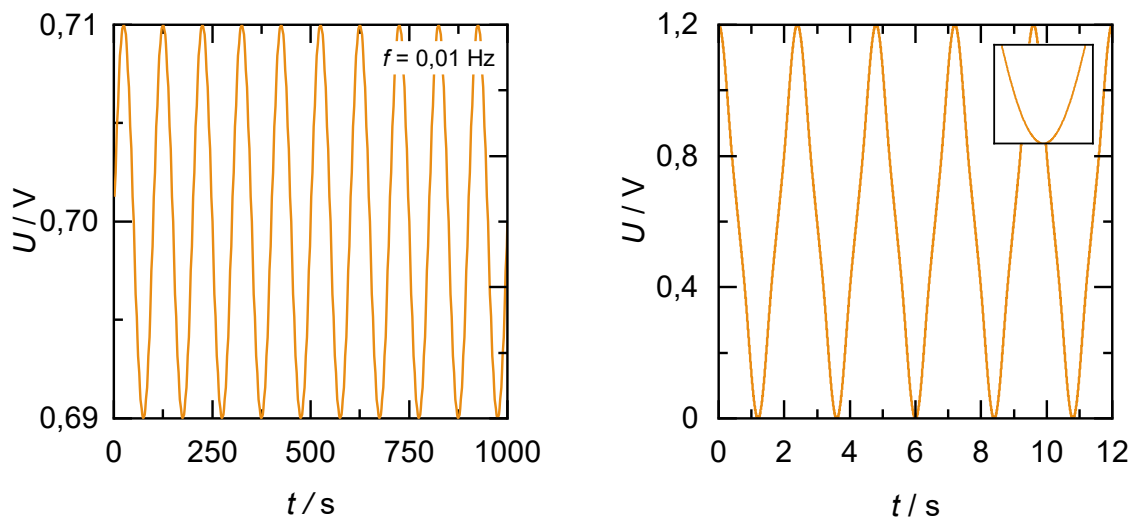


Abbildung 5-41 Beispiele für das implementierte Potential für elektrochemische Impedanzspektroskopie (links) und zyklische Voltammetrie (rechts).

In folgenden Kapiteln soll nun der Einfluss der Doppelschichtkapazität in den Differentialgleichungen mithilfe von EIS und CV im in dieser Arbeit beschriebenen Modellansatz gezeigt und diskutiert werden. Anschließend werden noch Resultate der EIS mit Ergebnissen der stationären Parametervariation aus Abschnitt 5.1 abgeglichen werden.

5.2.2. Einfluss der Doppelschichtkapazität

Transientes Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, allgemeines Sättigungsmodell

In diesem Kapitel soll der Einfluss des Akkumulationsterms in den Differentialgleichungen des Ladungstransports (4-18 und 4-19) untersucht werden. Die hier gezeigte spezifische Kapazitätsdichte wird als Beitrag der Doppelschichtkapazität an der Phasengrenze in den Katalysatorschichten betrachtet und nur in diesen implementiert. In der Membran sowie den Gasdiffusionsschichten finden keine kapazitiven Phänomene statt, weshalb dieser Term hier auf null gesetzt wird. Dabei wird zunächst die spezifische Kapazitätsdichte über einen großen, nicht realistischen Bereich variiert, um zunächst zu verstehen, wie sich diese in den Bode- und Nyquist-Plots der elektrochemischen Impedanzspektroskopie verhält. Anschließend werden diese anhand eines einfachen Ersatzschaltkreises für Gasdiffusionselektroden (**Abbildung 5-42**) diskutiert.^{240,241}

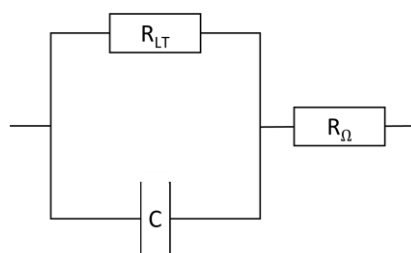


Abbildung 5-42 Ersatzschaltkreis für eine Gasdiffusionselektrode.

Dieser Ersatzschaltkreis ist die einfachste Darstellung einer Gasdiffusionselektrode. Der Widerstand R_{Ω} beschreibt hierbei alle Widerstände durch Ladungstransport in der Brennstoffzelle. Der Widerstand $R_{L,T}$ beinhaltet alle mit der Reaktion verbundenen, resistiven Komponenten, was Stoff- und Wärmetransport beinhaltet.²⁴⁰ Der Kondensator mit der Kapazität C fasst alle kapazitiven Effekte zusammen, welche beispielsweise durch eine elektrochemische Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Polymerelektrolyt und Katalysator hervorgerufen werden.²⁴⁰ Dabei wird im Ersatzschaltbild die Kathode und die Membran berücksichtigt, da aus vorangegangenen Ergebnissen aus Abschnitt 5.1 abgeleitet wurde, dass die Anode für die PEMFC nicht der limitierende Faktor ist. Im Folgenden werden nun die EIS-Resultate der Variation der spezifischen Kapazitätsdichte (**Abbildung 5-43**) anhand des Ersatzschaltkreises diskutiert.

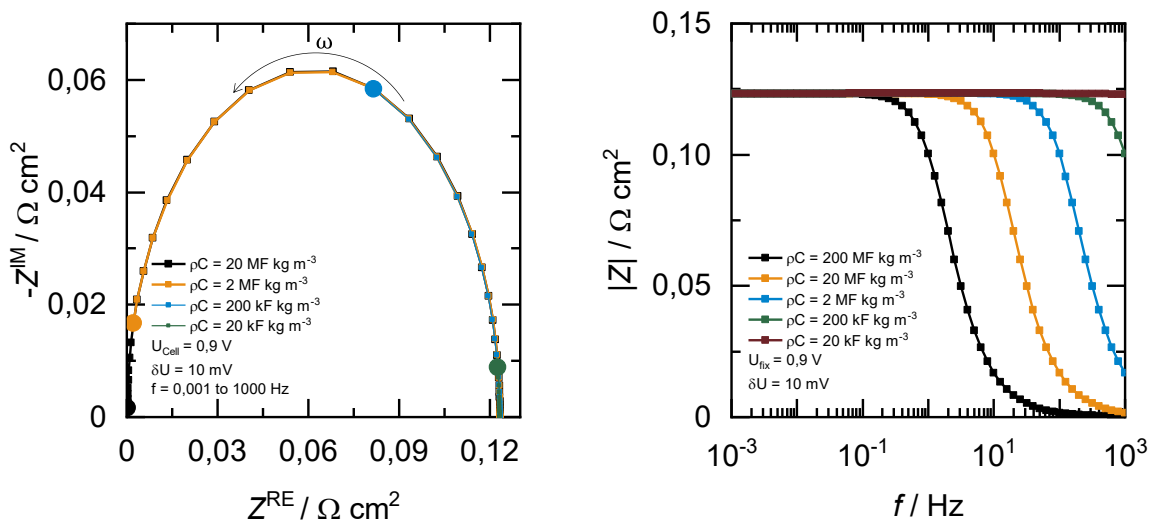


Abbildung 5-43 Bode-Plot für den Betrag der Impedanz (links) und Nyquist-Plot (rechts) für die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte.

Aus den Ergebnissen wird sichtbar, dass eine Erhöhung der spezifischen Kapazitätsdichte zum Einsetzen kapazitiver Effekte bei geringeren Frequenzen führt. Kleine Frequenzen bedeuten laut Ersatzschaltkreis, dass der Kondensator ausreichend Zeit hat, um komplett geladen zu sein, wodurch die Summe beider Widerstände eine Rolle für das Gesamtsystem spielen. Bei hohen Frequenzen ist die Zeit des Spannungswechsel zu gering, um den Kondensator komplett zu nutzen, weshalb hier ausschließlich der permanente Widerstand R_{Ω} von Bedeutung ist. Wird die Kapazität nun erhöht, so wird dieser Effekt bereits bei geringeren Frequenzen erzielt und die Änderung im Bode-Plot verschiebt sich in diese Richtung.^{37,40,241}

Im Nyquist-Plot wird dieser Effekt in der Ausbildung des Halbkreises deutlich. Dieser bildet sich durch die Parallelschaltung eines Widerstandes mit einem Kondensator aus und kommt durch zuvor erklärtes Phänomen bei hohen Frequenzen zustande. Erkennbar ist dies unter anderem an den Schnittpunkten des Halbkreises mit dem Realteil der Impedanz auf der x-Achse. Dabei bildet der Schnittpunkt geringen Wechselstromwiderstands den permanenten Widerstand R_{Ω} des Ersatzschaltkreises ab, während der zweite Schnittpunkt die Summe aus beiden Widerständen bei geringen Frequenzen zeigt.^{37,40,241} Bei den in **Abbildung 5-43** gezeigten Rechnungen läuft R_{Ω} mit steigender Frequenz gegen null. Die Impedanzsimulation mit

$\rho C = 20 \text{ MF kg m}^{-3}$ zeigt einen Wert von $R_{\Omega} = 2,95 \cdot 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ für die höchste Frequenz von $\omega = 1 \text{ kHz}$.

Auf die PEMFC bezogen bedeutet dies, dass bei hohen Frequenzen nur die Widerstände durch Ladungstransport den Wechselstromwiderstand beschreiben. Bei geringen Frequenzen kommen noch Widerstände durch Ladungsdurchtritt, Reaktion und Massentransport hinzu. Hier muss zusätzlich beachtet werden, bei welchem Fixpotential die elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt wird, um zu erkennen, in welchem Bereich der Polarisationskurve sich die Messung befindet. So kann entschieden werden, wie relevant der Beitrag von Reaktion, Ladungs- oder Massentransport ist. Bei in dieser Arbeit betrachteten Simulationen von $U_{\text{fix}} = 0,9 \text{ V}$ werden ausschließlich reaktionsbezogene Effekte, bei $U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$ zusätzlich Ladungstransport betrachtet. Die für die spezifische Kapazitätsdichte verwendeten Werte aus **Abbildung 5-43** sind frei gewählt und sollen lediglich das kapazitive Verhalten in den EIS-Plots zeigen. Die spezifische Kapazitätsdichte kann über experimentell aufgenommene Daten als Fitparameter verwendet werden. Nach diesen Erkenntnissen wird nun noch die Hypothese, welche auch im Ersatzschaltkreis verwendet wird, dass die Kathode die limitierende Halbzelle darstellt und die Anode für diese Beschreibung vernachlässigbar ist, überprüft. Hierzu wird der Akkumulationsterm der Potentiale für Anode und Kathode in unterschiedlichen Größenordnungen betrachtet. Die folgende **Abbildung 5-44** zeigt die Ergebnisse für die Relevanz von Anode und Kathode auf die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte im Bode-Plot.

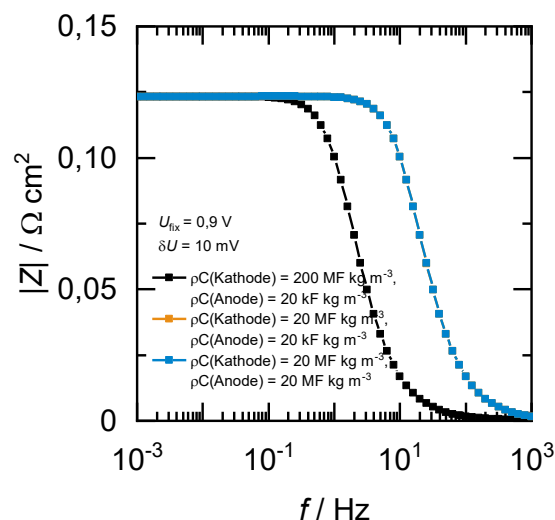


Abbildung 5-44 Bode-Plot für die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte an Anode und Kathode.

Aus den EIS-Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte den zuvor beobachteten Trend nur für die Kathodenseite abbildet. Veränderungen der spezifischen Kapazitätsdichte auf der Anodenseite zeigen für das betrachtete makrohomogene PEMFC-Modell keine Veränderung im Bode-Plot. Aus diesem Grund wird für weitere Schritte auf den Term auf der Anodenseite verzichtet.

Mit zuvor besprochener Änderung am Modell wird nun der Einfluss der spezifischen Kapazitätsdichte in einem weiteren elektrochemischen Experiment überprüft. Die folgende **Abbildung 5-45** zeigt zyklische Voltammogramme für diese Parametervariation. Dabei wurde

die Sauerstoffreduktionsreaktion unterdrückt, da sonst die Polarisationskurve die Ergebnisse der CV überlagert.

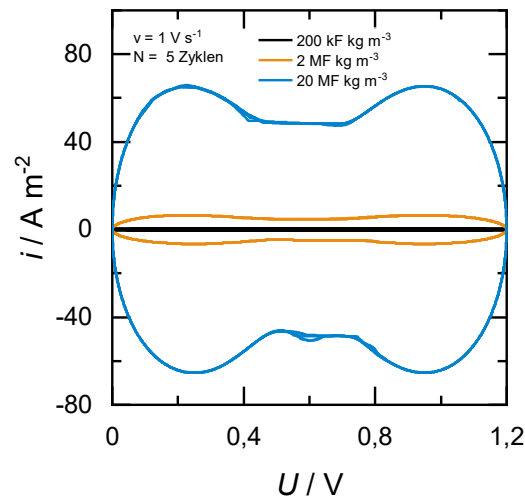


Abbildung 5-45 Zyklisches Voltammogramm für die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte.

Aus den Ergebnissen der Abbildung der zyklischen Voltammetrie wird ersichtlich, dass mit steigender spezifischer Kapazitätsdichte das Zyklovoltammogramm größer aufgespannt wird. Somit bestätigt das CV das in der EIS beobachtete Verhalten. Dieses typisch kapazitive Verhalten ist auch aus experimentellen Versuchen, nicht nur für die PEMFC bekannt^{43,242,243} In der Literatur beschreibt das kapazitive Verhalten ein Rechteck in der Darstellung.²⁴³ Die hier gezeigten Ergebnisse weisen in den Bereichen der Umkehrpotentiale sowohl im anodischen als auch kathodischen Ast Rundungen auf. Ob dieses Verhalten durch die Modellbeschreibung oder durch Numerik auftritt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Im Vergleich zu typischen Zyklovoltammogrammen für Sauerstoff/Wasserstoff-Systeme an Platinkatalysatoren sind hier keine Oxidations-, Reduktions-, Adsorptions- und Desorptionspeaks gezeigt.²⁴⁴⁻²⁴⁶ Diese können durch über weitere kinetische Beschreibungen zu diesem Modellansatz hinzugefügt werden, sollen hier aber nicht weiter behandelt und verfolgt werden.²⁴⁷⁻²⁵⁰ Um die Simulation über die Kapazität an experimentelle Daten anzupassen sollte in Zukunft auf die elektrochemische Impedanzspektroskopie und die Bode-Plots zurückgegriffen werden. Für das nächste Kapitel werden zudem ausschließlich die Bode-Plots des Betrags der Impedanz verwendet, um die Parameter Trends aus Kapitel 5.1 zu überprüfen. Da der Kapazitätswert nicht über experimentelle Daten angepasst werden konnte, werden für die kommenden Parametervariationen unter der Annahme gerechnet, dass der Ladungstransport und -übergang sehr viel schneller als der Massentransport stattfindet und somit der zeitabhängige Akkumulationsterm für die Potentiale nicht von Relevanz ist. Durch diese Annahme wird auch die Vergleichbarkeit zu den stationären Ergebnissen gewährleistet, da keine unbekannt Parameter eingeführt werden.

5.2.3. Parametervariation in der elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Transientes Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, spezifisches Sättigungsmodell, keine zeitabhängigen, kapazitiven Akkumulationsterme für die Potentiale

In diesem Kapitel werden simulative Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie für die Aktivierungspolarisation ($U_{\text{fix}} = 0,9 \text{ V}$) und den linearen Bereich ($U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$) der Polarisationskurve gezeigt. Die weiteren Einstellungen für die elektrochemische Impedanzspektroskopie können Kapitel 4.1.5 entnommen werden. In den folgenden Unterabschnitten werden ausgewählte Variablen des Ladungstransports, Betriebsbedingungen und kinetische Beschreibungen untersucht und in Hinblick auf zuvor durchgeführte stationäre Ergebnisse diskutiert. Die Ergebnisse aller weiteren in Kapitel 5.1 untersuchten Parameter können im Anhang in Kapitel 8.6 eingesehen werden. Die Wahl der Multiplikationsfaktoren und Parameterwerte erfolgte analog zu Kapitel 5.1.

Protonenleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit

Zunächst wird mit der elektrischen und protonischen Leitfähigkeit der Ladungstransport über die feste Phase und die Membran untersucht. Hierzu wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie im linearen Bereich der Polarisationskurve durchgeführt, um den Potentialverlust durch Ladungstransport miteinzubeziehen. Es wird ein Fixpotential von ($U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$) verwendet. Die folgende **Abbildung 5-46** zeigt die Bode-Plots (Betrag der Impedanz) für die Variation der elektrischen und protonischen Leitfähigkeit.

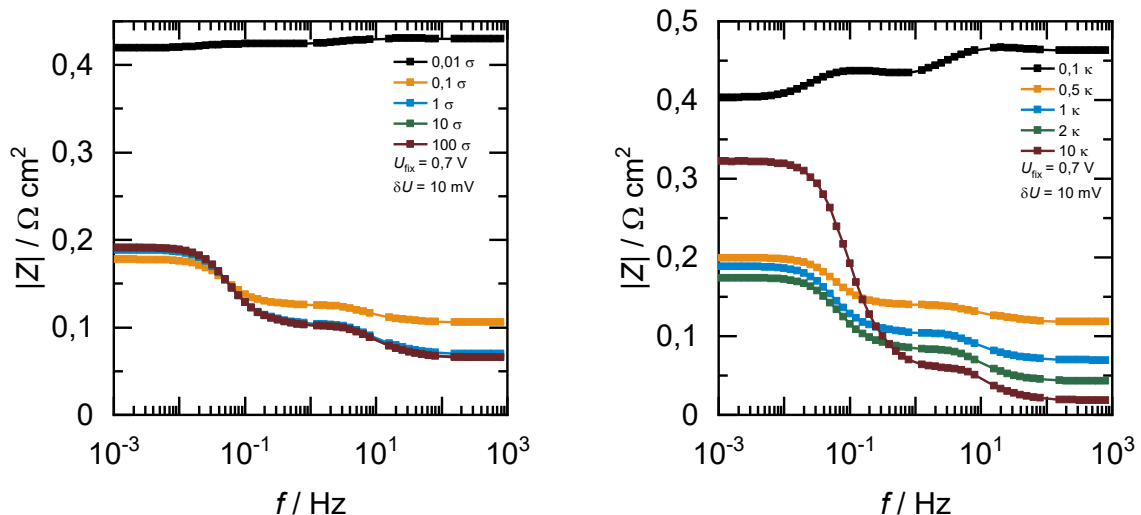


Abbildung 5-46 Bode-Plots mit dem Betrag der Impedanz für die Variation der elektrischen (links) und protonischen Leitfähigkeit bei einem Fixpotential von ($U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$).

Bei hohen Frequenzen ist das Verhalten der reinen Leitfähigkeiten abgebildet, da hier laut Ersatzschaltkreis (**Abbildung 5-42**) ausschließlich die der permanente Widerstand mit den Ohm'schen Verlusten eine Rolle spielt. Diese bilden den Trend aus den stationären Polarisationskurven sowohl für elektrische als auch protonische Leitfähigkeit ab. Dabei wurde dort festgestellt, dass die elektrische Leitfähigkeit in eine Limitierung läuft. Ab diesem Punkt

bringt eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit keine wesentliche Verbesserung mehr, da der Widerstand für den Elektronentransport nicht mehr signifikant gesenkt werden kann. Die EIS-Ergebnisse bei hohen Frequenzen bestätigen diese Ergebnisse. Anders verhält es sich für den Protonentransport, wo noch Raum für Verbesserungsmöglichkeiten ist, was auch aus dem Bode-Plot bei hohen Frequenzen sichtbar wird. Auffällig bei geringen Frequenzen ist, dass eine hohe Protonenleitfähigkeit hier einen höheren Widerstand hervorruft als geringere. *Li und Pickup*²⁵¹ zeigen in ihrer experimentellen Arbeit vergleichbare Resultate. Dort wurde die *Nafion*-Beladung der Katalysatorschicht verändert, um die protonische Leitfähigkeit zu variieren. Die Versuche der elektrochemischen Impedanz wurden dort mithilfe der Nyquist-Plots ausgewertet. Die Trends und Erklärung der Resultate spiegeln sich in den Ergebnissen dieser Arbeit wider.

Temperatur

Als nächstes soll der Einfluss der Betriebstemperatur mithilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie auf die Kinetik und den Ladungstransport untersucht werden. Dazu wurde die EIS für Fixpotentiale von $U_{\text{fix}} = 0,9 \text{ V}$ und $U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$ durchgeführt. Die folgende **Abbildung 5-47** zeigt die Bode-Plots mit dem Betrag der Impedanz für die Temperaturvariation für die Aktivierungspolarisation (links) und den linearen Bereich (rechts).

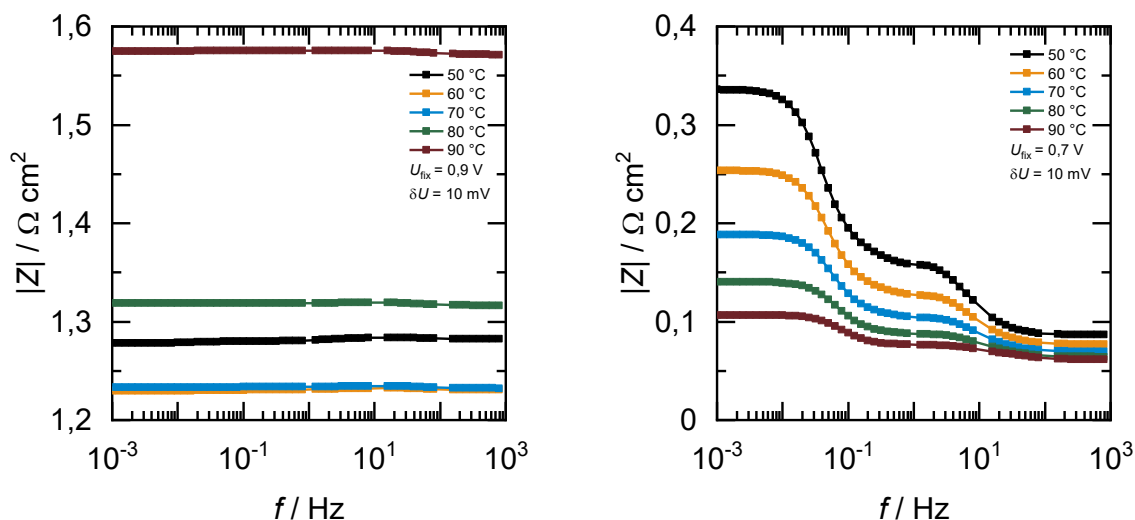


Abbildung 5-47 Bode-Plots des Betrags der Impedanz für die Variation der Betriebstemperatur im kinetischen (links) und Ohm'schen (rechts) Segment.

Es wird ersichtlich, dass im kinetischen Bereich der Polarisationskurve die Absolutwerte der Impedanz frequenzunabhängig sind. Für die Variation der Temperatur zeigt sich hier, dass es einen optimalen Temperaturbereich zwischen 60 °C und 70 °C gibt. Dies bestätigt die Annahme aus den stationären Rechnungen, dass hier die Beschleunigung der Kinetik durch erhöhte Temperatur dem sinkenden Hydrierungsgrad entgegenwirkt.¹⁸⁸ Somit ist es für die an der Drei-Phasen-Grenze stattfindende Reaktion wichtig, dass temperaturbedingt eine ausreichend hydrierte Membran sowie Katalysatoraktivität vorhanden ist, welches für zuvor erwähnten Temperaturbereich im vorliegenden PEMFC-System der Fall ist. Wird nun die EIS bei einem

Fixpotential von $U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$ durchgeführt, spielt bei hohen Frequenzen wiederum nur der permanente Widerstand eine Rolle, was hauptsächlich der Elektronen- und Protonentransport ist. Es ist eine geringe Temperaturabhängigkeit zu erkennen, was auf die Beschreibung der Protonenleitfähigkeit zurückzuführen ist (Gleichung 4-79). Bei geringen Frequenzen ist der Einfluss der Temperatur größer. Durch die fortgeschrittene Reaktion wird dem Massentransport hier auch bereits eine Bedeutung zugeschrieben. *Asghari et al.*²⁵² beschreiben in ihrer experimentellen Arbeit den gleichen Parameter mithilfe von Nyquist-Plots, betrachten aber einen kleineren, moderaten Temperaturbereich. *Ciureanu und Roberge*²⁵³ kommen auf ähnliche Resultate bei Untersuchung der Feedgas- und Befeuchtungstemperatur der Kathode mit EIS. Zu sehen ist, dass die Summe der Widerstände (aus dem Ersatzschaltbild) für hohe Temperaturen geringer ist als für niedrige. Eine höhere Temperatur beschleunigt den Stofftransport durch Diffusion und sorgt so für die geringeren Absolutwerte der Impedanz bei kleinen Frequenzen.

Relative Feuchte

Da in den stationären Ergebnissen neben der Betriebstemperatur auch die relative Feuchte einen großen Einfluss als Betriebsbedingung aufzeigte, wird auch deren Einfluss über die elektrochemische Impedanzspektroskopie diskutiert. Es werden wieder sowohl der kinetische als auch der Ohm'sche Bereich über die Fixpotentiale untersucht. Die folgende **Abbildung 5-48** zeigt die Bode-Plots des Absolutwerts der Impedanz für die Variation der relativen Feuchte für die Aktivierungspolarisation (links) und den linearen Bereich.

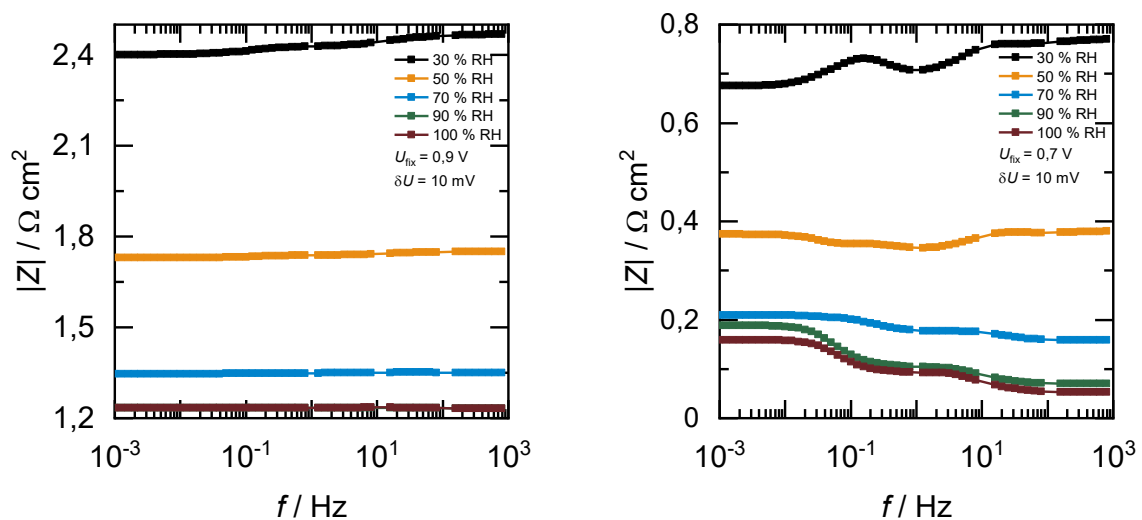


Abbildung 5-48 Bode-Plots des Betrags der Impedanz für die Variation der relativen Feuchte im kinetischen (links) und Ohm'schen (rechts) Segment.

Es ist zu erkennen, dass im kinetischen Bereich moderate und hohe relative Feuchten frequenzunabhängige Resultate zeigen. Lediglich der niedrigste Wert zeigt eine Abhängigkeit, und zwar in die Richtung, dass laut Ersatzschaltkreis das reaktionsbezogene Parallelelement den Gesamtwiderstand reduziert. Das Ergebnis ist mit dem verwendeten Ersatzschaltkreis für die Gasdiffusionselektrode nicht zu erklären, weshalb die relative Feuchte von 30 % für die Diskussion des übrigen Parameter Trends nicht verwendet wird. Das gleiche gilt für das Verhalten der relativen Feuchte von 30 % bei dem Fixpotential von $U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$. Für die

restlichen Werte kann im kinetischen Bereich gezeigt werden, dass hohe relative Feuchten den Gesamtwiderstand reduzieren. Das liegt hauptsächlich an der steigenden Hydrierung der Membran, sodass die Reaktion problemlos an der drei-Phasen-Grenze stattfinden kann. Gerling *et al.*²⁵⁴ konnten in ihrer experimentellen Arbeit mit galvanostatischer Impedanzspektroskopie bei geringen Stromdichten vergleichbare Trends für die relative Feuchte aufzeigen. Hier werden ebenfalls geringer werdende Unterschiede bei hohen relativen Feuchten beschrieben.²⁵⁴ Für den Ohm'schen Bereich lässt sich erkennen, dass der Absolutwert der Impedanz frequenzabhängig ist. Bei hohen Frequenzen lässt sich der Einfluss der relativen Feuchte auf den permanenten Widerstand sehen, welcher an diesem Punkt von der Protonenleitfähigkeit dominiert wird. Somit lässt sich festhalten, dass auch hier eine hohe relative Feuchte den Protonentransport in der Membran aufgrund der besseren Hydrierung verbessert. Bei geringen Frequenzen zeigt sich ein ähnliches Verhalten, nur mit leicht höheren Widerständen. Wie schon zuvor bei der Temperatur können diese durch die moderat stattfindende Reaktion durch geringe Stoffmengenbeiträge entstehen. Eine Erklärung, welche im Einklang mit den stationären Ergebnissen steht, ist der effizientere Stofftransport durch die Membran bei höheren relativen Feuchten. Die Arbeit von Gerling *et al.*²⁵⁴ zeigt auch in diesem Potentialbereich vergleichbare Trends.

Reaktionskinetik

Zuletzt werden noch die Ergebnisse der Untersuchung der Austauschstromdichten vorgestellt. Diese werden ausschließlich im Bereich der Aktivierungspolarisation betrachtet, da hier keine weiteren Effekte eine Rolle spielen und die Kinetik isoliert betrachtet werden kann. Die folgende **Abbildung 5-49** zeigt die Bode-Plots des Betrags der Impedanz für die Variation der Austauschstromdichte von HOR (links) und ORR (rechts) im Bereich der Aktivierungspolarisation. Für die Variation der ORR-Austauschstromdichte wurde auf die großen Werte verzichtet, da diese nach den stationären Resultaten bei einem Spannungswert von $U_{\text{Cell}} = 0,9 \text{ V}$ bereits im Ohm'schen Bereich der Polarisationskurve liegen.

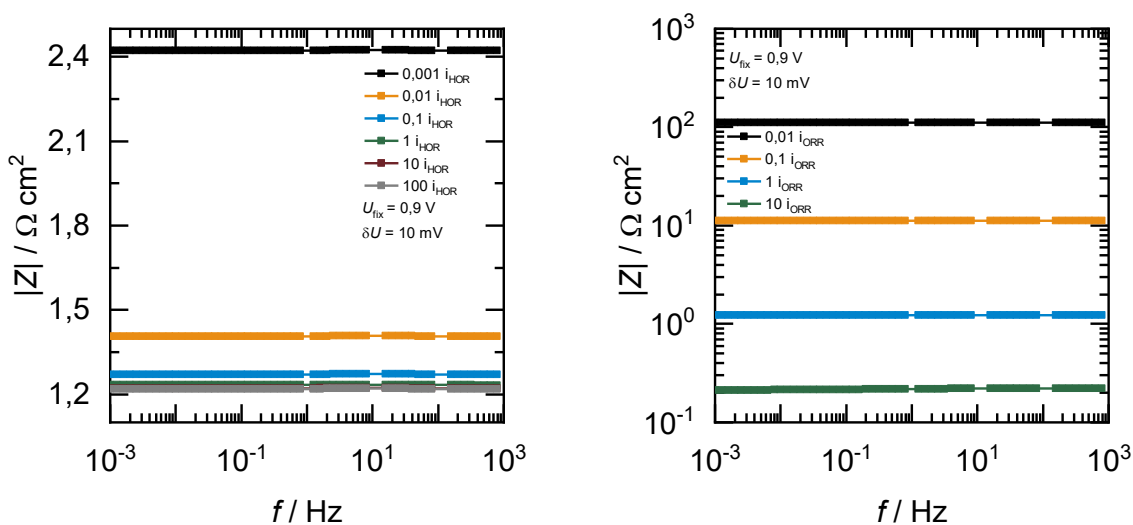


Abbildung 5-49 Bode-Plots des Betrags der Impedanz für die Variation der Austauschstromdichten der Wasserstoffoxidiationsreaktion (links) und der Sauerstoffreduktionsreaktion (rechts) im Bereich der Aktivierungspolarisation ($U_{\text{fix}} = 0,9 \text{ V}$).

Die Ergebnisse für Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion zeigen sich als frequenzunabhängig. Dabei werden die Ergebnisse der stationären Polarisationskurven bestätigt, wonach eine Erhöhung der Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidation ab einem gewissen Wert keine Verbesserung mehr bereithält. Anders ist der Fall für die Sauerstoffreduktion, hier sind noch deutliche Verbesserungen (logarithmische y-Achse) bei einer gesteigerten Austauschstromdichte aufgrund höherer Katalysatoraktivität zu erwarten. Bei beiden Halbzellenreaktionen kann der Trend für den Absolutwert der Impedanz mit einem geringeren Überpotential begründet werden, nur dass bei der Wasserstoffoxidation dieses nicht mehr signifikant reduziert werden kann.

Fazit

Die Resultate der Modellierung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie bestätigen die Parameterrends aus den Polarisationskurven der stationären Rechnungen. Zudem können weitere Einblicke über Wechselstromwiderstände in unterschiedlichen Frequenzbereichen erhalten werden. Bei Annahme eines einfachen Ersatzschaltkreises für Gasdiffusionselektroden sind dies auf der einen Seite der permanente Ladungstransport und auf der Anderen reaktionsbedingten Effekte. Festzuhalten bleibt zudem, dass die Impedanzen im Bereich der Aktivierungspolarisation zum größten Teil frequenzunabhängig sind. Für den weiteren Verlauf ist die Verwendung eines erweiterten Ersatzschaltkreises von Vorteil, der gegebenenfalls Diffusionsprozesse über ein Warburg-Element realistischer darstellt und die Anode miteinbezieht.²⁴¹

6 Anwendung in *FOAM-Extend* 4.1

Aufgrund der Tatsache, dass der Nutzer in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a nur begrenzte und vorgegebene Möglichkeiten zur Steuerung der Numerik und der Implementierung der Differentialgleichungen hat, wird das Modell in eine weitere Software übersetzt. Dabei fiel die Wahl auf *OpenFOAM*[®] (*FOAM-Extend* 4.1).^{255,256} *OpenFOAM*[®] basiert auf der Programmiersprache C++ und nutzt die Finite-Volumen-Methode um numerisch Problemstellungen (zumeist CFD) zu lösen. Dabei wird der bestehende Ausgangscode²⁵⁶ der Installation verwendet, um ein Modell für die Membran-Elektroden-Einheit der LT-PEMFC zu entwickeln. In den folgenden Kapiteln werden hierzu zwei Ansätze vorgestellt. Die Entwicklung der Löser erfolgte in Kooperation mit *Dr.-Ing. Holger Marschall* aus dem Fachbereich Mathematik, Arbeitsgebiet *Computational Multiphase Flow*. Im kommenden Verlauf wird gekennzeichnet, was Eigen- und Fremdbeitrag zur Code-Struktur ist. Die Rechnungen wurden auf einem hausinternen Rechner mit *Fujitsu D3227-A1* Hauptplatine und 32 GB Arbeitsspeicher durchgeführt. Der Prozessor *Intel*[®] *Xeon*[®] *E3-1246 v3* (3500 MHz, Boost 3900 MHz) besitzt vier Kerne (acht logische). Das Betriebssystem ist *Linux Ubuntu* 18.04.

6.1. *phomMEAfoam*

6.1.1. Löser

Transientes Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, spezifisches Sättigungsmodell, keine zeitabhängigen, kapazitiven Akkumulationsterme für die Potentiale

Für den ersten Ansatz wird als Grundlage ein bestehender Löser aus *OpenFOAM*[®] verwendet, welcher an auf die Berechnung der LT-PEMFC erweitert werden soll. Die Anwendung *conjugateHeatFoam*²⁵⁷ beschreibt die Temperaturverteilung und Wärmeübergang für feste und konvektive flüssige Phasen. Dabei ist das klassische Validierungsbeispiel für diesen Löser eine mit Wasser laminar überströmte Metallplatte, wobei die Temperaturänderung und -verteilung durch die Konvektion aufgezeigt wird. Für betrachteten Phänomene werden unterschiedliche Klassen (*conductTemperature* und *transportTemperature*) angelegt, die zum einen den Temperaturtransport über die feste Phase und zum anderen den konvektiven Wärme- und Stofftransport beschreiben. Diese werden an der Grenzfläche miteinander gekoppelt. Dabei wird die Attach/Detach-Funktion aus *FOAM-extend* 4.1 verwendet, welche die monolithische (zuvor in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a dem *fully coupled*-Ansatz ähnlich) Kopplung zwischen, aber isolierte Berechnungen innerhalb der Domänen erlaubt. Für die Code-Struktur wird hier auf das Git-Repository der Entwickler verwiesen.²⁵⁷

Übertragen auf die LT-PEMFC bedeutet dies, dass bei Verwendung des *conjugateHeat*-Ansatzes für die ablaufenden Prozesse neue Beschreibungen der Variablen und Differentialgleichungen nach dem makrohomogenen Modellansatz in den Löser integriert werden müssen. Im folgenden **Dateiverzeichnis 6-1** wird der Aufbau der Ordner- und Dateistruktur für den LT-PEMFC-Lösungsansatz *phomMEAfoam* (**pseudohomogenous Membrane-Elektrode-Assembly**) aufgezeigt und darin deutlich gemacht, welche Funktionen aus *conjugateHeatFoam*²⁵⁷ übernommen wurden und welche im Rahmen dieser Arbeit hinzugefügt werden. Daneben wird kurz der Inhalt der Dateien kommentiert. Dabei werden *OpenFOAM*[®]-Basisfunktionalitäten wie *createFields.H* und *createMesh.H* auf den PEMFC-Fall angepasst. Funktionen aus *FOAM-Extend* 4.1 wie *attachPatches.H* und *detachPatches.H* werden ebenso an den neuen Fall angepasst, in ihrer Funktionalität aber nicht verändert. Im Gesamten gesehen, bleibt der Kern des

conjugateHeatFoam-Löser unverändert, er wird lediglich auf mehrere Regionen und Variablen für das PEMFC-System erweitert. Der Quellcode des Löser ist in *phomMEAfoam.C* enthalten und wird, ebenso wie die weiteren PEMFC-bezogenen Dateien, im weiteren Verlauf erläutert.

Dateiverzeichnis 6-1 *phomMEAfoam*-Löser.

```

└─phomMEAfoam
  attachPatches.H // Zusammenfügen Patches (conjugateHeatFoam)
  createFields.H // Erzeugung Parameterfelder (conjugateHeatFoam)
  createMesh.H // Erzeugung Rechengitter (conjugateHeatFoam)
  createVariablesACL.H // Erzeugung Variablen für aCL
  createVariablesAGDL.H // Erzeugung Variablen für aGDL
  createVariablesCCL.H // Erzeugung Variablen für cCL
  createVariablesCGDL.H // Erzeugung Variablen für cGDL
  createVariablesMem.H // Erzeugung Variablen für die Membran
  detachPatches.H // Abtrennen Patches (conjugateHeatFoam)
  globalParameters.H // Globale Parameter für die PEMFC
  H2EqnACL.H // DGL Gastransport H2 aCL
  H2EqnAGDL.H // DGL Gastransport H2 aGDL
  H2Eqns.H // Zusammenfügen der H2-DGLs zu Matrix
  heatTransport.H // Berechnung Variablen Wärmetransport
  HOR.H // Berechnung HOR-Austauschstromdichte
  lambdaEqnACL.H // DGL Wassertransport im Ionomer aGDL
  lambdaEqnCCL.H // DGL Wassertransport im Ionomer cGDL
  lambdaEqnMem.H // DGL Wassertransport im Ionomer mem
  lambdaEqns.H // Zusammenfügen lambda-DGLs zu Matrix
  liquidWaterTransport.H // Berechnung Variablen Flüssigphasentransports
  log.wmake // log-Datei
  O2EqnCCL.H // DGL Gastransport O2 cCL
  O2EqnCGDL.H // DGL Gastransport O2 cGDL
  O2Eqns.H // Zusammenfügen O2-DGLs zu Matrix
  ORR.H // Berechnung ORR-Austauschstromdichte
  PhieEqnACL.H // DGL Elektrodenpotential aCL
  PhieEqnAGDL.H // DGL Elektrodenpotential aGDL
  PhieEqnCCL.H // DGL Elektrodenpotential cCL
  PhieEqnCGDL.H // DGL Elektrodenpotential cGDL
  PhieEqns.H // Zusammenfügen phiE-DGLs zu Matrix
  PhipEqnACL.H // DGL Elektrolytpotential aCL
  PhipEqnCCL.H // DGL Elektrolytpotential cCL
  PhipEqnMem.H // DGL Elektrolytpotential mem
  PhipEqns.H // Zusammenfügen phiP-DGLs zu Matrix
  phomMEAfoam.C // Quellcode phomMEAfoam, z.T. conjugateHeatFoam
  physicalConstants.H // Physikalische Konstanten
  sEqnCCL.H // DGL Sättigung cCL
  sEqnCGDL.H // DGL Sättigung cGDL
  sEqns.H // Zusammenfügen s-DGLs zu Matrix
  speciesTransport.H // Berechnung Variablen Gasphasentransport
  TEqnACL.H // DGL Temperatur aCL
  TEqnAGDL.H // DGL Temperatur aGDL
  TEqnCCL.H // DGL Temperatur cCL
  TEqnCGDL.H // DGL Temperatur cGDL
  TEqnMem.H // DGL Temperatur mem
  TEqns.H // Zusammenfügen der T-DGLs zu Matrix
  waterTransportThroughIonomer.H // Berechnung Var. Wassertransp. Ionomer
  xvEqnACL.H // DGL Wasserdampf aCL
  xvEqnAGDL.H // DGL Wasserdampf aGDL
  xvEqnCCL.H // DGL Wasserdampf cCL
  xvEqnCGDL.H // DGL Wasserdampf cGDL
  xvEqns.H // Zusammenfügen H2O-DGLs zu Matrix
└─Make
  └─...

```



```

83     #include "xvEqns.H"
84     #include "lambdaEqns.H"
85     #include "sEqns.H"
86
87     if (runTime.outputTime())
88     {
89         runTime.write();
90     }
91     Info<< "(math finish)" << endl;
92     Info<< "ExecutionTime = " << runTime.elapsedCpuTime() << " s"
93     << "   ClockTime = " << runTime.elapsedClockTime() << "s" << nl
<< endl;
94     }
95
96     Info<< "End\n" << endl;
97
98     return(0);
99 }
100
101
102 //***** //

```

In den Zeilen 36-39 werden Dateien inkludiert, welche die Finite-Volumen-Methode (FVM), sowie Kopplungsmatrizen und die monolithische Kopplung über Regionsgrenzen, sowie die Verwendung weiterer Funktionen dieser Klassen ermöglichen. Diese Dateien stammen aus dem *src*-Bereich von *OpenFOAM*[®], bzw. *FOAM-Extend* 4.1. Innerhalb der *main*-Funktion wird in den Zeilen 45-47 über Einlesen aus Bibliotheken des Testfalls dieser aufgebaut. In den Zeilen 48-55 werden nun Parameter, Konstanten sowie Variablen als *volScalarField* oder *dimensionedScalar* instanziiert. Aufgrund der Anisotropie aller Variablen und der Abwesenheit von Vektoren im Modell ist diese Vereinfachung auf diese zwei Objekttypen möglich. Im Anschluss wird die Zeitschleife gestartet. Zunächst sind die Patches der Regionen nicht aneinander zur monolithischen Kopplung geheftet, sodass in den Zeilen 64-69 Variablen für jeden Zeitschritt in jeder Region berechnet werden. In der folgenden **Codierung 6-2** ist beispielhaft ein Auszug aus *HOR.H* zur Berechnung von Variablen, die zur Wasserstoffoxidationsreaktion gehören, gezeigt.

Codierung 6-2 Ausschnitt zur Berechnung HOR-bezogener Variablen aus *HOR.H*.

```

01 // calculating variables for gas species transport - phase transition
and ab-/desorption in separated files
02 // +++ algorithm for explizit solving +++
03
//
10 // calculating gas concentration aCL
11 cACL =
12 (
13     pA/(Rgas*TACL)
14 );
//
35 // calculating effective Diffusion coefficient hydrogen aCL
36 DH2effACL =
37 (
38     (epsilon_pACL/sqr(tauACL))*DH2ref*pow(TACL/TRef,1.5)*(pRef/pA)
39 );

```

Aufgrund der Tatsache, dass die Variablen für jede Region extra angemeldet an der Object Registry angemeldet werden müssen, entsteht eine Vielzahl an Variablen und Parametern, welche am Ende des Namens mit der jeweiligen Region (aGDL, aCL, M, cCL, cGDL) oder der Reaktion (HOR, ORR) versehen sind. Für die Übersichtlichkeit, Fehlersuche und eine einfache Bedienung ist diese Menge an Parametern ein Nachteil. Zudem erhöht sich auch die Rechenzeit mit steigender Anzahl der Parameter. Für die Nutzung des vorhandenen *conjugateHeatFoam*-Ansatzes war das allerdings die einfachste und schnellste Möglichkeit zur Implementierung.

Nach der Berechnung der Variablen werden in **Codierung 6-1** in den Zeilen 78-85 nach der Kopplung der Patches über *attachPatches.H* in Zeile 77 die Matrizen der Differentialgleichungen über die Regionsgrenzen hinweg gelöst. Dabei werden zunächst die partiellen Differentialgleichungen in den Dateien *variableEqnRegion.H* implementiert und in *variableEqns.H* zu der variablenbezogenen Lösungsmatrix hinzugefügt und diese gekoppelt gelöst. Im Folgenden (**Codierung 6-3** bis **Codierung 6-5**) ist dies beispielhaft für den Wasserstoffanteil, welcher nur in der anodischen Gasdiffusions- und Katalysatorschicht gelöst wird, gezeigt.

Codierung 6-3 H2EqnACL.H

```
// PDE for hydrogen mole fraction in aCL
01 fvScalarMatrix* H2ACLEqn = new fvScalarMatrix
02 (
03     cACL*fvm::ddt(xH2ACL)
04     -cACL*fvm::laplacian(DH2effACL, xH2ACL, "laplacian(DACL,xACL)")
05     ==
06     -SFACL
07 );
```

Codierung 6-4 H2EqnAGDL.H

```
// PDE for hydrogen mole fraction in aGDL
01 fvScalarMatrix* H2AGDLEqn = new fvScalarMatrix
02 (
03     cAGDL*fvm::ddt(xH2AGDL)
04     -cAGDL*fvm::laplacian(DH2effAGDL, xH2AGDL, "laplacian(DAGDL,xAGDL)")
05 );
```

Codierung 6-5 H2Eqns.H

```
01 // Subiteration loop (used for multi-region coupling) for hydrogen mole
fraction
02 coupledFvScalarMatrix H2Eqns(2);
03 #include "H2EqnAGDL.H"
04 #include "H2EqnACL.H"
05 // Add aGDL equation
06 H2Eqns.set(0, H2AGDLEqn);
07 // Add aCL equation
08 H2Eqns.set(1, H2ACLEqn);
09 H2Eqns.solve(mesh.solutionDict().solver(xH2ACL.name() + "coupled"));
```

In **Codierung 6-3** und **Codierung 6-4** wird in der für *OpenFOAM*[®] typischen Darstellung eine Skalarmatrix der Differentialgleichung für die Berechnung mithilfe der Finite-Volumen-Methode erstellt. Dabei wird für die Katalysatorschicht (**Codierung 6-3**) und die Gasdiffusionsschicht (**Codierung 6-4**) eine eigene partielle Differentialgleichung erstellt. Diese unterscheiden sich in der Verwendung der schichtbezogenen Variablen, den numerischen Muster für den Laplace-Term und der Verwendung einer Massenquelle in der

Katalysatorschicht. In der **Codierung 6-5** werden die beiden als *fvScalarMatrix* eingeführte partiellen Differentialgleichungen zu einer *coupledFvScalarMatrix* zusammengeführt. Diese beinhaltet nun beide Differentialgleichungen, welche gekoppelt gelöst werden (Zeile 9). Bei *phomMEAfoam.C* handelt es sich um einen expliziten Algorithmus. Aus diesem Grund ist die Reihenfolge im Algorithmus von Bedeutung. Dieser wurde in den Berechnungen der Variablen systematisch so aufgebaut, dass alle Variablen zur Berechnung der partiellen Differentialgleichungen für jeden Zeitschritt auf dem neuesten Stand sind. Bei der Implementierung der partiellen Differentialgleichungen wurde das gleiche Prinzip angewendet. Um diesen Löser für die LT-PEMFC zu testen wird ein Testfall aufgesetzt, welcher im folgenden Abschnitt 6.1.2 gezeigt wird.

6.1.2. *membraneElectrodeAssembly* Testfall

Zur Testung des *phomMEAfoam*-Lösers wird ein Testfall zur Validierung aufgesetzt. Dieser beinhaltet die in Kapitel 4 beschriebene Geometrie, sowie Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen. Des Weiteren werden die Anfangswerte, Lösereinstellungen und numerischen Schemen festgelegt. Das folgende **Dateiverzeichnis 6-2** zeigt die Ordner- und Dateistruktur des aufgesetzten Testfalls. Dabei wird die für *OpenFOAM*[®] typische Ausführung verwendet. Diese unterteilt den Testfall in drei Bereiche. Über den Ordner *0* werden Anfangswerte, Einheiten der Variablen, Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für die Regionen eingestellt. Im Bereich *constant* können über Bibliotheken konstante Parameter eingelesen werden und im Unterordner *polyMesh* wird die Geometrie beschrieben und das Rechengitter für die Regionen festgelegt. Im dritten Bereich *system* werden Löser- und Kontrolleinstellungen sowie numerische Schemen für die Regionen definiert.

Zuerst werden in jeder Region in der Bibliothek *constant-polyMesh-blockMeshDict* die Geometrie und das Rechengitter definiert. Dabei werden unter anderem auch die Ränder jeder Region festgelegt. Später werden diese dann über die *.setSet*-Dateien mit den Patches verknüpft, um die monolithische Kopplung der Regionen über *attachPatches.H/detachPatches.H* zu ermöglichen. Die folgende **Abbildung 6-1** zeigt das erzeugte Rechengitter für die Membran-Elektroden-Einheit, welches über *blockMesh* generiert und aus *ParaView* exportiert wurde. Aufgrund der Tatsache, dass in Höhe und Tiefe jeweils nur eine Zelle vorhanden ist, ist das Modell eindimensional. In den dünnen Schichten (Membran und Katalysatorschicht) werden kleinere Volumenelemente implementiert als in der Gasdiffusionsschicht. Ein Beispiel zum Aufbau des *blockMeshDict* für die anodische Katalysatorschicht ist im Anhang in Kapitel 8.7, **Codierung 8-2** zu finden.



Abbildung 6-1 Ausschnitt aus dem Rechengitter für den Testfall *membraneElectrodeAssembly* für *phomMEAfoam*.

Dateiverzeichnis 6-2 membraneElectrodeAssembly-Testfall für phomMEAfoam-Löser.

```

└─ membraneElectrodeAssembly
  │
  │ aCL.setSet // Definition Patches aCL
  │ aGDL.setSet // Definition Patches aGDL
  │ Allclean // Skript Bereinigen des Modellordners
  │ Allrun // Skript Durchführung der Simulation
  │ cCL.setSet // Definition Patches cCL
  │ cGDL.setSet // Definition Patches cGDL
  │ mea.foam // Datei zum Abrufen der Simulationsdaten
  │ mem.setSet // Definition Patches Membrane
  │
  └─ 0
      │
      └─ aCL
          │
          └─ orig // Definition von Initialwerten, Einheiten, Sprung-,
              Rand- und Transmissionsbedingungen Felder
              │
              │ kACL
              │ kappaACL
              │ lambdaACL
              │ Phi_eACL
              │ Phi_pACL
              │ sigmaACL
              │ TACL
              │ xH2ACL
              │ xvACL
              │
              └─ aGDL
                  │
                  └─ orig // zugehörige Felder wie in aCL
              └─ cCL
                  │
                  └─ orig // zugehörige Felder wie in aCL
              └─ cGDL
                  │
                  └─ orig // zugehörige Felder wie in aCL
              └─ mem
                  │
                  └─ orig // zugehörige Felder wie in aCL
          │
          └─ constant
              │
              └─ aCL
                  │
                  │ electrochemicalProperties // Bib. zu elektrochemischen,
                  │ materialProperties // materialbezogenen
                  │ transportProperties // und Transportparametern
                  │
                  └─ polyMesh
                      │
                      └─ blockMeshDict // Definition Geometrie und Rechengitter
              │
              └─ aGDL // Der Aufbau gleicht dem von aCL
              └─ cCL // Der Aufbau gleicht dem von aCL
              └─ cGDL // Der Aufbau gleicht dem von aCL
              └─ mem // Der Aufbau gleicht dem von aCL
          │
          └─ system
              │
              └─ controlDict // Definition von Kontrollparametern
              │
              └─ aCL
                  │
                  │ fvSchemes // Definition numerischer Schemen
                  │ fvSolution // Definition von Lösungsparametern
                  │
                  └─ aGDL // Der Aufbau gleicht dem von aCL
                  └─ cCL // Der Aufbau gleicht dem von aCL
                  └─ cGDL // Der Aufbau gleicht dem von aCL
                  └─ mem // Der Aufbau gleicht dem von aCL
  
```

Unter dem Verzeichnis *0-region-orig* werden die Objekte für die Felder der abhängigen Variablen sowie deren zugehörigen Diffusionskoeffizienten angelegt. Dabei werden für alle Variablen zunächst die *chtRcTemperature*-Randbedingungen zwischen den Regionen verwendet. Diese stammt aus dem *conjugateHeat*-Fall und ist an sich speziell für die Temperatur geschrieben. Zudem wird für die die zugehörigen Diffusionskoeffizienten die *chtRcThermalDiffusivity*-Bedingung verwendet. Nachfolgend zeigen die **Codierung 6-6** und **Codierung 6-7** Beispiele für die Implementierung für die Temperatur und die Wärmeleitfähigkeit.

Codierung 6-6 Ausschnitt aus TACL.

```
09 FoamFile
10 {
11     version          2.0;
12     format           ascii;
13     class            volScalarField;
14     object           TACL;
15 }
//
20 dimensions         [0 0 0 1 0 0 0];
21
22 internalField      uniform 343;
23
24 boundaryField
25 {
//
30     leftACL
31     {
32         type          chtRcTemperature;
33         radiation     off;
34         K             kACL;
35         remoteField   TAGDL;
36         value         $internalField;
37     }
//
50 }
```

Codierung 6-7 Ausschnitt aus kACL.

```
08 FoamFile
09 {
10     version          2.0;
11     format           ascii;
12     class            volScalarField;
13     object           kACL;
14 }
//
17 dimensions         [1 1 -3 -1 0 0 0];
18
19 internalField      uniform 0.27;
20
21 boundaryField
22 {
//
27     leftACL
28     {
29         type          chtRcThermalDiffusivitySlave;
30         remoteField   kAGDL;
31         value         uniform 0.27;
//
43 }
```

Dabei ist zu erwähnen, dass bei erfolgreichem Testlauf die spezifische Randbedingung für eine allgemeine Variable in eine generische Randbedingung umgewandelt werden muss.

Über *system* werden die Löser- und Kontrolleinstellungen, sowie numerische Schemen für jede Region festgelegt. Für die anodische Katalysatorschicht sind diese (*fvSolution* und *fvSchemes*) im Anhang unter Abschnitt 8.7, **Codierung 8-3** und **Codierung 8-4** zu finden. Für die anderen Regionen sind diese ähnlich aufgebaut. Zudem ist in **Codierung 8-5** noch die Kontrollsteuerung *controlDict* aufgeführt.

6.1.3. Fazit *phomMEAfoam*

Über die Implementierung des MEA-Modells als *phomMEAfoam* in Form einer Abwandlung des *conjugateHeatFoam*-Ansatzes²⁵⁷ lässt sich abschließend sagen, dass eine Implementierung der Gleichungen und des Testfalls möglich und schlüssig war, dieser allerdings zu keinen validen Ergebnissen führte. Zumeist endete die Simulation nach dem ersten Zeitschritt in einem *Core dump*, einem nicht näher definierten Abbruch der Rechnung. Hierfür kann es eine Vielzahl an Faktoren geben. Es ist möglich, dass das *conjugateHeat*-Framework nicht für so viele gekoppelte Regionen und Variablen geeignet ist. Zudem ist der Ansatz für die LT-PEMFC mitsamt der Nomenklatur der Variablen unübersichtlich und unflexibel. Eine Methode, die neben der monolithischen, auch eine segregierte Kopplung zulässt, sowie den Variablen in jeder Region einheitliche Bezeichnungen überlässt, wäre hier besser passend. Zudem könnte eine Flexibilität in der Anzahl der verwendeten Regionen eingeführt werden. Aus diesen Gründen wurde im weiteren Verlauf der *phomMEAfoam*-Ansatz nicht weiterverfolgt und ein neuer Ansatz mit der Möglichkeit zur Kopplung von mehreren Regionen und Variablen genutzt.

6.2. *multiRegionFoam*

Transientes Modell, Fick'sche Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik, spezifisches Sättigungsmodell, keine zeitabhängigen, kapazitiven Akkumulationsterme für die Potentiale

In diesem Abschnitt wird eine Implementierung des transienten Modells, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, mithilfe einer weiteren Möglichkeit in *OpenFOAM*[®]/*Foam-Extend* 4.1 beschrieben. Dabei handelt es sich um *multiRegionFoam*, was ein Lösungsansatz für multi-Regionen und multi-Variablen-Probleme ist. Dieser Ansatz wurde in der Gruppe von Dr.-Ing. Holger Marschall entwickelt und in Kooperationen mit Anforderungen für die LT-PEMFC in dieser Arbeit versehen. Dabei soll im folgenden Verlauf zunächst kurz das Grundgerüst des Löser erläutert werden, bevor die in dieser Arbeit entwickelten Bestandteile zur Lösung der LT-PEMFC gezeigt werden.

6.2.1. Konzept von *multiRegionFoam*

In diesem Abschnitt sollen die Funktionsweise und die Möglichkeiten des *multiRegionFoam*-Löser beschrieben werden. Für mathematische und numerische Hintergründe sowie für den kompletten Quellcode sei an dieser Stelle auf die Veröffentlichung von *Alkafri et al.*²⁵⁸ sowie das Repository von *multiRegionFoam*²⁵⁹ verwiesen. *multiRegionFoam* ist ein allgemeines Framework, um mehrregionale Probleme in *Foam-Extend* 4.1 nutzerfreundlich zu lösen. Dabei kann der Nutzer eigene Klassen mit seinen gewünschten physikalischen oder chemischen

Prozessen implementieren. Die folgende **Abbildung 6-2** zeigt schematisch, wie flexibel und modular *multiRegionFoam* aufgebaut ist.

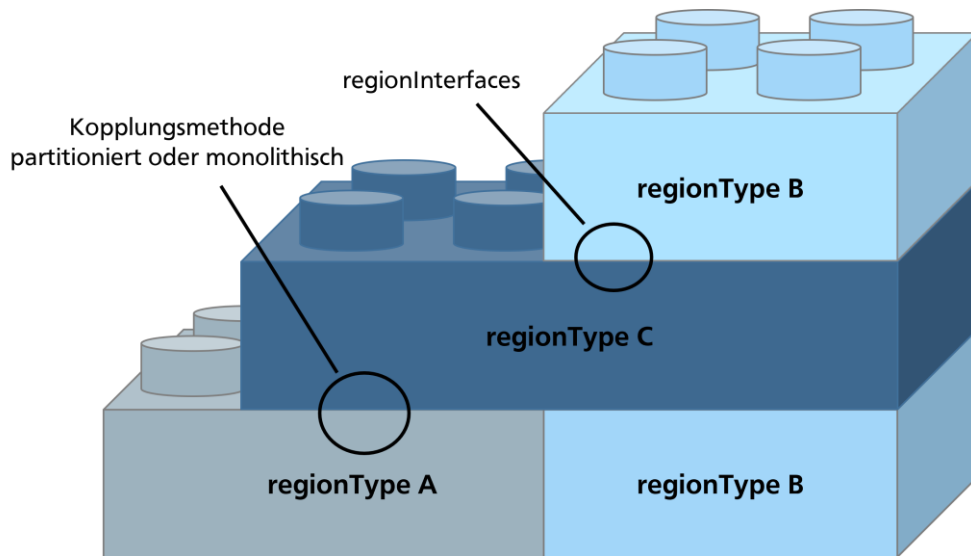


Abbildung 6-2 Schema des flexiblen, modularen Aufbaus von *multiRegionFoam*.

Dabei werden *regionTypes* definiert, in welchen ein bestimmtes Set an physikalischen Prozessen abläuft. Diese werden dann im Rechenfall mit Domänen der betrachteten Geometrie verlinkt. Die *regionTypes* können dann über die Geometrie miteinander gekoppelt werden, um das Problem numerisch zu lösen. Dabei ist es möglich Variablen über die Regionsgrenzen monolithisch oder partitioniert (segregiert) zu koppeln. Zudem können statische oder dynamische Rechengitter implementiert werden, sodass auch Prozesse betrachtet werden können, die sich auf die Form des Rechengitters einer Region auswirken. Des Weiteren lassen sich auch Grenzflächenphänomene zwischen den Regionen implementieren, welche über *regionInterfaces* definiert werden können. Als einfaches Beispiel zur Verdeutlichung kann der bereits erwähnte Testfall von *conjugateHeatFoam*, eine heiß überströmte Platte mit dem Ziel der Berechnung von Temperatur- und Geschwindigkeitsprofilen, dienen (**Abbildung 6-3**, links).

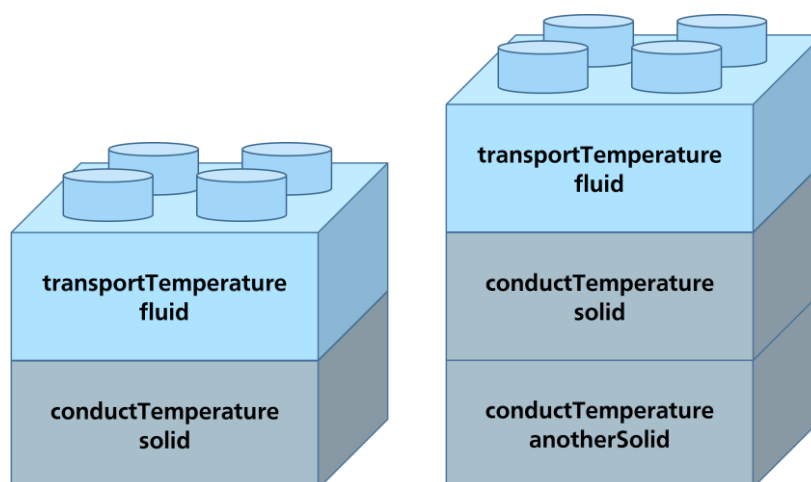


Abbildung 6-3 Schematischer Aufbau der *regionTypes* für die Veranschaulichung und Validierung anhand einer überströmten Platte mit einer (links) und zwei (rechts) festen Phasen.

Es werden zwei *regionTypes* beschrieben, wobei zum einen *transportTemperature* die Fluidodynamik und den konvektiven Wärmetransport und *conductTemperature* nur den Wärmetransport durch Fouriersche Wärmeleitung für eine feste Phase enthält. Diese werden dann über die Bibliothek *constant-multiRegionProperties* im Testfall den jeweiligen Regionen *fluid* und *solid* zugeordnet. In der Veröffentlichung von Alkafri et al.²⁵⁸ wurde der *multiRegionFoam*-Löser am diesem Beispiel gegen den *conjugateHeatFoam*-Löser validiert. Für diese Arbeit soll nun überprüft werden, ob der Löser auch für mehrere Schichten geeignet ist, was mit dem zuvor beschriebenen Ausgangsfall mit einer weiteren festen Phase *support* (Abbildung 6-3, rechts) erfolgt. Die folgende **Abbildung 6-4** zeigt den Aufbau des Testfalls mit zugeordneten *regionTypes*. Zwischen *solid* und *support* wird eine Änderung in der Wärmeleitfähigkeit angesetzt (Faktor 10), um die festen Phasen voneinander unterscheiden zu können.

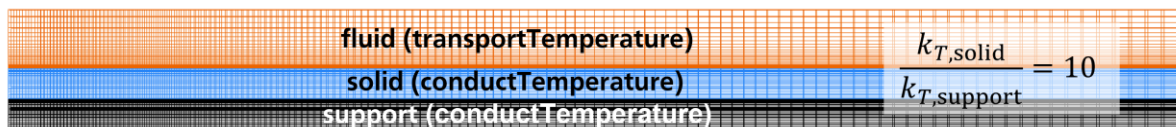


Abbildung 6-4 Rechenetz mit Zuordnung der *regionTypes* zu den geometrischen Domänen für den Fall mit zwei festen Phasen *solid* und *support*. Die Wärmeleitfähigkeit unterscheidet sich dabei um den Faktor 10.

Die folgende **Abbildung 6-5** zeigt die mit *multiRegionFoam* berechneten Temperaturprofile für die Drei-Schicht-Anwendung eines überströmten Feststoffs mit abgestufter Wärmeleitfähigkeit.

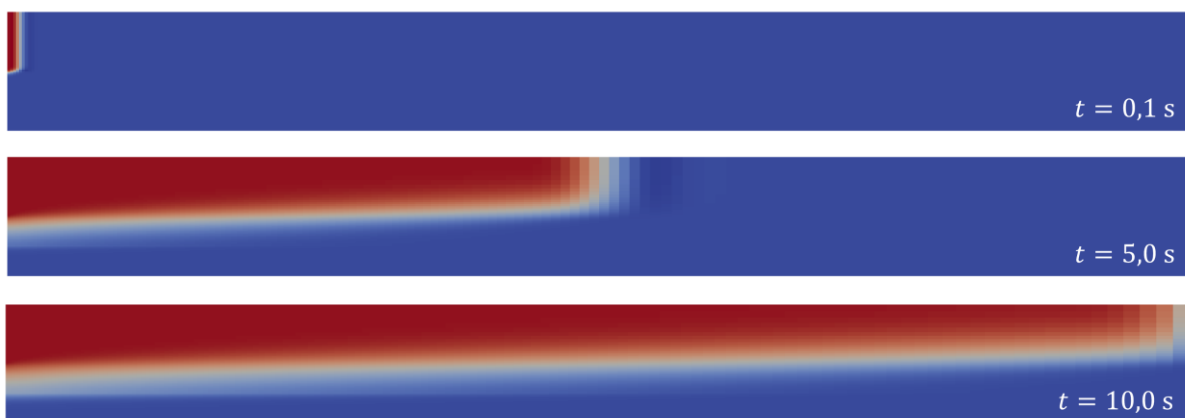


Abbildung 6-5 Temperaturprofile für das Drei-Schicht-Problem eines überströmten Feststoffes mit abgestufter Wärmeleitfähigkeit.

Es ist zu erkennen, *multiRegionFoam* plausible Ergebnisse für das Drei-Schicht-Problem mit abgestufter Wärmeleitfähigkeit zeigt. In der *support*-Schicht ist diese geringer als in *solid*, weshalb hier eine Barriere in der Temperaturverteilung sichtbar wird. Daher ist *multiRegionFoam* für die Anwendung in Modellierungen mit mehreren gekoppelten Regionen und Variablen anwendbar. Im Folgenden Abschnitt soll nun die Übersetzung und Implementierung des in dieser Arbeit entwickelten Modells einer Membran-Elektroden-Einheit der LT-PEMFC in *regionTypes* für *multiRegionFoam* vorgestellt werden.

6.2.2. LT-PEMFC *regionTypes*

Für die Membran-Elektroden-Einheit der LT-PEMFC werden Klassen für die Gasdiffusionsschichten, Katalysatorschichten und die Membran benötigt. Die folgende **Abbildung 6-6** zeigt die schematische Anordnung der benötigten fünf Klassen für die Sandwichanordnung der MEA.

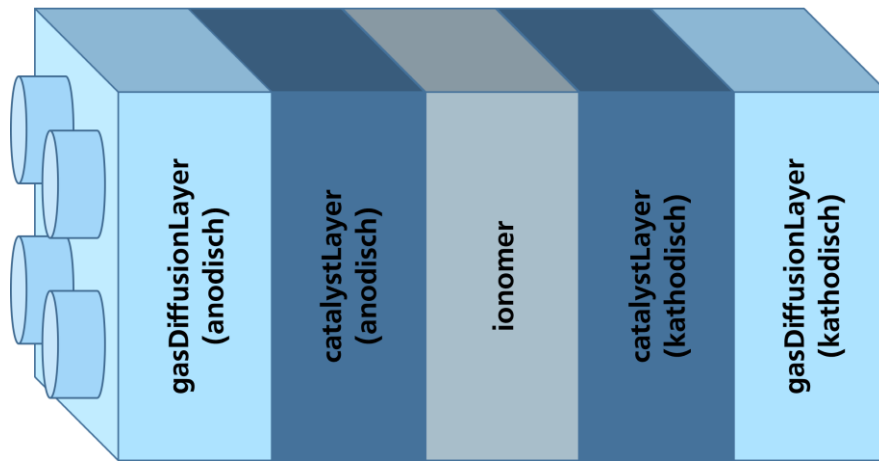
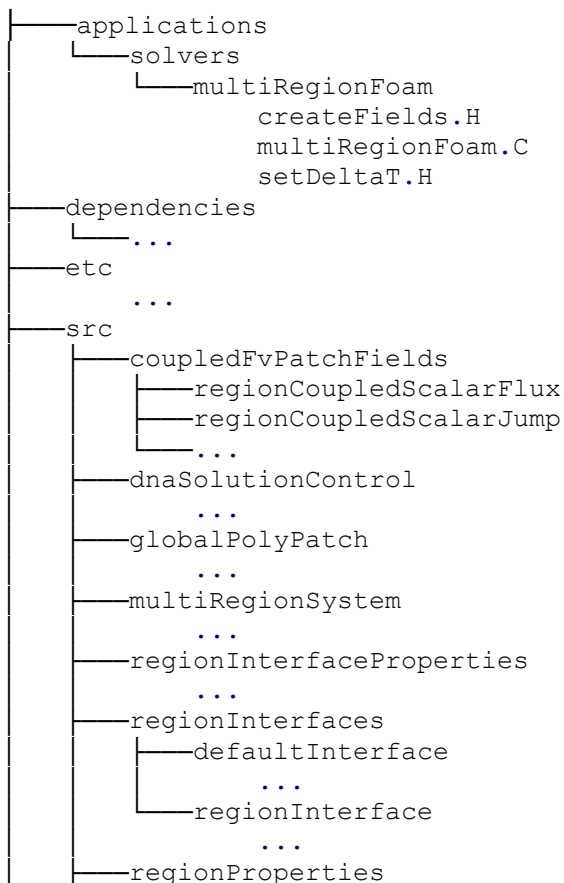
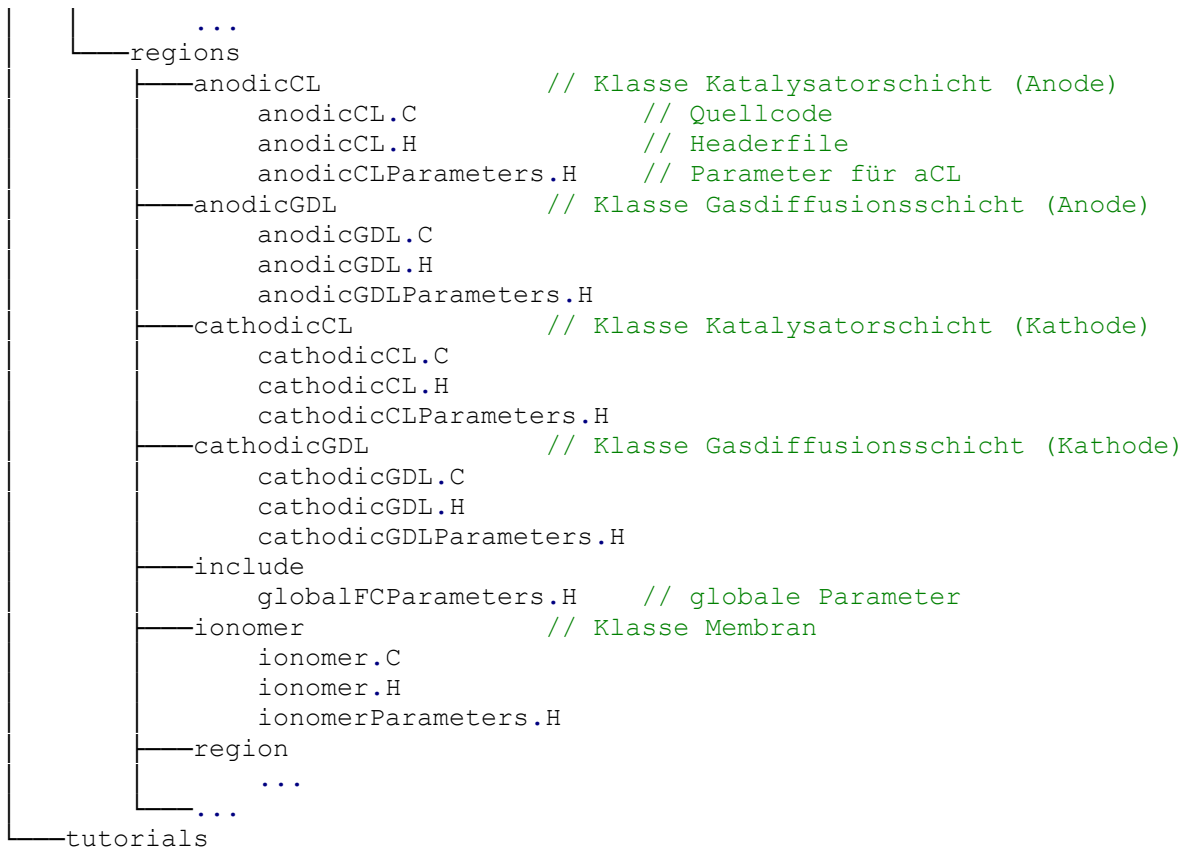


Abbildung 6-6 Schematische Darstellung der *regionTypes* aus *multiRegionFoam* für die Membran-Elektroden-Einheit einer LT-PEMFC.

Zur Verdeutlichung, an welcher Stelle diese Klassen für den *multiRegionFoam*-Löser implementiert werden, ist nachfolgend das vereinfachte **Dateiverzeichnis 6-3** aufgeführt.

Dateiverzeichnis 6-3 vereinfachtes Dateiverzeichnis für *multiRegionFoam*.





Dabei werden die Klassen im Ordner *src→regions* angelegt. Für jede Klasse wird ein Ordner angelegt, welcher den verwendeten Namen vorgibt. Dieser Ordner beinhaltet eine Header- und Quellcode-Datei mit der gleichen Namensbezeichnung. In der Headerdatei werden die verwendeten Variablen(-felder) hinsichtlich Namen und Typ deklariert. Daneben können private, geschützte und öffentliche Funktionen, sowie Ausgangsvariablen der Klasse bestimmt werden. In der Quellcode-Datei werden diese dann mit Inhalt gefüllt und die Variablen, Gleichungen und partielle Differentialgleichungen definiert. Die Dateien *regionParameters.H* beinhalten für die in den Regionen ablaufenden Prozesse wichtige konstante Parameter. Die folgende **Codierung 6-8** zeigt die Codestruktur für einen fiktiven, allgemeinen *regionType*, genannt *genericRegion*, welcher den Aufbau der Klassen verdeutlichen soll.

Codierung 6-8 Headerdatei für einen allgemeinen, fiktiven *regionType*, „*genericRegion.H*“ nach Vorbild der im LT-PEMFC-Modell verwendeten Regionen zur Veranschaulichung der Codestruktur.

```

30 /*-----*/
31 #ifndef genericRegion_H
32 #define genericRegion_H
33 #include "regionType.H"
34 #include "dimensionedScalar.H"
35 #include "multiRegionSystem.H"
36 #include "volFields.H"
37 #include "IOReferencer.H"
38 #include "HashPtrTable.H"
39 // * * * * * //
40 namespace Foam
41 {
42     namespace regionTypes
43     {

```

```

44 /*-----*\
45             Klasse genericRegion Deklaration
46 \*-----*/
47 class genericRegion
48 :
49     public regionType
50 {
51     //- Name
52     word regionName_;
53     //- Bibliotheken
54     IOdictionary Beispielbibliothek_;
55     //- Parameter
56     dimensionedScalar Par1_;
57     //- Variablenfelder
58     autoPtr<volScalarField> Par2_;
59     volScalarField Par3_;
60     //- Lösungsmatrizen, Bsp. T
61     tmp<fvScalarMatrix> TEqn;
62     // Private Mitgliedsfunktionen
63     //- Updatefunktionen für Variablen (Beispiele)
64     void updateIonomerProperties ();
65     void updateGasSpeciesTransportProperties ();
66     void updateLiquidWaterTransportProperties ();
67     void updateAbsorptionDesorption ();
68     void updateElectrochemistry ();
69     void updateSourceTerms ();
70 protected:
71     //- Abhängige Variablen, Bsp. Temperatur
72     autoPtr<volScalarField> T_;
73 public:
74     TypeName ("genericRegion");
75     // Konstruktoren
76     genericRegion
77     (
78         const Time& runTime,
79         const word& regionName
80     );
81     //- Destruktor
82     virtual ~genericRegion ();
83     // Mitgliedfunktionen
84     // Zugangsfunktionen für abhängige Variablen, Bsp. Temperatur
85     const volScalarField& T () const
86     {
87         return T_ ();
88     }
89     volScalarField& T ()
90     {
91         return T_ ();
92     }
93     virtual bool active () const
94     {
95         return true;
96     }
97     virtual void correct ();
98     virtual scalar getMinDeltaT ();
99     virtual void solveRegion ();
100    virtual void prePredictor ();
101    virtual void momentumPredictor ();
102    virtual void pressureCorrector ();
103    virtual void meshMotionCorrector ();
104    virtual void setCoupledEqns ();
105    virtual void postSolve ();

```


Diese privaten Aktualisierungsfunktionen werden anschließend in die öffentliche Funktion *correct()* eingebunden (**Codierung 6-10**), welche im Algorithmus, abgesehen von dem ersten Zeitschritt, vor jeder numerischen Iteration der Matrixbildung und -lösung abläuft.

Codierung 6-10 *correct()* aus *cathodicCL.C*.

```
745 void Foam::regionTypes::cathodicCL::correct ()
746 {
747     if (runTime().timeIndex() != 0)
748     {
749         // Aktualisierung der Felder
750         // Ionomereigenschaften
751         updateIonomerProperties ();
752
753         // Massentransport in der Gasphase
754         updateGasSpeciesTransportProperties ();
755
756         // Massentransport in der flüssigen Phase
757         updateLiquidWaterTransportProperties ();
758
759         // Ab-/Desorption
760         updateAbsorptionDesorption ();
761
762         // Elektrochemie und Reaktionen
763         updateElectrochemistry ();
764
765         // Quellterme
766         updateSourceTerms ();
767     }
768     Info << mesh().name() << " variables updated!" << endl;
769 }
```

Nach der Aktualisierung der Variablen werden die partiellen Differentialgleichungen definiert und in die Lösungsmatrix eingesetzt. Die folgende **Codierung 6-11** zeigt beispielhaft für die Temperatur die Implementierung der partiellen Differentialgleichung in der kathodischen Katalysatorschicht in der Funktion *setCoupledEqns()*.

Codierung 6-11 Ausschnitt aus *setCoupledEqns()* am Beispiel der Temperatur aus *cathodicCL.C*.

```
771 void Foam::regionTypes::cathodicCL::setCoupledEqns ()
772 {
773     //
774     // partielle Differentialgleichungen cathodicCL
775     // Fouriersche Wärmeleitung
776     TEqn =
777     (
778         rho_*cv_*fvm::ddt(T_())
779         - fvm::laplacian(k_(), T_(), "laplacian(k,T)")
780         ==
781         - fvm::SuSp(-sT_, T_())
782     );
783     //
839     fvScalarMatrices.set
840     (
841         T_().name() + mesh().name() + "Eqn",
842         &TEqn()
843     );
844     //
880 }
```

Die komplette `setCoupledEqns()`-Funktion für die kathodische Katalysatorschicht ist im Anhang in Abschnitt 8.8, **Codierung 8-12** zu finden. Dabei sind nahezu alle partiellen Differentialgleichungen des LT-PEMFC-Modells aus Kapitel 4.1.2 aufgeführt. Die Gleichung für den Wasserstoffanteil ist äquivalent zur Gleichung des Sauerstoffanteils. Dabei wird zunächst eine Beschreibung der partiellen Differentialgleichung in der *OpenFOAM*[®]-Notation verfasst (Z. 778-784), welche anschließend mithilfe der Namensbezeichnungen der Region ihren Platz in der flexiblen Kopplungsmatrix der Variablen erhält. Die Eigenschaften der Kopplungsmatrix werden im Testfall in *multiRegionProperties* definiert. Der Testfall sowie besondere Charakteristika werden im nächsten Abschnitt besprochen.

6.2.3. MRFuelCell/Testfall

Zur Testung des *phomMEAfoam*-Lösers wird ein Testfall zur Validierung aufgesetzt. Darin enthalten ist die Geometrie aus Kapitel 4.1.1, sowie Anfangswerte, Rand- Sprung- und Transmissionsbedingungen. Außerdem werden Löseereinstellungen und numerischen Schemen festgelegt. Das folgende **Dateiverzeichnis 6-4** zeigt die Ordner- und Dateistruktur des aufgesetzten Testfalls. Der Testfall zeigt den *OpenFOAM*[®]-typischen Aufbau, welcher in die drei Bereiche *0*, *constant* und *system* unterteilt ist. Grundsätzlich ähnelt der Aufbau dem von *membraneElectrodeAssembly* für *phomMEAfoam*. Der Testfall ist zunächst nur für die partitionierte Kopplungsmethode verfügbar. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 5.2.1 zeigt diese Methode auch die schnelleren Rechenzeiten für die zeitabhängige Simulation der Polarisationskurve. Die wichtigsten Unterschiede und Besonderheiten der Ausführung mit *multiRegionFoam* werden im Folgenden näher erläutert.

Dateiverzeichnis 6-4 MRFuelCell-Testfall für MEA-Klassen in *multiRegionFoam*.

```

├─MRFuelCell
│   ├── Allclean           // Skript Bereinigen des Modellordners
│   ├── Allrun            // Skript Durchführen der Simulation
│   ├── MRFuelCell.foam   // Datei zum Abrufen der Simulationsdaten
│   └── potentialRamp     // Potentialrampe für Polarisationskurve
├─0
│   ├── anodeCL // Definition von Initialwerten, Einheiten, Rand-,
│   │           Sprung- und Transmissionsbedingungen
│   │   ├── orig
│   │   │   ├── partitioned // partitionierte Kopplung
│   │   │   │   ├── lambda // Felder der abhängigen Variablen
│   │   │   │   ├── phiE
│   │   │   │   ├── phiP
│   │   │   │   ├── T
│   │   │   │   ├── xH2
│   │   │   │   └── xV
│   │   ├── anodeGDL
│   │   │   ├── orig
│   │   │   └── partitioned // zugehörige Felder wie in anodeCL
│   │   ├── cathodeCL
│   │   │   ├── orig
│   │   │   └── partitioned // zugehörige Felder wie in anodeCL
│   │   ├── cathodeGDL
│   │   │   ├── orig
│   │   │   └── partitioned // zugehörige Felder wie in anodeCL
│   └── membrane

```

```

├── orig
│   └── partitioned // zugehörige Felder wie in anodeCL
├── constant
│   ├── multiRegionProperties // Kopplungseinstellungen
│   ├── regionInterfaceProperties // Grenzflächenprozesse
│   └── anodeCL
│       ├── dynamicMeshDict // Rechengittereinstellungen
│       ├── electrochemicalProperties // elektrochem. Parameter
│       ├── materialProperties // Materialparameter
│       ├── operatingConditions // Betriebsbedingungen
│       ├── transportProperties // Transportparameter
│       └── polyMesh
│           └── blockMeshDictPartitioned // Definition Rechengitter und
Geometrie
├── anodeGDL // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL
├── cathodeCL // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL
├── cathodeGDL // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL
├── membrane // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL
└── system
    ├── controlDict // Kontrollparameter
    ├── coupledSolutionDict // Lösungsparameter bzgl Kopplung
    ├── fvSchemes // globale numerische Schemen
    ├── fvSolution // globale Lösungsparameter
    └── anodeCL
        ├── fvSchemes // regionsbezogene numerische Schemen
        └── fvSolution // regionsbezogene Lösungsparameter
    ├── anodeGDL // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL
    ├── cathodeCL // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL
    ├── cathodeGDL // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL
    └── membrane // Der Aufbau gleicht dem von anodeCL

```

Das Herzstück der Rechenfälle von *multiRegionFoam* sind die Bibliothek *multiRegionProperties* und *regionInterfaceProperties*. Hier wird festgelegt, welcher Bereich des Rechengitters mit welchem *regionType* verknüpft wird. Zudem wird die Art der Kopplung für die einzelnen Grenzflächen und Variablen definiert. Die folgende **Codierung 6-12** zeigt einen Ausschnitt aus *multiRegionProperties* für den *MRFuelCell*-Testfall, wobei die Verlinkung der *regionTypes* mit den geometrischen Bereichen und für eine Variable beispielhaft Kopplungseinstellungen aufgeführt werden.

Codierung 6-12 Ausschnitt aus *multiRegionProperties* für den Testfall *MRFuelCell*.

```

17 regions
18 (
19     ( anodeGDL (anodicGDL) )
20     ( anodeCL (anodicCL) )
21     ( membrane (ionomer) )
22     ( cathodeCL (cathodicCL) )
23     ( cathodeGDL (cathodicGDL) )
24 );
25
26 partitionedCoupling
27 {
28     maxCoupleIter 10;
29 }
30
31 DNA
32 {
33     phiE

```

```

34     {
35         maxCoupleIter 3;
36
37         residualControl
38         {
39             maxJumpRes 1e-4;
40             outputJumpResField no;
41             maxFluxRes 1e-3;
42             outputFluxResField no;
43         }
44     }

```

In den Zeilen 19-23 werden die Bereiche der Geometrie, welche über *blockMeshDictPartitioned* in den zugehörigen Namensordnern definiert werden, mit den *regionTypes* verknüpft. Diese Auflistung dient zudem als Grundlage für die Größe der Lösungsmatrizen der einzelnen Variablen, welche von *multiRegionFoam* adaptiv an den Fall angepasst wird. Zudem legt diese Auflistung auch die Reihenfolge der Regionen bei partitionierter Kopplung für den Lösungsalgorithmus fest. Dies erfolgt von oben nach unten, was in diesem Fall bedeutet, dass anodische Bereiche vor der Membran und der Kathode gelöst werden. Im weiteren Verlauf werden noch eine maximale Anzahl an Iterationen für die partitionierte Kopplung, sowie Löseereinstellungen für jede einzelne Variable (hier als Beispiel für das Elektrodenpotential ϕ_E) festgelegt. Der gesamte Code von *multiRegionProperties* ist im Anhang in Kapitel 8.8, **Codierung 8-13** zu finden. Dabei sind die verwendeten Iterations- und Löserparameter Einstellungen, welche auch für die Validierung verwendet wurden. In *regionInterfaceProperties* wird festgelegt, welche Variablen über welche Grenzflächen hinweg miteinander gekoppelt werden. Zudem kann auch für jede Variable eine andere Kopplungsmethode eingestellt werden. Außerdem ermöglicht diese Bibliothek die Implementierung von ablaufenden Prozessen an der Grenzfläche. Die folgende **Codierung 6-13** zeigt einen Ausschnitt aus *regionInterfaceProperties* mit einer Grenzfläche als Beispiel für den Testfall *MRFuelCell*.

Codierung 6-13 Ausschnitt aus *regionInterfaceProperties* für den Testfall *MRFuelCell*.

```

17 partitionedCoupledPatches
18 (
19     anodeGDLanodeCL
20     {
21         interfaceType defaultInterface;
22
23         coupledPatchPair
24         (
25             (anodeGDL right)
26             (anodeCL left)
27         );
28
29         coupledFields
30         (
31             T phiE xH2 xV
32         );
33
34         defaultInterfaceCoeffs
35         {}
36     }
37 //
94 );
95

```

In dem gezeigten Ausschnitt wird die Grenzfläche zwischen anodischer Gasdiffusions- und Katalysatorschicht betrachtet. Um die Grenzfläche eindeutig identifizieren zu können, wird diese namentlich deklariert (Z. 19) und das Paar aus geometrischen Flächen definiert, welches die Grenzfläche bildet (Z.23-27). Zudem wird der Typ der Grenzfläche festgelegt, was hier mit *defaultInterface* (Z.21). Der *defaultInterface*-Typ beinhaltet keine ablaufenden Prozesse. In den Zeilen 29-32 werden die abhängigen Variablen angegeben, welche über die betrachtete Grenzfläche hinweg partitioniert gekoppelt werden. Da dieser Testfall ausschließlich partitioniert gelöst werden soll, bleibt die Angabe unter *monolithicCoupledPatches* (Z.96-99) leer. Die kompletten Einträge in *regionInterfaceProperties* können im Anhang, Abschnitt 8.8, **Codierung 8-14** eingesehen werden. Die betrachtete Geometrie und das Rechengitter sind im makrohomogenen Modellansatz unabhängig von den ablaufenden Prozessen, weshalb im *dynamicMeshDict* für alle Regionen der Typ *staticFvMesh* ausgewählt wird. Die Einträge aus *controlDict*, *coupledSolutionDict*, *fvSchemes (region)* und *fvSolution (region)* sind im Anhang in Abschnitt 8.8, **Codierung 8-15** bis **Codierung 8-18** aufgeführt. Dabei wird exemplarisch die *cathodeCL*-Region verwendet, da hier nahezu alle Variablen aufgeführt sind. Für die anderen Regionen werden vergleichbare Einstellungen verwendet. Der Wasserstofftransport auf der Anodenseite ist hierbei mit dem Sauerstofftransport auf der Kathodenseite vergleichbar. Eine Ausnahme bilden die Relaxationsfaktoren, welche aber noch im weiteren Verlauf hier im Fließtext besprochen werden.

Für das Rechengitter wird die Eindimensionalität über die Anzahl der Zellen in Höhe (1) und Tiefe (1) eingestellt. Die folgende **Abbildung 6-7** zeigt einen Ausschnitt des Rechengitters, bei dem alle Regionen zu sehen sind. Jede Zelle hat eine Breite von $\Delta x = 1 \mu\text{m}$. Die Schichtdicken werden gemäß **Tabelle 4-1** verwendet. Die Rechengitter der Gasdiffusionsschichten werden bis zu ihren Rändern mit konstanten Zellen fortgeführt. Auf die komplette Darstellung wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.



Abbildung 6-7 Ausschnitt des Rechengitters für den Testfall *MRFuelCell* für *multiRegionFoam*.

Zur Definition der Sprung- und Transmissionsbedingungen einer Variablen zwischen den Regionen werden generische Randbedingungen verwendet. Diese wurden zunächst aus dem Repository von *multiRegionFoam*²⁵⁹ unter *src-coupledFvPatchFields* entnommen. Dabei handelt es sich um die Klassen *regionCoupledScalarFlux* und *regionCoupledScalarJump*, über welche das Feld der benachbarten Variablen, den zugehörigen Patch sowie der passende Diffusionskoeffizient deklariert werden kann. Bei der Sprungbedingung kann noch eine sprunghafte Änderung der Variable eingestellt werden. Diese Funktion ist für das makrohomogene Modell der LT-PEMFC nicht relevant, weshalb hier der Standardwert von eins (gleichbedeutend mit keiner sprunghaften Änderung) beibehalten wird. Mit diesen Einstellungen werden die ersten Rechenversuche am Testfall durchgeführt.

6.2.4. Ergebnisse *multiRegionFoam*

Nach den ersten Rechenversuchen und damit verbundenem Debugging, konnte festgestellt werden, dass der Testfall keine strukturellen Fehler mehr aufweist. Allerdings konnten anfangs nur wenige Zeitschritte erfolgreich berechnet werden, bevor der Löser abbrach. Daraus folgte, dass die Lösereinstellungen genauer untersucht und variiert werden sollten. Aus Diskussionen auf Konferenzen und in der Projektkooperation folgte die Hypothese, dass die numerischen Schemen und die Relaxationsfaktoren eine wichtige Rolle bei der Berechnung von makrohomonen MEA-Modellen spielen. Folglich werden für die Berechnung zunächst die numerischen Schemen, wie in Anhang 8.8, **Codierung 8-17** angepasst, um eine gute Balance zwischen Stabilität und Rechengeschwindigkeit zu erzielen. Anschließend werden die Relaxationsfaktoren der einzelnen Variablen in den Schichten und an den Übergängen zu niedrigen Werten variiert, bis keine Verbesserung in den Zeitschritten bis zum Rechenabbruch mehr erzielt werden kann. Hierfür wurde zusätzlich die Sprungbedingung *regionCoupledScalarJump* verändert, um die Relaxationsfaktoren direkt über die Dateien für die Variablen in *0-partitioned-orig* einzustellen. Die *regionCoupledScalarJump*-Bedingung lässt sich nun wie folgt für jede Variable definieren (**Codierung 6-14**).

Codierung 6-14 Beispiel zur Vorlage der Nutzung von *regionCoupledScalarJump*.

```
24 boundaryField
25 {
26     left
27     {
28         type                regionCoupledScalarJump;
29         interfaceType        defaultInterface;
30         k                    "k";
31
32         relaxType            fixed;
33         relax                 0.5
34
35         neighbourRegionName  membrane;
36         neighbourPatchName   right;
37         neighbourFieldName   T;
38         nonOrthCorr          true;
39         secondOrder          false;
40         value                 $internalField;
41     }
42 }
```

Um ausreichend Konvergenz zu erzielen, werden die Relaxationsfaktoren für die Regionen sowie die gekoppelten Grenzflächen angepasst, sodass der Testfall ohne Probleme gelöst wird. Dabei wird festgelegt, dass eine Zeit von $t = 100$ s mit Schrittweite $\Delta t = 0,1$ s ohne Löserinstabilität berechnet werden soll. Dabei wird jedes Zellpotential isoliert simuliert, ohne die Ergebnisse von vorherigen Rechenschritten mitzunehmen. Die folgende **Tabelle 6-1** zeigt die festgelegten Relaxationsfaktoren für den *MRFuelCell*-Testfall für *multiRegionFoam* für alle abhängigen Variablen. Dabei werden zwei Zellspannungen betrachtet ($U_{\text{Cell}} = 1,0$ V und $U_{\text{Cell}} = 0,6$ V). Durch die beiden Zellspannungen wird der kinetische und ohm'sche Bereich der Polarisationskurve abgedeckt.

Tabelle 6-1 Relaxationsfaktoren für *MRFuelCell* für Zellspannungen von $U_{\text{Cell}} = 1,0 \text{ V}$ und $U_{\text{Cell}} = 0,6 \text{ V}$ (Grenzflächen zwischen den Regionen werden mit || dargestellt).

$U_{\text{Cell}} = 1,0 \text{ V}$									
	aGDL		aCL		M		cCL		cGDL
T	0,75	0,5	0,75	0,5	0,75	0,5	0,75	0,5	0,75
ϕ_e	0,01	0,01	0,01	-	-	-	0,01	0,01	0,01
ϕ_p	-	-	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1	-	-
λ	-	-	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	-	-
x_{H_2}	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-
x_{O_2}	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0
x_v	0,75	0,75	0,75	-	-	-	0,75	0,75	0,75
s	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0

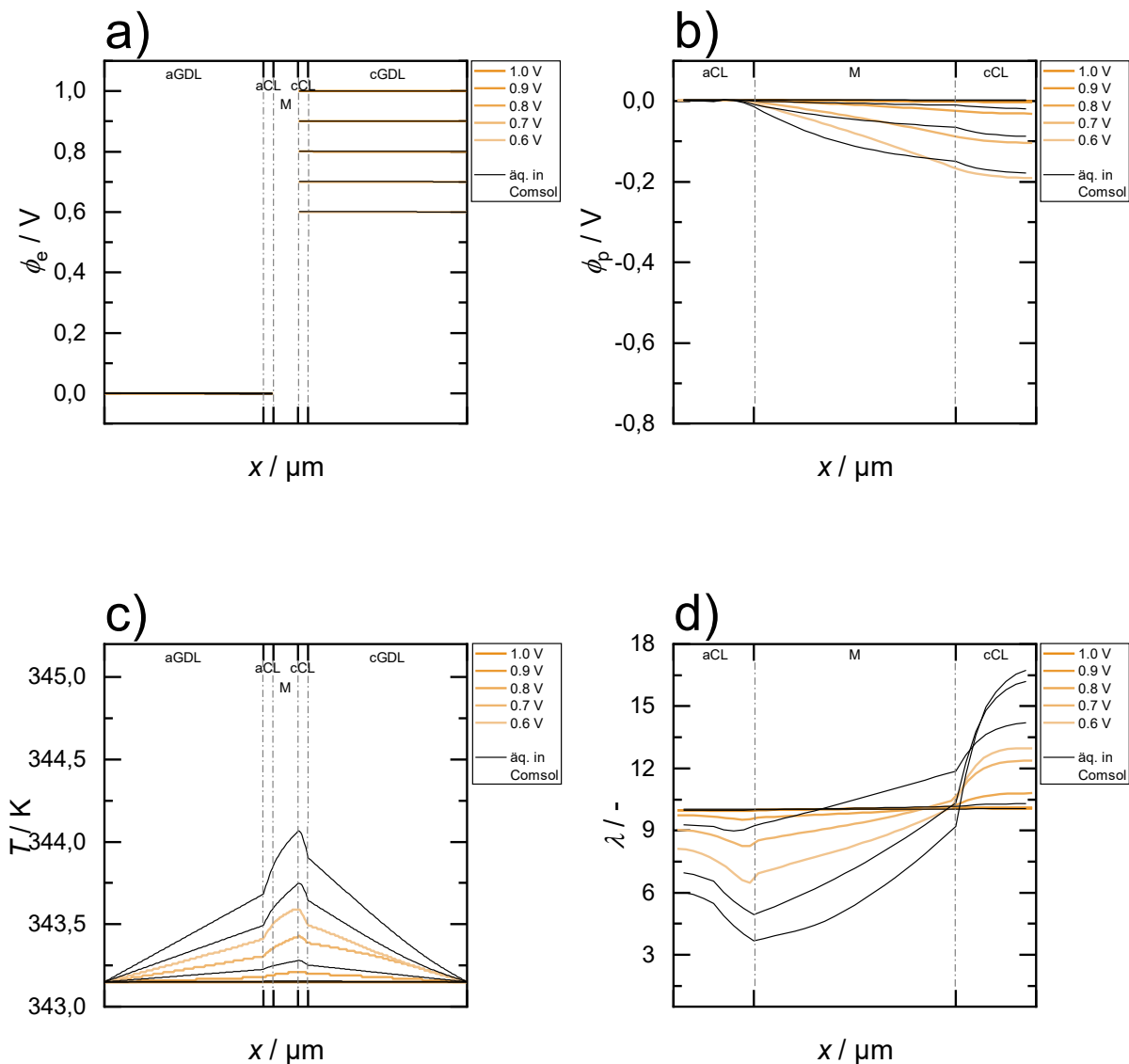
$U_{\text{Cell}} = 0,6 \text{ V}$									
	aGDL		aCL		M		cCL		cGDL
T	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ϕ_e	0,01	0,01	0,01	-	-	-	0,01	0,01	0,01
ϕ_p	-	-	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	-	-
λ	-	-	0,05	0,01	0,05	0,01	0,05	-	-
x_{H_2}	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-
x_{O_2}	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2
x_v	0,5	0,5	0,5	-	-	-	0,01	0,01	0,01
s	-	-	-	-	-	-	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}

Aus **Tabelle 6-1** wird ersichtlich, dass bei geringeren Zellspannungen die Relaxationsfaktoren für Variablen des Stofftransports zu kleineren Werten angepasst werden müssen. Grund dafür ist, dass der einsetzende Massen- und Ladungstransport das Gleichungssystem im gekoppelten Ansatz im Vergleich zu dem kinetischen Bereich deutlich komplexer werden lässt. Hierdurch kann es zu instabilen Verhalten des Löser (Oszillieren) kommen. Relaxationsfaktoren dämpfen das Oszillieren des Löser, wodurch jedoch die Rechenzeit verlängert wird. Als erstes Ergebnis kann hier festgehalten werden, dass das betrachtete PEMFC-Modell nur mit einer extrem Unterrelaxation gelöst werden kann. Wird das Modell ohne die Kopplung mit der Sättigung gerechnet, ist es möglich, auch bei kleineren Zellspannungen größere Relaxationsfaktoren für den Gastransport ($>0,5$) zu verwenden. Die erhaltenen Ergebnisse sind ein Indiz, dass eine zweiphasige Betrachtung des Massentransports in makrohomonen MEA-Modellen eine erhebliche Unterrelaxation nötig werden lässt. Dies wird dadurch unterstützt, dass sich die Relaxationsfaktoren bei einer Zellspannung von $U_{\text{Cell}} = 0,6 \text{ V}$ für Wasserdampf auf der Kathode (0,01) und der Anode (0,5) deutlich unterscheiden. Auf der Anodenseite wird keine flüssige Phase betrachtet, wodurch sich das System der betrachteten PDEs vereinfacht und deswegen weniger unterrelaxiert gerechnet wird.

Für Zellspannungen unter $0,6 \text{ V}$ war eine problemlose Rechnung durch Anpassung der Relaxationsfaktoren nicht möglich. Gründe hierfür sind, dass zum einen die Relaxationsfaktoren extrem niedrig eingestellt werden müssten, wodurch die Länge der Rechenzeit nicht mehr akzeptabel wird. Zudem werden die Initialwerte für den kinetischen Bereich verwendet, wodurch die Toleranzgrenzen für niedrige Zellspannungen bei erhöhtem Massentransport schneller überschritten werden, worauf ein Abbruch der numerischen Lösung

erfolgt. Hierfür kann das Modell in Zukunft zum einen mit einer dynamischen Relaxation (Aitken-Ansatz) erweitert werden. Zum anderen kann das Kontrollskript angepasst werden, sodass die Lösungswerte einer vorangegangenen Zellspannung als Initialwerte für den nächsten Lösungsschritt verwendet werden, um die Konvergenz des Löser zu erleichtern.

Mit den zuvor gezeigten Relaxationsfaktoren sowie weiteren Einstellungen für Löser und Diskretisierungsschemen (*system-region-fvSolution*, *system-region-fvSchemes*), welche im Anhang, **Codierung 8-17** und **Codierung 8-18** für die kathodenseitige Katalysatorschicht gezeigt sind, werden für unterschiedliche Potentiale bis zu einem Wert von $U_{\text{Cell}} = 0,6 \text{ V}$ die Profile der abhängigen Variablen berechnet und mit den Daten des stationären Modells in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a nach $t = 100 \text{ s}$ verglichen. Für diese Zeit wird im transienten Ansatz ein stationärer Zustand angenommen. Dabei werden für *COMSOL Multiphysics*® 4.3a die Daten aus der Validierung nach dem Modell von Vetter und Schumacher¹⁸ aus Kapitel 5.1.2 verwendet. Die Berechnungen in *Foam-Extend* 4.1 erfolgen für jede Zellspannung als eigenständige Simulation. In der folgenden **Abbildung 6-8** werden die Profile der abhängigen Variablen im Vergleich zwischen *Foam-Extend* 4.1 und *COMSOL Multiphysics*® 4.3a gezeigt.



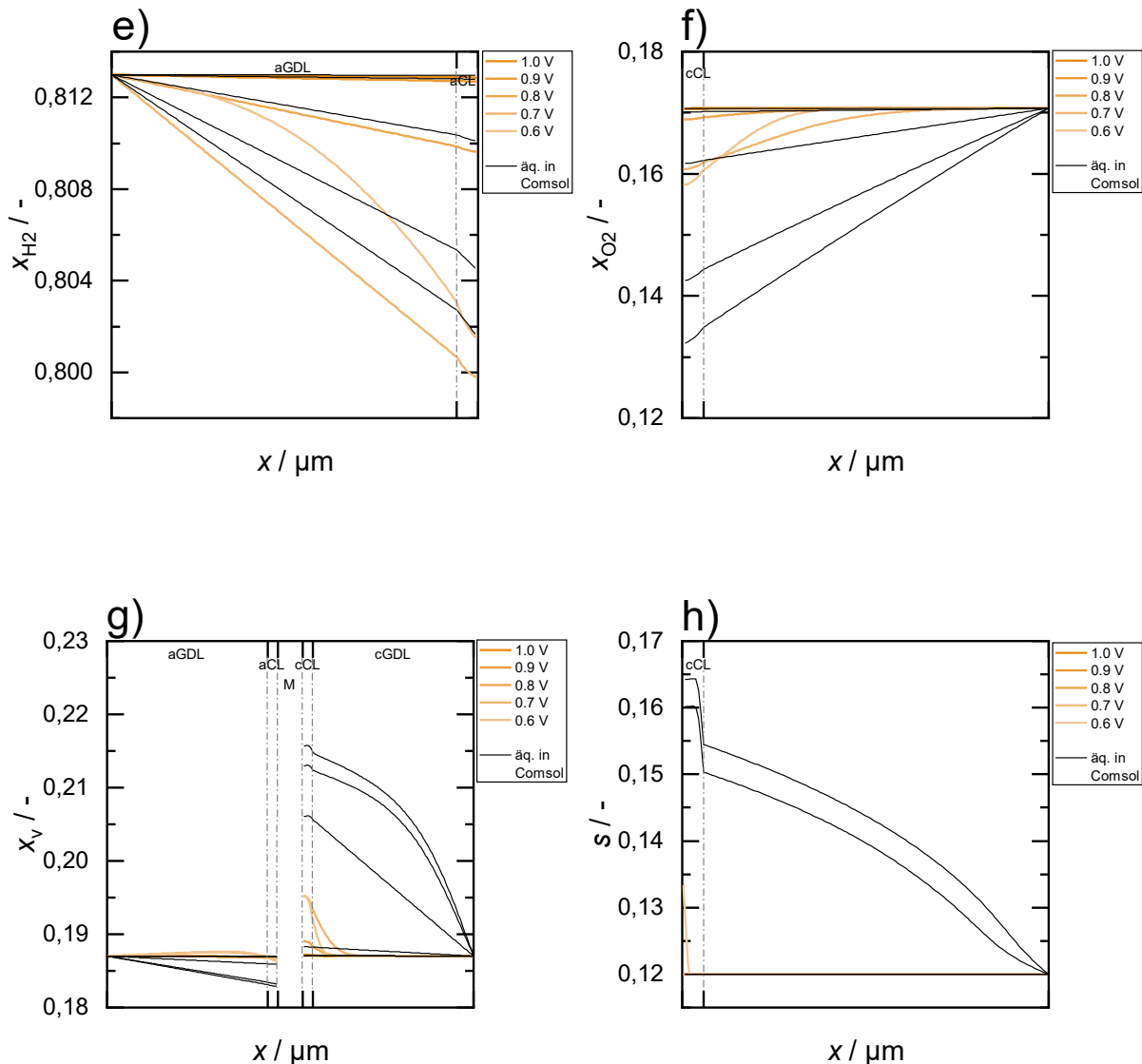


Abbildung 6-8 Profile der abhängigen Variablen der Implementierungen in *Foam-Extend* 4.1 (orange) und *COMSOL Multiphysics*® 4.3a (schwarz) für Zellspannungen im Bereich von $U_{\text{Cell}} = 1,0 \text{ V}$ bis $U_{\text{Cell}} = 0,6 \text{ V}$.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die Profile der meisten Variablen in *Foam-Extend* 4.1 (a-g) qualitativ dem Verlauf aus *COMSOL Multiphysics*® 4.3a im betrachteten Potentialbereich entsprechen. Eine Ausnahme stellt hier die Sättigung dar, welche keine Änderung in der Gasdiffusionsschicht zeigt. Bei einer Zellspannung von $U_{\text{Cell}} = 0,6 \text{ V}$ wird in der Katalysatorschicht zumindest ein Anstieg der Sättigung beschrieben. Quantitativ zeigen die Profile jedoch einige Abweichungen im Implementierungsvergleich. Dies kann auf Unterschiede in Rechengitter und Löseraufbau zurückgeführt werden. Für die Implementierung in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a (adaptiv bis maximal $\Delta x = 5 \mu\text{m}$) werden unterschiedliche und größere Rechengitterelemente verwendet als in *FOAM-Extend* 4.1 ($\Delta x = 1 \mu\text{m}$), wodurch eine Abweichung in der lokalen Diskretisierung entsteht. Dies wirkt sich direkt auf die numerische Lösung der partiellen Differentialgleichungen aus und sorgt für abweichende Ergebnisse. Zudem ist das Modell in *COMSOL Multiphysics*® mit einer Weitergabe der Ergebnisse an den folgenden Potentialschritt implementiert. Die Ergebnisse der vorangegangenen Berechnung

werden als Startwerte für die nächste Simulation mit dem neuen Zellspannungswert verwendet, wodurch die Abweichung der Startwerte zu den Lösungen gering bleibt. In *FOAM-Extend* 4.1 ist dies zum jetzigen Stand so implementiert, dass, abgesehen vom Elektrodenpotential, immer die gleichen Startwerte verwendet werden, welche für den kinetischen Bereich günstig gelegen sind, jedoch zu den Ergebnissen des massentransferlimitierten Bereichs der Polarisationskurve abweichen. Dies ist zudem ein Grund, warum es zu Problemen bei der Berechnung von niedrigen Zellspannungen kommt.

Es kann festgehalten werden, dass die ersten Ergebnisse des Modells in *FOAM-Extend* 4.1 qualitativ die Profile der Implementierung des Modells von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ in *COMSOL Multiphysics*® 4.3a widergeben, jedoch auch noch einige Abweichungen bei der quantitativen Validierung zeigen. Es wird das typische Verhalten der meisten Variablen des PEMFC-Modells beschrieben, allerdings zeigt die Implementierung bei der Beschreibung des Wassertransports in der flüssigen Phase deutliche Schwächen. Dies wirkt sich auf die Beschreibung der direkt und indirekt gekoppelten Variablen aus, was zu Abweichungen im Modellvergleich führt. Weiterführende Schritte für die aktuelle Modellimplementierung in *FOAM-Extend* 4.1 sind die Überarbeitung des Rechengitters, des Relaxationstypus und zugehöriger Parameter sowie die Optimierung von Lösungsparameter und Diskretisierungsschemen. Zudem sollte die Lösungsroutine dahingehend verbessert werden, dass eine Übergabe von Ergebnissen als Initialwerte für den folgenden Schritt oder eine Implementierung von zeitabhängigen Randbedingungen (Potentialrampe) ermöglicht wird. Zudem kommt es durch die verwendete Beschreibung der Mehrphasigkeit zu Problemen in der Lösung, weshalb hier die Erweiterung auf ein detaillierteres, nicht-makrohomogenes Modell in Erwägung gezogen werden kann.

7 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Entwicklung eines Modells zur Durchführung simulativer elektrochemischer Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheit Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle erfolgreich durchgeführt werden konnte. Dabei wurde, angelehnt an ein literaturbekanntes, stationäres Modell, ein System gekoppelter, partieller Differentialgleichungen hergeleitet, welches Ladungs-, Stoff- und Wärmetransport der PEMFC beschreibt. Die betrachteten Gasdiffusions- und Katalysatorschichten sowie die Membran wurden als makrohomen betrachtet, was keine Auflösung der Schichtgeometrie und gemittelte Material- und Transporteigenschaften zur Folge hat. Die Berechnung des Modells erfolgte über ein eindimensionales Rechengitter und kann stationär und zeitabhängig durchgeführt werden. Dafür wurden die Halbzellenreaktionen der Wasserstoffoxidation (Anode) und Sauerstoffreduktion (Kathode) in den Katalysatorschichten implementiert. Zudem wurde der Wassertransport in der Polymerelektrolytmembran über Rückdiffusion und elektroosmotischem Effekt beschrieben. Dabei wurde der Austausch mit Wasserdampf aus den porösen Schichten über Ab- und Desorption beschrieben. Im porösen Medium wurde kathodenseitig Mehrphasigkeit angenommen, wobei Wasser den Aggregatzustand zwischen gasförmig und flüssig wechseln kann. Über die kathodenseitige Implementierung des Elektrodenpotentials können potentiometrisch elektrochemische Charakterisierungsmethoden wie Polarisations- und Leistungskurven, elektrochemische Impedanzspektroskopie und Zyklovoltammetrie implementiert und gesteuert werden.

Das Modell wurde zuerst in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a implementiert und für den stationären Rechenfall gegen die *MATLAB* 2021a-Version des Modells von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ validiert. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung der beiden Implementierungen anhand der Polarisations- und Leistungskurven festgestellt werden. Zudem zeigen auch die Profile der abhängigen Variablen über die MEA-Geometrie vergleichbare Ergebnisse. Mithilfe des validen Ausgangsfall des Modells wurden verschiedene Transport- und Kinetikmodelle auf ihre Gültigkeit für das in dieser Arbeit betrachtete Modell untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Diffusion in der Gasphase sowohl über den Ansatz nach Fick als auch nach Maxwell-Stefan mit vergleichbaren Ergebnissen in der Polarisations- und Leistungskurve beschrieben werden kann. Für den Transport der flüssigen Phase durch die poröse Gasdiffusionsschicht wurde versucht, eine universelle Beschreibung nach *Oh et al.*²¹⁷ des Kapillardrucks über Porenradius und Kontaktwinkel zu etablieren. Dieser Ansatz zeigt im Vergleich zu dem validen, empirischen Modell, welches bei *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ in makrohomenen Simulationen verwendet wurde, deutliche Unterschiede in den Profilen der Sättigung. Lediglich für den kinetischen Bereich der Polarisationskurve zeigen die Beschreibungen Übereinstimmungen. Des Weiteren wurde für die Sauerstoffreduktionsreaktion die Implementierung der Butler-Volmer¹³⁰ und Double-Trap-Kinetik¹³² verglichen. Dabei konnte anhand der Polarisations- und Leistungskurven beobachtet werden, dass die mikrokinetische Double-Trap-Kinetik geringere maximale Strom- und Leistungsdichten liefert, als die mit experimentellen Daten validierte Butler-Volmer-Kinetik, was in Einklang mit bestehenden Literaturergebnissen¹²⁴ steht. Anhand der durchgeführten Überprüfungen wurde festgelegt, dass das Modell mit Fick'scher Diffusion, Butler-Volmer-Kinetik und dem spezifischen, empirischen Sättigungsmodell für den Großteil der folgenden Versuche verwendet wird.

Mit dem stationären Modellansatz wurden nachfolgend Parametervariationen zur Bestimmung des Einflusses von Material-, Kinetik- und Transportparametern sowie der Betriebsbedingungen anhand von Polarisations- und Leistungskurven durchgeführt. Hierzu wurde der Fokus zuerst

auf Einflussfaktoren gelegt, die sich mit der Membran und deren Hydrierung befassen. Dabei konnte herausgefunden werden, dass eine erhöhte Rückdiffusion und hohe Protonenleitfähigkeit in Kombination mit reduzierte Wassermittnahme aufgrund des elektroosmotischen Effekts die Leistungsdaten (maximale Strom- und Leistungsdichte) der Brennstoffzelle deutlich verbessern können. Außerdem fördern eine größere Absorptionsrate und relative Feuchte die Hydrierung der Membran, was sich positiv auf die Transportparameter auswirkt.

Des Weiteren wurde der Einfluss von Transport- und Materialparametern für den Mehrphasentransport in der porösen Katalysator- und Gasdiffusionsschicht untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Ladungstransport mithilfe des makrohomogenen Modells sehr gut beschrieben werden kann. Die aktuellen Materialien zeigen hier für die Anwendung in der PEMFC eine ausreichend große Leitfähigkeit, sodass eine Erhöhung keine Verbesserung der Leistungsdaten der Polarisations- und Leistungskurven mehr bedingt. Für die Betrachtung des Stofftransport konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die Diffusion und Permeation bereits effizient genug sind oder ob die Beschreibung des Massentransports mit dem makrohomogenen Modellansatz nicht geeignet ist. Da die Literatur^{161,232} besagt, dass zumindest die Diffusion in der Gasphase einen erheblichen Einfluss auf die Leistung der PEMFC nimmt, darf die Verwendung des makrohomogenen Modellansatzes für die Beschreibung des Mehrphasentransports zumindest in Frage gestellt werden.¹⁶⁹ Eine detaillierte Betrachtung mit Auflösung der Kohlefaserstruktur wurde an dieser Stelle für weitere Arbeiten vorgeschlagen.

Für Betrachtung des Wärmemanagements der Zelle wurden die Wärmeleitfähigkeit und die Betriebstemperatur untersucht. Dabei konnte herausgefunden werden, dass eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der MEA die Leistung der Brennstoffzelle erhöht. Bei Betrachtung der einzelnen Schichten, fällt auf das bei Katalysator- und Gasdiffusionsschicht dieser Trend bestätigt wird, da diese für die Abfuhr der entstandenen Reaktionswärme verantwortlich sind. Bei der Membran ist eine geringere Wärmeleitfähigkeit von Vorteil, da diese als Temperaturbarriere zwischen Anode und Kathode dient. Eine höhere Betriebstemperatur verringert kinetische Potentialverluste und sorgt für einen effizienteren Massentransport und beugt dem Fluten der Kathode durch Verlagerung des Stofftransports in die Gasphase vor. Somit konnte gezeigt werden, dass eine erhöhte Betriebstemperatur die Leistungsdaten der Polarisations- und Leistungskurven erhöhen.

Aus dem Vergleich der Variation der Austauschstromdichten für Wasserstoffoxidation und Sauerstoffreduktion konnte geschlossen werden, dass die Sauerstoffreduktionsreaktion die limitierende Halbzellenreaktion ist und hier noch viel Potential für Performanceerhöhung des Katalysators hinsichtlich Aktivität und Überpotential vorhanden ist.

Mit dem stationären Modell wurden Simulationen mit einer Feuchtevariation an experimentelle Daten im kinetischen Segment der Polarisationskurve gefittet. Dabei konnte ein exponentieller Verlauf des Fitfaktors festgestellt werden, welcher als feuchtebedingter Zugangsfaktor für den Katalysator interpretiert wurde. Dieser Parameter kann mithilfe des Modells für weitere MEA-Systeme bestimmt werden und in die Beschreibung der empirischen Kinetik aufgenommen werden, sodass Simulation und Experiment in besserer Übereinstimmung liegen.

Das Modell wurde in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3a für zeitabhängige Steuerung mit transienten Termen erweitert und die Polarisations- und Leistungskurven gegen den stationären Rechenfall intern validiert. Anschließend wurden Randbedingungen für elektrochemische Impedanzspektroskopie und zyklische Voltammetrie implementiert. Mithilfe der EIS konnte der Einfluss der elektrochemischen Doppelschichtkapazität festgestellt werden und geschlossen werden, dass dieser ausschließlich an der Kathodenseite von Relevanz ist. Über EIS und CV wurde ein Weg vorgeschlagen, die Werte der spezifischen Kapazitätsdichte aus experimentellen

Daten zu bestimmen. Die Trends zuvor durchgeführte Parametervariationen konnten mithilfe von EIS im kinetischen und Ohm'schen Segment der Polarisations- und Leistungskurve für das erweiterte, zeitabhängige Modell bestätigt werden.

Zuletzt wurden zwei Implementierungsmöglichkeiten des Modells in *FOAM-Extend* 4.1 vorgestellt. Dabei konnte aus den Problemen und Fehlern des Lösungsansatzes *phomMEAfoam* in Kooperation mit *multiRegionFoam* eine Möglichkeit zur Kopplung von mehrregionalen und multivariablen Gleichungssystemen entwickelt werden. In dieser Arbeit wurde der Löser für ein Drei-Schicht-Problem erprobt und anschließend Klassen und ein Testfall für die Implementierung des MEA-Modells in *mutliRegionFoam* entwickelt. In Zuge dessen konnte festgestellt werden, dass das vorhandene PDE-System einer extrem unterrelaxierten numerischen Berechnung bedarf. Hierfür wurden die Sprung- und Transmissionsbedingungen in Kooperation angepasst, sodass für jeden Grenzflächenübergang individuelle Relaxationsfaktoren verwendet werden können. Qualitativ zeigt die Implementierung ähnliche Profile wie zuvor beschriebene Version aus *COMSOL Multiphysics*® 4.3a, allerdings gibt es noch Abweichungen in den Werten der abhängigen Variablen. Hier wurde Verbesserungspotential an Rechengitter, Relaxationstypus, Diskretisierungsschemen und Löserparameter sowie -routine erkannt und für weitere Arbeiten vorgeschlagen.

Literaturverzeichnis

1. Olabi, A. G. & Abdelkareem, M. A. Renewable energy and climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **158**, 112111; 10.1016/j.rser.2022.112111 (2022).
2. Le Quéré, C. *et al.* Drivers of declining CO₂ emissions in 18 developed economies. *Nature Clim Change* **9**, 213–217; 10.1038/s41558-019-0419-7 (2019).
3. Mac Dowell, N., Fennell, P. S., Shah, N. & Maitland, G. C. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Clim Change* **7**, 243–249; 10.1038/nclimate3231 (2017).
4. Podesta, J. & Ogden, P. The Security Implications of Climate Change. *The Washington Quarterly* **31**, 115–138; 10.1162/wash.2007.31.1.115 (2008).
5. Bosnjakovic, B. Geopolitics of climate change: A review. *Therm sci* **16**, 629–654; 10.2298/TSCI120202127B (2012).
6. Wee, J.-H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11**, 1720–1738; 10.1016/j.rser.2006.01.005 (2007).
7. Gasteiger, H. A. & Markovic, N. M. *Just a dream or future reality?* *Science*, 324. Available at www.sciencemag.org48 (American Association for the Advancement of Science, 2009).
8. Bundesministerium für Bildung und Forschung. Nationale Wasserstoffstrategie. Available at https://www.bmbf.de/bmbf/de/forschung/energiewende-und-nachhaltiges-wirtschaften/nationale-wasserstoffstrategie/nationale-wasserstoffstrategie_node.html (2023).
9. Andújar, J. M. & Segura, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 2309–2322; 10.1016/j.rser.2009.03.015 (2009).
10. Greeley, J. & Markovic, N. M. The road from animal electricity to green energy: combining experiment and theory in electrocatalysis. *Energy and Environmental Science* **5**, 9246; 10.1039/c2ee21754f (2012).
11. Laiminger, S., Url, M., Payrhuber, K. & Schneider, M. Hydrogen as Future Fuel for Gas Engines. *MTZ Worldw* **81**, 64–69; 10.1007/s38313-020-0212-z (2020).
12. Hydrogen and Fuel Cell Office. Fuel Cell Types. Available at <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> (2023).
13. Dicks, A. & Rand, D. A. J. *Fuel Cell Systems Explained* (John Wiley & Sons, Ltd, 2018).
14. Hydrogen and Fuel Cell Office. Comparison of Fuel Cell Types. Available at <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies> (2023).

-
15. Mekhilef, S., Saidur, R. & Safari, A. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 981–989; 10.1016/j.rser.2011.09.020 (2012).
 16. Wu, H.-W. A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells. *Applied Energy* **165**, 81–106; 10.1016/j.apenergy.2015.12.075 (2016).
 17. Arif, M., Cheung, S. C. P. & Andrews, J. Different Approaches Used for Modeling and Simulation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review. *Energy and Fuels* **34**, 11897–11915; 10.1021/acs.energyfuels.0c02414 (2020).
 18. Vetter, R. & Schumacher, J. O. Free open reference implementation of a two-phase PEM fuel cell model. *Computer Physics Communications* **234**, 223–234; 10.17632/2msdd4j84c.1 (2019).
 19. XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **90**, 403–431; 10.1098/RSTL.1800.0018 (1800).
 20. C.F. Schoenbein. X. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **14**, 43–45; 10.1080/14786443908649658 (1839).
 21. W.R. Grove. XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **14**, 127–130; 10.1080/14786443908649684 (1839).
 22. W.R. Grove. LXXII. On a gaseous voltaic battery. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **21**, 417–420; 10.1080/14786444208621600 (1842).
 23. O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. & Prinz, F. B. *Fuel Cell Fundamentals* (John Wiley & Sons, 2016).
 24. Srinivasan, S. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications* (Springer Science & Business Media, 2006).
 25. Singla, M. K., Nijhawan, P. & Oberoi, A. S. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **28**; 10.1007/s11356-020-12231-8 (2021).
 26. Hamann, C. H. & Vielstich, W. *Elektrochemie* (Wiley-VCH Verlag, 2005).
 27. Chandan, A. *et al.* High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)—A review. *Journal of Power Sources* **231**, 264–278; 10.1016/j.jpowsour.2012.11.126 (2013).

-
28. Rosli, R. E. *et al.* A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 9293–9314; 10.1016/j.ijhydene.2016.06.211 (2017).
29. Liu, Y., Lehnert, W., Janßen, H., Samsun, R. C. & Stolten, D. A review of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel-cell (HT-PEMFC)-based auxiliary power units for diesel-powered road vehicles. *Journal of Power Sources* **311**; 10.1016/j.jpowsour.2016.02.033 (2016).
30. Heinzl, A., Beckhaus, P. & Karstedt, J. Membrane Fuel Cells. *Chemie Ingenieur Technik* **91**, 734–743; 10.1002/cite.201800194 (2019).
31. Kamarudin, S. K., Achmad, F. & Daud, W. R. W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices; 10.1016/j.ijhydene.2009.06.013 (2009).
32. Sharma, S. & Pollet, B. G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review. *Journal of Power Sources* **208**; 10.1016/j.jpowsour.2012.02.011 (2012).
33. Serov, A. & Kwak, C. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. *Applied Catalysis B: Environmental* **90**; 10.1016/j.apcatb.2009.03.030 (2009).
34. Alias, M. S., Kamarudin, S. K., Zainoodin, A. M. & Masdar, M. S. Active direct methanol fuel cell: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 19620–19641; 10.1016/j.ijhydene.2020.04.202 (2020).
35. Raghavaiah, N. V., Naga Srinivasulu, G. & HariPrasad, I. Review of challenges in direct methanol fuel cell and contemporary status. *Research and Applications of Thermal Engineering*, 1–8; 10.5281/zenodo.3989515 (2020).
36. Helmholtz Institute Erlangen-Nürnberg. <https://www.hi-ern.de/de/forschung/elektrokatalytische-grenzflaechenverfahrenstechnik/kompositmembrananalyse-und-design/elektrochemische-charakterisierung-von-einzelzellen>, aufgerufen am 27.04.2023 (2023).
37. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. (John Wiley & Sons, 2001).
38. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2nd ed. (John Wiley and Sons, 2008).
39. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 1st ed. (John Wiley and Sons, 2005).
40. Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy **20**, 289–305 (1992).
41. Wang, S. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy. *Nat Rev Methods Primers* **1**, 41; 10.1038/s43586-021-00039-w (2021).

-
42. Brunetto, C., Moschetto, A. & Tina, G. PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy. *Electric Power Systems Research* **79**, 17–26; 10.1016/j.epsr.2008.05.012 (2009).
43. Jürgen Heinze. Cyclic voltammetry - “electrochemical spectroscopy”. New analytical methods (25). *Angewandte Chemie* **23**, 831–847; 10.1002/anie.198408313 (1984).
44. Okonkwo, P. C. & Otor, C. A review of gas diffusion layer properties and water management in proton exchange membrane fuel cell system. *International Journal of Energy Research* **45**, 3780–3800; 10.1002/er.6227 (2020).
45. Hamour, M., Grandidier, J. C., Ouibrahim, A. & Martemianov, S. Electrical conductivity of PEMFC under loading. *Journal of Power Sources* **289**, 160–167; 10.1016/j.jpowsour.2015.04.145 (2015).
46. Islam, M. R., Shabani, B. & Rosengarten, G. Electrical and Thermal Conductivities of 50/50 Water-ethylene Glycol Based TiO₂ Nanofluids to be Used as Coolants in PEM Fuel Cells. *Energy Procedia*, 101–108; 10.1016/j.egypro.2017.03.113 (2007).
47. Lim, J. W. *et al.* Composite structures for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and energy storage systems (ESS): Review. *Composite Structures* **134**; 10.1016/j.compstruct.2015.08.121 (2015).
48. Burheim, o. S. (Invited) Review: PEMFC Materials’ Thermal Conductivity and Influence on Internal Temperature Profiles. *ECS Transactions* **80**, 509–525; 10.1149/08008.0509ecst (2017).
49. Wilde, P. M., Mändle, M., Murata, M. & Berg, N. Structural and Physical Properties of GDL and GDL/BPP Combinations and their Influence on PEMFC Performance. *Fuel Cells* **4**, 180–184; 10.1002/FUCE.200400022 (2004).
50. BK Hong, B. K., KI Han, K. I. & JY Park, J. Y. USOO831 6721B2. *US Patent* 8 (2012).
51. Jiang, Y. *et al.* A new microporous layer material to improve the performance and durability of polymer electrolyte membrane fuel cells. *RSC Advances* **5**, 104095–104100; 10.1039/c5ra18552a (2015).
52. Cindrella, L. *et al.* Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells - A review. *Journal of Power Sources* **194**, 146–160; 10.1016/j.jpowsour.2009.04.005 (2009).
53. Park, S., Lee, J. W. & Popov, B. N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 5850–5865; 10.1016/j.ijhydene.2011.12.148 (2012).
54. Weng, F.-B., Hsu, C.-Y. & Su, M.-C. Experimental study of micro-porous layers for PEMFC with gradient hydrophobicity under various humidity conditions. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 13708–13714; 10.1016/j.ijhydene.2011.07.141 (2011).

-
55. Kitahara, T., Nakajima, H. & Mori, K. Hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer for enhancing performance of polymer electrolyte fuel cells under no-humidification at the cathode. *Journal of Power Sources* **199**, 29–36; 10.1016/j.jpowsour.2011.10.002 (2012).
56. Kitahara, T., Nakajima, H. & Morishita, M. Water vapor exchange system using a hydrophilic microporous layer coated gas diffusion layer to enhance performance of polymer electrolyte fuel cells without cathode humidification. *Journal of Power Sources* **214**, 100–106; 10.1016/j.jpowsour.2012.04.067 (2012).
57. Kitahara, T., Nakajima, H., Inamoto, M. & Shinto, K. Triple microporous layer coated gas diffusion layer for performance enhancement of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity conditions. *Journal of Power Sources* **248**, 1256–1263; 10.1016/j.jpowsour.2013.10.066 (2014).
58. Najafabadi, A. T., Leeuwner, M. J., Wilkinson, D. P. & Gyenge, E. L. Electrochemically Produced Graphene for Microporous Layers in Fuel Cells. *ChemSusChem* **9**, 1689–1697; 10.1002/cssc.201600351 (2016).
59. Ozden, A., Shahgaldi, S., Zhao, J., Li, X. & Hamdullahpur, F. Assessment of graphene as an alternative microporous layer material for proton exchange membrane fuel cells. *Fuel* **215**, 726–734; 10.1016/j.fuel.2017.11.109 (2018).
60. Zhou, J., Shukla, S., Putz, A. & Secanell, M. Analysis of the role of the microporous layer in improving polymer electrolyte fuel cell performance. *Electrochimica Acta* **268**, 366–382; 10.1016/j.electacta.2018.02.100 (2018).
61. Govindarajan, R., Payoyo, J., Fang, B., Bonakdarpour, A. & Wilkinson, D. P. Impact of Carbon Porosity on the Performance of Cathode Microporous Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Fuel Cells* **20**, 220–223; 10.1002/fuce.201900146 (2020).
62. Kitahara, T., Nakajima, H., Inamoto, M. & Morishita, M. Novel hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer to enhance performance of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity. *Journal of Power Sources* **234**, 129–138; 10.1016/j.jpowsour.2013.01.150 (2013).
63. Lee, F. C. *et al.* Alternative architectures and materials for PEMFC gas diffusion layers: A review and outlook. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **166**; 10.1016/j.rser.2022.112640 (2022).
64. Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. & Amjadi, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9349–9384; 10.1016/j.ijhydene.2010.05.017 (2010).

-
65. Park, C. H., Lee, C. H., Guiver, M. D. & Lee, Y. M. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Progress in Polymer Science* **36**, 1443–1498; 10.1016/j.progpolymsci.2011.06.001 (2011).
66. Karimi, M. B., Mohammadi, F. & Hooshyari, K. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 28919–28938; 10.1016/j.ijhydene.2019.09.096 (2019).
67. Kuwertz, R., Kirstein, C., Turek, T. & Kunz, U. Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science* **500**, 225–235; 10.1016/j.memsci.2015.11.022 (2016).
68. Siu, A., Schmeisser, J. & Holdcroft, S. Effect of Water on the Low Temperature Conductivity of Polymer Electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 6072–6080; 10.1021/JP0531208 (2006).
69. Yin, C. *et al.* Phase Separation and Development of Proton Transport Pathways in Metal Oxide Nanoparticle/Nafion Composite Membranes during Water Uptake. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 9710–9717; 10.1021/acs.jpcc.8B02535 (2018).
70. Tsang, E. & Holdcroft, S. Alternative Proton Exchange Membranes by Chain-Growth Polymerization. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, edited by Elsevier (2012), Vol. 10.35, pp. 651–689.
71. Soniat, M. & Houle, F. A. Swelling and diffusion during methanol sorption into hydrated nafion. *Journal of Physical Chemistry B* **122**, 8255–8268; 10.1021/acs.jpcc.8b03169 (2018).
72. Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H. & Requena, A. M. S. Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications; 10.1201/b18319-35 (2008).
73. The Chemours Company. <https://www.nafion.de/products/sulfonic-membranes>, aufgerufen am 13.05.2023 ,
74. AGC Chemicals. <https://www.agc-chemicals.com/jp/en/fluorine/products/detail/index.html?pCode=JP-EN-F020>, aufgerufen am 13.05.2023 ,
75. Lee, J. S. *et al.* Polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Journal of Industrial Engineering Chemistry* **12**, 175–183 (2006).
76. Peron, J. *et al.* Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs. *Journal of Membrane Science* **356**, 44–51; 10.1016/j.memsci.2010.03.025 (2010).
77. Okada, T. *et al.* Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochimica Acta* **43**, 3741–3747; 10.1016/S0013-4686(98)00132-7 (1998).

-
78. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. & Gottesfeld, S. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 2334–2342; 10.1149/1.2085971 (1991).
79. Sazali, N., Salleh, W. N. W., Jamaludin, A. S. & Razali, M. N. M. membranes New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review. *mdpi.com*; 10.3390/membranes10050099.
80. Mittelsteadt, C. K. & Staser, J. Simultaneous Water Uptake, Diffusivity and Permeability Measurement of Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer Electrolyte Membranes. *ECS Transactions* **41**, 101–121; 10.1149/1.3635547 (2011).
81. Weber, A. Z. & Newman, J. Transport in Polymer-Electrolyte Membranes. *Journal of The Electrochemical Society* **151**, A325; 10.1149/1.1639157 (2004).
82. Ge, S., Li, X., Yi, B. & Hsing, I.-M. Absorption, Desorption, and Transport of Water in Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A1149; 10.1149/1.1899263 (2005).
83. Scott, K. & Shukla, A. K. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* **3**, 273–280; 10.1007/S11157-004-6884-Z (2004).
84. Wong, C. Y., Wong, W. Y., Loh, K. S. & Mohamad, A. B. Study of the plasticising effect on polymer and its development in fuel cell application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **79**, 794–805; 10.1016/J.RSER.2017.05.154 (2017).
85. Hensley, J. E., Way, J. D., Dec, S. F. & Abney, K. D. The effects of thermal annealing on commercial Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science* **298**, 190–201; 10.1016/j.memsci.2007.04.019 (2007).
86. Elwan, H. A., Mamlouk, M. & Scott, K. A review of proton exchange membranes based on protic ionic liquid/polymer blends for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **484**, 229197; 10.1016/j.jpowsour.2020.229197 (2021).
87. Lin, H.-L. & Wang, S.-H. Nafion/poly(vinyl alcohol) nano-fiber composite and Nafion/poly(vinyl alcohol) blend membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* **452**, 253–262; 10.1016/j.memsci.2013.09.039 (2014).
88. DeLuca, N. W. & Elabd, Y. A. Direct methanol fuel cell performance of Nafion®/poly(vinyl alcohol) blend membranes. *Journal of Power Sources* **163**, 386–391; 10.1016/j.jpowsour.2006.09.009 (2006).
89. Lin, H.-L. *et al.* Preparation of Nafion/poly(vinyl alcohol) electro-spun fiber composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* **365**, 114–122; 10.1016/j.memsci.2010.08.045 (2010).
90. Steffy, N. J., Parthiban, V. & Sahu, A. K. Uncovering Nafion-multiwalled carbon nanotube hybrid membrane for prospective polymer electrolyte membrane fuel cell under low

-
- humidity. *Journal of Membrane Science* **563**, 65–74; 10.1016/j.memsci.2018.05.051 (2018).
91. Iulianelli, A. & Basile, A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 15241–15255; 10.1016/j.ijhydene.2012.07.063 (2012).
92. Araya, S. S. *et al.* A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 21310–21344; 10.1016/j.ijhydene.2016.09.024 (2016).
93. Schuster, M. F. H. & Meyer, W. H. Anhydrous Proton-Conducting Polymers. *Annual Review of Materials Research* **33**, 233–261; 10.1146/annurev.matsci.33.022702.155349 (2003).
94. Jones, D. J. & Rozière, J. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* **185**, 41–58; 10.1016/S0376-7388(00)00633-5 (2001).
95. Kalathil, A., Raghavan, A. & Kandasubramanian, B. Polymer Fuel Cell Based on Polybenzimidazole Membrane: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Materials* **58**, 465–497; 10.1080/03602559.2018.1482919 (2018).
96. Kubannek, F., Turek, T. & Krewer, U. Modeling Oxygen Gas Diffusion Electrodes for Various Technical Applications. *Chemie Ingenieur Technik* **91**, 720–733; 10.1002/cite.201800181 (2019).
97. Sui, S. *et al.* A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 1808–1825; 10.1039/C6TA08580F (2017).
98. Molochas, C. & Tsiakaras, P. Carbon Monoxide Tolerant Pt-Based Electrocatalysts for H₂-PEMFC Applications: Current Progress and Challenges. *Catalysts* **2021**, Vol. 11, Page 1127 **11**, 1127; 10.3390/catal11091127 (2021).
99. Hussain, S. *et al.* Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 31775–31797; 10.1016/j.ijhydene.2020.08.215 (2020).
100. Zaman, S. *et al.* Carbon-based catalyst supports for oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cells. *Trends in Chemistry* **4**, 886–906; 10.1016/j.trechm.2022.07.007 (2022).
101. Nørskov, J. K. *et al.* Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 17886–17892; 10.1021/jp047349j (2004).
102. Gavartin, J. *et al.* Exploring Fuel Cell Cathode Materials: A High Throughput Calculation Approach. *ECS Transactions* **25**, 1335–1344; 10.1149/1.3210689 (2019).

-
103. Gasteiger, H. A., Panels, J. E. & Yan, S. G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *Journal of Power Sources* **127**, 162–171; 10.1016/j.jpowsour.2003.09.013 (2004).
104. Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli & Frederick T. Wagner. *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (Elsevier, 2005).
105. Stamenkovic, V. R. *et al.* Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science* **315**, 493–497; 10.1126/science.1135941 (2007).
106. Escudero-Escribano, M. *et al.* Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction. *Science* **352**, 73–76; 10.1126/science.aad8892 (2016).
107. Luo, J. *et al.* Design and electrochemical characterization of ternary alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **688**, 196–206; 10.1016/j.jelechem.2012.09.032 (2013).
108. Zhang, S., Shao, Y., Yin, G. & Lin, Y. Recent progress in nanostructured electrocatalysts for PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 4631–4641; 10.1039/c3ta01161e (2013).
109. Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D. & Zhang, J. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews* **39**, 2184–2202; 10.1039/b912552c (2010).
110. Kaewsai, D. & Hunsom, M. Comparative Study of the ORR Activity and Stability of Pt and PtM (M = Ni, Co, Cr, Pd) Supported on Polyaniline/Carbon Nanotubes in a PEM Fuel Cell. *Nanomaterials* **8**, 299; 10.3390/nano8050299 (2018).
111. Antolini, E., Salgado, J. R. C. & Gonzalez, E. R. The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt–Co catalyst. *Journal of Power Sources* **160**, 957–968; 10.1016/j.jpowsour.2006.03.006 (2006).
112. Singh, H., Zhuang, S., Ingis, B., Nunna, B. & Lee, E. S. Carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction: A review on degradation mechanisms. *Carbon* **151**, 160–174; 10.1016/j.carbon.2019.05.075 (2019).
113. Meier, J. C. *et al.* Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **5**; 10.3762/bjnano.5.5 (2014).
114. Jung, N., Chung, D. Y., Ryu, J., Yoo, S. J. & Sung, Y. E. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications. *Nano Today* **9**, 433–456; 10.1016/j.nantod.2014.06.006 (2014).

-
115. Ehelebe, K. *et al.* Benchmarking Fuel Cell Electrocatalysts Using Gas Diffusion Electrodes: Inter-lab Comparison and Best Practices. *ACS Energy Letters* **7**, 816–826; 10.1021/acseenergylett.1c02659 (2022).
116. Roy, S. C., Harding, A. W., Russell, A. E. & Thomas, K. M. Spectroelectrochemical Study of the Role Played by Carbon Functionality in Fuel Cell Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 2323–2328; 10.1149/1.1837812 (1997).
117. Yasuda, K., Taniguchi, A., Akita, T., Ioroi, T. & Siroma, Z. Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **8**, 746–752; 10.1039/b514342j (2006).
118. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **88**, 1–24; 10.1016/j.apcatb.2008.09.030 (2009).
119. Yang, Y., Chiang, K. & Burke, N. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. *Catalysis Today* **178**, 197–205; 10.1016/j.cattod.2011.08.028 (2011).
120. Zhang, P., Zhu, H. & Dai, S. Porous Carbon Supports: Recent Advances with Various Morphologies and Compositions. *ChemCatChem* **7**, 2788–2805; 10.1002/cctc.201500368 (2015).
121. Osmieri, L. & Meyer, Q. Recent advances in integrating platinum group metal-free catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry* **31**; 10.1016/j.coelec.2021.100847 (2022).
122. Banham, D. *et al.* A review of the stability and durability of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **285**, 334–348; 10.1016/j.jpowsour.2015.03.047 (2015).
123. Chen, I., Xu, X., Yang, W. & Jia, J. Recent advances in carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chinese Chemical Letters* **31**, 626–634; 10.1016/j.cclet.2019.08.008 (2020).
124. Huang, J. & Eikerling, M. Modeling the Oxygen Reduction Reaction at Platinum: A Brief Review of Recent Developments. *Current Opinion in Electrochemistry* **13**, 157–165; 10.1016/j.coelec.2019.01.004 (2019).
125. Wroblowa, H. S., Yen-Chi-Pan & Razumney, G. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **69**, 195–201; 10.1016/S0022-0728(76)80250-1 (1976).
126. Damjanovic, A. & Brusic, V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochimica Acta* **12**, 615–628; 10.1016/0013-4686(67)85030-8 (1967).

-
127. Gottesfeld, S. Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Brief History and a Critical Examination of Present Theory and Diagnostics. *John Wiley & Sons*, 1–30 (2008).
128. Markovic, N. M., Schmidt, T. J., Stamenkovic, V. & Ross, P. N. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. *Fuel Cells* **1**, 105–116; 10.1002/1615-6854(200107)1:2%3C105::AID-FUCE105%3E3.0.CO;2-9 (2001).
129. Marković, N. M., Gasteiger, H. A., Grgur, B. N. & Ross, P. N. Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **467**, 157–163; 10.1016/S0022-0728(99)00020-0 (1999).
130. Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J. & Gasteiger, H. A. Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society* **153**, A1955; 10.1149/1.2266294 (2006).
131. Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J. & Gasteiger, H. A. Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions. *Journal of The Electrochemical Society* **154**, B631; 10.1149/1.2733987 (2007).
132. Wang, J. X., Zhang, J. & Adzic, R. R. Double-trap kinetic equation for the oxygen reduction reaction on Pt (111) in acidic media. *Journal of Physical Chemistry* **111**, 12702–12710; 10.1021/jp076104e (2007).
133. Moore, M., Putz, A. & Secanell, M. Investigation of the ORR Using the Double-Trap Intrinsic Kinetic Model. *Journal of The Electrochemical Society* **160**, F670-F681; 10.1149/2.123306jes (2013).
134. Jinnouchi, R., Kodama, K., Hatanaka, T. & Morimoto, Y. First principles based mean field model for oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 21070–21083; 10.1039/c1cp21349k (2011).
135. Jinnouchi, R., Kodama, K., Nagoya, A. & Morimoto, Y. Simulated Volcano Plot of Oxygen Reduction Reaction on Stepped Pt Surfaces. *Electrochimica Acta* **230**, 470–478; 10.1016/j.electacta.2017.02.034 (2017).
136. Hansen, H. A., Viswanathan, V. & Nørskov, J. K. Unifying kinetic and thermodynamic analysis of 2 e⁻ and 4 e⁻ reduction of oxygen on metal surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 6706–6718; 10.1021/jp4100608 (2014).
137. Huang, J., Zhang, J. & Eikerling, M. Unifying theoretical framework for deciphering the oxygen reduction reaction on platinum. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 11776–11786; 10.1039/c8cp01315b (2018).
138. Li, Y., Zhou, Z., Liu, X. & Wu, W.-T. Modeling of PEM fuel cell with thin MEA under low humidity operating condition. *Applied Energy* **242**, 1513–1527; 10.1016/j.apenergy.2019.03.189 (2019).

-
139. Jung, C.-Y., Shim, H.-S., Koo, S.-M., Lee, S.-H. & Yi, S.-C. Investigations of the temperature distribution in proton exchange membrane fuel cells. *Applied Energy* **93**, 733–741; 10.1016/j.apenergy.2011.08.035 (2012).
140. Fuller, T. F. & Newman, J. Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **140**, 1218–1225; 10.1149/1.2220960 (1993).
141. Dadda, B., Abboudi, S., Zarrit, R. & Ghezal, A. Heat and mass transfer influence on potential variation in a PEMFC membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 15238–15245; 10.1016/j.ijhydene.2014.04.217 (2014).
142. Kim, Y. B. Study on the effect of humidity and stoichiometry on the water saturation of PEM fuel cells. *International Journal of Energy Research* **36**, 509–522; 10.1002/er.1845 (2012).
143. Yi, J. S. & Nguyen, T. V. An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **145**, 1149–1159; 10.1149/1.1838431 (1998).
144. Ahmadi, N., Rezazadeh, S., Yekani, M., Fakouri, A. & Mirzaee, I. NUMERICAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF INLET GASES HUMIDITY ON POLYMER EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL (PEMFC) PERFORMANCE. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering* **37**, 1–20; 10.1139/tcsme-2013-0001 (2013).
145. Yuan, W., Tang, Y., Pan, M., Li, Z. & Tang, B. Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance. *Renewable Energy* **35**, 656–666; 10.1016/j.renene.2009.08.017 (2010).
146. Ionescu, V. Water and hydrogen transport modelling through the membrane-electrode assembly of a PEM fuel cell. *Physica Scripta* **95**, 34006; 10.1088/1402-4896/ab51ee (2020).
147. Tiss, F., Chouikh, R. & Guizani, A. A numerical investigation of the effects of membrane swelling in polymer electrolyte fuel cells. *Energy Conversion and Management* **67**, 318–324; 10.1016/j.enconman.2012.12.006 (2013).
148. Wu, H., Berg, P. & Li, X. Steady and unsteady 3D non-isothermal modeling of PEM fuel cells with the effect of non-equilibrium phase transfer. *Applied Energy* **87**, 2778–2784; 10.1016/j.apenergy.2009.06.024 (2010).
149. Marr, C. & Li, X. Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **77**, 17–27; 10.1016/S0378-7753(98)00161-X (1999).

-
150. Carcadea, E. *et al.* Influence of catalyst structure on PEM fuel cell performance – A numerical investigation. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 12829–12841; 10.1016/j.ijhydene.2018.12.155 (2019).
151. Hao, L., Moriyama, K., Gu, W. & Wang, C.-Y. Modeling and Experimental Validation of Pt Loading and Electrode Composition Effects in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, F854-F867; 10.1149/2.0221508jes (2015).
152. Harvey, D., Pharoah, J. G. & Karan, K. A comparison of different approaches to modelling the PEMFC catalyst layer. *Journal of Power Sources* **179**, 209–219; 10.1016/j.jpowsour.2007.12.077 (2008).
153. Cetinbas, F. C., Advani, S. G. & Prasad, A. K. Three dimensional proton exchange membrane fuel cell cathode model using a modified agglomerate approach based on discrete catalyst particles. *Journal of Power Sources* **250**, 110–119; 10.1016/j.jpowsour.2013.10.138 (2014).
154. Cetinbas, F. C., Advani, S. G. & Prasad, A. K. Optimization of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layer with bidirectionally-graded composition. *Electrochimica Acta* **174**, 787–798; 10.1016/j.electacta.2015.06.056 (2015).
155. Cetinbas, F. C., Advani, S. G. & Prasad, A. K. An Improved Agglomerate Model for the PEM Catalyst Layer with Accurate Effective Surface Area Calculation Based on the Sphere-Packing Approach. *Journal of The Electrochemical Society* **161**, F803-F813; 10.1149/2.116406jes (2014).
156. Havaej, P., Kermani, M. J., Abdollahzadeh, M., Heidary, H. & Moradi, A. A numerical modeling study on the influence of catalyst loading distribution on the performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, 10031–10047; 10.1016/j.ijhydene.2018.04.063 (2018).
157. Xing, L. *et al.* A two-phase flow and non-isothermal agglomerate model for a proton exchange membrane (PEM) fuel cell. *Energy* **73**, 618–634; 10.1016/j.energy.2014.06.065 (2014).
158. Wu, J. *et al.* A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources* **184**, 104–119; 10.1016/j.jpowsour.2008.06.006 (2008).
159. Bernardi, D. M. & Verbrugge, M. W. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE journal* **37**, 1151–1163; 10.1002/aic.690370805 (1991).
160. Bernardi, D. M. & Verbrugge, M. W. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **139**, 2477–2491; 10.1149/1.2221251 (1992).

-
161. Abdollahzadeh, M., Pascoa, J. C., Ranjbar, A. A. & Esmaili, Q. Analysis of PEM (Polymer Electrolyte Membrane) fuel cell cathode two-dimensional modeling. *Energy* **68**, 478–494; 10.1016/j.energy.2014.01.075 (2014).
162. Dawes, J. E., Hanspal, N. S., Family, O. A. & Turan, A. Three-dimensional CFD modelling of PEM fuel cells: An investigation into the effects of water flooding. *Chemical Engineering Science* **64**, 2781–2794; 10.1016/j.ces.2009.01.060 (2009).
163. Wang, Y., Wang, L., Advani, S. G. & Prasad, A. K. Double-layer gas diffusion media for improved water management in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **292**, 39–48; 10.1016/j.jpowsour.2015.05.028 (2015).
164. Pasaogullari, U. & Wang, C. Y. Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **151**, A399; 10.1149/1.1646148 (2004).
165. Weber, A. Z., Darling, R. M. & Newman, J. Modeling two-phase behavior in PEFCs. *Journal of The Electrochemical Society* **151**, A1715-A1727; 10.1149/1.1792891 (2004).
166. Ye, Q. & Nguyen, T. V. Three-Dimensional Simulation of Liquid Water Distribution in a PEMFC with Experimentally Measured Capillary Functions. *Journal of The Electrochemical Society* **154**, B1242; 10.1149/1.2783775 (2007).
167. Park, J. W., Jiao, K. & Li, X. Numerical investigations on liquid water removal from the porous gas diffusion layer by reactant flow. *Applied Energy* **87**, 2180–2186; 10.1016/j.apenergy.2009.11.021 (2010).
168. Han, C. & Chen, Z. Numerical simulations of two-phase flow in a proton-exchange membrane fuel cell based on the generalized design method. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **41**, 1253–1271; 10.1080/15567036.2018.1545002 (2019).
169. Weber, A. Z. *et al.* A critical review of modeling transport phenomena in polymer-electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* **161**, F1254-F1299; 10.1149/2.0751412jes (2014).
170. G. Karimi, G., A. Jamekhorshid, A., Z. Azimifar, Z. & X. Li, X. Along-channel flooding prediction of polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research* **35**, 883–896; 10.1002/er.1746 (2011).
171. Pasaogullari, U., Wang, C.-Y. & Chen, K. S. Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A1574; 10.1149/1.1938067 (2005).
172. Weber, A. Z. & Newman, J. Effects of microporous layers in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A677-A688; 10.1149/1.1861194 (2005).

-
173. Ismail, M. S., Hughes, K. J., Ingham, D. B., Ma, L. & Pourkashanian, M. Effects of anisotropic permeability and electrical conductivity of gas diffusion layers on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Applied Energy* **95**, 50–63; 10.1016/j.apenergy.2012.02.003 (2012).
174. Cao, T.-F., Hong Lin, H., Li Chen, L., He, Y.-L. & Tao, W.-Q. Numerical investigation of the coupled water and thermal management in PEM fuel cell. *Applied Energy* **112**, 1115–1125; 10.1016/j.apenergy.2013.02.031 (2013).
175. Yin, Y., Wu, T., He, P., Du, Q. & Jiao, K. Numerical simulation of two-phase cross flow in microstructure of gas diffusion layer with variable contact angle. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 15772–15785; 10.1016/j.ijhydene.2014.07.162 (2014).
176. Shimpalee, S. & Dutta, S. NUMERICAL PREDICTION OF TEMPERATURE DISTRIBUTION IN PEM FUEL CELLS. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* **38**, 111–128; 10.1080/10407780050135360 (2000).
177. Dutta, S., Shimpalee, S. & Van Zee, J. W. Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **44**, 2029–2042; 10.1016/S0017-9310(00)00257-X (2001).
178. Berning, T., Lu, D. M. & Djilali, N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **106**, 284–294; 10.1016/S0378-7753(01)01057-6 (2002).
179. Berning, T. & Djilali, N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study. *Journal of Power Sources* **124**, 440–452; 10.1016/S0378-7753(03)00816-4 (2003).
180. Berning, T. & Djilali, N. A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **150**, A1589; 10.1149/1.1621412 (2003).
181. Nguyen, P. T., Berning, T. & Djilali, N. Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels. *Journal of Power Sources* **130**, 149–157; 10.1016/j.jpowsour.2003.12.027 (2004).
182. Ferreira, R. B., Falcão, D. S., Oliveira, V. B. & Pinto, A. M. F. R. 1D + 3D two-phase flow numerical model of a proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy* **203**, 474–495; 10.1016/j.apenergy.2017.06.048 (2017).
183. Ferreira, R. B., Falcão, D. S., Oliveira, V. B. & Pinto, A. M. F. R. Numerical simulations of two-phase flow in proton exchange membrane fuel cells using the volume of fluid method—A review. *Journal of Power Sources* **277**, 329–342; 10.1016/j.jpowsour.2014.11.124 (2015).

-
184. Xie, B. *et al.* Large-Scale Simulation of PEM Fuel Cell Using a “3D+1D” Model. *SAE Technical Papers* **2020-April**; 10.4271/2020-01-0860 (2020).
185. Thosar, A. U., Agarwal, H., Govarthan, S. & Lele, A. K. Comprehensive analytical model for polarization curve of a PEM fuel cell and experimental validation. *Chemical Engineering Science* **206**, 96–117; 10.1016/j.ces.2019.05.022 (2019).
186. Kulikovskiy, A. A. *Analytical modelling of fuel cells* (Elsevier, 2019).
187. Chen, L., Chen, Y. & Tao, W. Q. Schroeder’s paradox in proton exchange membrane fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **173**, 113050; 10.1016/j.rser.2022.113050 (2023).
188. Weber, A. Z. & Newman, J. Coupled thermal and water management in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* **153**, A2205-A2214; 10.1149/1.2352039 (2006).
189. Weber, A. Z. Gas-crossover and membrane-pinhole effects in polymer-electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society* **155**, B521-B531; 10.1149/1.2898130 (2008).
190. Weber, A. Z. Improved modeling and understanding of diffusion-media wettability on polymer-electrolyte-fuel-cell performance. *Journal of Power Sources* **195**, 5292–5304; 10.1016/j.jpowsour.2010.03.011 (2010).
191. Kientiz, B., Yamada, H., Nonoyama, N. & Weber, A. Z. Interfacial water transport effects in proton-exchange membranes. *Journal of Fuel Cell Science Technology* **8**, 11013; 10.1115/1.4002398 (2011).
192. Zenyuk, I. V., Das, P. K. & Weber, A. Z. Understanding impacts of catalyst-layer thickness on fuel-cell performance via mathematical modeling. *Journal of The Electrochemical Society* **163**, F691-F703; 10.1149/2.1161607jes (2016).
193. Pant, L. M. & Weber, A. Z. Communication—Modeling polymer-electrolyte fuel-cell agglomerates with double-trap kinetics. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, E3102-E3104; 10.1149/2.0111711jes (2017).
194. Pant, L. M. *et al.* Along-the-channel modeling and analysis of PEFCs at low stoichiometry: Development of a 1+2D model. *Electrochimica Acta* **326**, 134963; 10.1016/j.electacta.2019.134963 (2019).
195. Pant, L. M. *et al.* Corrigendum: Along-the-channel modeling and analysis of PEFCs at low stoichiometry: Development of a 1+2D model (Electrochimica Acta (2019) 326, (S0013468619318341), (10.1016/j.electacta.2019.134963)). *Electrochimica Acta* **346**; 10.1016/j.electacta.2020.136254 (2020).
196. García-Salaberri, P. A. *et al.* Implications of inherent inhomogeneities in thin carbon fiber-based gas diffusion layers: A comparative modeling study. *Electrochimica Acta* **295**, 861–874; 10.1016/j.electacta.2018.09.089 (2019).

-
197. Ehlinger, V. M., Kusoglu, A. & Weber, A. Z. Modeling Coupled Durability and Performance in Polymer-Electrolyte Fuel Cells: Membrane Effects. *Journal of The Electrochemical Society* **166**, F3255-F3267; 10.1149/2.0281907jes (2019).
198. Ferziger, J. H., Perić, M. & Street, R. L. *Numerische Strömungsmechanik* (Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2020).
199. Laurien, E. & Oertel, H. *Numerische Strömungsmechanik* (Springer Vieweg Wiesbaden, 2013).
200. Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., Musiol, G. & Mühlig, H. *Taschenbuch der Mathematik* (Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, 2012).
201. Baehr, H. D. & Stephan, K. *Wärme-und Stoffübertragung* (Springer, 1994).
202. Meschede, D. *Gerthsen Physik* (Springer, 2010).
203. Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* (VCH, 1985).
204. Atkins, P. W. & De Paula, J. *Physikalische Chemie* (John Wiley & Sons, 2013).
205. COMSOL Multiphysics. Comsol multiphysics user guide (version 4.3 a) (2012).
206. Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review* **17**, 273–283; 10.1103/PhysRev.17.273 (1921).
207. Lampinen, M. J. & Fomino, M. Analysis of Free Energy and Entropy Changes for Half-Cell Reactions. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3537–3546; 10.1149/1.2221123 (1993).
208. G Tammann & W Hesse. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Wiley Online Library - Anorganische und Allgemeine Chemie* (1926).
209. Hans Vogel. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Z.* **22**, 645–646 (1921).
210. Goletz, E. & Tassios, D. An Antoine Type Equation for Liquid Viscosity Dependency to Temperature. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **16**, 75–79; 10.1021/i260061a012 (1977).
211. Green, D. W. (ed.). *Perry's chemical engineers' handbook*. 8th ed. (McGraw-Hill, New York [etc.], op. 2008).
212. Nam, J. H. & Kaviany, M. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **46**, 4595–4611; 10.1016/S0017-9310(03)00305-3 (2003).
213. Marek, R. & Straub, J. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **44**, 39–53; 10.1016/S0017-9310(00)00086-7 (2001).
214. Haynes, W. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97th ed. (CRC Press, Boca Raton, 2016).

-
215. Rosén, T. *et al.* Saturation Dependent Effective Transport Properties of PEFC Gas Diffusion Layers. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, F536-F544; 10.1149/2.005209jes (2012).
216. Bird, B. R., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*. 2nd ed. (John Wiley & Sons, 2007).
217. Oh, H., Park, J., Min, K., Lee, E. & Jyoung, J. Y. Effects of pore size gradient in the substrate of a gas diffusion layer on the performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy* **149**, 186–193; 10.1016/j.apenergy.2015.03.072 (2015).
218. Nguyen, T. V., Lin, G., Ohn, H. & Wang, X. Measurement of Capillary Pressure Property of Gas Diffusion Media Used in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, B127; 10.1149/1.2929063 (2008).
219. Michael Lindstrom & Brian Wetton. A comparison of Fick and Maxwell–Stefan diffusion formulations in PEMFC gas diffusion layers. *Heat and Mass Transfer* **53**, 205–212 (2017).
220. Lindstrom, M. & Wetton, B. A Comparison of Fick and Maxwell-Stefan Diffusion Formulations in PEMFC Cathode Gas Diffusion Layers, 2013.
221. Iranzo, A., Salva, A., Tapia, E. & Rosa, F. Effect of the membrane thermal conductivity on the performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **11**; 10.1115/1.4026522 (2014).
222. Luo, Z., Chang, Z., Zhang, Y., Liu, Z. & Li, J. Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 3120–3124; 10.1016/j.ijhydene.2009.09.013 (2010).
223. Jiao, K. & Li, X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science* **37**, 221–291; 10.1016/j.pecs.2010.06.002 (2011).
224. Mulyazmi, Daud, W., Majlan, E. H. & Rosli, M. I. Water balance for the design of a PEM fuel cell system. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 9409–9420; 10.1016/j.ijhydene.2012.12.014 (2013).
225. Dai, W. *et al.* A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 9461–9478; 10.1016/j.ijhydene.2009.09.017 (2009).
226. GIERKE, T. D. & HSU, W. Y. The Cluster—Network Model of Ion Clustering in Perfluorosulfonated Membranes. In *Perfluorinated Ionomer Membranes*, edited by A. Eisenberg & H. L. Yeager (American Chemical Society, WASHINGTON, D. C., 1982), Vol. 180, pp. 283–307.
227. Zhang, J. *et al.* PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochimica Acta* **53**, 5315–5321; 10.1016/j.electacta.2008.02.074 (2008).

-
228. Xing, L., Das, P. K., Song, X., Mamlouk, M. & Scott, K. Numerical analysis of the optimum membrane/ionomer water content of PEMFCs: The interaction of Nafion® ionomer content and cathode relative humidity. *Applied Energy* **138**, 242–257; 10.1016/j.apenergy.2014.10.011 (2015).
229. Karpenko-Jereb, L. *et al.* A novel membrane transport model for polymer electrolyte fuel cell simulations. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 7077–7088; 10.1016/j.ijhydene.2014.02.083 (2014).
230. Verma, A. & Pitchumani, R. Influence of membrane properties on the transient behavior of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* **268**, 733–743; 10.1016/j.jpowsour.2014.06.065 (2014).
231. Jeschonek, K. *Methodenentwicklung zur Herstellung und Charakterisierung von Membran Elektroden Einheiten für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen auf Basis von Elektrokatalysatoren mit und ohne Modifizierung durch ionische Flüssigkeiten* (Darmstadt, 2023).
232. Chun, J. H., Park, K. T., Jo, D. H., Kim, S. G. & Kim, S. H. Numerical modeling and experimental study of the influence of GDL properties on performance in a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 1837–1845; 10.1016/j.ijhydene.2010.01.036 (2011).
233. LaManna, J. M. & Kandlikar, S. G. Determination of effective water vapor diffusion coefficient in pemfc gas diffusion layers. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 5021–5029; 10.1016/j.ijhydene.2011.01.036 (2011).
234. Zamel, N. *et al.* Experimental measurements of effective diffusion coefficient of oxygen–nitrogen mixture in PEM fuel cell diffusion media. *Chemical Engineering Science* **65**, 931–937; 10.1016/j.ces.2009.09.044 (2010).
235. Hossain, M., Islam, S. Z. & Pollard, P. Investigation of species transport in a gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell through two-phase modelling. *Renewable Energy* **51**, 404–418; 10.1016/j.renene.2012.10.008 (2013).
236. Obut, S. & Alper, E. Numerical assessment of dependence of polymer electrolyte membrane fuel cell performance on cathode catalyst layer parameters. *Journal of Power Sources* **196**, 1920–1931; 10.1016/j.jpowsour.2010.10.030 (2011).
237. Dobson, P., Lei, C., Navessin, T. & Secanell, M. Characterization of the PEM Fuel Cell Catalyst Layer Microstructure by Nonlinear Least-Squares Parameter Estimation. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, B514–B523; 10.1149/2.041205jes (2012).
238. Inamuddin, Cheema, T. A., Zaidi, S. M. J. & Rahman, S. U. Three dimensional numerical investigations for the effects of gas diffusion layer on PEM fuel cell performance. *Renewable Energy* **36**, 529–535; 10.1016/j.renene.2010.07.008 (2011).

-
239. Zhang, G., Wu, J., Wang, Y., Yin, Y. & Jiao, K. Investigation of current density spatial distribution in PEM fuel cells using a comprehensively validated multi-phase non-isothermal model. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **150**, 119294; 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119294 (2020).
240. Lefebvre, M. C. Characterization of Ionic Conductivity Profiles within Proton Exchange Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Electrodes by Impedance Spectroscopy. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 259; 10.1149/1.1390804 (1999).
241. Rezaei Niya, S. M. & Hoorfar, M. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review. *Journal of Power Sources* **240**, 281–293; 10.1016/j.jpowsour.2013.04.011 (2013).
242. Gharbi, O., Tran, M. T., Tribollet, B., Turmine, M. & Vivier, V. Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements. *Electrochimica Acta* **343**, 136109; 10.1016/j.electacta.2020.136109 (2020).
243. Pell, W. G. & Conway, B. E. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge. *Journal of Power Sources* **96**, 57–67; 10.1016/S0378-7753(00)00682-0 (2001).
244. Jomori, S., Komatsubara, K., Nonoyama, N., Kato, M. & Yoshida, T. An Experimental Study of the Effects of Operational History on Activity Changes in a PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F1067-F1073; 10.1149/2.103309jes (2013).
245. Roen, L. M., Paik, C. H. & Jarvi, T. D. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A19; 10.1149/1.1630412 (2004).
246. Pozio, A., Francesco, M. de, Cemmi, A., Cardellini, F. & Giorgi, L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources* **105**, 13–19; 10.1016/S0378-7753(01)00921-1 (2002).
247. Jahnke, T. *et al.* Performance and degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: State of the art in modeling from atomistic to system scale. *Journal of Power Sources* **304**, 207–233; 10.1016/j.jpowsour.2015.11.041 (2016).
248. Rinaldo, S. G., Lee, W., Stumper, J. & Eikerling, M. Model-and Theory-Based Evaluation of Pt Dissolution for Supported Pt Nanoparticle Distributions under Potential Cycling. *Electrochemical and Solid-State Letters* **14**, 47–49; 10.1149/1.3548504 (2011).
249. Darling, R. M. & Meyers, J. P. Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1523; 10.1149/1.1613669 (2003).
250. Rinaldo, S. G., Lee, W., Stumper, J. & Eikerling, M. Mechanistic Principles of Platinum Oxide Formation and Reduction. *Electrocatalysis* **5**, 262–272; 10.1007/s12678-014-0189-y (2014).

-
251. Li, G. & Pickup, P. G. Ionic Conductivity of PEMFC Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **150**, C745; 10.1149/1.1611493 (2003).
252. Asghari, S., Mokmeli, A. & Samavati, M. Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 9283–9290; 10.1016/j.ijhydene.2010.03.069 (2010).
253. Ciureanu, M. & Roberge, R. Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes. *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 3531–3539; 10.1021/jp003273p (2001).
254. Gerling, C., Hanauer, M., Berner, U. & Andreas Friedrich, K. PEM Single Cells under Differential Conditions: Full Factorial Parameterization of the ORR and HOR Kinetics and Loss Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **169**, 14503; 10.1149/1945-7111/ac44ba (2022).
255. OpenFOAMWiki. Installation/Linux/foam-extend-4.1/Ubuntu. Available at <https://openfoamwiki.net/index.php/Installation/Linux/foam-extend-4.1/Ubuntu> (2023).
256. Git-Repository von FOAM-Extend 4.1. Available at <https://github.com/visiblehawk/foam-extend-4.1> (2023).
257. Repository zu conjugateHeatFoam in Foam-Extend 4.1. Available at <https://github.com/visiblehawk/foam-extend-4.1/tree/master/applications/solvers/coupled/conjugateHeatFoam> (2023).
258. Alkafri, H. *et al.* multiRegionFoam -- A Unified Multiphysics Framework for Multi-Region Coupled Continuum-Physical Problems. arxiv.org/pdf/2306.01924v2, prePrint submitted to Elsevier, 02.06.2023.
259. Marschall, H. Quellcode Repository zu multiRegionFoam v1.0. (2023) Available at <https://zenodo.org/records/8025526>.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Konzept einer Wasserstoffbrennstoffzelle.	3
Abbildung 2-2 Schema einer Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) modifiziert mit Erlaubnis aus ²³ Copyright © 2016 John Wiley & Sons.	4
Abbildung 2-6 Polarisations- und Leistungskurve einer PEMFC. Gezeigt wird die reversible Zellspannung bei $E = 1,229\text{ V}$, die tatsächliche Ruhespannung sowie die drei charakteristischen Bereiche der kinetischen, Ohm'schen und massentransportbedingten Überspannung.....	7
Abbildung 2-7 Allgemeine Struktur von Perfluorosulfonsäuren.	11
Abbildung 2-8 Transportmechanismen für Protonen in der Polymerelektrolytmembran modifiziert mit Erlaubnis aus ⁷⁰ Copyright © 2012 Elsevier B.V.	11
Abbildung 2-9 Darstellung der HOR und ORR an der Drei-Phasen-Grenze für die PEMFC. Die Größenverhältnisse der Membran, Katalysatorverhältnisse und Moleküle entspricht nicht dem Realzustand modifiziert mit Erlaubnis aus ⁹⁶ Copyright © 2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.....	13
Abbildung 2-10 Überblick über Themenfelder der Simulation von Polymerelektrolytbrennstoffzellen.	16
Abbildung 2-11 Reaktionsschema der Sauerstoffreduktion mit Vier-Elektronenübergang und zwei seriellen Zwei-Elektronenübergängen.....	17
Abbildung 2-12 Reaktionsschema der Double-Trap-Kinetik für die ORR nach <i>Wang et al.</i> ¹¹⁸ modifiziert mit Erlaubnis aus ¹³² Copyright © 2007 American Chemical Society.....	18
Abbildung-4-1 Überführung einer Brennstoffzelle in die eindimensionale Modellgeometrie.	29
Abbildung 4-2 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Massentransport in Relation zu reversiblen Zellpotential und Polarisationskurve.	43
Abbildung 4-3 Beispiel: Verwendete Wechsellspannung und resultierende phasenverschobene Stromdichte für die elektrochemische Impedanzspektroskopie.	45
Abbildung 4-4 Beispielhafter Potentialverlauf für einen Umlauf für die zyklische Voltammetrie.	46
Abbildung 5-1 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie Rechenzeiten (rechts) für unterschiedliche Potentialschrittweiten.	48
Abbildung 5-2 Polarisations- und Leistungskurven (links) und Rechenzeiten (rechts) für unterschiedliche Elementgrößen des Rechnernetzes.	49
Abbildung 5-3 Rechengitter mit konstanter Elementgröße von $\Delta x = 5\ \mu\text{m}$	49
Abbildung 5-4 Rechenzeiten für adaptives und nutzerdefiniertes Rechnernetz ($\Delta x = 5\ \mu\text{m}$) für voll gekoppelte (fc) und segregierte (seg.) Lösungsmethode.....	50
Abbildung 5-5 Rechengitter nach adaptiver Verfeinerung.....	50

Abbildung 5-6 Vergleich des Modells von <i>Vetter</i> und <i>Schumacher</i> ¹⁸ aus <i>MATLAB</i> 2021a (orange) und <i>COMSOL Multiphysics</i> [®] 4.3a (schwarz/blau) mithilfe von a) Polarisations- und Leistungskurven und b) bis i) Profile der abhängigen Variablen über die Geometrie der Membran-Elektroden-Einheit.....	53
Abbildung 5-7 Vergleich des Modells von <i>Vetter</i> und <i>Schumacher</i> ¹⁸ aus <i>MATLAB</i> 2021a (orange) und <i>COMSOL Multiphysics</i> [®] 4.3 (schwarz/blau) für drei Stresstests.	54
Abbildung 5-8 Prozentuale Abweichung charakteristischer Leistungsparameter von auf- und absteigender Polarisationskurve in <i>COMSOL Multiphysics</i> [®] 4.3a untereinander (rechts) und zu der <i>MATLAB</i> 2021a Implementierung (links). ¹⁸ Es werden die Abweichungen von maximale Leistungs- und Stromdichte sowie Stromdichten bei Zellspannungen von $U_{Cell} = 0,8 / 0,6 / 0,4$ V für den Ausgangsfall und die Stresstests dargestellt.....	55
Abbildung 5-9 Polarisations- und Leistungskurven für den Vergleich der Transportmodelle für flüssiges Wasser in der porösen Kathode.....	56
Abbildung 5-10 Sättigungsprofile für den Vergleich der Transportmodelle für flüssiges Wasser in der Kathode.....	56
Abbildung 5-11 Polarisations- und Leistungskurven für den Vergleich zwischen empirischer Butler-Volmer-Kinetik und mikrokinetischem Double-Trap-Modell.	57
Abbildung 5-12 Polarisations- und Leistungskurven für den Vergleich zwischen Fick'scher Diffusion und Maxwell-Stefan-Diffusion.	58
Abbildung 5-13 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Elektrolytleitfähigkeit.....	60
Abbildung 5-14 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der Protonenleitfähigkeit in der Membran.	61
Abbildung 5-15 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser im Ionomer.....	62
Abbildung 5-16 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Membran.	63
Abbildung 5-17 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation des elektroosmotischen Koeffizienten.....	64
Abbildung 5-18 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation des elektroosmotischen Koeffizienten.	65
Abbildung 5-19 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die gemeinsame Variation der Ab- und Desorptionsrate von Wasserdampf am Ionomer.	66
Abbildung 5-20 Polarisations- und Leistungskurven für die isolierte Variation der Absorptions- (links) und Desorptionsrate (rechts) von Wasserdampf am Ionomer.....	67

Abbildung 5-21 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der relativen Feuchte.	68
Abbildung 5-22 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der relativen Feuchte.	69
Abbildung 5-23 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der elektrischen Leitfähigkeit.	71
Abbildung 5-24 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der elektrischen Leitfähigkeit.	71
Abbildung 5-25 Polarisations- und Leistungskurven für eine gemeinsame Variation von elektrischer und Elektrolytleitfähigkeit.	72
Abbildung 5-26 Polarisations- und Leistungskurven für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff (links) und Sauerstoff (rechts).....	73
Abbildung 5-27 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf.....	74
Abbildung 5-28 Polarisations- und Leistungskurven (links) für die Variation der Permeabilität.	75
Abbildung 5-29 Polarisations- und Leistungskurven für die Variation der Porosität von Katalysatorschicht (links) und Gasdiffusionsschicht (rechts).....	76
Abbildung 5-30 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Daten (rechts) für die Variation der Wärmeleitfähigkeit.	78
Abbildung 5-31 Polarisations- und Leistungskurven für die isolierte Variation der Wärmeleitfähigkeit von Membran (links), Katalysatorschicht (Mitte) und Gasdiffusionsschicht (rechts).....	79
Abbildung 5-32 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Betriebstemperatur.	80
Abbildung 5-33 Potentialverluste aufgrund von Reaktion, Ladungs- und Stofftransport für kinetischen und massentransportlimitierten Bereich der Polarisationskurve für die Variation der Betriebstemperatur.	80
Abbildung 5-34 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Reaktionsrate der Wasserstoffoxidaionsreaktion.	82
Abbildung 5-35 Polarisations- und Leistungskurven (links) sowie charakteristische Werte (rechts) für die Variation der Reaktionsrate der Sauerstoffoxidaionsreaktion.	83
Abbildung 5-36 Fit der simulativen, normierten Polarisationskurve im Bereich der Aktivierungspolarisation an experimentelle Daten.....	85
Abbildung 5-37 Zusammenhang zwischen Fitfaktor der ORR-Austauschstromdichte und der relativen Feuchte.....	86

Abbildung 5-38 Polarisations- und Leistungskurven für Rampen- und Stufenfunktion (links) sowie die verwendeten Funktionen für die zeitabhängige Steuerung der Zellspannung (rechts)	88
Abbildung 5-39 Variation der Vorschubgeschwindigkeit der Rampenfunktion zur Darstellung von Polarisations- und Leistungskurven.	89
Abbildung 5-40 Rechenzeiten für Polarisationskurven unterschiedlicher Vorschubrate und Kopplungsmethode.....	90
Abbildung 5-41 Beispiele für das implementierte Potential für elektrochemische Impedanzspektroskopie (links) und zyklische Voltammetrie (rechts).....	91
Abbildung 5-42 Ersatzschaltkreis für eine Gasdiffusionselektrode.....	91
Abbildung 5-43 Bode-Plot für den Betrag der Impedanz (links) und Nyquist-Plot (rechts) für die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte.....	92
Abbildung 5-44 Bode-Plot für die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte an Anode und Kathode.....	93
Abbildung 5-45 Zyklisches Voltammogramm für die Variation der spezifischen Kapazitätsdichte.	94
Abbildung 5-46 Bode-Plots mit dem Betrag der Impedanz für die Variation der elektrischen (links) und protonischen Leitfähigkeit bei einem Fixpotential von ($U_{\text{fix}} = 0,7 \text{ V}$).....	95
Abbildung 5-47 Bode-Plots des Betrags der Impedanz für die Variation der Betriebstemperatur im kinetischen (links) und Ohm'schen (rechts) Segment.	96
Abbildung 5-48 Bode-Plots des Betrags der Impedanz für die Variation der relativen Feuchte im kinetischen (links) und Ohm'schen (rechts) Segment.	97
Abbildung 5-49 Bode-Plots des Betrags der Impedanz für die Variation der Austauschstromdichten der Wasserstoffoxiationsreaktion (links) und der Sauerstoffreduktionsreaktion (rechts) im Bereich der Aktivierungspolarisation ($U_{\text{fix}} = 0,9 \text{ V}$).	98
Abbildung 6-1 Ausschnitt aus dem Rechengitter für den Testfall <i>membraneElectrodeAssembly</i> für <i>phomMEAfoam</i>	105
Abbildung 6-2 Schema des flexiblen, modularen Aufbaus von <i>multiRegionFoam</i>	109
Abbildung 6-3 Schematischer Aufbau der <i>regionTypes</i> für die Veranschaulichung und Validierung anhand einer überströmten Platte mit einer (links) und zwei (rechts) festen Phasen.	109
Abbildung 6-4 Rechenetz mit Zuordnung der <i>regionTypes</i> zu den geometrischen Domänen für den Fall mit zwei festen Phasen <i>solid</i> und <i>support</i> . Die Wärmeleitfähigkeit unterscheidet sich dabei um den Faktor 10.....	110
Abbildung 6-5 Temperaturprofile für das Drei-Schicht-Problem eines überströmten Feststoffes mit abgestufter Wärmeleitfähigkeit.....	110

Abbildung 6-6 Schematische Darstellung der <i>regionTypes</i> aus <i>multiRegionFoam</i> für die Membran-Elektroden-Einheit einer LT-PEMFC.....	111
Abbildung 6-7 Ausschnitt des Rechengitters für den Testfall <i>MRFuelCell</i> für <i>multiRegionFoam</i>	119
Abbildung 6-8 Profile der abhängigen Variablen der Implementierungen in <i>Foam-Extend</i> 4.1 (orange) und <i>COMSOL Multiphysics</i> ® 4.3a (schwarz) für Zellspannungen im Bereich von $U_{Cell} = 1,0$ V bis $U_{Cell} = 0,6$ V.....	123
Abbildung-8-1 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für die Temperatur.....	157
Abbildung-8-2 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für das Elektrodenpotential.	157
Abbildung-8-3 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für das Elektrolytpotential.	158
Abbildung-8-4 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für die Stoffmengenanteile der Gase.....	158
Abbildung-8-5 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für den Wassergehalt im Ionomer.	159
Abbildung 8-6 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für die Sättigung.	159
Abbildung 8-7 Polarisations- und Leistungskurven für auf- und absteigende Implementierung in <i>COMSOL Multiphysics</i> ® 4.3 sowie die Ergebnisse von <i>Vetter</i> und <i>Schumacher</i> ¹⁸ aus <i>MATLAB</i> 2021a für den Ausgangsfall und die Stresstests ST1-ST7.	169
Abbildung 8-8 Vergleich und Fit der Polarisationskurven für unterschiedliche relative Feuchten.	170
Abbildung 8-9 Bode-Plots (Betrag der Impedanz) für die Variation der Ab- und Desorptionsraten.....	171
Abbildung 8-10 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff.....	171
Abbildung 8-11 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff.....	172
Abbildung 8-12 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser im Ionomer.....	172
Abbildung 8-13 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation der Wärmeleitfähigkeit aller Schichten.	173
Abbildung 8-14 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Betriebsdrucks.	173
Abbildung 8-15 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des elektroosmotischen Koeffizienten im Ionomer.	174

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1 Standardmäßig verwendete Materialien und Schichtdicken. ^{18,78}	30
Tabelle 4-2 Zuordnung der Transportprozesse und abhängigen Variablen zur MEA-Geometrie.	30
Tabelle 4-3 Zuordnung der Quell- und Senkterme zur Geometrie. ¹⁸	35
Tabelle 4-4 Elektrochemische Parameter der beiden Halbzellenreaktionen für das empirische Modell. ^{18,26,212}	37
Tabelle 4-5 Elektrochemische Parameter der beiden Halbzellenreaktionen für die Double-Trap- Kinetik. ¹³⁷	39
Tabelle 4-6 Wassereigenschaften. ^{18,209,219}	40
Tabelle 4-7 Material- und Transportparameter. ^{18,222}	41
Tabelle 4-8 Rand- und Transmissionsbedingunge in der Übersicht. ¹⁸	42
Tabelle 5-1 Betriebsbedingungen der Berechnungen zur Validierung für den Ausgangsfall (AF) und das Set an Stresstests (ST) nach <i>Vetter</i> und <i>Schumacher</i> . ¹⁸	51
Tabelle 5-2 Multiplikationsfaktoren für die Variation von Membranparametern und Hydrierungseigenschaften.	60
Tabelle 5-3 Multiplikationsfaktoren für die Variation von Parametern der porösen Schichten.	70
Tabelle 5-4 Multiplikationsfaktoren für die Variation von wärmebezogenen Parametern.	78
Tabelle 5-5 Multiplikationsfaktoren für die Variation der Reaktionsraten.....	81
Tabelle 5-6 Materialien und Betriebsbedingungen.	84
Tabelle 5-7 Parameter der experimentell verwendeten Materialien.....	85
Tabelle 6-1 Relaxationsfaktoren für <i>MRFuelCell</i> für Zellspannungen von $U_{Cell} = 1,0$ V und $U_{Cell} = 0,6$ V (Grenzflächen zwischen den Regionen werden mit $ $ dargestellt).....	121
Tabelle 8-1 Lösereigenschaften <i>Stationary Solver</i>	163
Tabelle 8-2 Lösereigenschaften <i>Stationary Solver</i> → <i>Direct</i>	163
Tabelle 8-3 Lösereigenschaften <i>Stationary Solver</i> → <i>Advanced</i>	163
Tabelle 8-4 Lösereigenschaften <i>Stationary Solver</i> → <i>Fully Coupled</i>	163
Tabelle 8-5 Lösereigenschaften <i>Stationary Solver</i> → <i>Parametric</i>	164
Tabelle 8-6 Lösereigenschaften <i>Stationary Solver</i> → <i>Adaptive mesh refinement</i>	164
Tabelle 8-7 Lösereigenschaften <i>Time Dependent Solver</i>	164
Tabelle 8-8 Lösereigenschaften <i>TimeDependent Solver</i> → <i>Direct</i>	165
Tabelle 8-9 Lösereigenschaften <i>Time Dependent Solver</i> → <i>Advanced</i>	165

Tabelle 8-10 Lösereigenschaften <i>Time Dependent Solver</i> → <i>Fully Coupled</i>	166
Tabelle 8-11 Lösereigenschaften <i>Time Dependent Solver</i> → <i>Segregated</i>	166
Tabelle 8-12 Lösereigenschaften <i>Time Dependent Solver</i> → <i>Segregated Step</i>	166
Tabelle 8-13 Lösereigenschaften <i>Time Dependent Solver</i> → <i>Adaptive mesh refinement</i>	166
Tabelle 8-14 Betriebsbedingungen der Berechnungen zur Validierung für den Ausgangsfall (AF) und das Set an Stresstests (ST) nach Vetter und Schumacher. ¹⁸	168

Codierungsverzeichnis

Codierung 6-1 <i>phomMEAfoam.C</i> (ohne Dateikopf).	102
Codierung 6-2 Ausschnitt zur Berechnung HOR-bezogener Variablen aus <i>HOR.H</i>	103
Codierung 6-3 <i>H2EqnACL.H</i>	104
Codierung 6-4 <i>H2EqnAGDL.H</i>	104
Codierung 6-5 <i>H2Eqns.H</i>	104
Codierung 6-6 Ausschnitt aus <i>TACL</i>	107
Codierung 6-7 Ausschnitt aus <i>kACL</i>	107
Codierung 6-8 Headerdatei für einen allgemeinen, fiktiven <i>regionType</i> , „ <i>genericRegion.H</i> “ nach Vorbild der im LT-PEMFC-Modell verwendeten Regionen zur Veranschaulichung der Codestruktur.	112
Codierung 6-9 <i>updateGasSpeciesTransportProperties()</i> als beispielhafte Aktualisierungsfunktion für <i>cathodicCL.C</i>	114
Codierung 6-10 <i>correct()</i> aus <i>cathodicCL.C</i>	115
Codierung 6-11 Ausschnitt aus <i>setCoupledEqns()</i> am Beispiel der Temperatur aus <i>cathodicCL.C</i>	115
Codierung 6-12 Ausschnitt aus <i>multiRegionProperties</i> für den Testfall <i>MRFuelCell</i>	117
Codierung 6-13 Ausschnitt aus <i>regionInterfaceProperties</i> für den Testfall <i>MRFuelCell</i>	118
Codierung 6-14 Beispiel zur Vorlage der Nutzung von <i>regionCoupledScalarJump</i>	120
Codierung 8-1 Matlab-Skript zur Auswertung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.	160
Codierung 8-2 <i>blockMeshDict</i> für aCL	175
Codierung 8-3 <i>fvSolution</i> für aCL <i>membraneElectrodeAssembly</i> Testfall.	176
Codierung 8-4 <i>fvSchemes</i> für aCL <i>membraneElectrodeAssembly</i> Testfall.	179

Codierung 8-5 <i>controlDict</i> für <i>membraneElectrodeAssembly</i> Testfall.....	180
Codierung 8-6 <i>anodicGDL.H</i>	181
Codierung 8-7 <i>anodicCL.H</i>	184
Codierung 8-8 <i>ionomer.H</i>	190
Codierung 8-9 <i>cathodicCL.H</i>	193
Codierung 8-10 <i>cathodicGDL.H</i>	199
Codierung 8-11 Updatefunktionen für die Quelldateien am Beispiel <i>cathodicCL</i>	204
Codierung 8-12 <i>setCoupledEqns()</i> aus <i>cathodicCL.C</i>	206
Codierung 8-13 <i>multiRegionProperties</i> für den Testfall <i>MRFuelCell</i>	208
Codierung 8-14 <i>regionInterfaceProperties</i> für den Testfall <i>MRFuelCell</i>	210
Codierung 8-15 <i>controlDict</i> für <i>MRFuelCell</i>	212
Codierung 8-16 <i>coupledSolutionDict</i> für <i>MRFuelCell</i>	212
Codierung 8-17 <i>fvSchemes</i> für die Region <i>cathodeCL</i> im Testfall <i>MRFuelCell</i>	213
Codierung 8-18 <i>fvSolution</i> für die Region <i>cathodeCL</i> aus dem Testfall <i>MRFuelCell</i>	213

Dateiverzeichnisse

Dateiverzeichnis 6-1 <i>phomMEAfoam</i> -Löser.....	101
Dateiverzeichnis 6-2 <i>membraneElectrodeAssembly</i> -Testfall für <i>phomMEAfoam</i> -Löser.....	106
Dateiverzeichnis 6-3 vereinfachtes Dateiverzeichnis für <i>multiRegionFoam</i>	111
Dateiverzeichnis 6-4 <i>MRFuelCell</i> -Testfall für MEA-Klassen in <i>multiRegionFoam</i>	116

8 Anhang

8.1. Detaillierte Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen

In diesem Kapitel werden die Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für alle Schichtgrenzen des Modells und die einzelnen Variablen gezeigt.

Temperatur

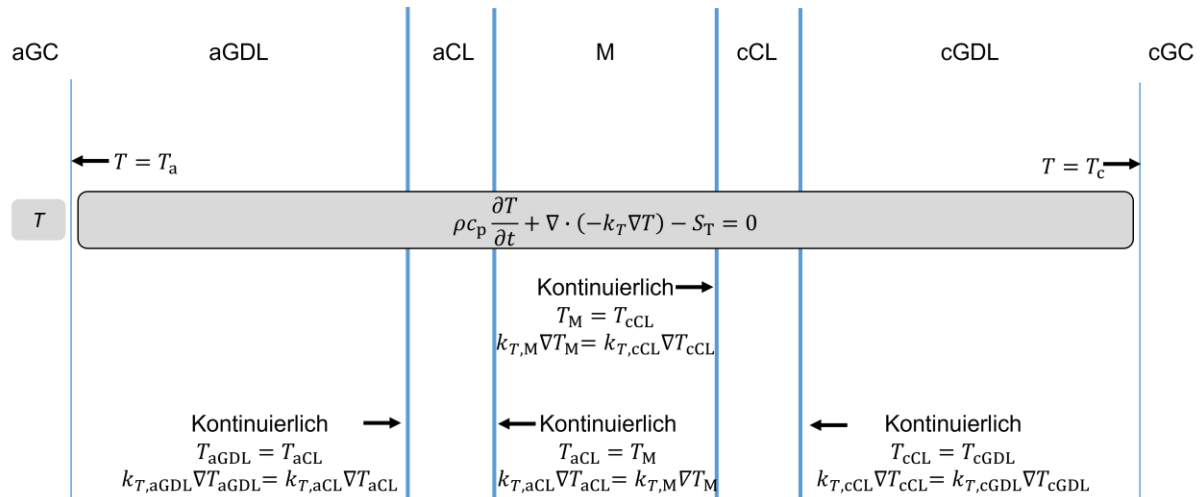


Abbildung-8-1 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für die Temperatur.

Elektrodenpotential

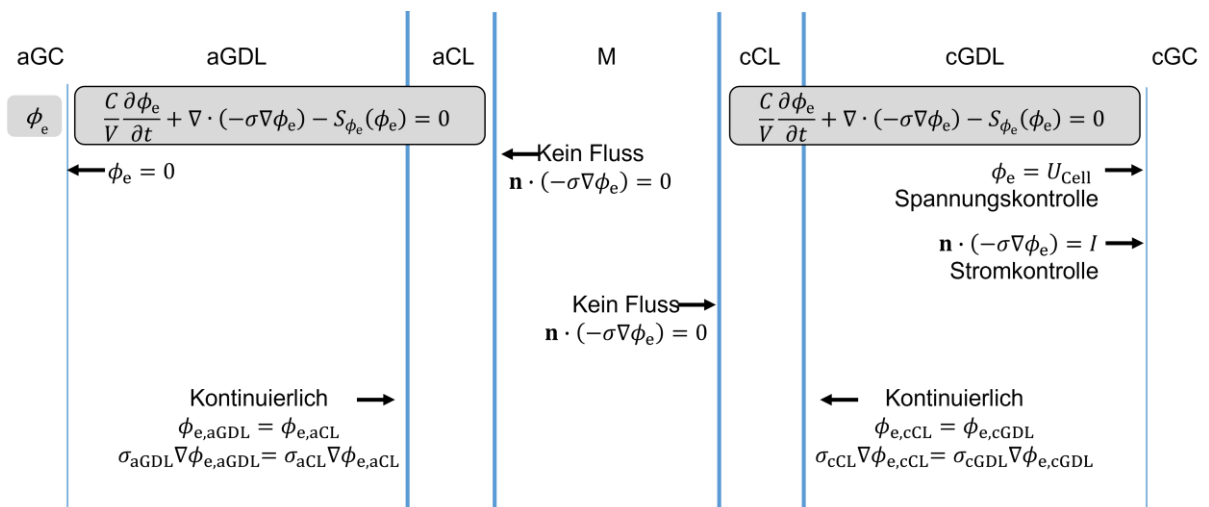


Abbildung-8-2 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für das Elektrodenpotential.

Elektrolytpotential

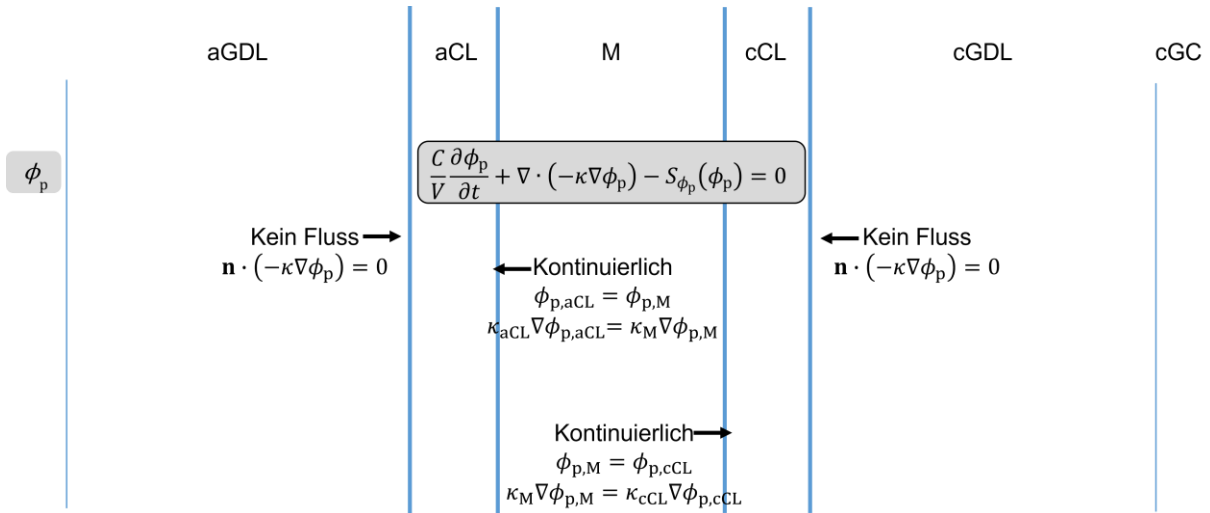


Abbildung-8-3 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für das Elektrolytpotential.

Stoffmengenanteile der Gase

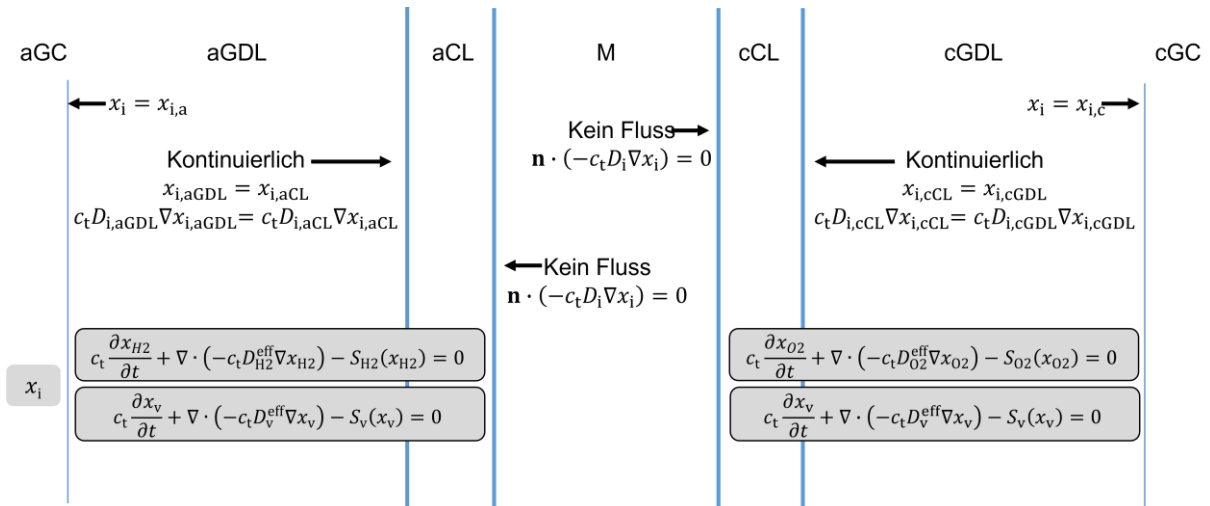


Abbildung-8-4 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für die Stoffmengenanteile der Gase.

Wassergehalt im Ionomer

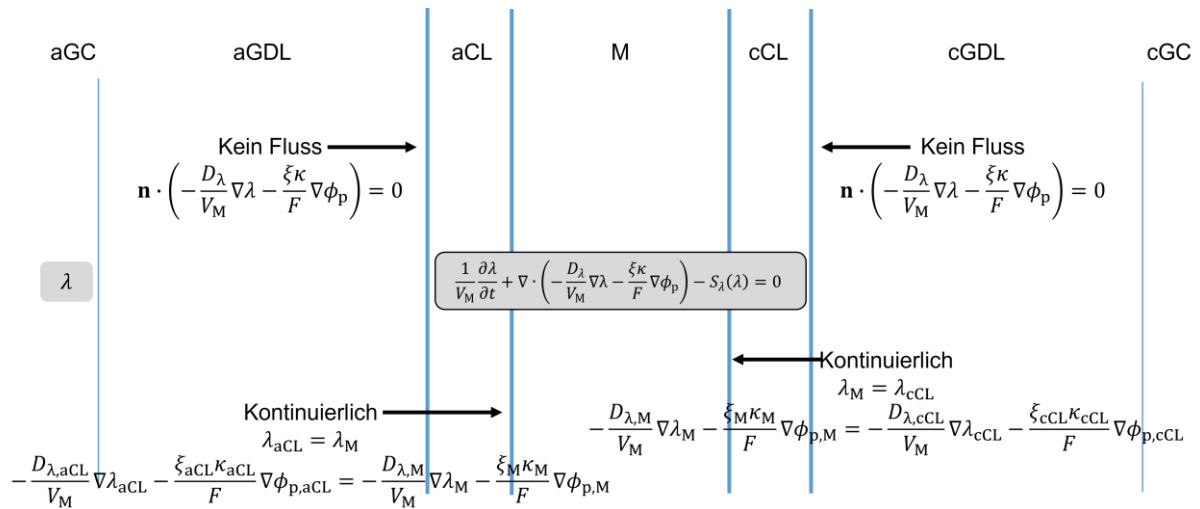


Abbildung-8-5 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für den Wassergehalt im Ionomer.

Sättigung

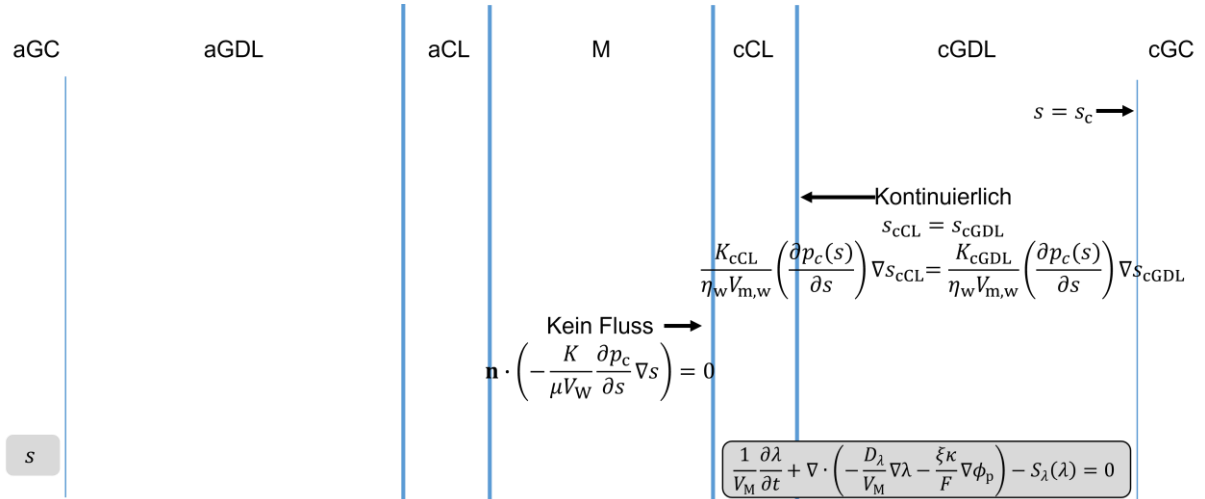


Abbildung 8-6 Rand-, Sprung- und Transmissionsbedingungen für die Sättigung.

8.2. Matlab-Skript zur Auswertung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Bedienungsanleitung Matlabskript

- Input -

- 1) Put the data for U(t) and I(t) in the same folder as the matlab script.
- 2) Open the script and enter the file-name of the data in line 30 & 31.
- 3) Make sure the range in line 27 covers the data-points you want to analyze.
- Info: The DFT-script will always remove the last data-point which is scanned in from the DFT, because it belongs to the next period.

This has massive influence on the precision of the DFT.

- 4) Make sure the frequencies written in line 14 are the ones, with which you measured your impedance.

- Output -

- 5) The output-file will be named 'nyquist_bode.txt' and all old files called like this will be overwritten.

- 6) The output-file has the following structure:

#1	#2	#3	#4	#5
f / Hz	Z ^{RE} / Ω cm ²	-Z ^{IM} / Ω cm ²	φ / °	Z / Ω cm ²

- 7) All columns are separated by commas.

Codierung 8-1 Matlab-Skript zur Auswertung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

```
1 clear all
2 clf
3
4 % Frequenzspektrum von 10^fstart bis 10^fend.
5 f_start = -3;
6 f_end = 3;
7 % Ungerundeter Frequenzbereich.
8 % f = logspace(f_start, f_end, (abs(f_start-(f_end))*10)+1);
9
10 % 10 Frequenzen pro Dekade auf einer log-Skala. Gerundet auf 5
    signifikante
11 % Stellen mit der Excel-Datei "Frequenzen_richtig_gerundet_5signi".
    Diese
12 % Frequenzen benutzt auch der Solver in Comsol. Wenn man es dort änder
13 % unbedingt auch hier ändern!!
14 f = [0.0010000 0.0012589 0.0015849 0.0019953 0.0025119 0.0031623
    0.0039811 0.0050119 0.0063096 0.0079433 0.010000 0.012589 0.015849 0.019953
    0.025119 0.031623 0.039811 0.050119 0.063096 0.079433 0.10000 0.12589
    0.15849 0.19953 0.25119 0.31623 0.39811 0.50119 0.63096 0.79433 1.0000
    1.2589 1.5849 1.9953 2.5119 3.1623 3.9811 5.0119 6.3096 7.9433 10.000
    12.589 15.849 19.953 25.119 31.623 39.811 50.119 63.096 79.433 100.00
    125.89 158.49 199.53 251.19 316.23 398.11 501.19 630.96 794.33 1000.0];
15
16
17 % Arrays für den Nyquist-Plot initiieren.
18 % f[Hz], real(Z0)[Ohm], -Imag(Z0)[Ohm], ph-diff[degree], abs(z0)
19 nyquist = zeros(length(f), 5);
20
21 for ii=1:1:length(f)
22
23     clf
24
25     % Only take the later half of the data points, assuming steady-state
    of
```

```

26     % the I(t)-signal is reached there. Not necessary for high
frequencies.
27     range = [509-1001+ii*1001 1 1009-1001+ii*1001 2]; % Rectangular
range [start-row, start-column, end-row, and end-column].
28
29     % Reading of data & Parameters.
30     U = readmatrix('elv2_20mioF_pv1_20mioF_U.txt', 'Range', range);
31     I = readmatrix('elv2_20mioF_pv1_20mioF_I.txt', 'Range', range);
32
33     % Kreisfrequenz.
34     w=2*pi*f(ii);
35
36     % Zeitvektor definieren. Der letzte Punkt wird entfernt, denn er
gehört
37     % zur nächsten Periode.
38     t = U(1:end-1, 1);
39     n = length(t);
40
41     % Plot I(t) and U(t) on the two top plots from 10000 to 20000.
Remove
42     % the last point as it belongs to the next period.
43     subplot(3,2,1)
44     plot(t, I(1:end-1, 2), '-')
45     title('I(t)')
46     subplot(3,2,2)
47     plot(t, U(1:end-1, 2), '-')
48     title('U(t)')
49
50     % Compute the DFT.
51     U_test = U((n/2)+1:end);
52     If = fft(I(1:end-1, 2));
53     Uf = fft(U(1:end-1, 2));
54
55     % Normalize DFT and remove first point. First point is the y-axis
shift
56     % f0 (alias: c0, A0).
57     If_norm = abs(If(2:end))/(n);
58     Uf_norm = abs(Uf(2:end))/(n);
59
60     % Minus two here bcs. we removed the first data-point before.
61     fx = (0:1:n-1);
62
63     % Plot the by 1/N normalized fft-function. Ignore first point, as
this
64     % is the f0(alias: A0, c0) value, representing vertical shift on the
y-axis.
65     subplot(3,2,3)
66     plot(fx(2:end), abs(If(2:end))/(n), 'o-')
67     title('If(w)')
68     text(5000, 0.25, "Frequenz: "+num2str(f(ii))+ " [Hz]")
69     subplot(3,2,4)
70     plot(fx(2:end), abs(Uf(2:end))/(n), 'o-')
71     title('Uf(w)')
72     text(5000, 0.25, "Frequenz: "+num2str(f(ii))+ " [Hz]")
73
74     % Obtain phase-information for the voltage.
75     Uf2 = Uf;
76     threshold = max(abs(Uf))/10000;
77     Uf_abs = abs(Uf);
78     Uf2(abs(Uf)<threshold) = 0;
79     phase_U = atan2(imag(Uf2), real(Uf2));
80     phase_U_deg = atan2(imag(Uf2), real(Uf2))*180/pi;
81     % Obtain phase-information for the current.

```



```

82     If2 = If;
83     threshold = max(abs(If))/10;
84     If_abs = abs(If);
85     If2(abs(If)<threshold) = 0;
86     phase_I = atan2(imag(If2), real(If2));
87     phase_I_deg = atan2(imag(If2), real(If2))*180/pi;
88
89     % Calculate complex impedance from the phase-shift between U(t) and
90     % I(t) and the quotient of the Amplitudes. Note that a positive
91     % phase means a shift of the wave-function to the left and a
92     % negative value means a shift to the right. A positive
93     % phase-difference leads to a negative complex-part and a negative
94     % phase-difference leads to a positive complex-part!!
95     Zahler = 1*abs(max(Uf(2:(n/2)))/(n/2));
96     Nenner = 1*abs(max(If(2:(n/2)))/(n/2));
97     ZA = Zahler/Nenner;
98     phase_diff = phase_I(11) - phase_U(11);
99     phase_diff_deg = phase_I_deg(11) - phase_U_deg(11);
100
101     Z0 = ZA*exp(1i*(-phase_diff_deg+0)*pi/180);
102     Z0_real = real(Z0);
103     Z0_imag = imag(Z0);
104
105     nyquist(ii, 1) = f(ii);
106     nyquist(ii, 2) = Z0_real;
107     nyquist(ii, 3) = -Z0_imag;
108     nyquist(ii, 4) = phase_diff_deg;
109     nyquist(ii, 5) = abs(Z0);
110
111     DEBUG = 101;
112
113 end
114
115 subplot(3,2,5)
116 plot(nyquist(:, 2), nyquist(:, 3), 'o-')
117 title('Nyquist-Plot')
118 xlabel('Real(Z0) [Ohm]')
119 ylabel('-Imag(Z0) [Ohm]')
120
121 subplot(3,2,4)
122 semilogx(nyquist(:, 1), nyquist(:, 4), 'o-')
123 title('Bode-Plot - Phase-difference vs f')
124 xlabel('f [Hz]')
125 ylabel('phase-difference [°]')
126 xlim([(10^f_start) (10^f_end)]);
127 xticks([10^f_start 0.01 0.1 1 10 100 10^f_end])
128
129 subplot(3,2,6)
130 semilogx(nyquist(:, 1), nyquist(:, 5), 'o-')
131 title('Bode-Plot - abs(Z) vs f')
132 xlabel('f [Hz]')
133 ylabel('abs(Z) [Ohm]')
134 xlim([(10^f_start) (10^f_end)]);
135 xticks([10^f_start 0.01 0.1 1 10 100 10^f_end])
136
137 % Save data in the nyquist-array as txt-file.
138 % It has the following form:
139 % f[Hz], real(Z0)[Ohm], -Imag(Z0)[Ohm], ph-diff[degree], abs(z0)
140 writematrix(nyquist, 'nyquist_bode.txt')
141
142 DEBUG = 102;

```

8.3. Löseereinstellungen in *COMSOL Multiphysics*[®]

8.3.1. Stationäre Lösung

Tabelle 8-1 Löseereigenschaften *Stationary Solver*.

Attribut	Wert
Relative Tolerance	0.05
Linearity	Automatic

Tabelle 8-2 Löseereigenschaften *Stationary Solver* → *Direct*.

Attribut	Wert
General	
Solver	PARDISO
Preordering algorithm	Nested dissection multithreaded
Scheduling method	Auto
Row preordering	yes
Bunch-Kaufmann	no
Multithreaded forward and backward solve	no
Pivoting perturbation	1e-8
Out-of-core	no
Error	
Check error estimate	Automatic
Factor in error estimate	400

Tabelle 8-3 Löseereigenschaften *Stationary Solver* → *Advanced*.

Attribut	Wert
General	
Matrix symmetry	Automatic
Row equilibration	yes
Null-space function	Automatic
Assembly block size	no
Allow complex-valued output from functions with real input	no
Stop when undefined mathematical operation is detected	yes
Solver log	Normal
Automatic rescaling of linear equations	yes
Reassembly	
Manual control of reassembly	no

Tabelle 8-4 Löseereigenschaften *Stationary Solver* → *Fully Coupled*.

Attribut	Wert
General	
Linear Solver	Direct
Method and Termination	
Nonlinear Method	Automatic (Newton)
Initial damping factor	1

Minimum damping factor	1.0E-8
Restriction for step-size update	10
Use recovery damping factor	Automatic
Recovery damping factor	0.1
Termination technique	Tolerance
Maximum number of iterations	1000
Tolerance factor	1
Results While Solving	
Plot	no
Probes	None

Tabelle 8-5 Lösereigenschaften *Stationary Solver* → *Parametric*.

Attribut	Wert
General	
Defined by study step	Step 1: Stationary
Predictor	Automatic
Parameter Names	Parameter value list
dummy	range(1,1,51)
UCell	range(1[V],-0.02[V],0[V])

Tabelle 8-6 Lösereigenschaften *Stationary Solver* → *Adaptive mesh refinement*.

Attribut	Wert
General	
Adaption in geometry	Geometry 1
Maximum number of refinements	2
Maximum number of elements	10000
Error Estimation	
Error estimate	L2 norm
Scaling factor	1
Stability estimate derivative order	2
Mesh Refinement	
Refinement method	Longest
Residual order	no
Element selection	Rough global minimum
Element growth rate	1.7
Plot While Solving	
Plot while solving	no

8.3.2. Transiente Lösung

Tabelle 8-7 Lösereigenschaften Time Dependent Solver.

Attribut	Wert
Absolut Tolerance	
Global Method	Scaled
Absolut tolerance	0.001
Method	Use global

Update scaled absolute tolerance	yes
Time Stepping	
Method	BDF
Steps taken by solver	Strict
Initial Step	0.1
Maximum Step	0.1
Maximum BDF order	5
Minimum BDF order	1
Event tolerance	0.01
Advanced	
Singular mass matrix	Maybe
Consistent initialization	Backward Euler
Error Estimation	Include algebraic
Allow complex numbers	yes

Tabelle 8-8 Löseereigenschaften *TimeDependent Solver* → *Direct*.

Attribut	Wert
General	
Solver	PARDISO
Preordering algorithm	Nested dissection multithreaded
Scheduling method	Auto
Row preordering	yes
Bunch-Kaufmann	no
Multithreaded forward and backward solve	no
Pivoting perturbation	1e-8
Out-of-core	no
Error	
Check error estimate	Automatic
Factor in error estimate	400

Tabelle 8-9 Löseereigenschaften *Time Dependent Solver* → *Advanced*.

Attribut	Wert
General	
Matrix symmetry	Automatic
Row equilibration	yes
Null-space function	Automatic
Assembly block size	no
Allow complex-valued output from functions with real input	no
Stop when undefined mathematical operation is detected	yes
Solver log	Normal
Automatic rescaling of linear equations	yes
Reassembly	
Manual control of reassembly	no

Tabelle 8-10 Lösereigenschaften *Time Dependent Solver* → *Fully Coupled*.

Attribut	Wert
General	
Linear Solver	Direct
Method and Termination	
Nonlinear Method	Automatic (Newton)
Initial damping factor	1
Minimum damping factor	1.0E-8
Restriction for step-size update	10
Use recovery damping factor	Automatic
Recovery damping factor	0.75
Termination technique	Tolerance
Maximum number of iterations	1000
Tolerance factor	1
Results While Solving	
Plot	no
Probes	None

Tabelle 8-11 Lösereigenschaften *Time Dependent Solver* → *Segregated*.

Attribut	Wert
General	
Termination technique	Tolerance
Maximum number of iterations	10
Tolerance factor	1
Limit on nonlinear convergence rate	no
Results While Solving	
Plot	no
Probes	None

Tabelle 8-12 Lösereigenschaften *Time Dependent Solver* → *Segregated Step*.

Attribut	Wert
General	
Components	All
Linear solver	Direct
Method and Termination	
Nonlinear Method	Constant (Newton)
Damping factor	1
Jacobi update	minimal
Termination technique	Iterations
Number of iterations	1

Tabelle 8-13 Lösereigenschaften *Time Dependent Solver* → *Adaptive mesh refinement*.

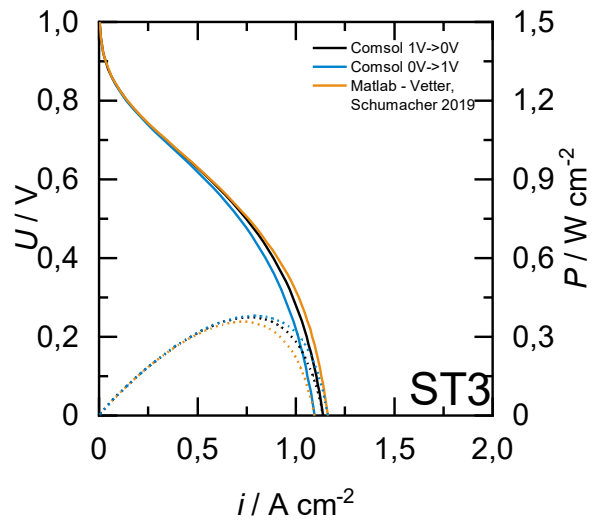
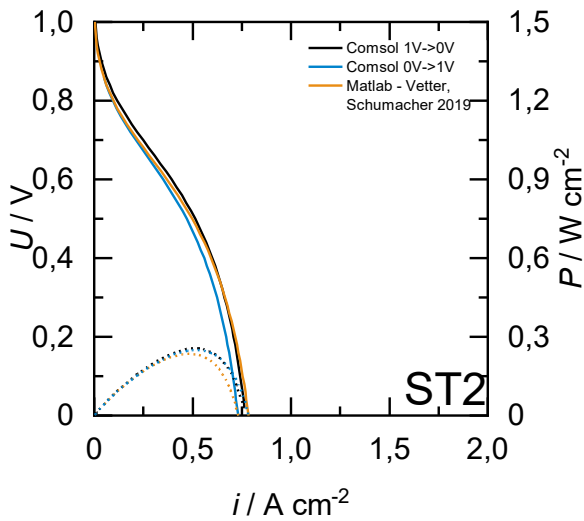
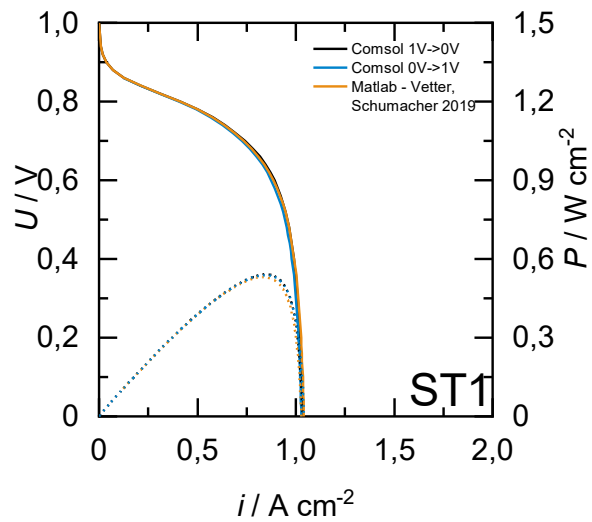
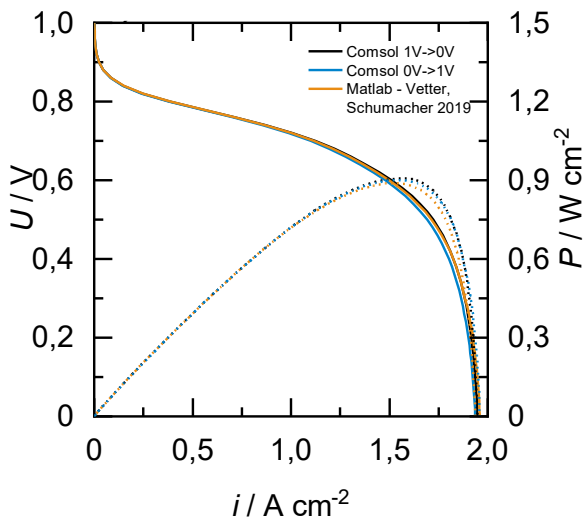
Attribut	Wert
General	
Adaption in geometry	Geometry 1
Maximum number of refinements	2

Maximum number of elements	10000
Error Estimation	
Error estimate	L2 norm
Scaling factor	1
Stability estimate derivative order	2
Mesh Refinement	
Refinement method	Longest
Residual order	no
Element selection	Rough global minimum
Element growth rate	1.7
Plot While Solving	
Plot while solving	no

8.4. Stresstests zur Validierung

Tabelle 8-14 Betriebsbedingungen der Berechnungen zur Validierung für den Ausgangsfall (AF) und das Set an Stresstests (ST) nach Vetter und Schumacher.¹⁸

Parameter	Einheit	AF	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5	ST6	ST7
p_A	bar	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,6	3,0
p_C	bar	1,5	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	1,4	2,8
RH_A	%	90	85	25	50	25	50	50	50
RH_C	%	90	85	20	20	45	45	30	30
$T_A = T_C$	°C	70	45	95	95	95	95	80	80
s_C	-	0,12	0,12	0	0	0	0	0	0



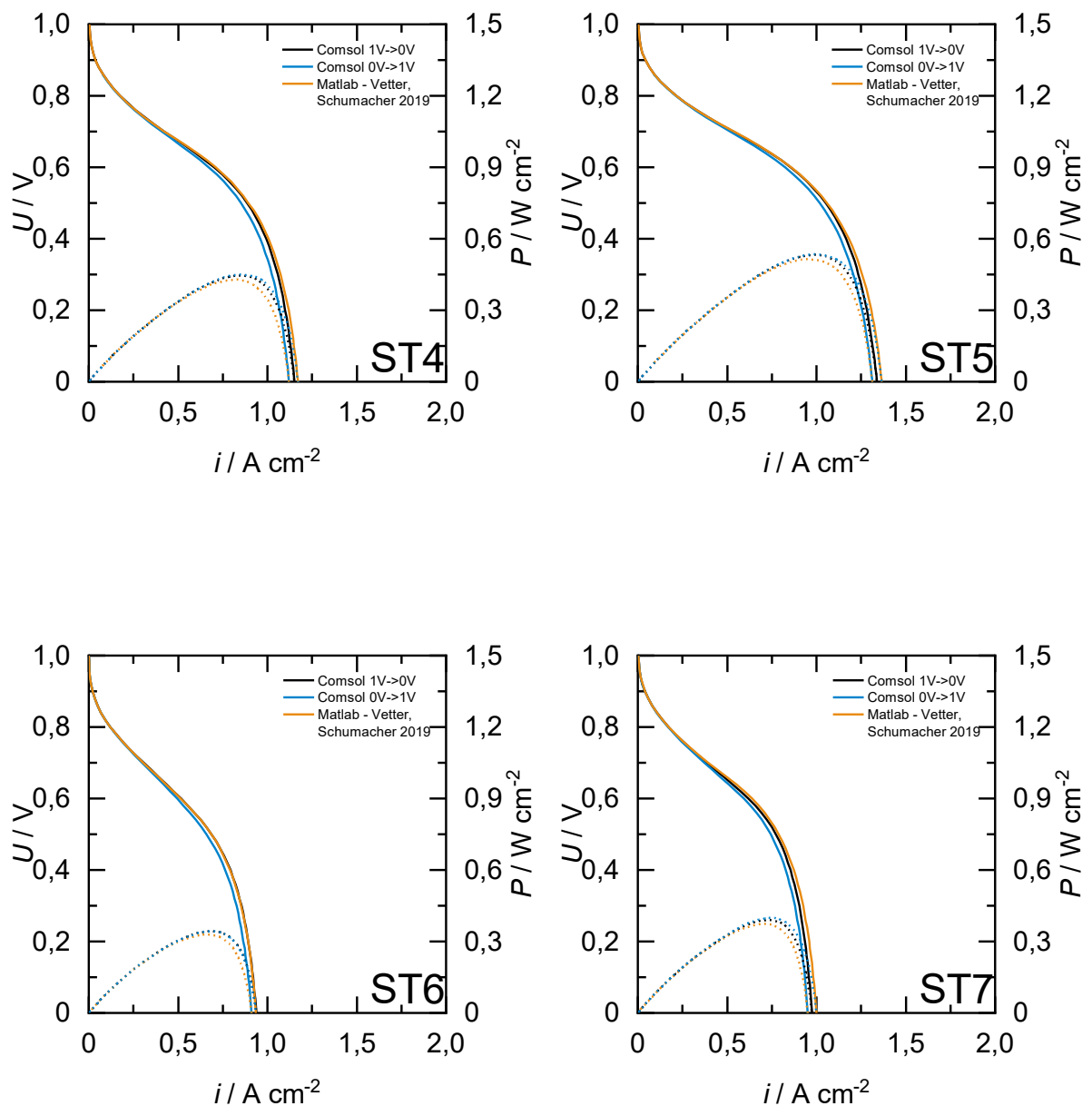


Abbildung 8-7 Polarisations- und Leistungskurven für auf- und absteigende Implementierung in *COMSOL Multiphysics*[®] 4.3 sowie die Ergebnisse von *Vetter* und *Schumacher*¹⁸ aus *MATLAB* 2021a für den Ausgangsfall und die Stresstests ST1-ST7.

8.5. Vergleich und Fit experimenteller und simulativer Polarisationskurven für eine Variation der relativen Feuchte

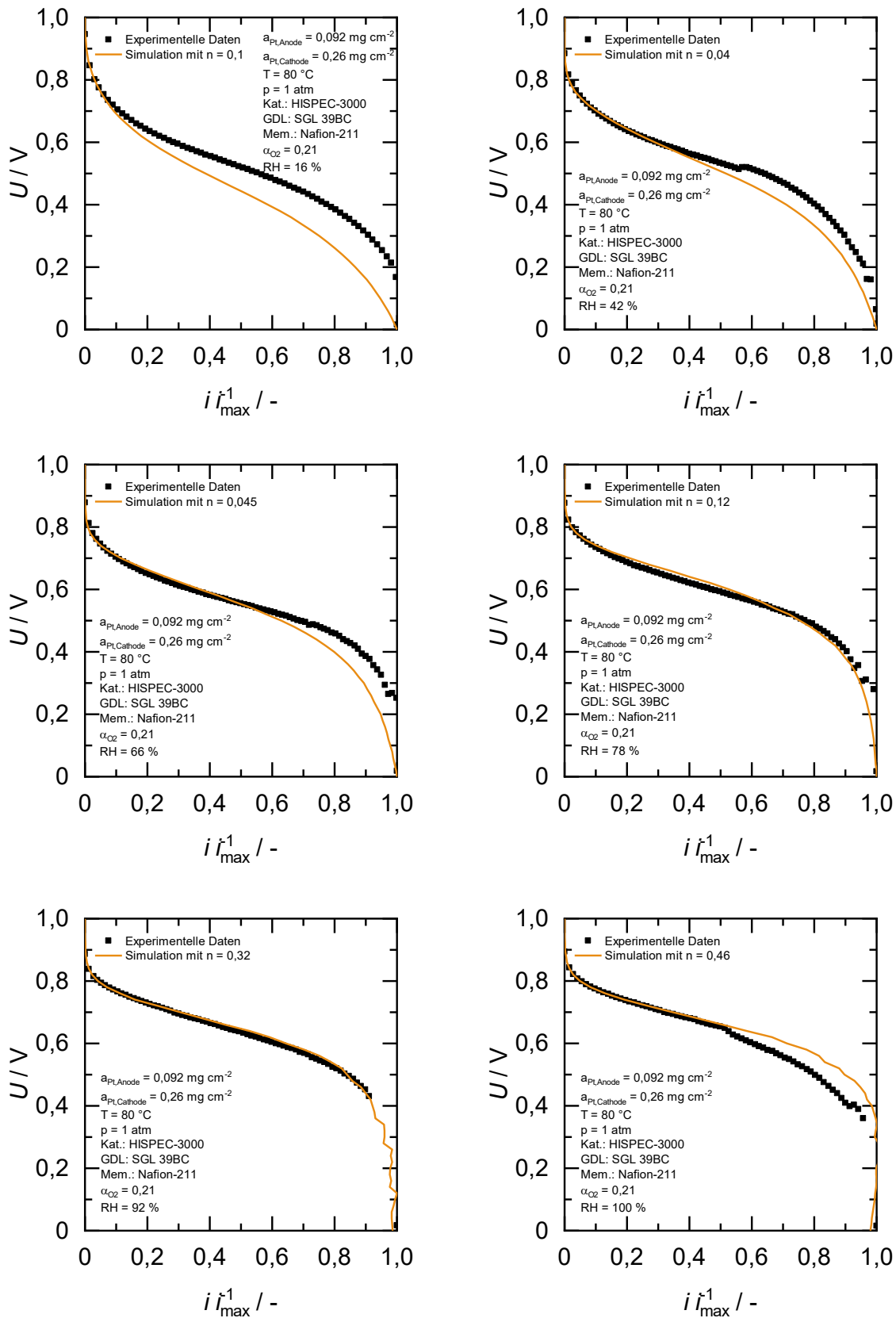


Abbildung 8-8 Vergleich und Fit der Polarisationskurven für unterschiedliche relative Feuchten.

8.6. Bode-Plots der restlichen Parametervariationen

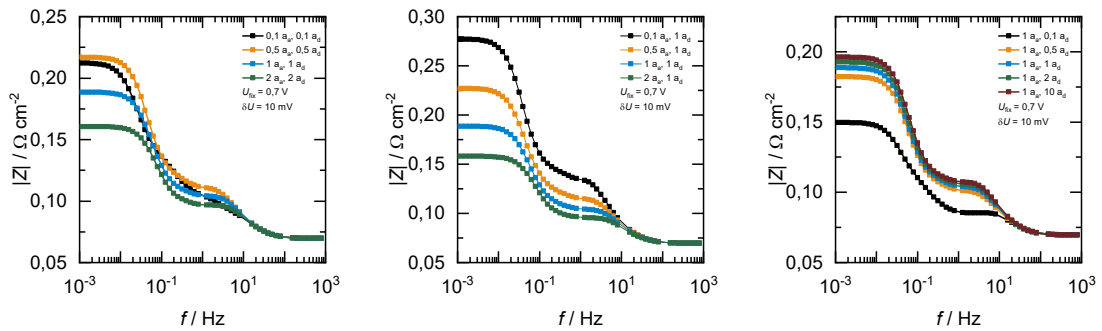


Abbildung 8-9 Bode-Plots (Betrag der Impedanz) für die Variation der Ab- und Desorptionsraten

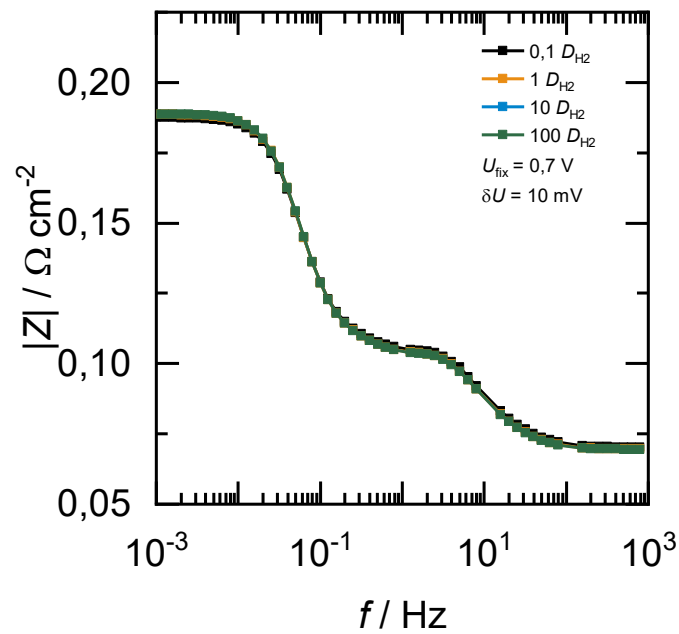


Abbildung 8-10 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff.

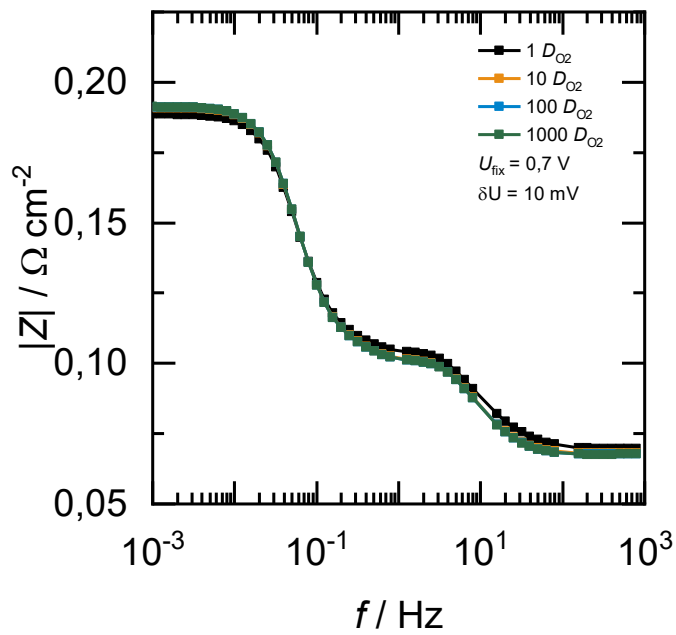


Abbildung 8-11 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff.

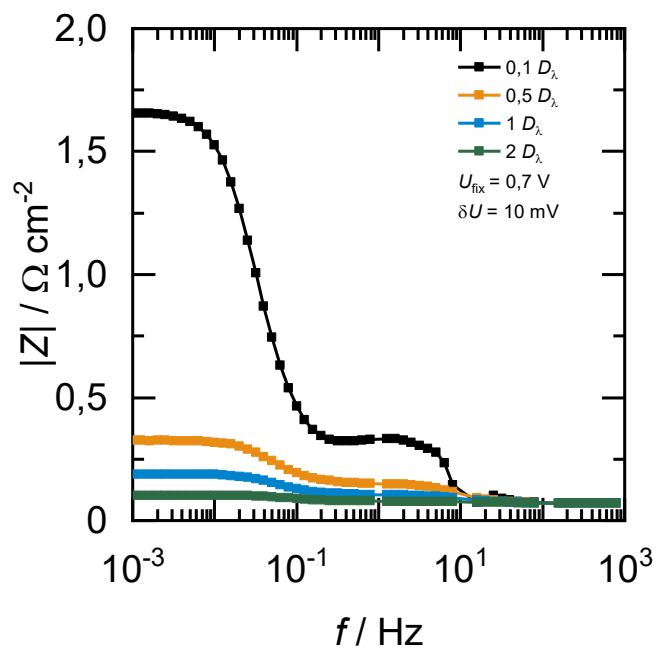


Abbildung 8-12 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Diffusionskoeffizienten von Wasser im Ionomer.

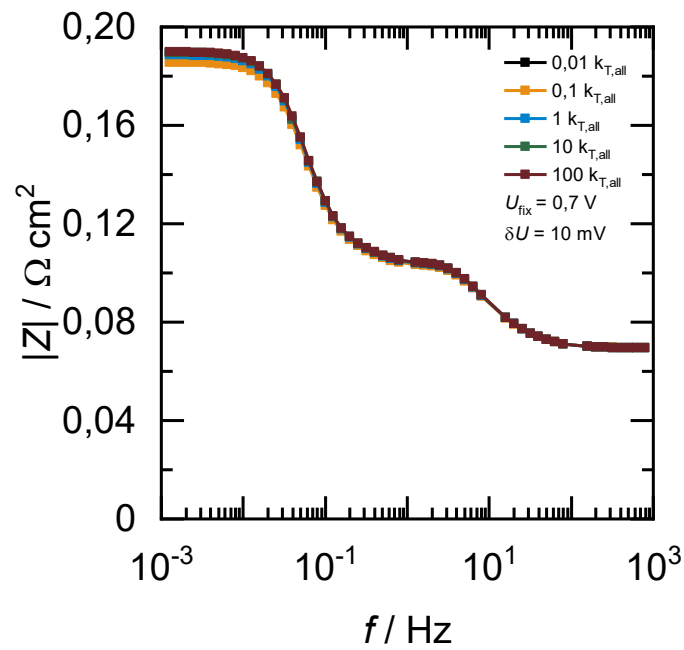


Abbildung 8-13 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation der Wärmeleitfähigkeit aller Schichten.

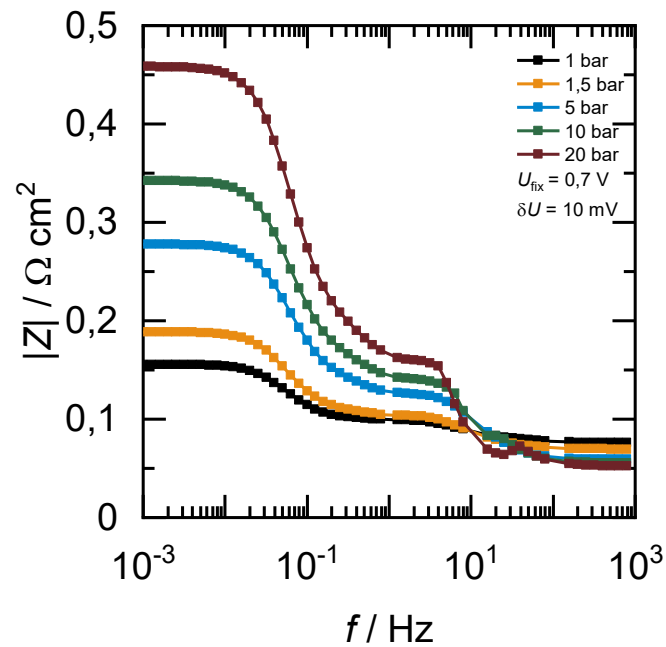


Abbildung 8-14 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des Betriebsdrucks.

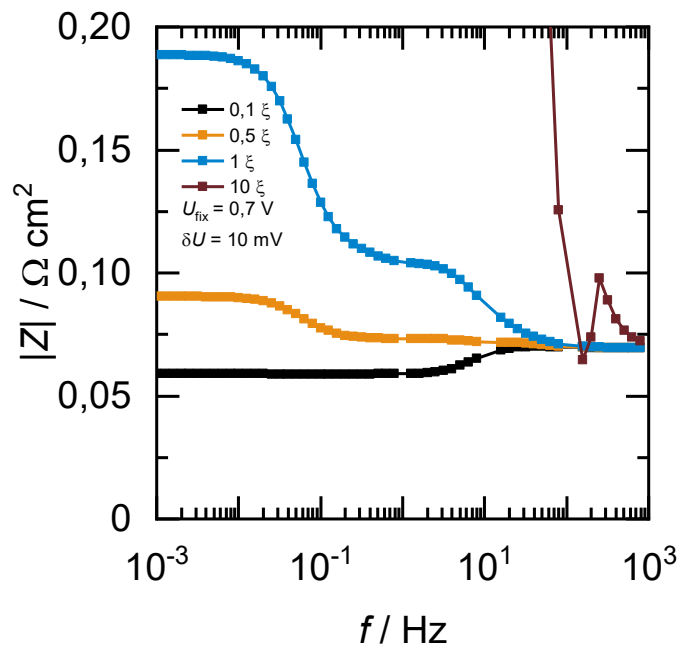


Abbildung 8-15 Bode-Plot (Betrag der Impedanz) für die Variation des elektroosmotischen Koeffizienten im Ionomer.


```

66     (
67         (0 4 7 3)
68     );
69 }
70 rightACL
71 {
72     type regionCouple;
73
74     shadowRegion    mem;
75     shadowPatch    leftMem;
76     attached       off;
77     isWall         off;
78     zone           rightZoneACL;
79     master         on;
80     bridgeOverlap  off;
81
82     faces
83     (
84         (2 6 5 1)
85     );
86 }
87 frontAndBackACL
88 {
89     type empty;
90
91     faces
92     (
93         (0 3 2 1)
94         (4 5 6 7)
95     );
96 }
97 )
98
99 mergePatchPairs
100 (
101 );
102
103 // ***** //

```

Codierung 8-3 *fvSolution* für aCL membraneElectrodeAssembly Testfall.

```

//
08 FoamFile
09 {
10     version    2.0;
11     format     ascii;
12     class      dictionary;
13     object     fvSolution;
14 }
15 // ***** //
16
17 solvers
18 {
19     Tcoupled
20     {
21         solver          BiCGStab;
22
23         preconditioner
24         {
25             preconditioner Cholesky;
26         }
27

```

```

28     tolerance      1e-15;
29     relTol         0;
30
31     minIter        0;
32     maxIter        200;
33 };
34
35 Phi_ecoupled
36 {
37     solver          BiCGStab;
38
39     preconditioner
40     {
41         preconditioner Cholesky;
42     }
43
44     tolerance      1e-15;
45     relTol         0;
46
47     minIter        0;
48     maxIter        200;
49 };
50
51 xH2coupled
52 {
53     solver          BiCGStab;
54
55     preconditioner
56     {
57         preconditioner Cholesky;
58     }
59
60     tolerance      1e-15;
61     relTol         0;
62
63     minIter        0;
64     maxIter        200;
65 };
66
67 xvcoupled
68 {
69     solver          BiCGStab;
70
71     preconditioner
72     {
73         preconditioner Cholesky;
74     }
75
76     tolerance      1e-15;
77     relTol         0;
78
79     minIter        0;
80     maxIter        200;
81 };
82
83 Phi_pcoupled
84 {
85     solver          BiCGStab;
86
87     preconditioner
88     {
89         preconditioner Cholesky;
90     }

```



```

91
92     tolerance      1e-15;
93     relTol         0;
94
95     minIter        0;
96     maxIter        200;
97 };
98
99     lambdacoupled
100    {
101        solver      BiCGStab;
102
103        preconditioner
104        {
105            preconditioner Cholesky;
106        }
107
108        tolerance    1e-15;
109        relTol       0;
110
111        minIter      0;
112        maxIter      200;
113    };
114
115     scoupled
116    {
117        solver      BiCGStab;
118
119        preconditioner
120        {
121            preconditioner Cholesky;
122        }
123
124        tolerance    1e-15;
125        relTol       0;
126
127        minIter      0;
128        maxIter      200;
129    };
130 }
131
132 SIMPLE
133 {
134     nNonOrthogonalCorrectors 0;
135 }
136
137 relaxationFactors
138 {
139     T 1.0;
140 }
141 // ***** //

```

Codierung 8-5 *controlDict* für membraneElectrodeAssembly Testfall.

```
//
08 FoamFile
09 {
10     version      2.0;
11     format       ascii;
12     class        dictionary;
13     object       controlDict;
14 }
15 // * * * * * //
16
17 application      phomMEAfoam;
18 startFrom       startTime;
19 startTime        0;
20 stopAt          endTime;
21 endTime         10.0;
22 deltaT          1E-2;
23 writeControl    timeStep;
24 writeInterval   10;
25 purgeWrite      0;
26 writeFormat     ascii;
27 writePrecision  8;
28 writeCompression  uncompressed;
29 timeFormat      general;
30 timePrecision   10;
31 runTimeModifiable  yes;
32
33
34 // * * * * * //
```

8.8. Codierung MEA-Modell *multiRegionFoam*

Bei der Darstellung der Dateien wird aus Platzgründen auf den *OpenFOAM*[®]-Header verzichtet, weshalb die Codierung erst bei Zeile 30 beginnt.

Codierung 8-6 *anodicGDL.H*

```
30 /*-----*/
31
32 #ifndef anodicGDL_H
33 #define anodicGDL_H
34
35 #include "regionType.H"
36 #include "dimensionedScalar.H"
37 #include "multiRegionSystem.H"
38 #include "volFields.H"
39 #include "IOReferencer.H"
40 #include "HashPtrTable.H"
41
42
43 // * * * * * //
44
45 namespace Foam
46 {
47     namespace regionTypes
48     {
49
50         /*-----*\
51             Class anodicGDL Declaration
52         /*-----*/
53
54         class anodicGDL
55         :
56             public regionType
57         {
58             //- name
59             word regionName_;
60
61             //- transport properties dictionary
62             IOdictionary transportProperties_;
63
64             //- material properties dictionary
65             IOdictionary materialProperties_;
66
67             //- operating conditions dictionary
68             IOdictionary operatingConditions_;
69
70             //- specific heat
71             dimensionedScalar cv_;
72
73             //- density
74             dimensionedScalar rho_;
75
76             //- thermal conductivity
77             autoPtr<volScalarField> k_;
78
79             //- electric conductivity
80             autoPtr<volScalarField> sigma_;
81
82             //- diffusion coefficient hydrogen
83             dimensionedScalar DH2_;
84
85             //- diffusion coefficient vapor
```

```

86     dimensionedScalar DV_;
87
88     //- porosity
89     dimensionedScalar epsilonP_;
90
91     //- tortuosity
92     dimensionedScalar tau_;
93
94     //- operating pressure
95     dimensionedScalar p_;
96
97     //- total gas species concentration
98     volScalarField c_;
99
100    //- effective diffusion coefficient hydrogen
101    autoPtr<volScalarField> DEffH2_;
102
103    //- effective diffusion coefficient vapor
104    autoPtr<volScalarField> DEffV_;
105
106    //- heat sources
107    volScalarField sT_;
108
109    //- current density for evaluation
110    volScalarField i_;
111
112    //- cached temperature matrix
113    tmp<fvScalarMatrix> TEqn;
114
115    //- cached electric potential matrix
116    tmp<fvScalarMatrix> phiEEqn;
117
118    //- cached hydrogen mole fraction matrix
119    tmp<fvScalarMatrix> xH2Eqn;
120
121    //- cached vapor mole fraction matrix
122    tmp<fvScalarMatrix> xVEqn;
123
124    // Private member functions
125
126    //- update gas species transport parameters
127    void updateGasSpeciesTransportProperties();
128
129    //- update source terms
130    void updateSourceTerms();
131
132    //- update current density for evaluation
133    void updateCurrentDensity();
134
135    protected:
136
137    //- temperature
138    autoPtr<volScalarField> T_;
139
140    //- electric Potential
141    autoPtr<volScalarField> phiE_;
142
143    //- hydrogen mole fraction
144    autoPtr<volScalarField> xH2_;
145
146    //- vapor mole fraction
147    autoPtr<volScalarField> xV_;
148

```

```

149 public:
150
151     TypeName("anodicGDL");
152
153     // Constructors
154
155     anodicGDL
156     (
157         const Time& runTime,
158         const word& regionName
159     );
160
161     //- Destructor
162     virtual ~anodicGDL();
163
164
165     // Member Functions
166
167     // Access
168     const volScalarField& T() const
169     {
170         return T_();
171     }
172
173     volScalarField& T()
174     {
175         return T_();
176     }
177
178     const volScalarField& phiE() const
179     {
180         return phiE_();
181     }
182
183     volScalarField& phiE()
184     {
185         return phiE_();
186     }
187
188     const volScalarField& xH2() const
189     {
190         return xH2_();
191     }
192
193     volScalarField& xH2()
194     {
195         return xH2_();
196     }
197
198     const volScalarField& xV() const
199     {
200         return xV_();
201     }
202
203     volScalarField& xV()
204     {
205         return xV_();
206     }
207
208     virtual bool active() const
209     {
210         return false;
211     }

```



```

49
50 /*-----*\
51             Class anodicCL Declaration
52 \*-----*/
53
54 class anodicCL
55 :
56     public regionType
57 {
58     //- name
59     word regionName_;
60
61     //- transport properties dictionary
62     IOdictionary transportProperties_;
63
64     //- material properties dictionary
65     IOdictionary materialProperties_;
66
67     //- electrochemical properties dictionary
68     IOdictionary electrochemicalProperties_;
69
70     //- operating conditions dictionary
71     IOdictionary operatingConditions_;
72
73     //- specific heat
74     dimensionedScalar cv_;
75
76     //- density
77     dimensionedScalar rho_;
78
79     //- thermal conductivity
80     autoPtr<volScalarField> k_;
81
82     //- electric conductivity
83     autoPtr<volScalarField> sigma_;
84
85     //- protonic conductivity
86     autoPtr<volScalarField> kappa_;
87
88     //- diffusion coefficient hydrogen
89     dimensionedScalar DH2_;
90
91     // diffusion coefficient vapor
92     dimensionedScalar DV_;
93
94     //- porosity
95     dimensionedScalar epsilonP_;
96
97     //- tortuosity
98     dimensionedScalar tau_;
99
100     //- ionomer content
101     dimensionedScalar epsilonI_;
102
103     //- layer thickness
104     dimensionedScalar d_;
105
106     //- molecular weight water;
107     dimensionedScalar MW_;
108
109     //- molar volume of liquid water
110     dimensionedScalar VW_;
111

```



```

112     //- molar volume of membrane
113     dimensionedScalar VM_;
114
115     //- pt Loading
116     dimensionedScalar a_;
117
118     //- symmetry factor
119     dimensionedScalar beta_;
120
121     //- reaction entropy
122     dimensionedScalar deltaS_;
123
124     //- reaction activation energy
125     dimensionedScalar ER_;
126
127     //- pre factor exchange current density
128     dimensionedScalar jStern_;
129
130     //- opearting pressure
131     dimensionedScalar p_;
132
133     //- relative humidity
134     dimensionedScalar RH_;
135
136     //- diffusion coefficient water in ionomer
137     autoPtr<volScalarField> DLambda_;
138
139     //- volume fraction of water in membrane
140     volScalarField f_;
141
142     //- volume fraction of water in membrane for protonic
conductivity
143     volScalarField fCond_;
144
145     //- electro-osmotic drag coefficient
146     volScalarField xi_;
147
148     //- equilibrium water content in ionomer
149     volScalarField lambdaEq_;
150
151     //- ab-/desorption rate
152     volScalarField kSorp_;
153
154     //- total gas species concentration
155     volScalarField c_;
156
157     //- effective diffusion coefficient hydrogen
158     autoPtr<volScalarField> DEffH2_;
159
160     //- effective diffusion coefficient vapor
161     autoPtr<volScalarField> DEffV_;
162
163     //- saturation vapor fraction
164     volScalarField xVSat_;
165
166     //- reaction exchange current density
167     volScalarField j0_;
168
169     //- Galvani potential difference
170     volScalarField deltaPhi_;
171
172     //- reversible potential difference
173     volScalarField deltaPhi0_;

```

```

174
175     //- overpotential
176     volScalarField eta_;
177
178     //- volumetric current density source
179     volScalarField j_;
180
181     //- heat sources
182     volScalarField sT_;
183
184     //- mass source water in ionomer
185     volScalarField sLambda_;
186
187     //- mass source vapor
188     volScalarField sV_;
189
190     //- current density for evaluation
191     volScalarField i_;
192
193     //- cached temperature matrix
194     tmp<fvScalarMatrix> TEqn;
195
196     //- cached electric potential matrix
197     tmp<fvScalarMatrix> phiEEqn;
198
199     //- cached electrolyte potential matrix
200     tmp<fvScalarMatrix> phiPEqn;
201
202     //- cached water content in ionomer matrix
203     tmp<fvScalarMatrix> lambdaEqn;
204
205     //- cached hydrogen mole fraction matrix
206     tmp<fvScalarMatrix> xH2Eqn;
207
208     //- cached vapor mole fraction matrix
209     tmp<fvScalarMatrix> xVEqn;
210
211     // Private member functions
212
213     //- update ionomer properties
214     void updateIonomerProperties();
215
216     //- update gas species transport parameters
217     void updateGasSpeciesTransportProperties();
218
219     //- update ab-/desorption
220     void updateAbsorptionDesorption();
221
222     //- update electrochemistry
223     void updateElectrochemistry();
224
225     //- update source terms
226     void updateSourceTerms();
227
228     //- update current density for evaluation
229     void updateCurrentDensity();
230
231     protected:
232
233     //- temperature
234     autoPtr<volScalarField> T_;
235
236     //- electric Potential

```

```

237     autoPtr<volScalarField> phiE_;
238
239     //- electrolyte Potential
240     autoPtr<volScalarField> phiP_;
241
242     //- water content in ionomer
243     autoPtr<volScalarField> lambda_;
244
245     //- hydrogen mole fraction
246     autoPtr<volScalarField> xH2_;
247
248     //- vapor mole fraction
249     autoPtr<volScalarField> xV_;
250
251 public:
252
253     TypeName("anodicCL");
254
255     // Constructors
256
257     anodicCL
258     (
259         const Time& runTime,
260         const word& regionName
261     );
262
263     //- Destructor
264     virtual ~anodicCL();
265
266     // Member Functions
267
268     // Access
269     const volScalarField& T() const
270     {
271         return T_();
272     }
273
274     volScalarField& T()
275     {
276         return T_();
277     }
278
279     const volScalarField& phiE() const
280     {
281         return phiE_();
282     }
283
284     volScalarField& phiE()
285     {
286         return phiE_();
287     }
288
289     const volScalarField& phiP() const
290     {
291         return phiP_();
292     }
293
294     volScalarField& phiP()
295     {
296         return phiP_();
297     }
298
299

```

```

300     const volScalarField& lambda() const
301     {
302         return lambda_();
303     }
304
305     volScalarField& lambda()
306     {
307         return lambda_();
308     }
309
310     const volScalarField& xH2() const
311     {
312         return xH2_();
313     }
314
315     volScalarField& xH2()
316     {
317         return xH2_();
318     }
319
320     const volScalarField& xV() const
321     {
322         return xV_();
323     }
324
325     volScalarField& xV()
326     {
327         return xV_();
328     }
329
330     word regionTypeName() const
331     {
332         return anodicCL::typeName;
333     }
334
335     virtual bool usesPIMPLE() const
336     {
337         return false;
338     }
339
340     virtual bool active() const
341     {
342         return false;
343     }
344
345     virtual void correct();
346
347     virtual scalar getMinDeltaT();
348
349     virtual void solveRegion();
350
351     virtual void prePredictor();
352
353     virtual void momentumPredictor();
354
355     virtual void pressureCorrector();
356
357     virtual void meshMotionCorrector();
358
359     virtual void setCoupledEqns();
360
361     virtual void postSolve();
362 };

```



```

74
75     //- thermal conductivity
76     autoPtr<volScalarField> k_;
77
78     //- protonic conductivity
79     autoPtr<volScalarField> kappa_;
80
81     //- molar volume of liquid water
82     dimensionedScalar VW_;
83
84     //- molar volume of membrane
85     dimensionedScalar VM_;
86
87     //- relative humidity
88     dimensionedScalar RH_;
89
90     //- diffusion coefficient of water in ionomer
91     autoPtr<volScalarField> DLambda_;
92
93     //- volume fraction of water in membrane
94     volScalarField f_;
95
96     //- volume fraction of water in membrane for protonic
conductivity
97     volScalarField fCond_;
98
99     //- electro-osmotic drag coefficient
100    volScalarField xi_;
101
102    //- heat sources
103    volScalarField sT_;
104
105    //- water content source - electro-osmotic drag
106    volScalarField sLambda_;
107
108    //- cached temperature matrix
109    tmp<fvScalarMatrix> TEqn;
110
111    //- cached electrolyte potential matrix
112    tmp<fvScalarMatrix> phiPEqn;
113
114    //- cached water content in ionomer matrix
115    tmp<fvScalarMatrix> lambdaEqn;
116
117    // Private member functions
118
119    //- update Ionomer Properties
120    void updateIonomerProperties();
121
122    //- update Source Terms
123    void updateSourceTerms();
124
125 protected:
126
127    //- temperature
128    autoPtr<volScalarField> T_;
129
130    //- electrolyte potential
131    autoPtr<volScalarField> phiP_;
132
133    //- water content in ionomer
134    autoPtr<volScalarField> lambda_;
135

```

```

136
137 public:
138
139     TypeName("ionomer");
140
141     // Constructors
142
143     ionomer
144     (
145         const Time& runTime,
146         const word& regionName
147     );
148
149     //- Destructor
150     virtual ~ionomer();
151
152
153     // Member Functions
154
155     // Access
156     const volScalarField& T() const
157     {
158         return T_();
159     }
160
161     volScalarField& T()
162     {
163         return T_();
164     }
165
166     const volScalarField& phiP() const
167     {
168         return phiP_();
169     }
170
171     volScalarField& phiP()
172     {
173         return phiP_();
174     }
175
176     const volScalarField& lambda() const
177     {
178         return lambda_();
179     }
180
181     volScalarField& lambda()
182     {
183         return lambda_();
184     }
185
186     word regionTypeName() const
187     {
188         return ionomer::typeName;
189     }
190
191     virtual bool usesPIMPLE() const
192     {
193         return false;
194     }
195
196     virtual bool active() const
197     {
198         return false;

```

```

199     }
200
201     virtual void correct ();
202
203     virtual scalar getMinDeltaT ();
204
205     virtual void solveRegion ();
206
207     virtual void prePredictor ();
208
209     virtual void momentumPredictor ();
210
211     virtual void pressureCorrector ();
212
213     virtual void meshMotionCorrector ();
214
215     virtual void setCoupledEqns ();
216
217     virtual void postSolve ();
218 };
219
220
221 // * * * * *
222 } // End namespace regionTypes
223 } // End namespace Foam
224
225 // * * * * *
226
227 #endif
228
229 // * * * * *

```

Codierung 8-9 *cathodicCL.H*

```

30 /*-----*/
31
32 #ifndef cathodicCL_H
33 #define cathodicCL_H
34
35 #include "regionType.H"
36 #include "dimensionedScalar.H"
37 #include "multiRegionSystem.H"
38 #include "volFields.H"
39 #include "IOReferencer.H"
40 #include "HashPtrTable.H"
41
42
43 // * * * * *
44
45 namespace Foam
46 {
47     namespace regionTypes
48     {
49
50 /*-----*\
51         Class cathodicCL Declaration
52 /*-----*/
53
54 class cathodicCL
55 :
56     public regionType
57 {

```

```

58     //- name
59     word regionName_;
60
61     //- transport properties dictionary
62     IOdictionary transportProperties_;
63
64     //- material properties dictionary
65     IOdictionary materialProperties_;
66
67     //- electrochemical properties dictionary
68     IOdictionary electrochemicalProperties_;
69
70     //- operating conditions dictionary
71     IOdictionary operatingConditions_;
72
73     //- specific heat
74     dimensionedScalar cv_;
75
76     //- density
77     dimensionedScalar rho_;
78
79     //- permeability
80     dimensionedScalar K0_;
81
82     //- thermal conductivity
83     autoPtr<volScalarField> k_;
84
85     //- electric conductivity
86     autoPtr<volScalarField> sigma_;
87
88     //- protonic conductivity
89     autoPtr<volScalarField> kappa_;
90
91     //- diffusion coefficient oxygen
92     dimensionedScalar DO2_;
93
94     // diffusion coefficient vapor
95     dimensionedScalar DV_;
96
97     //- porosity
98     dimensionedScalar epsilonP_;
99
100    //- tortuosity
101    dimensionedScalar tau_;
102
103    //- ionomer content
104    dimensionedScalar epsilonI_;
105
106    //- layer thickness
107    dimensionedScalar d_;
108
109    //- molecular weight water;
110    dimensionedScalar MW_;
111
112    //- molar volume of liquid water
113    dimensionedScalar VW_;
114
115    //- molar volume of membrane
116    dimensionedScalar VM_;
117
118    //- irreducible saturation
119    dimensionedScalar sIm_;
120

```

```

121     //- liquid gas exchange area
122     dimensionedScalar aLG_;
123
124     //- pt Loading
125     dimensionedScalar a_;
126
127     //- symmetry factor
128     dimensionedScalar beta_;
129
130     //- reaction entropy
131     dimensionedScalar deltaS_;
132
133     //- reaction enthalpy
134     dimensionedScalar deltaH_;
135
136     //- reaction activation energy
137     dimensionedScalar ER_;
138
139     //- pre factor exchange current density
140     dimensionedScalar jStern_;
141
142     //- operating pressure
143     dimensionedScalar p_;
144
145     //- relative humidity
146     dimensionedScalar RH_;
147
148     //- diffusion coefficient water in ionomer
149     autoPtr<volScalarField> DLambda_;
150
151     //- volume fraction of water in membrane
152     volScalarField f_;
153
154     //- volume fraction of water in membrane for protonic
conductivity
155     volScalarField fCond_;
156
157     //- electro-osmotic drag coefficient
158     volScalarField xi_;
159
160     //- equilibrium water content in ionomer
161     volScalarField lambdaEq_;
162
163     //- ab-/desorption rate
164     volScalarField kSorp_;
165
166     //- total gas species concentration
167     volScalarField c_;
168
169     //- effective diffusion coefficient oxygen
170     autoPtr<volScalarField> DEffO2_;
171
172     //- effective diffusion coefficient vapor
173     autoPtr<volScalarField> DEffV_;
174
175     //- reduced liquid water saturation
176     volScalarField sRed_;
177
178     //- saturation vapor fraction
179     volScalarField xVSat_;
180
181     //- permeability
182     autoPtr<volScalarField> K_;

```

```

183
184     //- dynamic viscosity of liquid water
185     volScalarField mu_;
186
187     //- capillary pressure derived after saturation
188     volScalarField dpCds_;
189
190     //- evaporation/condensation rate
191     volScalarField gamma_;
192
193     //- reaction exchange current density
194     volScalarField j0_;
195
196     //- Galvani potential difference
197     volScalarField deltaPhi_;
198
199     //- reversible potential difference
200     volScalarField deltaPhi0_;
201
202     //- overpotential
203     volScalarField eta_;
204
205     //- volumetric current density source
206     volScalarField j_;
207
208     //- heat sources
209     volScalarField sT_;
210
211     //- mass source water in ionomer
212     volScalarField sLambda_;
213
214     //- mass source vapor
215     volScalarField sV_;
216
217     //- mass source liquid water
218     volScalarField ss_;
219
220     //- current density for evaluation
221     volScalarField i_;
222
223     //- cached temperature matrix
224     tmp<fvScalarMatrix> TEqn;
225
226     //- cached electrode potential matrix
227     tmp<fvScalarMatrix> phiEEqn;
228
229     //- cached electrolyte potential matrix
230     tmp<fvScalarMatrix> phiPEqn;
231
232     //- cached water content in ionomer matrix
233     tmp<fvScalarMatrix> lambdaEqn;
234
235     //- cached oxygen mole fraction matrix
236     tmp<fvScalarMatrix> xO2Eqn;
237
238     //- cached vapor mole fraction matrix
239     tmp<fvScalarMatrix> xVEqn;
240
241     //- cached saturation matrix
242     tmp<fvScalarMatrix> sEqn;
243
244     // Private member functions
245

```

```

246     //- update ionomer properties
247     void updateIonomerProperties ();
248
249     //- update gas species transport parameters
250     void updateGasSpeciesTransportProperties ();
251
252     //- update liquid water transport properties
253     void updateLiquidWaterTransportProperties ();
254
255     //- update ab-/desorption
256     void updateAbsorptionDesorption ();
257
258     //- update electrochemistry
259     void updateElectrochemistry ();
260
261     //- update source terms
262     void updateSourceTerms ();
263
264     //- update current density for evaluation
265     void updateCurrentDensity ();
266
267     protected:
268
269         //- temperature
270         autoPtr<volScalarField> T_;
271
272         //- electric Potential
273         autoPtr<volScalarField> phiE_;
274
275         //- electrolyte Potential
276         autoPtr<volScalarField> phiP_;
277
278         //- water content in ionomer
279         autoPtr<volScalarField> lambda_;
280
281         //- oxygen mole fraction
282         autoPtr<volScalarField> xO2_;
283
284         //- vapor mole fraction
285         autoPtr<volScalarField> xV_;
286
287         //- saturation
288         autoPtr<volScalarField> s_;
289
290     public:
291
292         TypeName ("cathodicCL");
293
294         // Constructors
295
296         cathodicCL
297         (
298             const Time& runTime,
299             const word& regionName
300         );
301
302         //- Destructor
303         virtual ~cathodicCL ();
304
305
306         // Member Functions
307
308         // Access

```

```

309     const volScalarField& T() const
310     {
311         return T_();
312     }
313
314     volScalarField& T()
315     {
316         return T_();
317     }
318
319     const volScalarField& phiE() const
320     {
321         return phiE_();
322     }
323
324     volScalarField& phiE()
325     {
326         return phiE_();
327     }
328
329     const volScalarField& phiP() const
330     {
331         return phiP_();
332     }
333
334     volScalarField& phiP()
335     {
336         return phiP_();
337     }
338
339     const volScalarField& lambda() const
340     {
341         return lambda_();
342     }
343
344     volScalarField& lambda()
345     {
346         return lambda_();
347     }
348
349     const volScalarField& xO2() const
350     {
351         return xO2_();
352     }
353
354     volScalarField& xO2()
355     {
356         return xO2_();
357     }
358
359     const volScalarField& xV() const
360     {
361         return xV_();
362     }
363
364     volScalarField& xV()
365     {
366         return xV_();
367     }
368
369     const volScalarField& s() const
370     {
371         return s_();

```

```

372     }
373
374     volScalarField& s ()
375     {
376         return s_ ();
377     }
378
379     word regionTypeName () const
380     {
381         return cathodicCL::typeName;
382     }
383
384     virtual bool usesPIMPLE () const
385     {
386         return false;
387     }
388
389
390     virtual bool active () const
391     {
392         return false;
393     }
394
395     virtual void correct ();
396
397     virtual scalar getMinDeltaT ();
398
399     virtual void solveRegion ();
400
401     virtual void prePredictor ();
402
403     virtual void momentumPredictor ();
404
405     virtual void pressureCorrector ();
406
407     virtual void meshMotionCorrector ();
408
409     virtual void setCoupledEqns ();
410
411     virtual void postSolve ();
412 };
413
414
415 // * * * * *
416 } // End namespace regionTypes
417 } // End namespace Foam
418
419 // * * * * *
420
421 #endif
422
423 // *****

```

Codierung 8-10 *cathodicGDL.H*

```

30 \*-----*/
31
32 #ifndef cathodicGDL_H
33 #define cathodicGDL_H
34

```

```

35 #include "regionType.H"
36 #include "dimensionedScalar.H"
37 #include "multiRegionSystem.H"
38 #include "volFields.H"
39 #include "IOReferencer.H"
40 #include "HashPtrTable.H"
41
42
43 // * * * * * //
44
45 namespace Foam
46 {
47     namespace regionTypes
48     {
49
50         /*-----*\
51              Class cathodicGDL Declaration
52         \*-----*/
53
54         class cathodicGDL
55         :
56             public regionType
57         {
58             //- name
59             word regionName_;
60
61             //- transport properties dictionary
62             IOdictionary transportProperties_;
63
64             //- material properties dictionary
65             IOdictionary materialProperties_;
66
67             //- operating conditions dictionary
68             IOdictionary operatingConditions_;
69
70             //- specific heat
71             dimensionedScalar cv_;
72
73             //- density
74             dimensionedScalar rho_;
75
76             //- permeability
77             dimensionedScalar K0_;
78
79             //- thermal conductivity
80             autoPtr<volScalarField> k_;
81
82             //- electric conductivity
83             autoPtr<volScalarField> sigma_;
84
85             //- diffusion coefficient oxygen
86             dimensionedScalar DO2_;
87
88             //- diffusion coefficient vapor
89             dimensionedScalar DV_;
90
91             //- porosity
92             dimensionedScalar epsilonP_;
93
94             //- tortuosity
95             dimensionedScalar tau_;
96
97             //- molecular weight water;

```

```

98     dimensionedScalar MW_;
99
100    //- molar volume of liquid water
101    dimensionedScalar VW_;
102
103    //- irreducible saturation
104    dimensionedScalar sIm_;
105
106    //- liquid gas exchange area
107    dimensionedScalar aLG_;
108
109    //- operating pressure
110    dimensionedScalar p_;
111
112    //- relative humidity
113    dimensionedScalar RH_;
114
115    //- total gas species concentration
116    volScalarField c_;
117
118    //- effective diffusion coefficient oxygen
119    autoPtr<volScalarField> DEffO2_;
120
121    //- effective diffusion coefficient vapor
122    autoPtr<volScalarField> DEffV_;
123
124    //- reduced liquid water saturation
125    volScalarField sRed_;
126
127    //- saturation vapor fraction
128    volScalarField xVSat_;
129
130    //- reduced permeability
131    autoPtr<volScalarField> K_;
132
133    //- dynamic viscosity of liquid water
134    volScalarField mu_;
135
136    //- capillary pressure derived after saturation
137    volScalarField dpCds_;
138
139    //- evaporation/condensation rate
140    volScalarField gamma_;
141
142    //- heat sources
143    volScalarField sT_;
144
145    //- mass source vapor
146    volScalarField sV_;
147
148    //- mass source liquid water
149    volScalarField ss_;
150
151    //- current density for evaluation
152    volScalarField i_;
153
154    //- cached temperature matrix
155    tmp<fvScalarMatrix> TEqn;
156
157    //- cached electrode potential matrix
158    tmp<fvScalarMatrix> phiEEqn;
159
160    //- cached oxygen mole fraction matrix

```



```

161         tmp<fvScalarMatrix> xO2Eqn;
162
163         //- cached vapor mole fraction matrix
164         tmp<fvScalarMatrix> xVEqn;
165
166         //- cached saturation matrix
167         tmp<fvScalarMatrix> sEqn;
168
169
170
171     // Private member functions
172
173         //- update gas species transport parameters
174         void updateGasSpeciesTransportProperties();
175
176         //- update liquid water transport properties
177         void updateLiquidWaterTransportProperties();
178
179         //- update source terms
180         void updateSourceTerms();
181
182         //- update current density for evaluation
183         void updateCurrentDensity();
184
185     protected:
186
187         //- temperature
188         autoPtr<volScalarField> T_;
189
190         //- electric Potential
191         autoPtr<volScalarField> phiE_;
192
193         //- oxygen mole fraction
194         autoPtr<volScalarField> xO2_;
195
196         //- vapor mole fraction
197         autoPtr<volScalarField> xV_;
198
199         //- saturation
200         autoPtr<volScalarField> s_;
201
202     public:
203
204         TypeName("cathodicGDL");
205
206         // Constructors
207
208         cathodicGDL
209         (
210             const Time& runTime,
211             const word& regionName
212         );
213
214         //- Destructor
215         virtual ~cathodicGDL();
216
217
218         // Member Functions
219
220         // Access
221         const volScalarField& T() const
222         {
223             return T_();

```

```

224     }
225
226     volScalarField& T ()
227     {
228         return T_ ();
229     }
230
231     const volScalarField& phiE () const
232     {
233         return phiE_ ();
234     }
235
236     volScalarField& phiE ()
237     {
238         return phiE_ ();
239     }
240
241     const volScalarField& xO2 () const
242     {
243         return xO2_ ();
244     }
245
246     volScalarField& xO2 ()
247     {
248         return xO2_ ();
249     }
250
251     const volScalarField& xV () const
252     {
253         return xV_ ();
254     }
255
256     volScalarField& xV ()
257     {
258         return xV_ ();
259     }
260
261     const volScalarField& s () const
262     {
263         return s_ ();
264     }
265
266     volScalarField& s ()
267     {
268         return s_ ();
269     }
270
271     word regionTypeName () const
272     {
273         return cathodicGDL::typeName;
274     }
275
276     virtual bool usesPIMPLE () const
277     {
278         return false;
279     }
280
281     virtual bool active () const
282     {
283         return false;
284     }
285
286     virtual void correct ();

```

```

287
288     virtual scalar getMinDeltaT();
289
290     virtual void solveRegion();
291
292     virtual void prePredictor();
293
294     virtual void momentumPredictor();
295
296     virtual void pressureCorrector();
297
298     virtual void meshMotionCorrector();
299
300     virtual void setCoupledEqns();
301
302     virtual void postSolve();
303 };
304
305
306 // * * * * *
307 } // End namespace regionTypes
308 } // End namespace Foam
309
310 // * * * * *
311
312 #endif
313
314 // *****

```

Codierung 8-11 Updatefunktionen für die Quelldateien am Beispiel *cathodicCL*.

```

01 // * * * * * Private Functions * * * * *
02 void Foam::regionTypes::cathodicCL::updateIonomerProperties()
03 {
04     // water diffusion through ionomer
05     DLambda_() = pow(epsilonI_, 1.5) * (3.842 * pow(lambda_(), 3) -
32.03 * sqrt(lambda_()) + 67.75 * lambda_()) / (pow(lambda_(), 3) -
2.115 * sqrt(lambda_()) - 33.013 * lambda_()) +
103.37) * DLambda0_ * exp(ELambda_ / RGas_ * ((1 / TRef_) - (1 / T_())));
06
07     // electro-osmotic drag coefficient
08     xi_ = 2.5 * lambda_() / 22;
09
10     // volume fraction water
11     f_ = lambda_() * VW_ / (lambda_() * VW_ + VM_);
12     fCond_ = f_ - fComp_;
13
14     // protonic conductivity
15     kappa_() =
pow(pos(fCond_) * fCond_, 1.5) * kappa0_ * pow(epsilonI_, 1.5) * exp(EKappa_ / RGas_ * ((
1 / TRef_) - (1 / T_())));
16 }
17
18 void
Foam::regionTypes::cathodicCL::updateGasSpeciesTransportProperties()
19 {
20     // ideal gas concentration
21     c_ = p_ / (RGas_ * T_());
22
23     // effective diffusion coefficient oxygen

```

```

24     DEffO2_() = epsilonP_/sqr(tau_)*pow((1 -
s_()),3)*DO2_*pow(Foam::mag((T_()/TRef_)),1.5)*(pRef_/p_);
25
26     // effective diffusion coefficient vapor
27     DEffV_() = epsilonP_/sqr(tau_)*pow((1 -
s_()),3)*DV_*pow(Foam::mag((T_()/TRef_)),1.5)*(pRef_/p_);
28 }
29
30 void
Foam::regionTypes::cathodicCL::updateLiquidWaterTransportProperties()
31 {
32     // reduced liquid water saturation
33     sRed_ = (s_() - sIm_)/(1 - sIm_);
34
35     // saturation vapor fraction
36     xVSat_ = (exp(23.1963 - (TRefP1_/(T_() - TRefP2_)))*pDim_)/p_;
37
38     // dynamic viscosity water
39     mu_ = exp(-3.63148+(TRefMu1_/(T_() + TRefMu2_)))*muDim_;
40
41     // derivate of capillary pressure with respect to liquid water
saturation
42     dpCds_ = (4.8422e-3*exp(-44.02*(s_() - 0.496)) +
2255.0649*exp(8.103*(s_() - 0.496)))*pDim_;
43
44     // reduced liquid water permeability
45     K_() = (1e-6 + pow(sRed_,3))*K0_;
46
47     // evaporation/condensation rate
48     gamma_ = (pos(xV_() - xVSat_)*6e-3*(1-sRed_) + (1 - pos(xV_() -
xVSat_))*5e-4*sRed_)*aLG_*sqrt(Foam::mag(RGas_*T_()/(2*pi_*MW_)));
49 }
50
51 void Foam::regionTypes::cathodicCL::updateAbsorptionDesorption()
52 {
53     // equilibrium water content in ionomer
54     lambdaEq_ = 0.043 + (17.81*Foam::mag(xV_()/xVSat_)) -
(39.85*pow(Foam::mag((xV_()/xVSat_)),2)) +
(36*pow(Foam::mag((xV_()/xVSat_)),3));
55
56     // ab-/desorption rate
57     kSorp_ = (pos(lambda_() - lambdaEq_)*aD_ + (1 - pos(lambda_() -
lambdaEq_))*aA_)*f_*exp((ELambda_/RGas_)*((1/TRef_) - (1/T_())));
58 }
59
60 void Foam::regionTypes::cathodicCL::updateElectrochemistry()
//cathodicCL
61 {
62     // reaction exchange current density
63     j0_ = jStern_*pow(Foam::mag((xO2_()*p_/pRef_)),
0.54)*exp(ER_/RGas_*(1/TRef_ - 1/T_()));
64
65     // galvani potential difference
66     deltaPhi_ = phiE_() - phiP_();
67
68     // reversible potential difference
69     deltaPhi0_ = -((deltaH_ - T_()*deltaS_)/(2*FConst_)) +
(RGas_*T_()/(4*FConst_*log(Foam::mag(xO2_()*p_/pRef_)));
70
71     // overpotential
72     eta_ = deltaPhi0_ - deltaPhi_;
73
74     // volumetric exchange current density (Butler-Volmer)

```

```

75     j_ = j0_*a_*(exp(2*beta_*FConst_*eta_/RGas_/T_()) - exp(-2*(1 -
beta_)*FConst_*eta_/RGas_/T_()));
76 }
77
78 void Foam::regionTypes::cathodicCL::updateSourceTerms() //cathodicCL
79 {
80     // heat Source - joule heating electrons & protons, phase change
heat, sorption heat, reaction heat
81     sT_ = (sigma_()*(fvc::grad(phiE_())&fvc::grad(phiE_())) +
kappa_()*(fvc::grad(phiP_())&fvc::grad(phiP_())) + gamma_*c_*(xV_() -
xVSat_)*HEC_ + (kSorp_/d_/VM_)*(lambdaEq_ - lambda_())*HAD_ + j_*eta_ -
(j_/2/FConst_)*T_()*deltaS_)/T_();
82
83     // mass source water content in ionomer / reaction
84     sLambda_ = (j_/2/FConst_ + (kSorp_/d_/VM_)*(lambdaEq_ -
lambda_()))/lambda_();
85
86     // mass source vapor / phase change & sorption
87     sV_ = (-gamma_*c_*(xV_() - xVSat_) - (kSorp_/d_/VM_)*(lambdaEq_ -
lambda_()))/xV_();
88
89     // mass source liquid water / phase change
90     ss_ = (gamma_*c_*(xV_() - xVSat_))/s_();
91 }

```

Codierung 8-12 setCoupledEqns() aus cathodicCL.C.

```

771 void Foam::regionTypes::cathodicCL::setCoupledEqns()
772 {
773
774
775
776     // set cathodic Eqns
777     // fourier heat conduction
778     TEqn =
779     (
780         rho_*cv_*fvm::ddt(T_())
781         - fvm::laplacian(k_(), T_(), "laplacian(k,T)")
782         ==
783         - fvm::SuSp(-sT_, T_())
784     );
785
786     // ohm's law for electrons
787     phiEEqn =
788     (
789         - fvm::laplacian(sigma_(), phiE_(), "laplacian(sigma,phiE)")
790         ==
791         - fvm::SuSp(-j_/phiE_(), phiE_())
792     );
793
794     // ohm's law for protons
795     phiPEqn =
796     (
797         fvm::laplacian(kappa_(), phiP_(), "laplacian(kappa,phiP)")
798         ==
799         - fvm::SuSp(-j_/phiP_(), phiP_())
800     );
801
802     // water transport in ionomer
803     lambdaEqn =

```

```

804     (
805         1/VM_*fvm::ddt(lambda_())
806         - fvm::laplacian(DLambda_()/VM_, lambda_(),
"laplacian(DLambda, lambda)")
807         - fvc::laplacian(xi_*kappa_()/FConst_, phiP_(),
"laplacian(kappa, phiP)")
808         ==
809         fvm::SuSp(sLambda_, lambda_())
810     );
811
812 // fick diffusion for oxygen
813 xO2Eqn =
814 (
815     c_*fvm::ddt(xO2_())
816     - c_*fvm::laplacian(DEffO2_(), xO2_(), "laplacian(D,x)")
817     ==
818     fvm::SuSp(-j_/4/FConst_/xO2_(), xO2_())
819 );
820
821 // fick diffusion for vapor
822 xVEqn =
823 (
824     c_*fvm::ddt(xV_())
825     - c_*fvm::laplacian(DEffV_(), xV_(), "laplacian(D,x)")
826     ==
827     fvm::SuSp(sV_, xV_())
828 );
829
830 // liquid water transport (derived from Darcy's Law)
831 sEqn =
832 (
833     1/VW_*fvm::ddt(s_())
834     - fvm::laplacian(K_*dpCds_/(mu_*VW_), s_(), "laplacian(K,s)")
835     ==
836     fvm::SuSp(ss_, s_())
837 );
838
839 fvScalarMatrices.set
840 (
841     T_().name() + mesh().name() + "Eqn",
842     &TEqn()
843 );
844
845 fvScalarMatrices.set
846 (
847     phiE_().name() + mesh().name() + "Eqn",
848     &phiEEqn()
849 );
850
851 fvScalarMatrices.set
852 (
853     phiP_().name() + mesh().name() + "Eqn",
854     &phiPEqn()
855 );
856
857 fvScalarMatrices.set
858 (
859     lambda_().name() + mesh().name() + "Eqn",
860     &lambdaEqn()
861 );
862
863 fvScalarMatrices.set
864 (

```

```

865     xO2_.name() + mesh().name() + "Eqn",
866     &xO2Eqn()
867 );
868
869 fvScalarMatrices.set
870 (
871     xV_.name() + mesh().name() + "Eqn",
872     &xVEqn()
873 );
874
875 fvScalarMatrices.set
876 (
877     s_.name() + mesh().name() + "Eqn",
878     &sEqn()
879 );
880 }

```

Codierung 8-13 *multiRegionProperties* für den Testfall *MRFuelCell*.

```

//
08 FoamFile
09 {
10     version      2.0;
11     format       ascii;
12     class        dictionary;
13     object       coupledSolution;
14 }
15 // * * * * * //
16
17 regions
18 (
19     ( anodeGDL (anodicGDL) )
20     ( anodeCL (anodicCL) )
21     ( membrane (ionomer) )
22     ( cathodeCL (cathodicCL) )
23     ( cathodeGDL (cathodicGDL) )
24 );
25
26 partitionedCoupling
27 {
28     maxCoupleIter 10;
29 }
30
31 DNA
32 {
33     phiE
34     {
35         maxCoupleIter 10;
36
37         residualControl
38         {
39             maxJumpRes 1e-4;
40             outputJumpResField no;
41             maxFluxRes 1e-3;
42             outputFluxResField no;
43         }
44     }
45     phiP
46     {
47         maxCoupleIter 10;

```

```

48
49     residualControl
50     {
51         maxJumpRes 1e-4;
52         outputJumpResField no;
53         maxFluxRes 1e-3;
54         outputFluxResField no;
55     }
56
57 }
58 T
59 {
60     maxCoupleIter 10;
61
62     residualControl
63     {
64         maxJumpRes 1e-4;
65         outputJumpResField no;
66         maxFluxRes 1e-3;
67         outputFluxResField no;
68     }
69
70 }
71 lambda
72 {
73     maxCoupleIter 10;
74
75     residualControl
76     {
77         maxJumpRes 1e-4;
78         outputJumpResField no;
79         maxFluxRes 1e-3;
80         outputFluxResField no;
81     }
82
83 }
84 xH2
85 {
86     maxCoupleIter 10;
87
88     residualControl
89     {
90         maxJumpRes 1e-4;
91         outputJumpResField no;
92         maxFluxRes 1e-3;
93         outputFluxResField no;
94     }
95
96 }
97 xO2
98 {
99     maxCoupleIter 10;
100
101     residualControl
102     {
103         maxJumpRes 1e-4;
104         outputJumpResField no;
105         maxFluxRes 1e-3;
106         outputFluxResField no;
107     }
108
109 }
110 xV

```



```

111     {
112         maxCoupleIter 10;
113
114         residualControl
115         {
116             maxJumpRes 1e-4;
117             outputJumpResField no;
118             maxFluxRes 1e-3;
119             outputFluxResField no;
120         }
121
122     }
123     s
124     {
125         maxCoupleIter 10;
126
127         residualControl
128         {
129             maxJumpRes 1e-4;
130             outputJumpResField no;
131             maxFluxRes 1e-3;
132             outputFluxResField no;
133         }
134     }
135 }
136
137 }
138
139 // ***** //

```

Codierung 8-14 *regionInterfaceProperties* für den Testfall *MRFuelCell*.

```

//
08 FoamFile
09 {
10     version      2.0;
11     format       ascii;
12     class        dictionary;
13     object       regionInterfaceProperties;
14 }
15 // ***** //
16
17 partitionedCoupledPatches
18 (
19     anodeGDLanodeCL
20     {
21         interfaceType defaultInterface;
22
23         coupledPatchPair
24         (
25             (anodeGDL right)
26             (anodeCL left)
27         );
28
29         coupledFields
30         (
31             T phiE xH2 xV
32         );
33
34         defaultInterfaceCoeffs

```

```

35     {}
36 }
37
38 anodeCLmembrane
39 {
40     interfaceType defaultInterface;
41
42     coupledPatchPair
43     (
44         (anodeCL right)
45         (membrane left)
46     );
47
48     coupledFields
49     (
50         T phiP lambda
51     );
52
53     defaultInterfaceCoeffs
54     {}
55 }
56
57 membranecathodeCL
58 {
59     interfaceType defaultInterface;
60
61     coupledPatchPair
62     (
63         (membrane right)
64         (cathodeCL left)
65     );
66
67     coupledFields
68     (
69         T phiP lambda
70     );
71
72     defaultInterfaceCoeffs
73     {}
74 }
75
76 cathodeCLcathodeGDL
77 {
78     interfaceType defaultInterface;
79
80     coupledPatchPair
81     (
82         (cathodeCL right)
83         (cathodeGDL left)
84     );
85
86     coupledFields
87     (
88         T phiE xO2 xV s
89     );
90
91     defaultInterfaceCoeffs
92     {}
93 }
94 );
95
96 monolithicCoupledPatches
97 (

```

```

98
99 );
100
101 curvatureCorrectedSurfacePatches 0 ();
102
103 interpolatorUpdateFrequency 1;
104
105 interfaceTransferMethod directMap;
106
107 directMapCoeffs
108 {}
109
110 GGICoeffs
111 {}
112
113 // ***** //

```

Codierung 8-15 controlDict für MRFuelCell.

```

15 // ***** //
16
17 application      MRconjugateHeatFoam;
18 startFrom        startTime;
19 startTime        0;
20 stopAt           endTime;
21 endTime          100.0;
22 deltaT           0.1;
23 writeControl     timeStep;
24 writeInterval    10;
25 purgeWrite       0;
26 writeFormat      ascii;
27 writePrecision   8;
28 writeCompression  uncompressed;
29 timeFormat       general;
30 timePrecision    10;
31 runTimeModifiable  yes;
32
33 // ***** //

```

Codierung 8-16 coupledSolutionDict für MRFuelCell.

```

15 // ***** //
16
17 couplingMethod    partitioned;
18
19 partitioned
20 {
21     coupleRelaxFactor      0.5;
22     relConvergeTolerance    1e-07;
23     maxCoupleIter          100;
24 }
25
26
27 // ***** //

```



```

32     tolerance      1e-15;
33     relTol         0;
34     minIter        20;
35     maxIter        50;
36 };
37 phiP
38 {
39     solver          PCG;
40     preconditioner  DIC;
41     tolerance       1e-15;
42     relTol          0;
43     minIter         2;
44     maxIter         50;
45 };
46 lambda
47 {
48     solver          PCG;
49     preconditioner  DIC;
50     tolerance       1e-15;
51     relTol          0;
52     minIter         20;
53     maxIter         50;
54 };
55 xO2
56 {
57     solver          PCG;
58     preconditioner  DIC;
59     tolerance       1e-15;
60     relTol          0;
61     minIter         20;
62     maxIter         50;
63 };
64 xV
65 {
66     solver          PCG;
67     preconditioner  DIC;
68     tolerance       1e-15;
69     relTol          0;
70     minIter         20;
71     maxIter         50;
72 };
73 s
74 {
75     solver          PCG;
76     preconditioner  DIC;
77     tolerance       1e-15;
78     relTol          0;
79     minIter         20;
80     maxIter         50;
81 };
82 }
83
84 SIMPLE
85 {
86     nNonOrthogonalCorrectors 3;
87
88     residualControl
89     {
90         T              1e-10;
91         phiE           1e-10;
92         phiP           1e-10;
93         lambda         1e-10;
94         xO2            1e-10;

```

```
95     xV      1e-10;
96     s       1e-10;
97 }
98 }
99
100 PIMPLE
101 {
102     // p-U coupling
103     nOuterCorrectors      10; // SIMPLEC loops
104     nCorrectors           2; // PISO loops
105     nNonOrthogonalCorrectors 3;
106
107     residualControl
108     {
109         "(T|phiE|phiP|lambda|xO2|xV|s)"
110         {
111             tolerance 1e-15;
112             relTol 0;
113         }
114     }
115 }
116
117 relaxationFactors
118 {
119     T      0.5;
120     phiE   0.01;
121     phiP   0.05;
122     lambda 0.05;
123     xO2    0.2;
124     xV     0.01;
125     s      0.000001;
126 }
127
128
129
130 // ***** //
```