

Anwendungsanalyse von Wasserstoffentwicklungszellen im Verbund mit Mikrobrennstoffzellen

Diplomarbeit

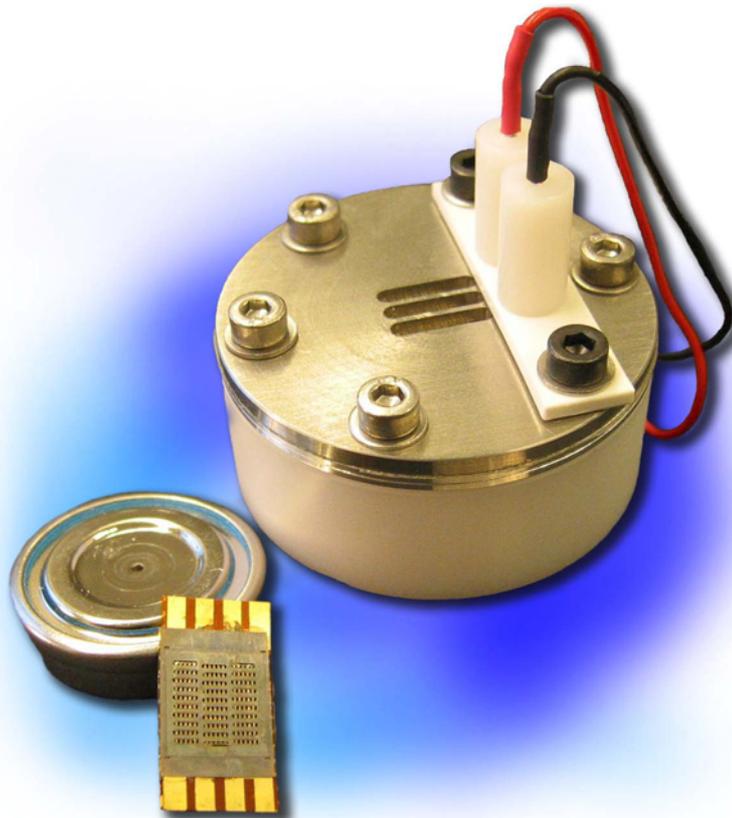
im Fachgebiet Technologien der Mikroperipherik

Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration

Technische Universität Berlin, Fakultät IV – Elektrotechnik und Informatik

Steffen Krumbholz – Matrikel Nr. 186506

März 2006



Hochschullehrer: Prof. Dr.–Ing. Dr. E.h. H. Reichl

Betreuer: Dipl. Ing. St. Wagner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Aufgabenstellung	6
1.2	Messaufbau	7
1.2.1	Geräteliste	8
2	Mikrobrennstoffzelle	9
2.1	Aufbau und Funktion.....	9
2.2	Eigenschaften.....	11
2.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinie	11
2.2.2	Wasserstoff-Strom-Kennlinie	15
2.2.3	Innere Verluste.....	16
2.2.4	Dynamik	17
2.2.5	Zusammenfassung BZ	19
3	Wasserstoffentwicklungszelle	21
3.1	Aufbau	21
3.2	Funktion.....	21
3.3	Charakterisierung.....	23
3.3.1	Entladungskurven	23
3.3.2	Wasserstoffgehalt	25
3.3.3	Strom-Spannungs-Kennlinie	27
3.3.4	Strom-Wasserstoff-Kennlinie	29
3.3.5	Dynamik	30
3.3.6	Zusammenfassung GEZ	34
4	Verbund beider Zelltypen in einer Aufnahme	35
4.1	Einschaltverhalten	39
4.2	Dynamik.....	40
4.3	Zusammenfassung Verbundaufbau	41
5	Schaltungsvarianten	43
5.1	Anforderungen.....	43
5.2	Entwürfe.....	44
5.2.1	Parallelschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle.....	44
5.2.2	Serienschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle	48

6	Harmonisierung des Gesamtsystems	53
6.1	Bestimmung von R_{by}	54
6.1.1	PSpice-Modell	54
6.1.2	Betrachtung der Effizienz	57
6.1.3	Betrachtung des Energieertrags.....	59
6.2	Messungen	61
6.2.1	Leerlauf nach Montage	61
6.2.2	Einschaltverhalten	62
6.2.3	Strom-Spannungskennlinie	64
6.2.4	Entladungskurve	66
6.3	Vergleich	67
7	Zusammenfassung	69
8	Ausblick	71
9	Anhang	I
	Abkürzungen und Symbole	I
	Abbildungsverzeichnis	II
	Literaturverzeichnis.....	IV
	Danksagung	V
	Eidesstattliche Erklärung	VII

1 Einleitung

Am Fraunhofer IZM–Berlin wurden Mikrobrennstoffzellen entwickelt, die sich durch einen starken Miniaturisierungsgrad und besonders günstige Herstellungsmethoden auszeichnen [WA04]. Diese Brennstoffzellen eignen sich durch ihre geringe Größe und hohe Flexibilität besonders für mobile Anwendungen und haben dadurch eine hohe Zukunftserwartung. Das Ziel der laufenden Forschungsarbeit ist die Entwicklung von Energiequellen, welche das Potential haben, eine wesentlich höhere Energiedichte und eine bessere Energieeffizienz und Umweltbilanz zu bieten als herkömmliche Alkaline–Batterien.

Bisher stellt die Bevorratung und Bereitstellung des Brennstoffs Wasserstoff im selben System die größte Hürde für die Markteinführung von miniaturisierten Brennstoffzellen dar. Gegenwärtiger Stand der Forschung ist die Verwendung von Metallhydridspeichern, welche allerdings eine unverhältnismäßig niedrige Speicherdichte und somit ein hohes Volumen bzw. ein hohes Gewicht aufweisen.

Gänzlich neue Perspektiven verspricht die Kombination der Mikrobrennstoffzelle mit chemischen Speichern, welche den Wasserstoff bei Bedarf durch eine chemische Reaktion freisetzen. Als Teilaufgabe des vom Fraunhofer IZM initiierten Verbundprojekts „ProZell“ [PZ05] wird daher in dieser Arbeit die Verwendung von Gasentwicklungszellen zur systemintegrierten Brennstoffversorgung von Mikrobrennstoffzellen evaluiert. Mit Gasentwicklungszellen ist es möglich, Wasserstoff „on demand“ zu erzeugen, da sie den Wasserstoff erst durch Anlegen eines elektrischen Stromes erzeugen. Das Gesamtsystem soll eine Energieversorgung mit hoher und bisher nicht erreichter volumetrischer und gravimetrischer Energiedichte für mobile Anwendungen bereitstellen.

Die vorliegende Arbeit untersucht das Langzeitverhalten und die Dynamik von Gasentwicklungszellen und Mikrobrennstoffzellen im Hinblick auf den Wasserstoffhaushalt und die Erzeugung von elektrischem Strom. Es werden verschiedene Schaltungsvarianten entwickelt, die das Zusammenwirken der beiden Zelltypen ermöglichen. Dabei ist ein Gewinn an elektrischer Leistung und Energieausbeute im Vergleich zur einzelnen Gasentwicklungszelle gefordert.

1.1 Aufgabenstellung

Es soll untersucht werden, in welchem Maße sich Gasentwicklungszellen als Wasserstoffspeicher für Brennstoffzellen eignen und in einem gemeinsamen System integriert werden können. Eine Gasentwicklungszelle arbeitet ähnlich wie herkömmliche Batterien als Stromquelle und erzeugt dabei eine von Strom abhängige Menge Wasserstoff als Reaktionsprodukt. Der Wasserstoff kann somit je nach Bedarf direkt einer Brennstoffzelle zugeführt werden, um weitere elektrische Energie zu gewinnen. Beide Teilprozesse lassen sich mit dem Faradayschen Gesetz beschreiben, daher ist eine energetische Betrachtung ebenfalls möglich.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie die beiden Zelltypen geeignet elektrisch verschaltet werden können, um die vorhandene Energie optimal zu nutzen. Die zu entwickelnden Schaltungsvarianten haben zu berücksichtigen, dass beide Zelltypen unterschiedliche Strom-Spannungs-Charakteristika aufweisen. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sich bei gleicher Stromstärke die Wasserstofferzeugung der Wasserstoffentwicklungszelle und der Wasserstoffbedarf der Brennstoffzelle unterscheiden. Hierfür sind Ursachen zu erörtern und Lösungsmöglichkeiten im Rahmen des Schaltungsentwurfs zu erarbeiten.

Zusätzlich ist das dynamische Verhalten beider Zelltypen zu untersuchen, ebenso wie das stationäre Langzeitverhalten, die Gesamtkapazität der Wasserstofferzeugung und der elektrische Energiegehalt des Gesamtsystems.

1.2 Messaufbau

Zur Charakterisierung der Brennstoffzellen und der Gasentwicklungszellen standen zwei komplexe Messplätze zur Verfügung. Die Brennstoffzellen und der Verbundaufbau wurden am selben Arbeitsplatz in etwas abweichender Konfiguration untersucht. Dieser Messplatz (Abbildung 1.1) besteht im Wesentlichen aus einer elektronischen Last und einem Mehrkanal-DAC-Board von National Instruments. Der elektronischen Last steht eine Hilfsspannung von 5 V aus einem Netzgerät zur Verfügung. Weiterhin wird die Brennstoffzelle an einen Hioki Batterie-Tester angeschlossen, welches die Impedanz der Brennstoffzelle während der Versuche protokolliert. Die Wasserstoffversorgung besteht aus einem im Labor fest installierten Wasserstoffversorgungssystem, im Messplatz ist ein Flowcontroller integriert, der von einem MKS-Steuergerät geregelt wird und gleichzeitig die Wasserstoffdurchflussmenge ausliest. Das MKS-Steuergerät, das Hioki und das DAC-Board werden von einem LabView-Programm ausgelesen und die Messwerte in Protokolldateien geschrieben. Damit sind automatisierte Messreihen möglich.

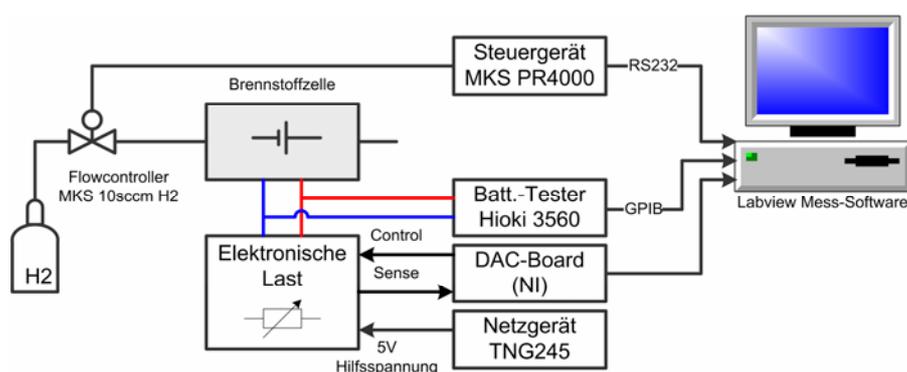


Abbildung 1.1: Aufbau zur Charakterisierung der Brennstoffzellen

Für die Charakterisierung des gesamten Zellverbundes wurde das Wasserstoffsystem nicht benutzt. Als Erweiterung wurden die Teilströme des Systems mittels Shunts ($3,33 \Omega$) gemessen, indem weitere Eingänge des DAC-Boards verwendet wurden (Abbildung 1.2).

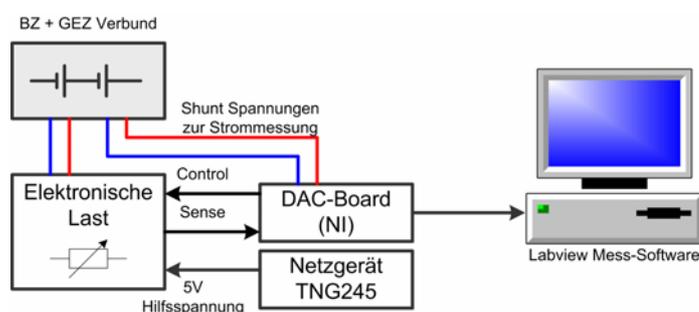


Abbildung 1.2: Aufbau zur Charakterisierung der Verbundschaltung

Die Langzeitmessungen mit den Gasentwicklungszellen wurden am MACCOR-Batteriemesssystem durchgeführt, welches über eine hohe Zahl an Messkanälen verfügt, die über eine spezielle Software separat angesteuert werden können. An diesem Messplatz wurden alle Entladungskurven aufgenommen, sowie die Versuche zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts durchgeführt. Abbildung 1.3 zeigt das Schema dieses Systems.

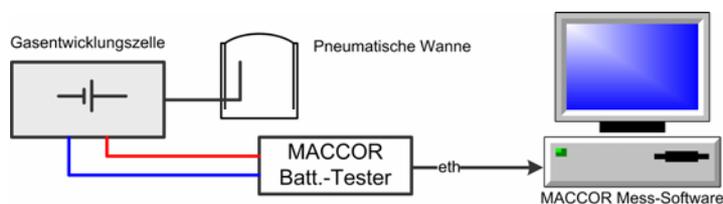


Abbildung 1.3: Aufbau zur Charakterisierung der Gasentwicklungszellen

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden bei klimatisierten Bedingungen von 20–22 °C und 20–40 % Feuchte durchgeführt.

1.2.1 Geräteliste

Insgesamt wurden folgende Geräte eingesetzt:

Batteriemesssystem	MACCOR Series 2000
Dual-Labornetzgerät	TNG245
Mehrkanal DAC-Board	PCI6014+BNC2110
Elektronische Last	Eigenentwicklung IZM
Batterietester	Hioki 3560
Flow-Steuergerät	MKS PR4000
Flowcontroller	MKS 10 sccm H ₂
2 Messwiderstände	3,33 Ω Shunts
PC mit GPIB-Schnittstelle und Labview	

2 Mikrobrennstoffzelle

2.1 Aufbau und Funktion

In der Vergangenheit wurden verschiedene Brennstoffzellentypen mit unterschiedlichen Anwendungsbereichen entwickelt. In dieser Arbeit wurden so genannte PEM-Brennstoffzellen verwendet, deren Name sich von ihrem Kernelement der protonenleitenden Membran (Proton Exchange Membrane) ableitet. Die Membran wird vom Hersteller mit einer porösen Katalysator-Elektroden-Schicht beschichtet (Membrane Electrode Assembly, MEA) und benötigt zum Betrieb „lediglich“ eine geeignete Brennstoffzufuhr. Da dieser Typ eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist und außerdem eine hohe Miniaturisierbarkeit aufweist, eignet sie sich sehr gut für portable Anwendungen. Der Brennstoff wird kontinuierlich zugeführt. Ein Aufladen ist, abgesehen vom Nachfüllen eines vorhandenen Brennstofftanks, nicht nötig, was die Verfügbarkeit eines solchen Systems deutlich verbessert.

Prinzipiell kann man PEM-Brennstoffzellen sowohl mit Wasserstoff, als auch mit Methanollösung (Direct Methanol Fuelcell, DMFC) oder mit Ethanollösung (Direct Ethanol Fuelcell, DEFC) betreiben. Die chemische Grundlage ist in allen Fällen die katalytische Oxidation des Brennstoffes. Die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffzellen wurden ausschließlich mit Wasserstoff betrieben.

Für Wasserstoff als Brennstoff gelten die Reaktionsgleichungen [LD00]:

Oxidation: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Reduktion: $4\text{H}^+ + \text{O}_2 (\text{Luft}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Gesamtreaktion: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 (\text{Luft}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{in der Abluft})$ (Gl. 2.1)

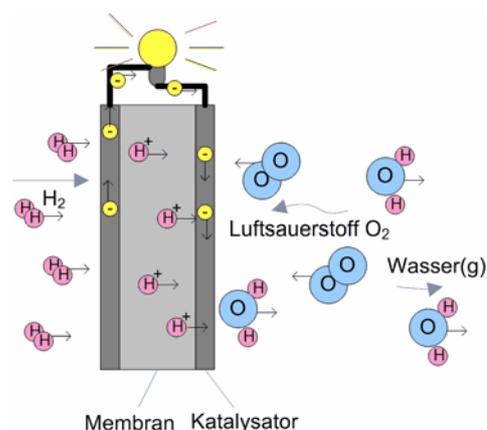


Abbildung 2.1: Funktion einer PEM-Brennstoffzelle

Im Anodenraum wird zunächst der Wasserstoff durch die Wirkung des Katalysators von den Elektronen getrennt. Die verbleibenden Protonen werden von der Membran zur Kathodenseite geleitet, wo sie mit Sauerstoff zu Wasser reagieren. Da die Membran für Elektronen nicht leitfähig ist, gehen diese den Umweg über den Verbraucher, um auf der Kathodenseite der zweiten Teilreaktion zur Verfügung zu stehen (Abbildung 2.1). Die Reaktionen finden dabei ausschließlich an der Dreiphasengrenze von Elektrode, Katalysator und Elektrolyt (=Membran) statt. Dabei wird die chemische Energie der Reaktionspartner mit einem hohen Wirkungsgrad nutzbar, da die elektrische Energie nicht über eine Wärmekraftkopplung oder ähnliche klassische Verfahren gewonnen wird.

Am Fraunhofer IZM-Berlin wurde eine Brennstoffzelle entwickelt, welche durch mikrostrukturierte und metallisierte Polymerfolien hergestellt wird [WA03][WA04]. Diese Folien übernehmen sowohl die Funktion der Feinverteilung der Reaktanten, wie auch die Stromableitung nach außen. Die Brennstoffzelle besteht damit aus einem dreilagigen Aufbau aus Anodenfolie, MEA und Kathodenfolie. Das ganze System wird in einer speziell gefertigten Aufnahme befestigt, wobei durch einen einstellbaren Anpressdruck der elektrische Kontakt zwischen den Elektrodenschichten der MEA und der jeweiligen Stromableiterfolie (Anode bzw. Kathode) hergestellt wird.

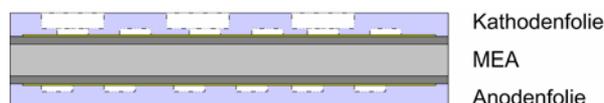


Abbildung 2.2: Aufbau der IZM-Mikrobrennstoffzelle

Bei der IZM-Mikrobrennstoffzelle wird der benötigte Sauerstoff über die Luft durch natürliche Konvektion zugeführt. Das auf der Kathodenseite entstehende Wasser wird hauptsächlich an die Umgebung abgegeben. Ein Teil des entstehenden Wassers führt zu einer zusätzlichen Befeuchtung der Membran und begünstigt bis zu einem gewissen Maß eine höhere Stromdichte der Brennstoffzelle, da Wasser am Transport der Wasserstoffionen durch die MEA beteiligt ist und damit ein höherer Wassergehalt einen stärkeren Ionentransport ermöglicht. Zusätzlich hat auch die Feuchte der Umgebungsluft, sowie deren Temperatur einen Einfluss auf das elektrische und chemische Verhalten der Membran [LD00].

2.2 Eigenschaften

Das elektrische Verhalten der Fraunhofer IZM-Mikrobrennstoffzelle wurde in [GR02] ausführlich charakterisiert. In der vorliegenden Arbeit sollen daher nur die wichtigsten und für die untersuchte Anwendung relevanten Parameter der verwendeten Brennstoffzellen durch eigene Messungen ermittelt werden. Dargestellt und erläutert sind die Abhängigkeiten Strom-Spannung und Wasserstoff-Strom, sowie die dazugehörige Dynamik.

2.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

PSpice-Model

Zur Strom-Spannungskennlinie der Brennstoffzelle wurde ein PSpice-Ersatzschaltbild entwickelt, welches den Verlauf der Kennlinie annähernd gut repräsentiert (Abbildung 2.4, rot gestrichen). Dieses PSpice-Model kann später bei der Simulation der verschiedenen Schaltungsentwürfe verwendet werden, um das Verhalten des Verbundsystems qualitativ zu beschreiben. Das Model basiert auf einer spannungsgesteuerten Stromquelle wie es in [OH03] vorgestellt wurde. Die Stromquelle verwendet eine stark vereinfachte Form der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.2).

$$I = A i_0 \exp\left[\frac{\alpha F}{RT} (U - U_0)\right] \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Dabei sind F die Faradaykonstante, R die Gaskonstante und T die Temperatur. $(U-U_0)$ ist die Aktivierungsüberspannung des galvanischen Systems und α ein systemabhängiger Parameter. In der Simulation wurde der Term $A i_0$ zu i_{0f} zusammengefasst und als Parameter verwendet, um das Model an die gemessenen Kennlinien anzufitten.

Abbildung 2.3 zeigt das verwendete Ersatzschaltbild und die empirisch ermittelten Parameter für die untersuchten Mikrobrennstoffzellen. Dabei bildet der Widerstand R_{BZ} den Innenwiderstand der Brennstoffzelle, mit dem in der Messung bestimmten Wert $1,2 \Omega$. V_{0BZ} ist die Leerlaufspannung der Brennstoffzelle und beträgt $1,18 \text{ V}$ (Parameter U_{0f}). Die Schaltung enthält die spannungsgesteuerte Stromquelle IBZ , welche durch ihre Parametergleichung G_{VALUE} den charakteristischen Verlauf der Strom-Spannungskennlinie bestimmt. VL stellt die in der Messung ebenfalls verwendete elektronische Last dar, mit der der Schaltung eine eingestellte Spannung eingeprägt werden kann. In der Simulation wurde die Lastspannung mit dem Parameter UL auf einen linearen Verlauf von $1,1 \dots 0 \text{ V}$ eingestellt. Da die spannungsgesteuerte Stromquelle selbst einen sehr hohen Innenwiderstand besitzt, stellt sich an dem Knoten $IBZ-R_{BZ}$ in erster Näherung eine Spannung nahe der Lastspannung ein. Die Spannungsdifferenz an der Stromquelle resultiert daraufhin in einem der gegebenen (Gl. 2.2) entsprechenden Stromfluss. Die Schaltung liefert

somit einen von der eingprägten Lastspannung abhängen Strom und ermöglicht so das auftragen einer Strom-Spannungskennlinie.

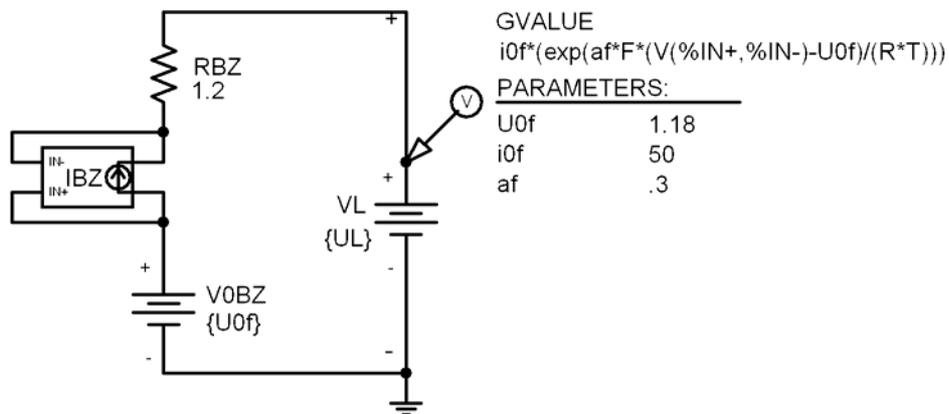


Abbildung 2.3: PSpice-Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle

Messung

Die Strom-Spannungskennlinie charakterisiert das Verhalten der Brennstoffzelle als reale Spannungsquelle. Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf verschiedener Strom-Spannungskennlinien derselben Brennstoffzelle. Dazu wurde die Brennstoffzelle mit einer Wasserstoffversorgung „aus der Wand“ betrieben und mittels einer programmierbaren elektronischen Last eine Spannung von Leerlauf bis 100 mV eingpräg (siehe Messaufbau, Kap. 1.2, S.7). Die Mikrobrennstoffzelle des Fraunhofer IZM-Berlin hat eine aktive Fläche von 0,5472 cm², damit entspricht der Stromdichte von 100 mA/cm² eine elektrische Stromstärke von 54,72 mA.

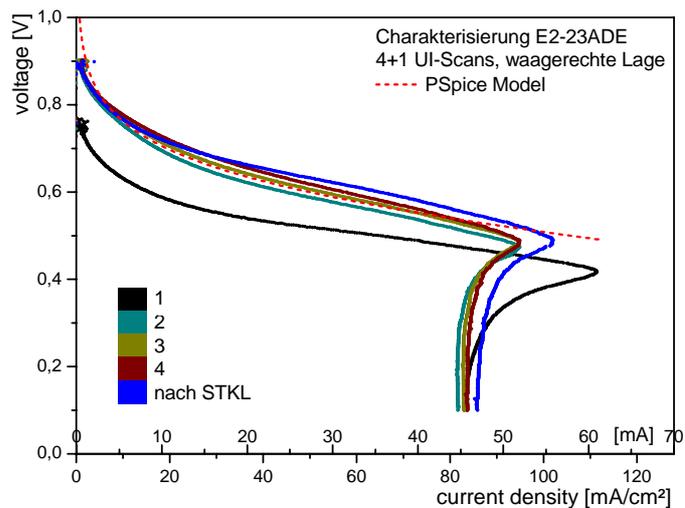


Abbildung 2.4: UI-Kennlinie Brennstoffzelle im Dead-End-Betrieb

Die schwarze Kennlinie stellt die erste Messung mit der neu aufgebauten Brennstoffzelle dar. Man erkennt in der Darstellung, dass die Brennstoffzelle erst einmal „eingefahren“ werden muss. Hierfür spielt hauptsächlich die Lagerung und das Alter der MEA eine Rolle. Da am Ionentransport in der Membran Wasser beteiligt ist, zeigt die trocken gelagerte MEA zunächst eine deutlich schlechtere Leistung, als alle späteren Scans. So erfolgt eine Stabilisierung der UI-Kennlinie nach dem zweiten Scan, in dem sich der Feuchtegehalt der MEA durch das Zykeln auf einem ausgeglichenen Niveau einpendelt.

Weiterhin wird deutlich, dass der Stromfluss den Bereich von etwa 50 mA nicht übersteigt. Die Ursache hierfür ist in Transportproblemen des Brennstoffes zu suchen. Durch den Dead-End-Betrieb kann die im Ruhezustand enthaltene Luft nicht ausgespült werden, wodurch am Ende des Brennstoffkanals ein gewisses Totvolumen entsteht. In diesem Bereich ist die Feinverteilung des Brennstoffes nur unzureichend, sodass nicht die maximale Membranfläche für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht. Um dieses Problem zu minimieren, wurde die Brennstoffzufuhr des gesamten Messaufbaus durch zyklisches Evakuieren und Spülen mit Wasserstoff von einem Großteil der enthaltenen Luft bereinigt. Ohne diese Methode lag die maximal erreichbare Stromstärke nur bei ungefähr 10 mA. Doch zeigt sich auch nach der beschriebenen Wasserstoffspülung das beschriebene Verhalten bei etwa 50 mA (Abbildung 2.4).

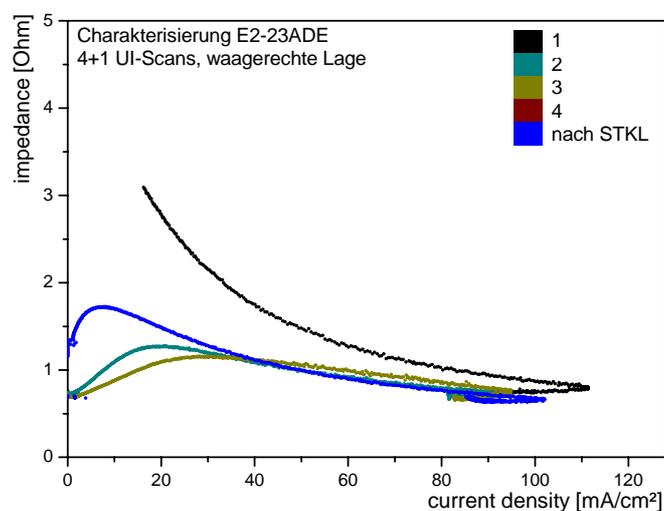


Abbildung 2.5: Kennlinie für den Innenwiderstand der Brennstoffzelle im Dead-End-Betrieb in Abhängigkeit der Stromdichte

Im Gegensatz zur idealen Spannungsquelle hat die Zelle einen Innenwiderstand, welcher durch die begrenzte Ionenleitfähigkeit der Membran, der begrenzten Querleitfähigkeit der Elektroden- bzw. Kathodenfolie hervorgerufen wird. Die Ionenleitfähigkeit der Membran ist abhängig von deren Feuchte. Somit sinkt der Innenwiderstand der Brennstoffzelle mit zunehmendem Strom auf einen niedrigen minimalen Wert ab, da bei höheren Strömen mehr Wasser erzeugt wird und die

Membran dieses zu einem Teil aufnehmen kann. Der Innenwiderstand wurde in den Messungen parallel zur Strom-Spannungskennlinie erfasst (Abbildung 2.5). Er liegt im stationären Fall je nach abgegebener Leistung bei $R_i = 0,8$ bis $1,3 \Omega$, kann aber nach längerer Liegezeit und entsprechender Austrocknung der Membran auch höhere Werte von einigen Ohm annehmen.

2.2.2 Wasserstoff–Strom–Kennlinie

Die Darstellung einer Wasserstoff–Strom–Kennlinie erweist sich als äußerst schwierig. Im Dead–End–Betrieb ist es nicht möglich, den Wasserstoffzufluss zu beschränken und die Stromstärke zu messen, die sich durch das Einprägen einer niedrigen Spannung in der Brennstoffzelle einstellt. Die Brennstoffzelle würde den kompletten Wasserstoff der in den Zuleitungen vorhanden ist verbrauchen und dabei einen hohen Unterdruck erzeugen. Einerseits können die verwendeten Flowcontroller mit der dadurch entstehenden Druckdifferenz nicht mehr korrekt arbeiten und befinden sich außerhalb des kalibrierten Betriebsbereiches. Andererseits ist die Verteilung des Wasserstoffs dann sehr stark durch Diffusion kontrolliert, weshalb sich ein stationärer Zustand erst nach extrem langer Zeit einstellt.

Um dennoch eine Abhängigkeit der elektrischen Stromstärke von der zugeführten Wasserstoffmenge darzustellen, wurde in den eigenen Messungen eine Dead–End–Brennstoffzelle verwendet und am Flowcontroller ein Volumenfluss von 1 sccm eingestellt. Es findet ein Druckausgleich statt, indem das Zuleitungssystem zur Brennstoffzelle den gleichen Wasserstoffdruck annimmt, wie eingangsseitig am Flowcontroller vorherrscht. Dadurch reduziert sich in der Folge der Wasserstoff–Fluss auf das Maß des strombedingten Verbrauchs in der Brennstoffzelle. Der Flowcontroller arbeitet dann als Flowmeter und lässt eine Darstellung des verbrauchten Wasserstoffs zu.

Abbildung 2.6 zeigt den gemessenen elektrischen Strom in Abhängigkeit des verbrauchten Wasserstoffs. Der Strom wurde durch eine elektronische Last von 0 bis 40 mA eingepreßt, und der Volumenfluss protokolliert. Dabei wurde ein Offset von 0,14 sccm herausgerechnet, der bei einem Strom von 0 mA am Flowcontroller abgelesen wurde. Die Darstellung zeigt zum Vergleich den theoretischen Verlauf nach Umrechnung des Volumenflusses in einen äquivalenten elektrischen Strom nach dem Faradayschen Gesetz, (Gl. 2.3) und (Gl. 2.4).

$$Q = It = \frac{mzF}{M} \rightarrow I = \frac{m}{t} \frac{zF}{M} . \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Dabei ist F die Faradaykonstante, M die Molmasse, z die Ladungszahl und m die Masse des umgesetzten Stoffes. Q ist die entstehende Ladung. Für 1 sccm (=ml/min) gilt:

$$1 \text{ sccm H}_2 \triangleq 143,43 \text{ mA} . \quad (\text{Gl. 2.4})$$

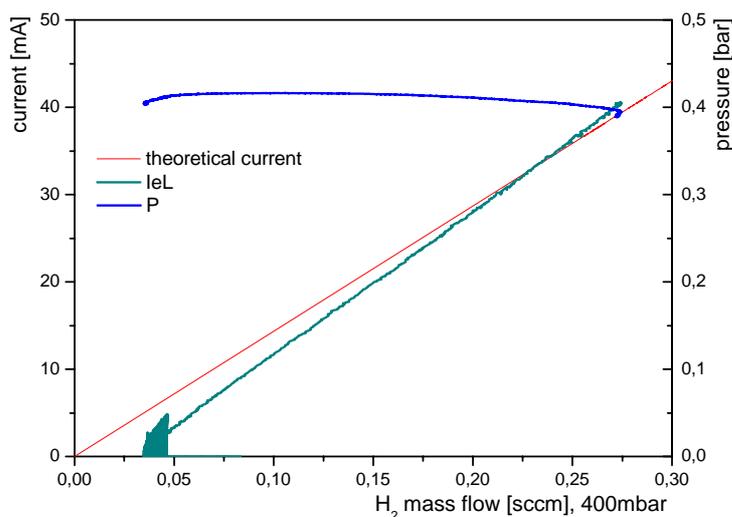


Abbildung 2.6: Strom in Abhängigkeit der Wasserstoffzufuhr

Es wird deutlich, dass die Brennstoffzelle mit zunehmendem Messverlauf mehr Strom liefern kann, als die theoretische Kurve annehmen ließe. Das lässt sich durch die Druckabnahme (blaue Kurve) erklären, die zeigt, dass mehr Wasserstoff aus dem Vorrat verbraucht wird als zugeführt wird. Ob das Maß der Druckabnahme dem Stromgewinn entspricht lässt sich leider nicht endgültig klären. Zusätzlich muss man annehmen, dass der oben erwähnte Offset von 0,14 sccm nicht über den gesamten Messbereich konstant ist. Der Offset enthält sowohl die Ungenauigkeit des Flowcontrollers, wie auch Verluste durch die unbestimmte Permeation von Wasserstoff durch die verwendeten Schläuche und Leckagen an den Schlauchverbindern des Zuleitungssystems.

2.2.3 Innere Verluste

Bei PEM-Brennstoffzellen ist eine Wasserstoff-Diffusion (Cross-Over) durch die MEA charakteristisch. Obwohl die Membran nur für Protonen durchlässig sein soll, kann eine gewisse Menge Wasserstoff durch die Membran diffundieren. Das hat neben dem reinen Verlust an Brennstoff auch zur Folge, dass dieser auf der Kathodenseite reagiert und damit die Zellspannung herabsetzt.

Die Membranhersteller geben für Wasserstoff eine Cross-Over-Stromdichte von $I_D = 1 \text{ mA/cm}^2$ an [GO06]. Effekt nimmt mit steigendem Druck und zunehmendem Alter der Membran zu. Mit der Membranfläche der verwendeten Brennstoffzellen von $A = 0,5472 \text{ cm}^2$ ergibt sich damit ein Verlust von mindestens 0,5 bis 0,6 mA, mit dem durch die Wasserstoffdiffusion durch die MEA gerechnet werden muss. Durch die geringe Molekülgröße gibt es auch einen Verlust durch Leckage und Dichtungsdiffusion, der ebenfalls nicht exakt bestimmt werden kann.

2.2.4 Dynamik

Als vierter Charakterisierungspunkt wurde die Dynamik der Brennstoffzelle untersucht. Die Dynamik lässt sich in ein rein kapazitives Verhalten und ein transportbedingtes Verhalten unterscheiden. Das kapazitive Verhalten wird durch die zeitliche Spannungsänderung bei einem Lastwechsel beschreiben. Dazu wurde eine Stufenkennlinie aufgenommen, bei der der Strom in Stufen von 5 mA (bzw. 10 mA bei den letzten beiden Sprüngen) von 0 auf 50 mA erhöht wurde. Jede Stromstufe wurde dabei für eine Zeit von 400 s konstant gehalten und der Spannungsverlauf dazu protokolliert. Die Messung zeigt Abbildung 2.7. Deutlich ist zu erkennen, wie die Spannung (schwarz) am Anfang jeder Stufe ein annähernd exponentielles Verhalten annimmt. Damit lässt sich eine Antwortzeit ermitteln.

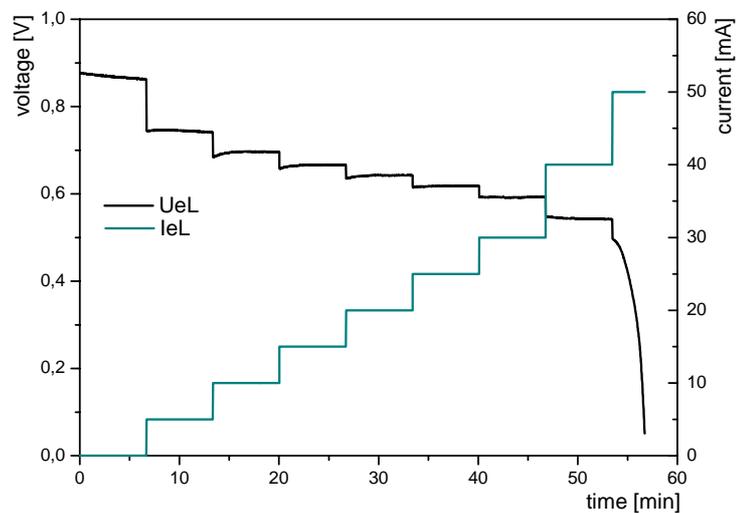


Abbildung 2.7: Stufenkennlinie der Brennstoffzelle

Schaltungstechnisch ist die längste Antwortzeit auf einen Stromwechsel interessant. Abbildung 2.8 zeigt im Detail den Verlauf der Zellspannung beim Stromsprung von 10 auf 15 mA. Um die Zeitkonstante zu bestimmen, wurde die Kurve im Anfangs- und Endwert normiert und exponentiell gefittet. Es ergibt sich so für die Brennstoffzelle eine maximale Antwortzeit der Spannung auf den Strom von $T = 50 \text{ s}$.

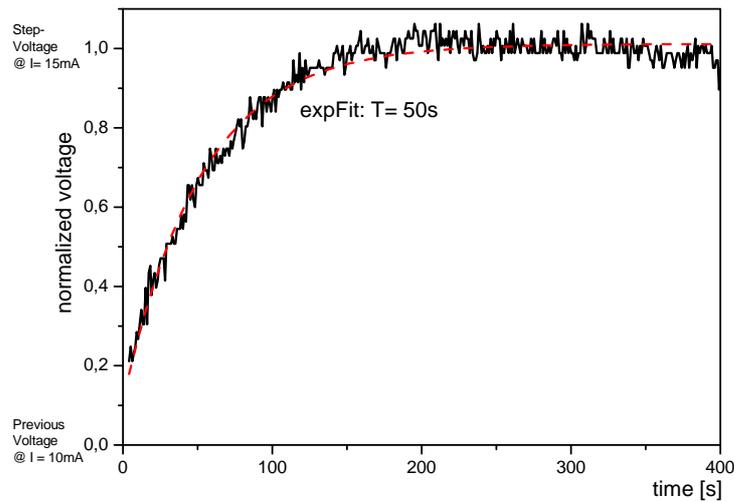


Abbildung 2.8: Detail der Stufenkennlinie bei 10–15 mA

Mit der Zeitkonstante und dem Innenwiderstand lässt sich die Ersatzkapazität der Brennstoffzelle berechnen:

$$\tau = RC \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Mit $\tau = 50 \text{ s}$ und $R = 1 \text{ } \Omega$ ist die Kapazität $C = 50 \text{ F}$.

Es gibt zwei physikalischen Ursachen dieser doch recht hohen Kapazität. Einerseits hat die Brennstoffzelle einen ähnlichen Aufbau wie die klassische Parallelplatten-Kondensator-Anordnung. Der Anteil, der daraus resultiert, ist relativ gering und lässt sich durch die allgemein bekannte Definition für einen Plattenkondensator (Gl. 2.6) berechnen.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Die Permittivität lässt sich für die MEA bei einem Wassergehalt von etwa 60 % annähernd zu $\epsilon_r = 50$ abschätzen (Wasser $\epsilon_r = 80,1$; Teflon $\epsilon_r = 2$). Mit $A = 1 \text{ cm}^2$, $d = 55 \mu\text{m}$ ergibt sich damit eine Kapazität von nur 0,8 nF.

Der überwiegende Anteil des kapazitiven Verhaltens resultiert aus den elektrochemischen und kinetischen Mechanismen der Brennstoffzelle. So kann sich in der porösen Katalysator-Elektroden-Schicht der MEA ein begrenztes Volumen an Reaktanten als eine Art Puffer auswirken. Beim Rückgang des Laststromes herrscht für eine gewisse Zeit ein starkes lokales Überangebot an Brennstoff. Bei der Zunahme des Laststromes wird zunächst lokal sehr schnell Brennstoff verbraucht, während sich das verstärkte Nachströmen erst später stabilisiert. Daraus folgt insgesamt die oben ermittelte Reaktionszeit. Durch die unbekannte Größe der Porosität lässt

sich das Verhalten nicht näher analytisch beschreiben. Da weitere Untersuchungen hierzu den Umfang dieser Arbeit überschreiten würden, werden nur die empirischen Ergebnisse verwendet.

2.2.5 Zusammenfassung BZ

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Mikrobrennstoffzelle sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Dargestellt sind die wichtigsten elektrischen Parameter, wie sie im Ersatzschaltbild verwendet werden. Die effektive Leerlaufspannung ist geringer als die vollkommen lastfreie Leerlaufspannung und wurde bei sehr geringer Strombelastung gemessen. Der maximale Laststrom wird durch die Brennstoffverarmung bedingt und liegt ebenfalls deutlich unter dem theoretisch erreichbaren Kurzschlussstrom. Der Innenwiderstand wurde während der Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie gemessen. Die Ersatzkapazität und die Antwortzeit wurden durch die Stufenkennlinie im Sprung von 10 auf 15 mA ermittelt.

Effektive Leerlaufspannung	Maximaler Laststrom	Innenwiderstand	Ersatzkapazität	Maximale Antwortzeit Spannung/ Strom	Maximaler Stromverlust durch H ₂ -Diffusion
[V]	[mA]	[Ω]	[F]	[s]	[mA]
0,75	50	0,8...1,3	50	50 (10 auf 15 mA)	0,6

Tabelle 2.1: Elektrische Parameter der IZM-Mikrobrennstoffzelle

In den vorigen Abschnitten wurden Aussagen zum möglichen Betriebsbereich getroffen, diese werden in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Ursache	Einschränkung
Transportprobleme beim Dead-End-Betrieb der Brennstoffzelle	$I_L < 50 \text{ mA}$
Degradation der BZ bei erzwungen niedriger Betriebsspannung	$U_{BZ} > 500 \text{ mV}$

Tabelle 2.2: Einschränkungen im Betriebsbereich der Brennstoffzelle

3 Wasserstoffentwicklungszelle

3.1 Aufbau

Bei den untersuchten Gasentwicklungszellen (GEZ) handelt es sich um die Varta-Type 4698. Diese galvanische Zelle ist ein elektrochemisches System aus Zinkpaste (Zn) und Kalilauge (KOH) als Elektrolyt. Die chemische Reaktion erfolgt bei Stromfluss an einem Nickel-Katalysator. [VA99]

Laut Herstellerangaben kann die „Varta 4698“ eine Menge von 1010 ml Wasserstoff entwickeln. Bei einer Entladung an $1\text{ k}\Omega$ gibt der Hersteller eine elektrische Kapazität von 2250 mAh bei 0,25 V bzw. 600 mWh an. Die Leerlaufspannung beträgt 0,45 V. Die Gasentwicklungszelle steht zum Zeitpunkt dieser Arbeit als Labormuster des Herstellers zur Verfügung. Veröffentlichungen und genaue Angaben zum Langzeitverhalten dieser Zelle liegen bisher noch nicht vor. Im Folgenden werden diese Kenndaten der Gasentwicklungszelle durch eigene Messungen genauer bestimmt.

Der mechanische Aufbau ähnelt der einer herkömmlichen Knopfzelle. In einem Metallbecher werden verschiedene Schichten (Zinkpaste, Katalysator, Elektrolyt, Separator) aufgebaut und mittels eines Deckels verpresst (Abbildung 3.1) [W193]. Auf den Aufbau der Gasentwicklungszelle wird in dieser Arbeit bewusst nicht näher eingegangen, es soll jedoch erwähnt werden, dass der Hersteller diesen Zelltyp auf die Verwendung als Wasserstoffentwicklungszelle optimiert hat. Dabei wurden laut Hersteller die Antwortzeit der Wasserstoffentwicklung, deren Temperaturabhängigkeit sowie die Pulsbelastbarkeit verbessert.

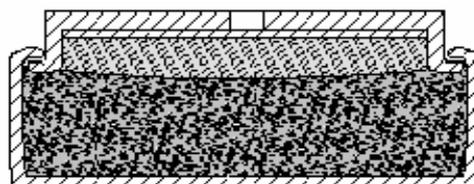
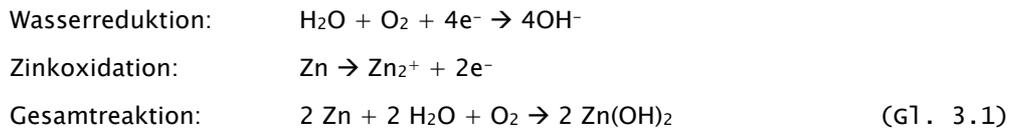


Abbildung 3.1: Schnittzeichnung einer Knopfzelle

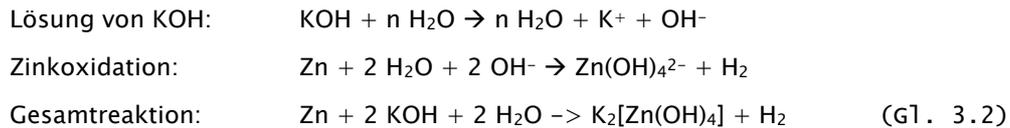
3.2 Funktion

Das Grundprinzip der Gasentwicklungszelle besteht in der kontrollierten Korrosion eines unedlen Metalls. Unter Luftzufuhr arbeitet die Gasentwicklungszelle deshalb ähnlich wie eine Zink-Luft-Batterie. Das Zink bildet dabei die Anode, die Kathode wird vom Luftsauerstoff gebildet. Über das Gehäuse erfolgt der Anschluss an den äußeren Stromkreis.

In der Betriebsart als Primärzelle wird allerdings kein Wasserstoff freigesetzt:



Unter Ausschluss von Sauerstoff reagiert Zink in KOH-Lösung wie folgt:



Für die Wasserstoffentwicklung im hier entwickelten System ist auf den Ausschluss von Umgebungsluft zu achten. Der Aufbau in einer geschlossenen Aufnahme kommt dieser Bedingung ausreichend entgegen. Ohne besondere Montageatmosphäre ist im aufgebauten System Luft enthalten, dessen Sauerstoffanteil bei der Erstinbetriebnahme zunächst abgebaut werden muss. Beim ersten Einschalten liegt daher für eine gewisse Zeit das Verhalten einer Zink-Luft-Batterie vor. Erkennbar ist dies an einer wesentlich höheren Leerlaufspannung, diese liegt bei Zink-Luft-Batterien bei 1,3 bis 1,6 V. Da die vorhandenen Gasentwicklungszellen durch einen speziellen Aufkleber gegenüber dem Luftsauerstoff relativ geschützt sind, erreichen sie eine Leerlaufspannung von 0,9 V. Entfernt man den Schutzaufkleber steigt die Leerlaufspannung schnell auf 1,3 V an. Beim Anlegen eines Verbrauchers reduziert sich die Spannung der Gasentwicklungszelle durch den Verbrauch von Sauerstoff auf den typischen Wert von 0,2 bis 0,4 V. Ohne Sauerstoffzufuhr wird dieses Verhalten bei der Messung bei konstanter Leistung (Abbildung 3.2) deutlich.

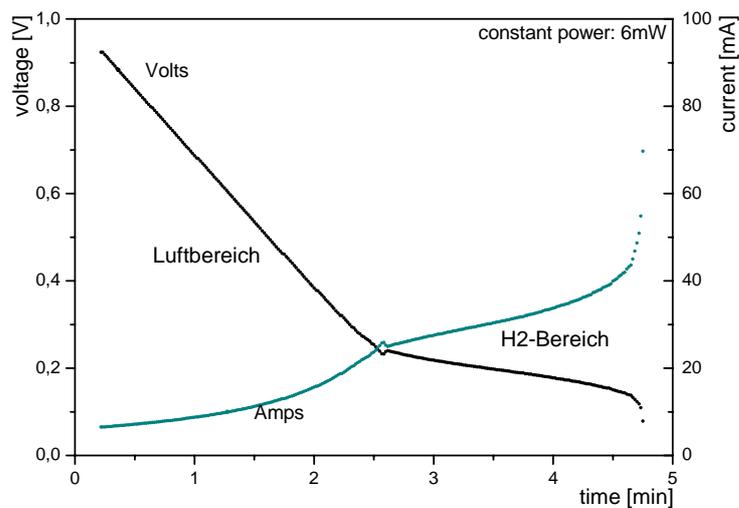


Abbildung 3.2: Anfangsverhalten der Gasentwicklungszelle

3.3 Charakterisierung

Vor der Entwicklung einer elektrischen Schaltung zur Regelung und Anpassung im Sinne der gegebenen Anwendung muss das elektrische Verhalten der Gasentwicklungszelle charakterisiert werden. Außerdem ist für das Zusammenwirken mit der Brennstoffzelle der Wasserstoffgehalt, dessen Produktionsrate und Dynamik zu ermitteln. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der verwendeten Gasentwicklungszelle dargestellt. Alle Parameter wurden durch eigene Messungen ermittelt und im Folgenden dargestellt.

3.3.1 Entladungskurven

Zunächst wurden die elektrische Kapazität der Gasentwicklungszelle und die Menge des erzeugbaren Wasserstoffs ermittelt. Es wurden Entladungskurven bei verschiedenen jeweils konstanten Strömen aufgenommen.

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen den Spannungsverlauf bei der Entladung mit 10, 20 und 30 mA Entladestrom. Die Versuche fanden in einer thermisch isolierten Kammer statt, so dass Schwankungen von Temperatur und Feuchte ausgeschlossen werden konnten.

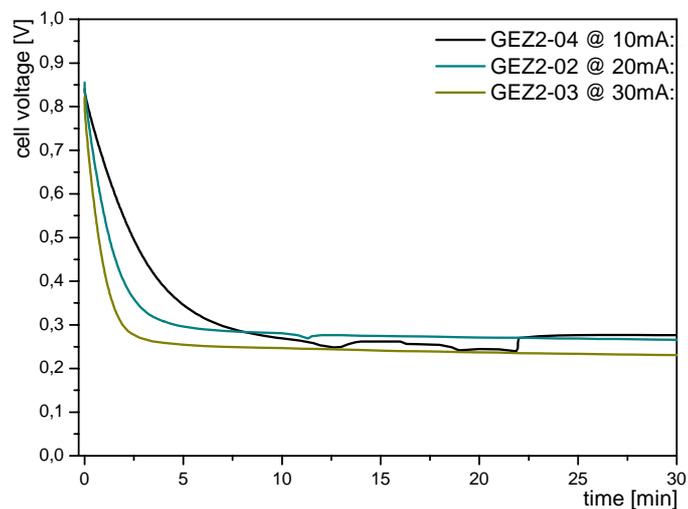


Abbildung 3.3: Einschaltverhalten der Gasentwicklungszelle

Es wird deutlich, dass die Entladung in mehrere Phasen unterteilbar ist. Unmittelbar nach dem Einschalten verhält sich die Gasentwicklungszelle wie eine Zink-Luft-Batterie und baut den im System enthaltenen Sauerstoff ab (Abbildung 3.3). Die Spannung sinkt in den ersten zehn Minuten auf einen lastabhängigen Wert von 0,2 bis 0,3 Volt. Diese Spannung ist die für Wasserstoffentwicklungszellen übliche Nennspannung.

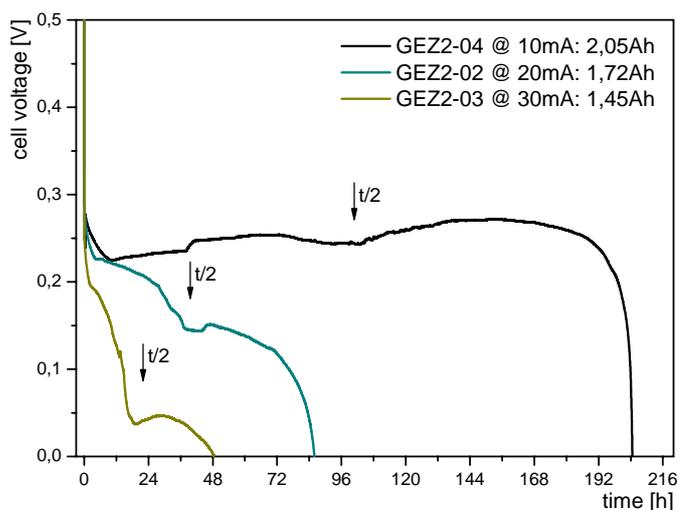


Abbildung 3.4: Entladung der Gasentwicklungszelle

In der zweiten Phase (Abbildung 3.4) fällt die Spannung im zeitlichen Verlauf weiter ab und erreicht bei etwa der Hälfte der Gesamtladung ein Plateau. Eventuell verändert sich bei diesem Ladezustand die Reaktion zu einem Mechanismus, bei dem die (neuen) Reaktionspartner schneller zur Verfügung stehen. Es wird vermutet, dass sich die Reaktionsmechanismen in den beiden Phasen im Hinblick auf das Transportvermögen der Reaktanten unterscheiden und in der Phase vor dem Plateau Diffusionsvorgänge die elektrochemische Reaktion limitieren. Bei nur geringer Stromentnahme tritt dieser Effekt nicht auf, der Transport der Reaktionspartner erfolgt offensichtlich schnell genug, es ist sogar eine gewisse Erholung des Zellenzustands zu erkennen.

In der letzten Phase kommt es zu einem mehr oder weniger plötzlichen Abfall der Zellspannung auf Null, wenn der gesamte Vorrat der Reaktanten aufgebraucht ist.

3.3.2 Wasserstoffgehalt

Während der Aufnahme der Entladungskurven wurde das gesamte erzeugte Gas über einer pneumatischen Wanne aufgefangen. Es wurde die Menge ermittelt, die die Gasentwicklungszelle während ihrer vollständigen Entladung erzeugt. Eine Analyse der Zusammensetzung des Gases wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen, sondern davon ausgegangen, dass ausschließlich Wasserstoff erzeugt wird. Tabelle 3.1 zeigt die jeweiligen Endwerte dieser Messreihe.

Entladestrom	Kapazität	Energiegehalt	Entladezeit	Wasserstoff
[mA]	[Ah]	[Wh]	[d]	[ml]
10	2,05	0,508	8,525	875
20	1,72	0,273	3,58056	780
30	1,45	0,111	2,01875	670

Tabelle 3.1: Endwerte zur Entladung der Gasentwicklungszelle

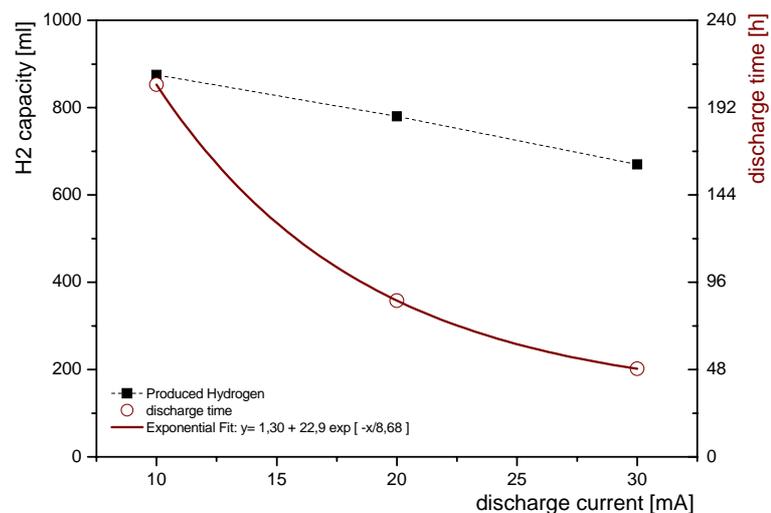


Abbildung 3.5: Wasserstoffproduktion und Entladezeit in Abhängigkeit des Entladestromes

Man erkennt in Abbildung 3.5 einen negativen linearen Zusammenhang zwischen der Strombelastung und der Wasserstoffentwicklung (schwarz gestrichen). Daraus lässt sich schließen, dass in der Gasentwicklungszelle mit zunehmendem Laststrom innere Verluste ebenfalls zunehmen und daher nicht die gesamte Stromstärke zur Wasserstoffproduktion genutzt werden kann. Da damit die Kapazität der Wasserstoffproduktion mit zunehmender Strombelastung stark abnimmt, erscheint ein Betrieb bei höheren Strömen nicht sinnvoll.

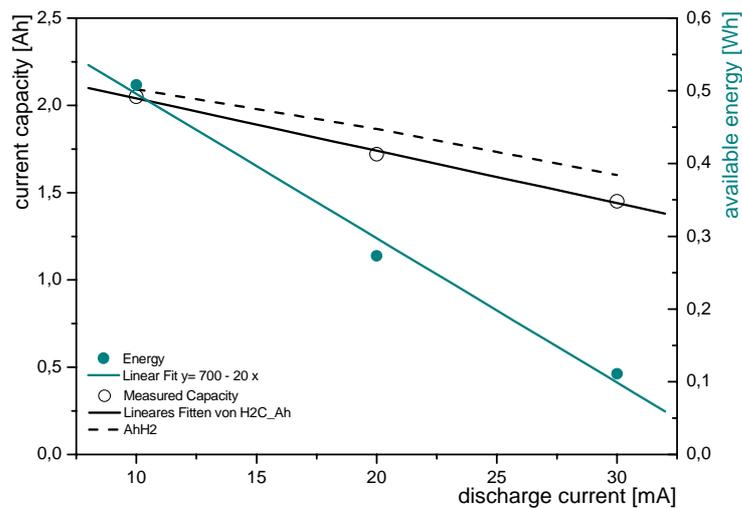


Abbildung 3.6: Elektrischer Energiegehalt in Abhängigkeit des Entlastromes

Im Vergleich der abnehmenden Wasserstoffproduktion bei zunehmendem Laststrom (Abbildung 3.5) mit Abbildung 3.6, wird deutlich, dass die Gasentwicklungszelle gleichermaßen weniger Ladungskapazität bietet, wenn sie bei höheren Strömen entladen wird. Daraus lässt sich vermuten, dass der Vorrat an Reaktanten durch parasitäre Effekte bei höheren Strömen schneller verbraucht wird, und damit die Zelle weniger Wasserstoff erzeugen kann.

Weiterhin wurde in Abbildung 3.6 die entwickelte Wasserstoffmenge mittels des Faradayschen Gesetzes ($1 \text{ l}_{\text{H}_2} = 143,43/60 \text{ Ah}$, nach Gl. 3.5) und Gl. 3.6) in Amperestunden umgerechnet und gestrichen dargestellt (AhH₂). Natürlich kann nach Faraday nicht mehr Wasserstoff entstehen, als nach dem Stromäquivalent der elektrischen Kapazität entspricht. Dass die Darstellung dennoch eine positive Differenz aufweist wird damit begründet, dass das Auffangen in der pneumatischen Wanne das Gas in einem Unterdruck hält und damit zwangsläufig ein größeres Volumen am Messzylinder abgelesen wird. Die Abweichung beträgt maximal 10 %.

Der genaue chemische Vorgang wird in dieser Arbeit nicht betrachtet, dennoch lässt sich die Erkenntnis verwenden, dass der Betriebsbereich 30 bis 40 mA nicht überschreiten sollte.

3.3.3 Strom–Spannungs–Kennlinie

PSpice–Modell

Zur Strom–Spannungskennlinie wurde ein PSpice–Ersatzschaltbild entwickelt, welches den Verlauf der Kennlinie annähernd gut repräsentiert. Dieses PSpice–Modell kann später bei der Simulation der verschiedenen Schaltungsentwürfe verwendet werden, um das Verhalten des Verbundsystems qualitativ zu beschreiben. Das Modell basiert auf einer spannungsgesteuerten Stromquelle wie es in [OH03] vorgestellt wurde. Die Stromquelle verwendet eine vereinfachte Form der Butler–Volmer–Gleichung (Gl. 3.3).

$$I = A i_0 \exp\left[\frac{\alpha F}{RT} (U - U_0)\right] \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Dabei sind F die Faradaykonstante, R die Gaskonstante und T die Temperatur. $(U-U_0)$ ist die Aktivierungsüberspannung des galvanischen Systems und α ein systemabhängiger Parameter. In der Simulation wurde der Term $A i_0$ zu i_{0g} zusammengefasst und als Parameter verwendet, um das Modell an die gemessenen Kennlinien anzufitten.

Abbildung 3.7 zeigt das für die Simulation verwendete Schaltbild. Wie im Fall für die Brennstoffzelle (siehe Kap.2.2.1, S.11) wird der Innenwiderstand mit dem RGZ realisiert. Weiterhin sind V0GZ, die Leerlaufspannung der Gasentwicklungszelle und die spannungsgesteuerte Stromquelle IGEZ in der Schaltung enthalten. VL dient wiederum dem Einprägen einer veränderbaren Lastspannung, wodurch das Auftragen der Strom–Spannungskennlinie ermöglicht wird.

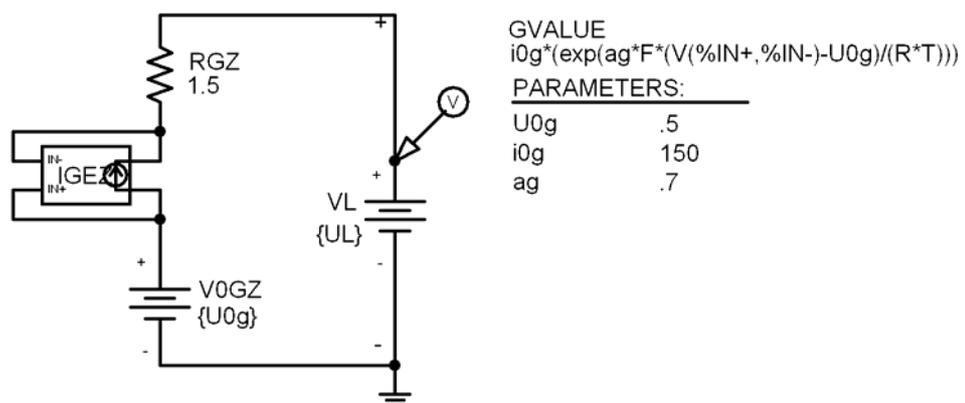


Abbildung 3.7: PSpice–Ersatzschaltbild der Gasentwicklungszelle

Messung

Die Strom–Spannungskennlinie (Abbildung 3.8) charakterisiert das Verhalten der Wasserstoffentwicklungszelle als reale Spannungsquelle. Im Gegensatz zur idealen Spannungsquelle hat die Gasentwicklungszelle einen Innenwiderstand. Dieser ergibt sich aus der effektiven Leerlaufspannung und dem Kurzschlussstrom:

$$R_i = \frac{U_0}{I_K} . \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Der Innenwiderstand muss von der Steuerelektronik berücksichtigt werden und wurde in den Messungen durch lineares Fitten mittels obiger Gleichung (Gl. 3.4) zu $R_i \approx 300 \text{ mV}/150 \text{ mA} = \underline{2 \Omega}$ errechnet. Zusätzlich wurde die Impedanz mit einem Hioki Batterietester gemessen, sie betrug bei allen verwendeten Exemplaren etwa $\underline{1,5 \Omega}$. Abbildung 3.8 zeigt den Verlauf verschiedener Strom–Spannungskennlinien von gleichen Gasentwicklungszellen.

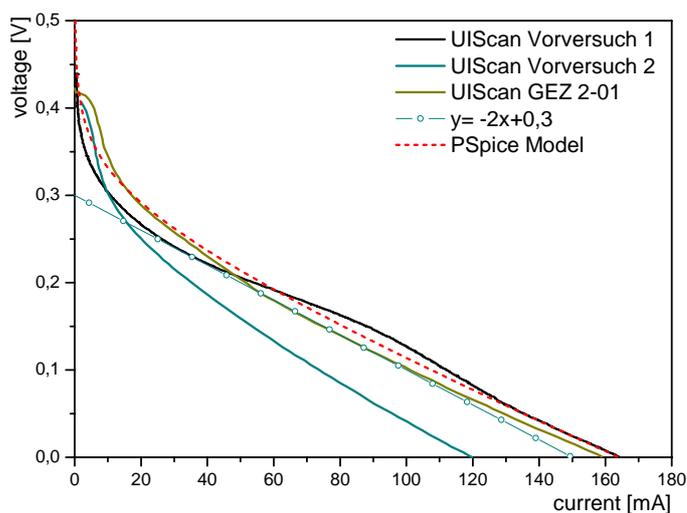


Abbildung 3.8: Strom–Spannungskennlinie Gasentwicklungszelle

In den Abweichungen kann man die Produktstreuung erkennen. Da die Messung unabhängig von der Entladungsvorgeschichte durchgeführt werden sollten, wurden immer frische Exemplare verwendet.

3.3.4 Strom–Wasserstoff–Kennlinie

Ein wichtiges Kriterium im Hinblick auf die betrachtete Anwendung stellt die Ausbeute an Wasserstoff bei gegebenem Stromfluss durch die Gasentwicklungszelle dar. Es wurde experimentell untersucht, wie viel Wasserstoff bei einem eingepprägten Strom erzeugt wird. Der Strom wurde durch eine elektronische Last in Stufen von 5 bis 45 mA variiert. Der erzeugte Wasserstoff wurde durch einen MKS–Flowcontroller geleitet und damit der Volumenfluss gemessen und in einen stöchiometrisch äquivalenten Strom (mA) nach dem Faradayschen Gesetz (Gl. 3.5) und (Gl. 3.6) umgerechnet.

$$Q = It = \frac{mzF}{M} \rightarrow I = \frac{m}{t} \frac{zF}{M} . \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Dabei ist F die Faradaykonstante, M die Molmasse, z die Ladungszahl und m die Masse des umgesetzten Stoffes. Q ist die entstehende Ladung. Für 1 sccm (= 1 ml/min) gilt:

$$1 \text{ sccm}_{\text{H}_2} \triangleq 143,43 \text{ mA} . \quad (\text{Gl. 3.6})$$

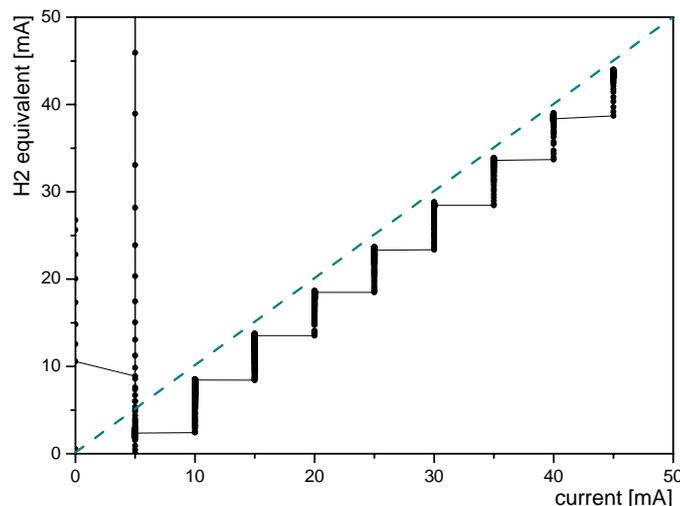


Abbildung 3.9: Strom–H₂–Stufenkennlinie Gasentwicklungszelle

Abbildung 3.9 zeigt die Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit des eingepprägten Laststromes, welcher in Schritten von 5 mA bis zu einem Strom von 45 mA erhöht wird. Es ist zu erkennen, dass sich die Wasserstofferzeugung in jedem Stufenschritt nach einer gewissen Zeit an die Ideallinie (gestrichelt) annähert und die Differenz auch bei höheren Strömen gleich bleibend niedrig ist. Die Differenz beträgt etwa 1 mA ($\triangleq 0,007 \text{ sccm}$).

Man kann zwei mögliche Ursachen dieser Stromdifferenz näher bestimmen. Zum einen geht Wasserstoff durch Diffusion und Leckagen durch die Aufnahme der Gasentwicklungszelle und

den Zuleitungen zum Flowcontroller verloren. Beim Lecktest zeigt der Flowcontroller einen Verlust von etwa $90 \mu\text{l}/\text{min}$ an, darin ist allerdings auch ein Skalenoffset von $40 \mu\text{l}/\text{min}$ enthalten. Beide Angaben wurden nach der Messung herausgerechnet, allerdings muss man annehmen, dass der Betrag durch die Druck- und Flussänderung nicht konstant über den gesamten Messbereich ist. Weiterhin hat die Gasentwicklungszelle innere Verluste durch den Stromfluss, wodurch nicht die gesamte Kapazität der Wasserstoffentwicklung zur Verfügung steht. Zusätzlich kommt der Auswertung erschwerend entgegen, dass der gemessene Wert mit $0,007 \text{ sccm}$ im Bereich der Messgenauigkeit des verwendeten Controllers liegt, weshalb die Aussage über den Betrag relativ unsicher ist. Insgesamt muss man daher die Betrachtung der Stromdifferenz auf das Gesamtsystem, also auf den Verbund von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle anwenden und erst dann weitere Schlüsse ziehen. Siehe dazu Kap.4, S.35.

3.3.5 Dynamik

Dynamik (U-I)

Ähnlich wie bei der Brennstoffzelle, ist das zeitliche Verhalten der Wasserstoffentwicklungszelle für die zu entwickelnde Schaltung wichtig. Die Wasserstoffentwicklungszelle ist eine elektrochemische Zelle, die auf die Gasproduktion optimiert wurde. Sie reagiert bei Lastwechseln wie ein Kondensator, dessen Kapazität sich durch eine Zeitkonstante experimentell ermitteln lässt.

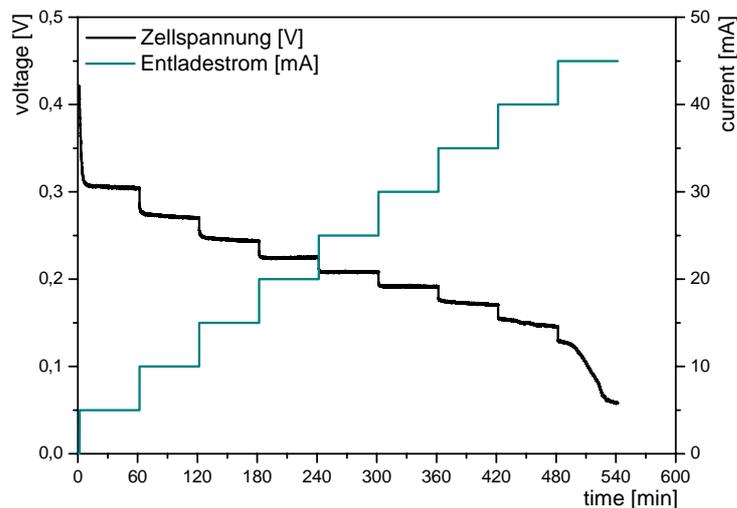


Abbildung 3.10: Stufenkennlinie Gasentwicklungszelle

Abbildung 3.10 zeigt den zeitlichen Verlauf von Zellspannung und Strom einer Stufenkennlinie. Dabei wurde durch eine elektronische Last ein Strom in Schritten von 5 bis 50 mA eingeprägt, die Messung wurde allerdings wegen des starken Spannungseinbruchs bei 45 mA abgebrochen.

Im unteren Leistungsbereich, bei Strömen kleiner 20 mA, ist das Kondensator-Verhalten deutlich ausgeprägt: die Zellspannung fällt exponentiell auf den jeweils nächsten stationären Wert. Bei höheren Strömen ab 35 mA kommt es zu einem deutlich sichtbaren Leistungsabfall, der sich durch einen möglichen Rückstau von Wasserstoff erklären lässt. Wenn dieser nicht schnell genug den Reaktionsraum verlassen kann, werden die Reaktanten verdrängt und die Gasentwicklungszelle kann ihre volle Leistung nicht mehr entfalten. In der Folge bricht die Zellspannung deutlich ein. Zwischen diesen beiden Betriebszuständen existiert ein Bereich, in dem Stromsprünge bis zu den getesteten 5 mA keinen sichtbaren Einfluss auf das zeitliche Verhalten der Spannungsänderung haben.

Weiterhin haben Experimente gezeigt, dass es bei einer hohen Wasserstoffproduktion (bei 50 mA Last) zu einem Ausschäumen des Elektrolyten aus der Zelle kommen kann. Wahrscheinlich kann der erzeugte Wasserstoff nicht mit gleicher Geschwindigkeit die Zelle verlassen. Der Rückstau führt dann zum Elektrolytaustritt. Die zu entwickelnde Schaltung sollte aus den genannten Gründen die Strombelastung für die Wasserstoffentwicklungszelle auf einen maximal zulässigen Wert von etwa 40mA beschränken.

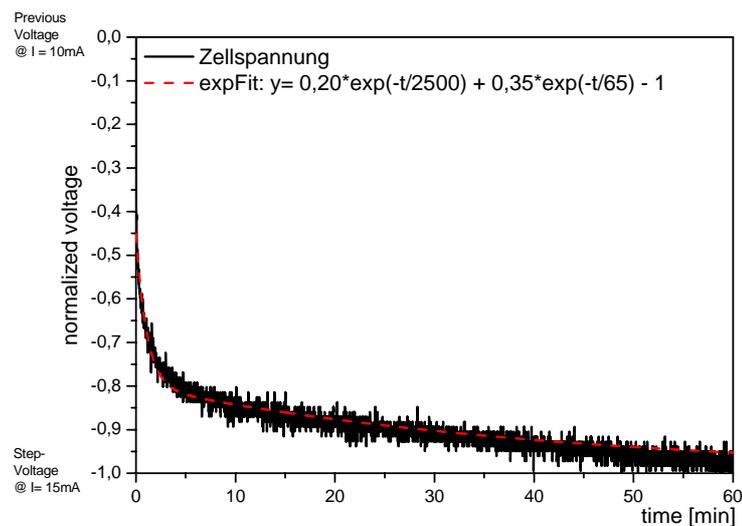


Abbildung 3.11: Detail der Stufenkennlinie bei 10–15mA

Zur Bestimmung der maximalen Zeitkonstante wurde das Detail der Stufenkennlinie beim Stromsprung von 10 auf 15 mA gewählt (Abbildung 3.11). Es ergibt sich bei einem doppelt exponentiellen Fit für den maßgeblichen Koeffizienten eine Zeitkonstante von $T = 65 \text{ s}$. Mit der Zeitkonstante und dem Innenwiderstand lässt sich die Ersatzkapazität der Gasentwicklungszelle berechnen:

$$\tau = RC \quad (G1. 3.7)$$

Mit $\tau = 65 \text{ s}$ und $R = 2 \text{ } \Omega$ (siehe Kap. 3.3.3, S. 27) ist die Kapazität $C = 32 \text{ F}$.

Dynamik (H₂-I)

Die Wasserstoffentwicklung der Gasentwicklungszelle gehorcht dem Faradayschen Gesetz (Gl. 3.5), der Volumenfluss des erzeugten Wasserstoffes ist direkt proportional zum elektrischen Strom. Allerdings benötigt der Wasserstoff eine gewisse Diffusionszeit, bis er die Gasentwicklungszelle verlässt und den entsprechenden Volumenfluss in den weiterleitenden Kanälen der Aufnahme erreicht. Diese Antwortzeit wurde bestimmt, indem durch eine elektronische Last ein Strom in Stufen von 5 bis 45 mA eingepreßt wurde.

Wie bei der Bestimmung der Wasserstoff-Strom-Kennlinie wurde der entstehende Wasserstoff durch einen MKS-Flowcontroller geleitet und damit der Volumenfluss bestimmt. Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 zeigen die zeitliche Entwicklung von Wasserstoff in Abhängigkeit der eingepreßten Stromstufen.

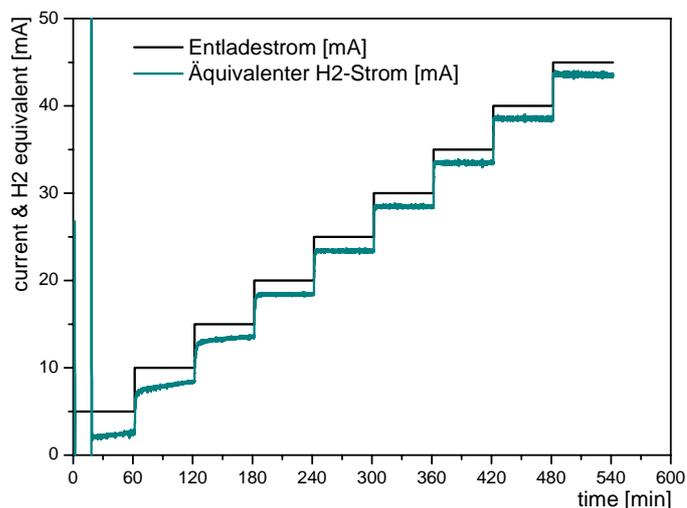


Abbildung 3.12: Wasserstoffproduktion bei gegebenem Entladestrom

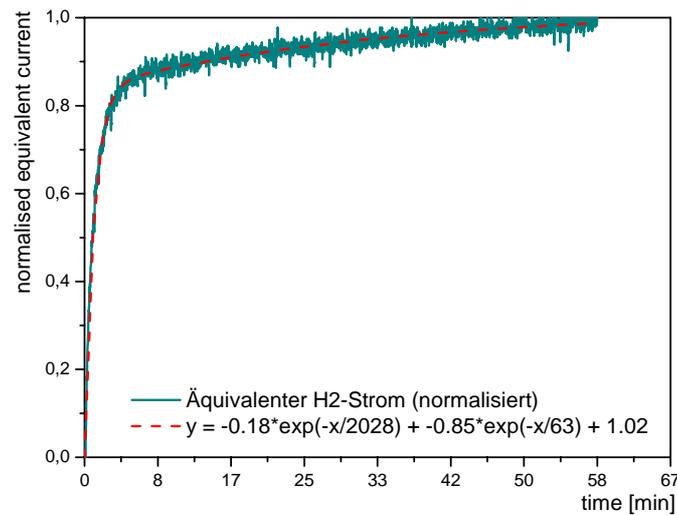


Abbildung 3.13: Detail aus Abbildung 3.12, Sprung auf 15mA

Bei einem doppelt exponentiellen Fit ergibt sich für den maßgeblichen Koeffizienten eine maximale Antwortzeit bezüglich der Wasserstoffentwicklung von $T = 63 \text{ s}$. Im Langzeitverhalten stabilisiert sich die Wasserstoffentwicklung erst nach 2028 s, also 34 Minuten. Beide Effekte sind hauptsächlich bei Strömen unter 20mA festzustellen, bei höheren Strömen erfolgt die Wasserstoffentwicklung wesentlich rascher, sodass ein zeitliches Einschwingen kaum noch erkennbar ist. Es wird daher ein Betriebsbereich oberhalb 20 mA empfohlen.

Weiterhin muss man die Betrachtung der Wasserstoff-Antwortzeit im Verbundaufbau mit Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle wiederholen. Bei der eben geführten Darstellung blieb der Transportweg des Wasserstoffs in der Aufnahme unberücksichtigt. Von diesem so genannten Totvolumen hängt aber maßgeblich ab, in welcher Zeitspanne der erzeugte Wasserstoff den Anodenraum der Brennstoffzelle erreicht und diese in den gewünschten Betriebszustand geht.

3.3.6 Zusammenfassung GEZ

In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der Charakterisierung der Wasserstoffentwicklungszelle zusammengefasst. Dargestellt sind die wichtigsten elektrischen Parameter, wie sie im Ersatzschaltbild verwendet werden. Die effektive Leerlaufspannung wurde bei sehr geringer Strombelastung nach dem Verlassen des Zink-Luft-Betriebs gemessen. Der maximale Laststrom wird bedingt durch die beschränkte Transportfähigkeit des Wasserstoffs und liegt damit unter dem theoretisch erreichbaren Kurzschlussstrom. Der Innenwiderstand wurde daher durch die Steigung der Strom-Spannungskennlinie im linearen Bereich berechnet.

Effektive Leerlaufspannung	Maximaler Laststrom	Innenwiderstand	Ersatzkapazität	Maximale Antwortzeit Spannung/ Strom	Maximale Antwortzeit Strom/ Wasserstoff
[V]	[mA]	[Ω]	[F]	[s]	[s]
0,3	50	1,5	32	65	63

Tabelle 3.2: Elektrische Parameter der Gasentwicklungszelle

In den vorigen Abschnitten wurden Aussagen zum möglichen Betriebsbereich getroffen, diese werden in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Ursache	Einschränkung
Leistungsabfall und Ausschäumen von Elektrolyten bei höheren Stromdichten	$I_L < 40 \text{ mA}$
Lange Reaktionszeit bei Strömen bis 20 mA	$I_L > 20 \text{ mA}$

Tabelle 3.3: Einschränkungen im Betriebsbereich der Gasentwicklungszelle

4 Verbund beider Zelltypen in einer Aufnahme

Vor der Entwicklung der möglichen elektrischen Beschaltungen wurde der Betrieb der beiden Zelltypen im mechanischen Verbund evaluiert. Dazu wurden Brennstoffzellen auf die speziell entwickelten Aufnahmen montiert, welche gleichzeitig die Wasserstoffentwicklungszellen aufnehmen. Die Versorgung der Brennstoffzelle mit Wasserstoff erfolgt dadurch so unmittelbar wie möglich, ohne verlustbehaftete Schläuche und Verbindungsstücke. Diese direkte Montage reduziert das Totvolumen, wodurch der Wasserstoff schneller in den Anodenraum der Brennstoffzelle gelangen kann. Die Mikrobrennstoffzelle wird direkt unter eine Andruckplatte platziert, während die Gasentwicklungszelle in dem weißen Kunststoffkörper eingesetzt wird (Abbildung 4.1).

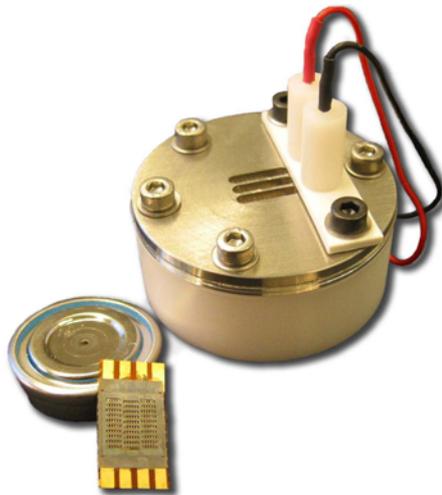


Abbildung 4.1: Verbundaufnahme für GEZ und BZ

Die Charakterisierung der verwendeten Zelltypen wurde mit der Betrachtung des gesamten Zellverbundes abgeschlossen. Abbildung 4.2 zeigt den verfügbaren Strom der Brennstoffzelle in Abhängigkeit des der Wasserstoffentwicklungszelle eingepprägten Stroms. Es zeigt sich eine Stromdifferenz, die durch den Verlust von Brennstoff durch Diffusion durch die MEA und die Dichtungen des Systems bedingt ist. Der Hersteller der verwendeten Membran-Elektroden-Einheiten gibt einen Diffusionsstrom von etwa 1 mA/cm^2 (bei $\Delta p = 0 \text{ bar}$) an. Da die Mikrobrennstoffzellen eine aktive Fläche von $0,5472 \text{ cm}^2$ haben, muss mit einem Verlust von mindestens $0,5 \text{ mA}$ gerechnet werden. Im Idealfall würde die Brennstoffzelle nach dem Faradayschen Gesetz den gleichen elektrischen Strom liefern, wie für die Wasserstofferzeugung in der Gasentwicklungszelle eingepragt wird (Abbildung 4.2, schwarze Linie).

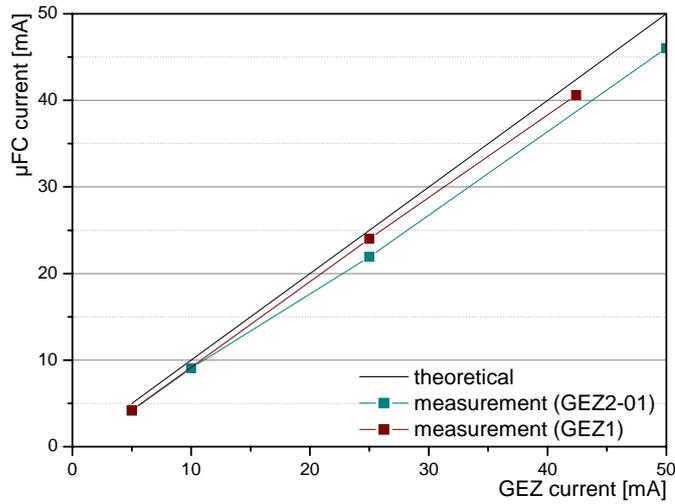


Abbildung 4.2: Gasentwicklungszelle versorgt Brennstoffzelle

Um die beschriebene Abhängigkeit genauer zu erfassen, wurde eine Stufenkennlinie des Zellverbundes aufgenommen. Hierbei wurde der Wasserstoffentwicklungszelle ein Strom in Stufen von 0 bis 50 mA eingeprägt, während die Brennstoffzelle durch das Messsystem unterstöchiometrisch auf 200 mV gehalten wurde. Dabei wird der Brennstoffzelle der maximal mögliche Strom entnommen, welcher damit ein Maß für den zur Verfügung stehenden Brennstoff darstellt.

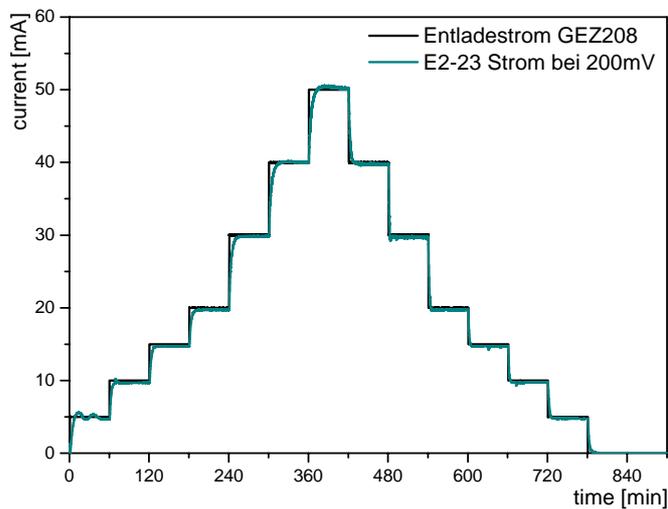


Abbildung 4.3: Stufenkennlinie des Zellenverbunds (Dead-End)

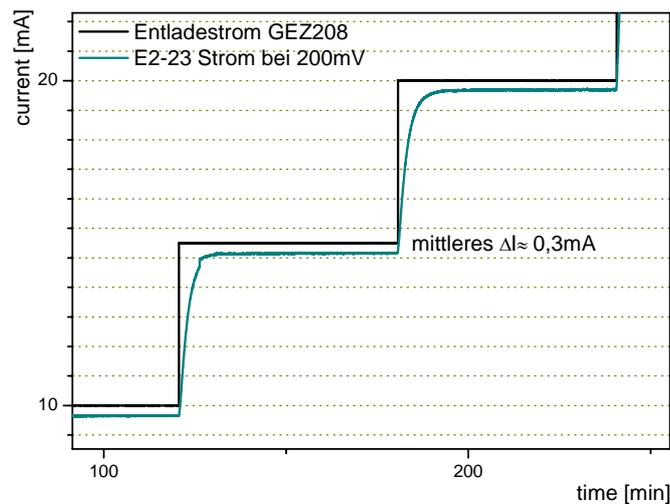


Abbildung 4.4: Detail bei 10–20mA der Stufenkennlinie (Dead-End)

Der zeitliche Verlauf beider Ströme ist in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 dargestellt. Die mittlere Differenz der gemessenen Zellströme wurde über den gesamten Bereich mit 0,3 mA ermittelt. Dieses Ergebnis stellt einen akzeptablen Wert dar, da es bei einem Arbeitspunkt von 30 mA nur 1% des Laststromes ausmacht. Weitere Messungen haben gezeigt, dass die Stromdifferenz zwischen einzelnen Brennstoffzellen schwankt und bis zu 1 mA annehmen kann. Insbesondere die Verwendung einer dünneren MEA hat hierauf einen an dieser Stelle nicht näher bestimmten Einfluss durch die unterschiedliche Wasserstoff-Permeabilität.

Der später verwendete Open-End-Betrieb führt dagegen zu einer Differenz von bis zu 3 mA. So zeigt Abbildung 4.5 die Stufenkennlinie bei Verwendung einer Open-End-Aufnahme. Außerdem wurde bei dieser Messung die Brennstoffzelle auf 500 mV gehalten, um sie weiter in ihren normalen Betriebsbereich zu bringen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stromdifferenz der beiden Zelltypen im Vergleich zum Dead-End-Betrieb größer ist. Das beweist, dass nicht der gesamte Brennstoff verbraucht werden kann und ein Teil ungenutzt über den offenen Ausgang ausströmt. Dieser Verlust kann im Gesamtsystem nur akzeptiert werden, wenn die Brennstoffzelle ihn durch ihre höhere Leistung mit einer geeigneten Verschaltung ausgleicht.

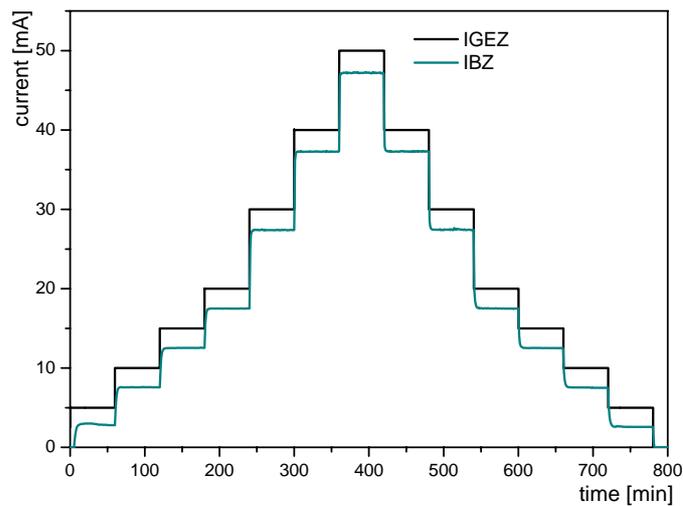


Abbildung 4.5: Stufenkennlinie Open-End-Aufnahme, $U_{BZ}=500\text{mV}$

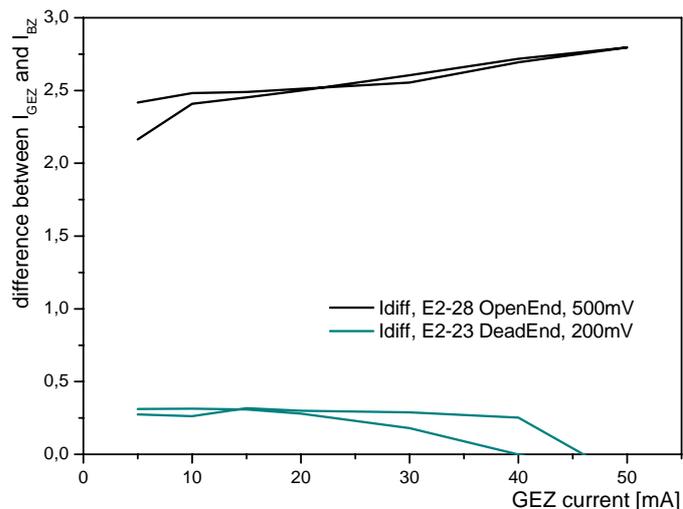


Abbildung 4.6: Stromdifferenz Open-End-Aufnahme, $U_{BZ}=500\text{mV}$

Abbildung 4.6 zeigt die besprochenen Stromdifferenzen beider Zelltypen in Abhängigkeit vom Strom der Gasentwicklungszelle. Die Werte wurden aus der Stufenkennlinie gewonnen, indem aus den jeweiligen stationären Zuständen die Stromdifferenz gemittelt wurde.

Es ist zu sehen, dass die Stromdifferenz mit höheren Strömen wächst. Eine mögliche Erklärung ist darin zu sehen, dass der höhere Strom einen größeren Volumenfluss an Wasserstoff erzeugt. Dieser resultiert im Flowfield der Mikrobrennstoffzelle in einem höheren Druckverlust und damit einem höheren Eingangsdruck. Dieser höhere Druck im Anodenraum führt allerdings auch zu einer erhöhten Diffusion von Wasserstoff durch die MEA, wodurch der starke Verlust beim Brennstoffzellenstrom erklärt werden kann.

4.1 Einschaltverhalten

Weiterhin wurde untersucht, welche Zeit das System benötigt, um aus dem völligen Ruhezustand (z.B. beim Wechsel der Gasentwicklungszelle) in den Betriebszustand überzugehen. Dazu wurde der Gasentwicklungszelle ein konstanter Strom von 20 mA eingeprägt und die Spannung der Brennstoffzelle auf 500 mV begrenzt. Abbildung 4.7 zeigt im Ergebnis sehr deutlich die Sauerstoff-Phase der Gasentwicklungszelle, bei der der im System enthaltene Luftsauerstoff abgebaut wird und noch kein Wasserstoff entsteht. Die Zellspannung sinkt in dieser Zeit von zwei Minuten auf die Nennspannung von 280 mV. Es dauert weitere drei Minuten, bis der ab dieser Phase erzeugte Wasserstoff im Anodenraum der Brennstoffzelle ankommt und der Brennstoffzelle Strom entnommen werden kann. Nach insgesamt 15 Minuten erreicht auch die Brennstoffzelle den gewünschten Betriebsbereich.

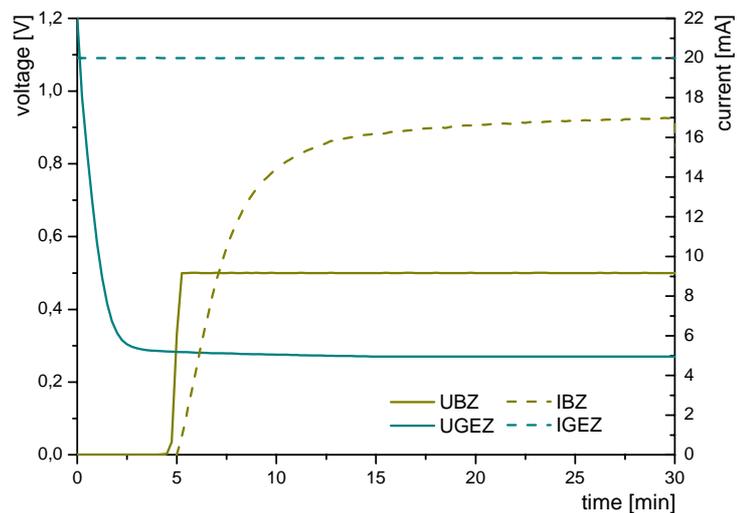


Abbildung 4.7: Einschaltverhalten Open-End-Aufnahme, $U_{BZ}=500\text{mV}$

4.2 Dynamik

Um zu ermitteln, mit welcher Reaktionszeit der maximale Strom der Brennstoffzelle bei einem Lastwechsel zur Verfügung steht, wurde eine einzelne Stromstufe von 50 mA in die Gasentwicklungszelle eingeprägt und wiederum der Strom der Brennstoffzelle bei 200 mV gemessen. Abbildung 4.8 zeigt die Reaktion auf den Lastwechsel und den Nachlauf der Brennstoffzelle im untersuchten Zellverbund. Durch exponentiellen Fit wurde eine Zeitkonstante von $T = 330 \text{ s}$ ermittelt.

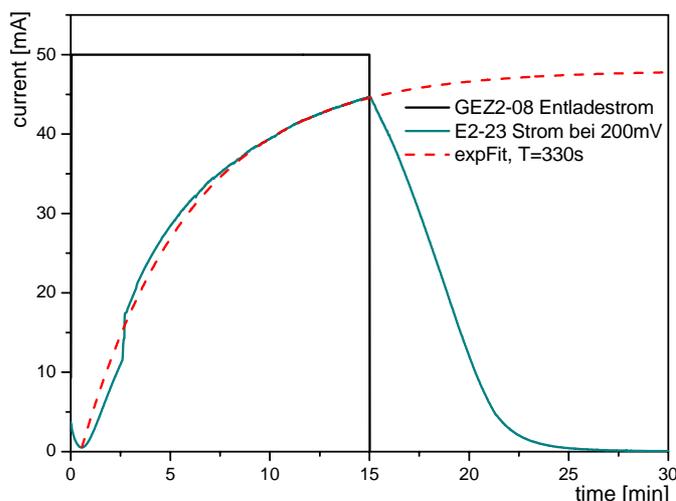


Abbildung 4.8: Lastwechselverhalten des Zellenverbunds

Damit ergibt sich für jede Anwendung unabhängig von den hier vorgestellten Schaltungen das Problem, dass die volle Leistungsbereitschaft der Energiequelle erst nach etwa 15 Minuten zur Verfügung steht. Dieser Zeitraum sollte in kritischen Anwendungen durch einen zusätzlichen Pufferakkumulator oder je nach Möglichkeit durch Hochkapazitäts-Kondensatoren (Ultra-Caps o.ä.) überbrückt werden. Die Antwortzeit ist fast ausschließlich von der Aufnahme selbst abhängig. In ihr wirkt sich hauptsächlich der Transportweg des Wasserstoffes aus. Die Antwortzeit der Gasentwicklungszelle hat mit etwa einer Minute dagegen einen relativ geringen Anteil (siehe Kap. 3.3.5, S. 30).

Es ist anzunehmen, dass höhere Ströme diesen Vorgang beschleunigen, während eine geringe Strombelastung eine wesentlich längere Einschaltzeit verursacht.

Beide Effekte (Einschaltvorgang und Lastwechsel) werden als Einschaltverhalten zusammengefasst und durch die Reaktionszeit von 15 min beschrieben.

4.3 Zusammenfassung Verbundaufbau

Bei der Charakterisierung der beiden Zelltypen wurde deutlich, dass ein einfaches Zusammenschalten von Brennstoffzelle und Gasentwicklungszelle nicht möglich ist.

Bei der elektrischen Parallelschaltung besteht die Gefahr des gegenseitigen Umpolens. Während des Einschaltvorgangs, welcher etwa 15 Minuten dauert, würde der Brennstoffzelle ein negativer Stromfluss eingeprägt, der zu starker Degradation der Elektroden-Katalysatorschichten führen kann. Umgekehrt würde die höhere Zellspannung der Brennstoffzelle die Gasentwicklungszelle schädigen und die Wasserstofferzeugung verhindern.

Die Serienschaltung kann die Spannungen der beiden Zelltypen zwar summieren, fordert aber den exakt gleichen elektrischen Strom durch Brennstoffzelle und Gasentwicklungszelle. Es wurde dagegen gezeigt, dass die Brennstoffzelle im Verbundsystem stets nur etwas weniger (2 bis 3 mA) Strom liefern kann, als die Gasentwicklungszelle Wasserstoff im Stromäquivalent erzeugt.

In der Folge muss eine elektrische Beschaltung entwickelt werden, welche einerseits den Einschaltvorgang berücksichtigt, als auch eine Wasserstoff-Mehrproduktion ermöglicht, um den geforderten Laststrom aus der Brennstoffzelle erhalten zu können. Es unterscheiden sich bei gleicher Stromstärke die Wasserstofferzeugung der Wasserstoffentwicklungszelle und der Wasserstoffbedarf der Brennstoffzelle. Dies liegt einerseits daran, dass die Gasentwicklungszelle den Wasserstoff nicht im Stromäquivalent 1:1 erzeugt, sondern je nach Leistungsdichte etwas weniger. Andererseits kommt es in der Brennstoffzelle zu einem Verlust von Brennstoff durch Diffusion durch die Membran, dem so genannten „Crossover“. Hierfür sind Lösungsmöglichkeiten im Rahmen des Schaltungsentwurfs zu erarbeiten.

5 Schaltungsvarianten

5.1 Anforderungen

Die zu entwickelnde Schaltung soll beide Zelltypen derart miteinander verschalten, dass sowohl die Gasentwicklungszelle als auch die Brennstoffzelle bei hoher Effizienz ihre optimale elektrische Leistung an die Last abgeben. Gleichzeitig soll die vorhandene Energie bestmöglich genutzt werden und eine drastische Steigerung der Energiedichte im Vergleich zu anderen Systemen erreicht werden.

Tabelle 5.1 zeigt alle bisher ermittelten elektrischen Parameter der verwendeten Gasentwicklungszellen und Brennstoffzellen.

	Effektive Leerlaufspannung	Maximaler Laststrom	Innenwiderstand	Ersatzkapazität	Maximale Antwortzeit Spannung/ Strom	Maximale Antwortzeit Strom GEZ/ Strom BZ	Maximaler Stromverlust
	[V]	[mA]	[Ω]	[F]	[s]	[min]	[mA]
BZ	0,75	50	0,5...1,3	50	50		
GEZ	0,3	40	1,5	32	65		
BZ+GEZ						15	0,3..3

Tabelle 5.1: Elektrische Parameter

Das Kernproblem des Zusammenspiels von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle ist der Zeitraum in dem der erzeugte Wasserstoff von der Gasentwicklungszelle bis zur Brennstoffzelle strömt. In dieser Zeit von etwa 15 Minuten kann die Brennstoffzelle weder ihre Nennspannung aufbauen noch elektrischen Strom liefern. Der Einschaltzustand unterscheidet sich dadurch grundlegend vom stationären Betriebszustand des Systems, bei dem beide Zellen die gewünschte Nennleistung erbringen. Die Brennstoffzelle darf also erst nach der Einschaltzeit dem System zugeschaltet werden. Die Schaltung soll diese Forderung ohne großen Aufwand selbsttätig erfüllen. Weiterhin soll die Brennstoffzelle im unteren Drittel ihres Leistungsbereiches betrieben werden, da sie sonst an Effizienz verliert. Insbesondere ist das Kurzschließen oder Umpolen der Brennstoffzelle zu vermeiden, da dabei eine Degradation der Brennstoffzelle auftritt. Durch die negative Spannung wird Kohlenstoff der MEA abgebaut, wodurch die Dreiphasengrenze (Elektrolyt, Elektrode, Katalysator) schrittweise zerstört wird.

5.2 Entwürfe

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die Gasentwicklungszelle mit der Brennstoffzelle elektrisch in Serie oder aber parallel zu schalten. Die gaseitige Verschaltung ist davon unberührt immer seriell, die Gasentwicklungszelle versorgt die Brennstoffzelle direkt über einen kurzen Zuleitungskanal mit Wasserstoff.

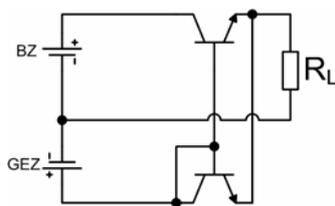
5.2.1 Parallelschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle

Die Parallelschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle ermöglicht einen besonders unkomplizierten Betrieb beider Zellen. Vor allem beim kritischen Einschaltverhalten wird die Brennstoffzelle nicht durch Umpolen oder Kurzschluss belastet (es sind wenige zusätzliche Bauelemente nötig). Die verfügbare elektrische Leistung wird durch die Parallelschaltung im Vergleich zur einzelnen Gasentwicklungszelle verdoppelt, da die Betriebsspannung des Systems der Spannung der Gasentwicklungszelle entspricht und durch das Hinzuschalten der Brennstoffzelle der doppelte Strom entnommen werden kann. Allerdings stellt die sehr geringe Ausgangsspannung des Systems einen schwerwiegenden Nachteil der Parallelschaltung dar. Der Vorteil dieser Schaltungsvarianten liegt in der hohen Ausbeute bezogen auf die zur Verfügung stehende chemische Energiemenge, da einerseits keine zusätzliche Belastung der Gasentwicklungszelle zur Mehrproduktion von Wasserstoff nötig ist und andererseits der Teilstrom, der von der Gasentwicklungszelle geliefert werden muss, im Vergleich zur Gesamtlast gering ist (knapp 20mA bei 40mA Gesamtstrom). Dadurch verbessert sich die Ausbeute bezogen auf den chemischen Energiegehalt der Gasentwicklungszelle (siehe Kap.3.3.2, S.25).

Die Leistung des Systems kann wie folgt berechnet werden:

$$P = U_{GEZ} \cdot (I_{GEZ} + I_{BZ}) \leq 2 \cdot P_{GEZ} \quad (G1. 5.1)$$

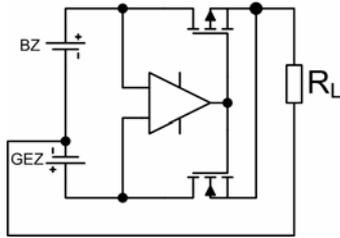
Stromspiegel



Durch eine Stromspiegelschaltung ist es möglich, beide Spannungsquellen mit dem gleichen Strom zu belasten. Genau betrachtet ist das Verhältnis der Ströme gleich dem Verhältnis der Transistorweiten [TS02], wodurch sogar eine Mehrbelastung der Gasentwicklungszelle eingestellt werden kann, wenn man eine

Wasserstoffmehrproduktion wünscht. Jedoch ist das Verhalten im Einschaltvorgang sehr ungünstig, da die Brennstoffzelle direkt nach dem Einschalten keinen Strom liefern kann. Ein zusätzliches Hindernis für den Einsatz dieser Schaltung ist, dass außerdem beide Spannungsquellen mindestens die Basis-Emitter-Spannung $U_{BE} > 0,6V$ erreichen müssen.

MOSFET Gates



Verfolgt man die Idee weiter, spannungsabhängig zwischen den beiden Quellen umzuschalten, bietet sich eine Schaltung mit Operationsverstärker (OPV) an. Der Differenzeingang des OPV bewirkt durch die annähernd unendliche Verstärkung, dass für den Fall $U_{BZ} > U_{GEZ}$ der OPV-Ausgang positive Betriebsspannung annimmt, in allen anderen Fällen negative Betriebsspannung.

Durch die nachgeschalteten MOSFETs (eine Seite P-Kanal, andere Seite N-Kanal) kann man so die Spannungsquelle mit der größeren Spannung auf die Last im Ausgang schalten. Die Schaltung hat allerdings zwei große Nachteile. Zum ersten wird eine Betriebsspannung für den OPV benötigt. Diese liegt für Low-Voltage-Typen bei minimal 3 V. Weiterhin schwingt die Schaltung im stationären Zustand zwischen den beiden Schaltzuständen hin und her, wobei höhere Verluste zu erwarten sind.

Schottkydioden

Die Parallelschaltung mit Schottkydioden (Abbildung 5.1, P2) hat den Vorteil, dass unter Last an beiden Dioden etwa die gleichen Ströme anliegen und daher auch die gleichen Spannungen. Daraus folgt, dass die Brennstoffzelle auf das Potential der Gasentwicklungszelle gezwungen wird und damit unterstöchiometrisch betrieben wird. Das heißt, dass der begrenzen Faktor der elektrochemischen Reaktion in diesem Fall der gelieferte Brennstoff ist. Daraus folgt, dass immer der maximal mögliche elektrische Strom aus der Zelle entnommen wird. Allerdings ist die Leistung ($P = U \cdot I$) nicht optimal, da die Spannung in dieser Betriebsweise geringer als der Nominalwert laut Strom-Spannungskennlinie ist.

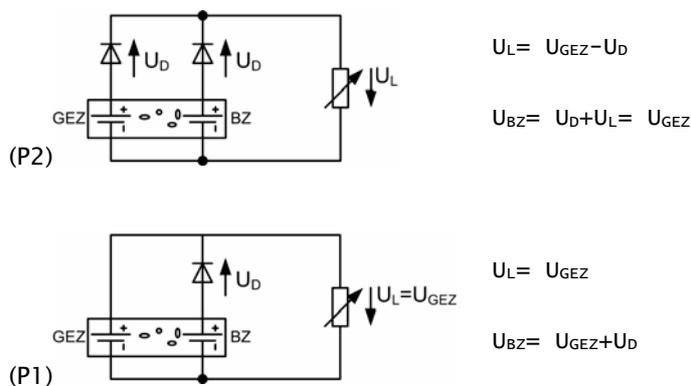


Abbildung 5.1: Möglichkeiten der Parallelschaltung der beiden Zelltypen mit Schottkydioden

Bei einem Lastrückgang kann die Brennstoffzelle höhere Spannungen erreichen, da sie noch von der vorhergehend produzierten Wasserstoffmenge profitieren kann. Da beim Lastrückgang aber weniger Strom aus der Gasentwicklungszelle gezogen wird, verarmt die Brennstoffzelle nach einer gewissen Zeit an Brennstoff und fällt wieder auf einen Wert nahe dem der Gasentwicklungszelle zurück.

Das Prinzip ist erstaunlich einfach und sehr gut selbstregelfähig. Im Leerlauf steigt die Spannung am Ausgang auf die zum Lastfall deutlich höhere Leerlaufspannung der BZ, was sich eventuell als Nachteil erweisen kann. Der Aufbau lässt sich weiter vereinfachen (Abbildung 5.1, P1), indem die Diode im Pfad der Gasentwicklungszelle weggelassen wird. Dann sind die Lastspannung und die Spannung der Brennstoffzelle jeweils um den Betrag der Diodenspannung größer als im Vergleich zur Schaltung P2. Allerdings kommt es nach dem Abschalten der Last zu einem Aufladevorgang der Gasentwicklungszelle durch die Brennstoffzelle, welche dabei den noch vorhandenen Wasserstoffvorrat im Anodenraum verbraucht. Dieser Zustand ist allerdings zu vermeiden, da es sich bei der Gasentwicklungszelle um eine nicht wieder aufladbare Primärzelle handelt.

Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 zeigen den Verlauf der Vorversuche zu der Schaltungsvariante P2, Parallelschaltung mit zwei Schottkydioden.

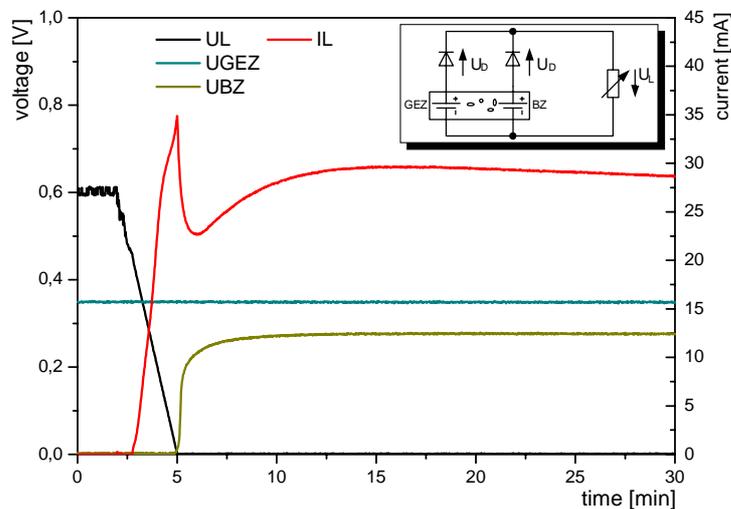


Abbildung 5.2: Einschaltverhalten der Parallelschaltung mit zwei Schottkydioden

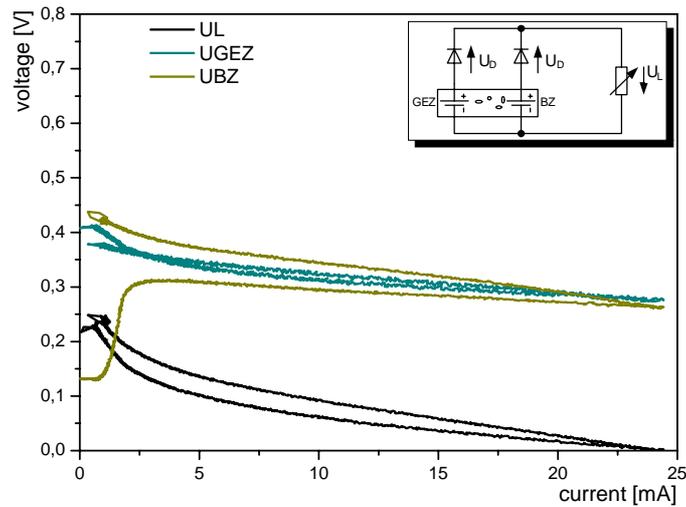


Abbildung 5.3: Strom-Spannungskennlinie der Parallelschaltung mit zwei Schottkydioden

Beide Darstellungen zeigen ein Problem, welches durch die Durchflussspannung der Dioden auftritt. Die Diodenspannung beträgt bei den verwendeten Typen 1N5819 bei 25mA etwa 300 mV und ist leicht abhängig vom Diodenstrom. Daraus folgt, dass beim Kurzschluss der Last ($U_L = 0\text{ V}$) die gesamte Spannung der Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle jeweils über die Dioden abfallen. Auch im lastfreien Fall ($I_L = 0\text{ mA}$) liegt die Leerlaufspannung am Ausgang des Systems bei nur 250 mV. Zur Verdeutlichung dieses Problems ist in Abbildung 5.3 die Ausgangskennlinie (schwarz) dargestellt. Sie zeigt, dass ein sinnvoller Betrieb dieser Schaltung nicht möglich ist, da die Ausgangsspannung für die meisten Anwendungen viel zu gering ist.

Bei den späteren Experimenten standen Schottkydioden mit sehr geringer Vorwärtsspannung (20L15 und LSM115, je etwa 80–100 mV) zur Verfügung, allerdings wurde die Parallelschaltung mit diesen Dioden nicht erneut untersucht, da das Grundproblem der Spannungsverringering nur reduziert, nicht jedoch vermieden wird.

5.2.2 Serienschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle

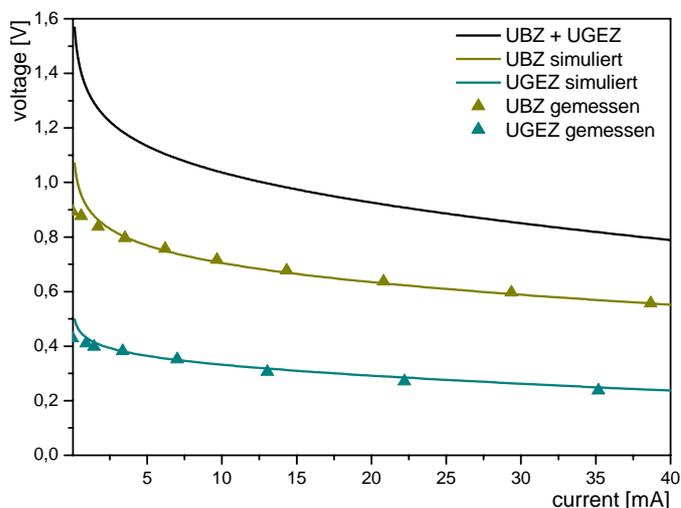


Abbildung 5.4: Motivation der Serienschaltung von Gasentwicklungszelle und Mikrobrennstoffzelle

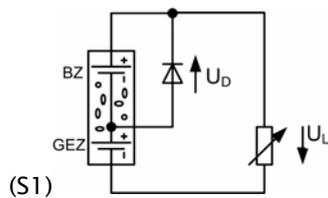
Die Motivation zur Serienschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle liegt in der Betriebsspannung der Brennstoffzelle, welche nach den ermittelten Strom-Spannungskennlinien (siehe Kap.2.2.1, S.11 und Kap.3.3.3, S.27) für gleiche Ströme mehr als doppelt so groß ist wie die Betriebsspannung der Gasentwicklungszelle. Damit ergibt sich rechnerisch im Vergleich zur einzelnen Gasentwicklungszelle eine mehr als doppelte so große Leistung. Die Leistung des Systems kann wie folgt berechnet werden:

$$P \leq (U_{GEZ} + U_{BZ}) \cdot I_{GEZ} > 2P_{GEZ} \quad (G1. 5.2)$$

Abbildung 5.4 zeigt die berechnete Kennlinie in Abhängigkeit des für beide Zellen identischen Laststromes (schwarz). Mit einer Leerlaufspannung von 1,5 V und einer Nennspannung von etwa 1 V liegt das System bereits im Bereich herkömmlicher Alkaline-Batterien.

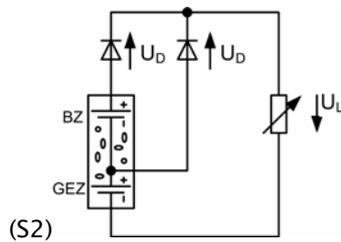
Im Folgenden werden Varianten der Serienschaltung vorgestellt.

Im ersten Designentwurf der Serienschaltung wird zur Brennstoffzelle ein Bypass mittels einer Diode vorgeschlagen (Abbildung 5.5, S1). Durch diese Diode fließt der gesamte Einschaltstrom, während die Brennstoffzelle noch keinen Wasserstoff zur Stromerzeugung erhalten hat. Unter der Annahme, dass der gesamte Strom der Gasentwicklungszelle auch durch die Brennstoffzelle fließt und die Brennstoffzelle ihre Betriebsspannung aufbauen kann, würde die Diode im stationären Zustand der Schaltung einfach sperren.



$$U_L = U_{GEZ} - U_D$$

$$U_{BZ} = -U_D$$



$$U_L = U_{GEZ} - U_D$$

$$U_{BZ} = U_D - U_D = 0$$

Abbildung 5.5: Möglichkeiten der Serienschaltung der beiden Zelltypen mit Schottkydioden

Allerdings wird dieser Zustand nicht erreicht. Da der verfügbare Wasserstoff für die Brennstoffzelle begrenzt ist, geht die Brennstoffzelle in den Verarmungszustand und kann die Diode nicht in den Sperrbereich steuern. Der maximale Strom der Brennstoffzelle ist immer etwas kleiner als der der Gasentwicklungszelle. In der Folge fließt der Differenzstrom durch die Diode, was dort zu einem Spannungsabfall U_D führt. Genau diese Spannung liegt dann gegensinnig an der Brennstoffzelle an, sie wird umgepolt. Die Maschengleichung Brennstoffzelle - Diode ergibt $U_{BZ} = -U_D$. Selbst wenn man eine ideale Diode ohne Spannungsabfall annimmt, wird der Brennstoffzelle damit zumindest ein Kurzschluss eingeprägt.

Der zweite Ansatz verhindert das Umpolen der Brennstoffzelle durch eine weitere Diode (Abbildung 5.5, S2). Allerdings wird der Brennstoffzelle bei den gleichen eben dargestellten Betriebsbedingungen ein Kurzschluss eingeprägt. Sowohl im umgepolten Zustand, als auch im Kurzschluss kommt es in der Brennstoffzelle zu starken Degradationserscheinungen. Dabei wird der Kohlenstoff der Elektrodenschicht der MEA abgebaut und damit schrittweise die Dreiphasengrenze (Elektrolyt, Elektrode, Katalysator) zerstört. Obwohl die Reihenschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle eine Spannungserhöhung verspricht, kann diese ohne weiteres nicht erreicht werden.

Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 zeigen den Verlauf der Vorversuche zu den Schaltungsvarianten S1 und S2, Serienschaltung mit einer bzw. zwei Schottkydioden.

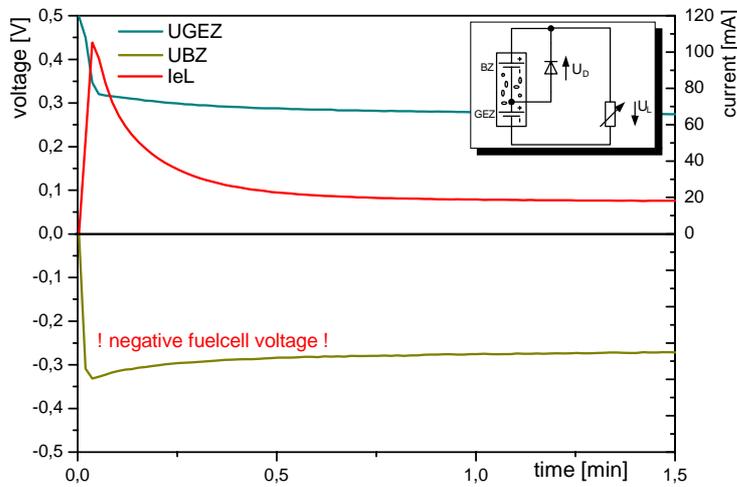


Abbildung 5.6: Serienschaltung, mit einer Schottkydiode

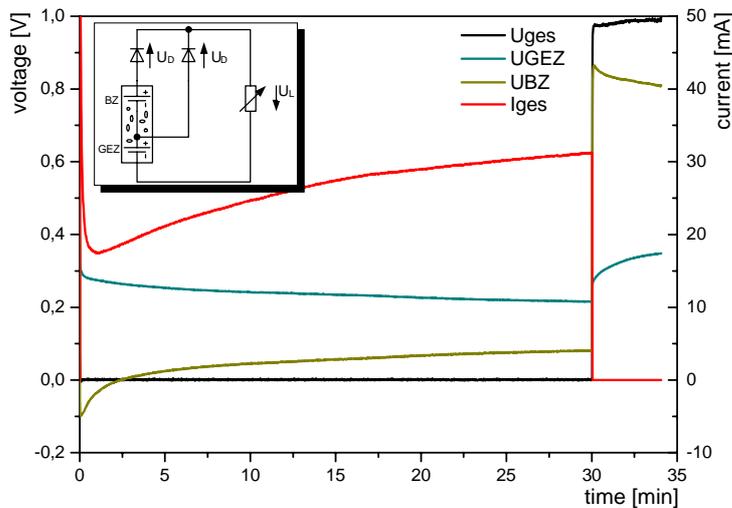
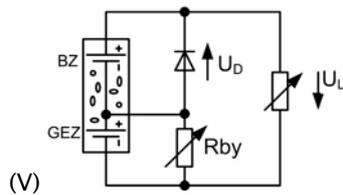


Abbildung 5.7: Serienschaltung, mit zwei Schottkydioden

Um den Betrieb im Verarmungszustand zu vermeiden, muss der Brennstoffzelle ein gewisser Mehrvorrat an Wasserstoff zur Verfügung gestellt, sowie sämtliche Wasserstoffverluste ausgeglichen werden. Dies kann man erreichen, indem die Gasentwicklungszelle über einen Parallelwiderstand R_{by} mit einem zusätzlichen Bypass-Strom belastet wird. Die Gasentwicklungszelle muss Wasserstoff mit einem Stromäquivalent entsprechend des Brennstoffzellenstroms plus eine konstante Differenz von etwa 1mA erzeugen (siehe Kap.4, S.35), um Verluste auszugleichen. Bei

gegebener Nennspannung lässt sich der Parallelwiderstand, der den geforderten Differenzstrom aus der Gasentwicklungszelle zusätzlich zieht, berechnen. Die Schaltung zeigt Abbildung 5.8.



Einschaltvorgang:

$$U_L = U_{GEZ} - U_D, \quad U_{BZ} = U_D - U_D = 0$$

$$I_L = I_D = I_{GEZ} - I_{Rby}, \quad I_{BZ} = 0$$

Stationärer Zustand:

$$U_L = U_{GEZ} + U_{BZ}, \quad U_{BZ} > 0.5V$$

$$I_L = I_{BZ} = I_{GEZ} - I_{Rby}, \quad I_D = 0$$

Abbildung 5.8: Serienschaltung mit zusätzlicher GEZ-Last

Da die Gasentwicklungszelle durch die permanente Entladung über den Parallelwiderstand fähig ist, einen hohen Druck an Wasserstoff zu erzeugen, wurde die Brennstoffzelle in den Open-End-Betrieb versetzt. Dadurch wird die Zerstörung der Brennstoffzelle durch einen zu hohen Gasdruck verhindert. Allerdings geht durch Diffusion und Strömung ein Teil des Brennstoffes an die Umgebung verloren. Dadurch muss der Parallelwiderstand weiter verkleinert werden, um den Bypass-Strom auf einen Wert von 2 bis 5 mA zu erhöhen. Der genaue benötigte Betrag ist durch gezielte Versuche zu bestimmen. Beim Einsatz von Schottkydioden mit extrem niedriger Vorwärtsspannung von etwa 100 mV kann auch auf die Schutzdiode im Pfad der Brennstoffzelle verzichtet werden (wie gezeichnet, siehe dazu auch Abbildung 5.5, S2). Das Umpolen der Brennstoffzelle auf -100 mV im Einschaltvorgang wird in Kauf genommen.

Wie in Abbildung 5.9 zu den Vorversuchen zu sehen ist, verspricht die Schaltung (V) die meisten Vorteile im Vergleich zu den oben besprochenen Alternativen.

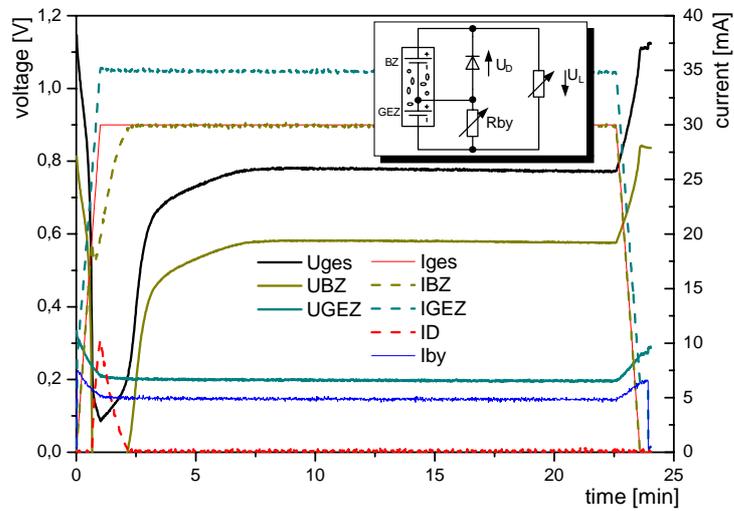


Abbildung 5.9: Serienschaltung der beiden Zelltypen, mit einer Schottkydiode und Parallelwiderstand

Man sieht in der Abbildung sehr deutlich den Einschaltvorgang, bei dem zunächst ein Diodenstrom von fast 10 mA fließt (rot gestrichen), bevor die Diode in den Sperrzustand geht. Dann erreicht der Strom der Brennstoffzelle das gleiche Niveau wie der Laststrom, während der Strom der Gasentwicklungszelle um den Bypassstrom von hier 5 mA größer ist als der Laststrom. Die Spannung der Gasentwicklungszelle liegt im stationären Zustand bei 200 mV, die der Brennstoffzelle bei 550 mV. Damit steht der Anwendung in diesem Fall (30 mA Laststrom) eine Leistung von 22,5 mW zur Verfügung.

6 Harmonisierung des Gesamtsystems

Das System der Serienschaltung mit einer Schottkydiode und Bypasswiderstand wird als sinnvolle Schaltung im Sinne der Aufgabenstellung betrachtet und daher für eine ausführlichere Charakterisierung ausgewählt.

Abbildung 6.1 zeigt das Schaltbild der verwendeten Messschaltung, wie sie für den Aufbau der seriellen Verschaltung mit einer Schottkydiode verwendet wurde.

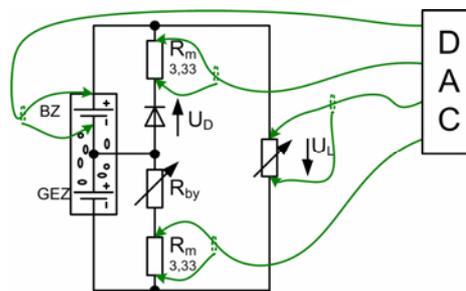


Abbildung 6.1: Schaltbild der verwendeten Messschaltung für das serielle Verbundsystem mit einer Schottkydiode

6.1 Bestimmung von R_{by}

6.1.1 PSpice-Modell

Basierend auf den bisherigen Betrachtungen wurde durch PSpice-Simulation der benötigte Bypasswiderstand ermittelt. Abbildung 6.2 zeigt den kompletten zur Simulation entwickelten Schaltplan:

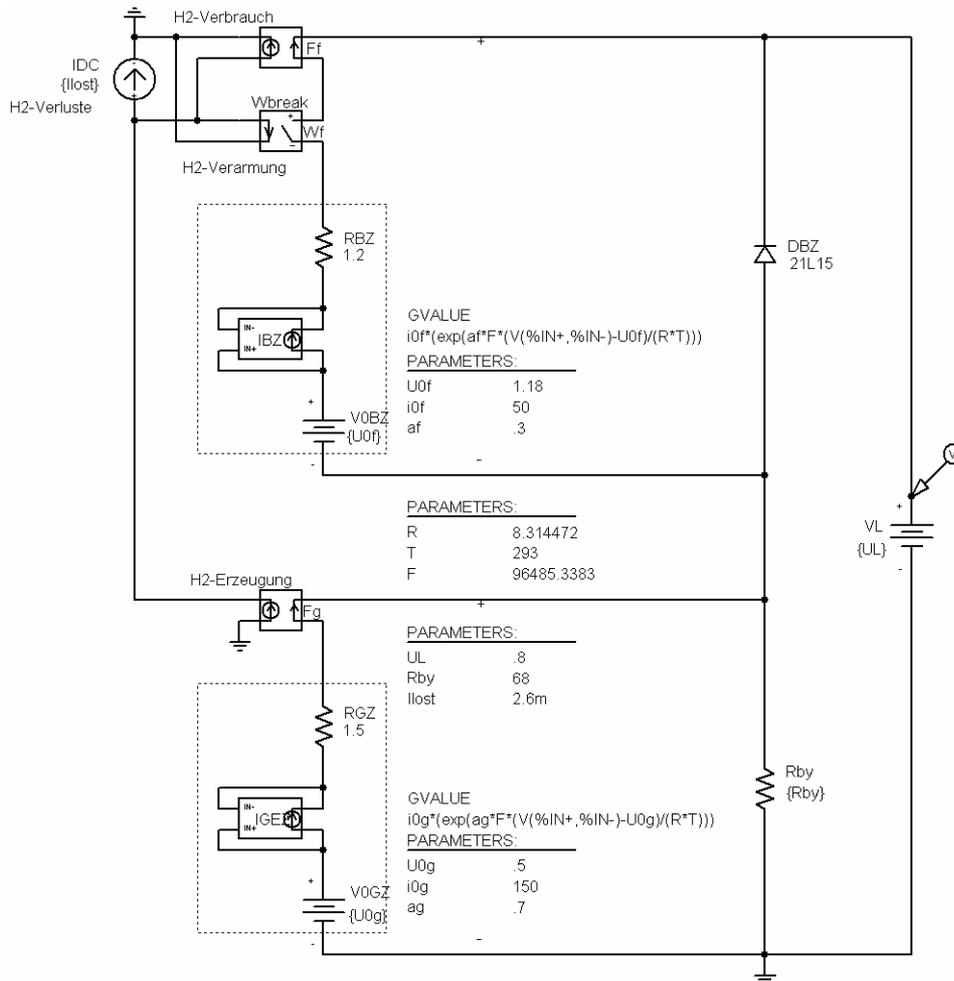


Abbildung 6.2: PSpice-Schaltplan zur Simulation des Zellverbundes

Zur Simulation wurden die während der Charakterisierung von Brennstoffzelle und Gasentwicklungszelle erstellten Ersatzschaltbilder verwendet. Die Außenbeschaltung wurde durch die Diode DBZ, dem Bypasswiderstand R_{by} und der elektronischen Last VL realisiert.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Brennstoffzelle von der Gasentwicklungszelle bezüglich der Wasserstoffversorgung durch einen separaten Stromkreis simuliert. Dieser wird durch die Stromspiegel F_g und F_f , sowie dem Schalter W_f an den Laststromkreis angekoppelt. Dabei repräsentiert F_g die Wasserstoffproduktion durch die Gasentwicklungszelle und F_f den Wasserstoffverbrauch durch die Brennstoffzelle. Der Schalter W_f trennt die Brennstoffzelle aus dem

Laststromkreis, wenn der Verbrauch größer ist als die Zufuhr, und simuliert damit die Brennstoffverarmung im Anodenraum der Brennstoffzelle. Weiterhin konnte der Verlust von Wasserstoff durch Diffusion (MEA) und Leckagen (Zuleitungen) durch IDC mit berücksichtigt werden. Bei einer simulierten Brennstoffverarmung wird W_f hochohmig und damit die BZ-Spannung reduziert.

Simulationsergebnis

Abbildung 6.3 zeigt in Abhängigkeit des Laststromes die erhaltenen Strom-Spannungskennlinien des Gesamtsystems für ausgewählte Bypasswiderstände mit genormten Standardwerten. Dabei wurde ein Wasserstoffverlust mit einer Äquivalentstromstärke von 2,6 mA angenommen. Mit zunehmendem Laststrom fällt die Wasserstoffmehrproduktion unter das Verlustmaß und die Brennstoffzelle erhält nicht genügend Wasserstoff, um den geforderten Laststrom zu liefern. In der Folge sinkt die Gesamtspannung des Systems auf den Wert der Gasentwicklungszelle abzüglich der Diodenvorwärtsspannung. Der Abknickpunkt ist stark abhängig vom Bypasswiderstand. Damit wird der Bypasswiderstand in Abhängigkeit des maximalen Laststroms der Anwendung bestimmt. Da bisher ein Betriebsbereich von 40 mA vorgeschlagen wurde, erscheint der Widerstand von 82 Ω ausreichend. Zur Sicherheit wird der kleinere Widerstand von 68 Ω gewählt.

In der Abbildung wird ebenfalls deutlich, dass der Betrieb unter 10 mA nicht sinnvoll ist, da die Stöchiometrie des GEZ-Stroms (der auch den Bypassstrom enthält) zum BZ-Strom bei kleinem Laststrom sehr stark zunimmt, was eine ungenutzte und damit unnötige Entladung der Gasentwicklungszelle bedeutet.

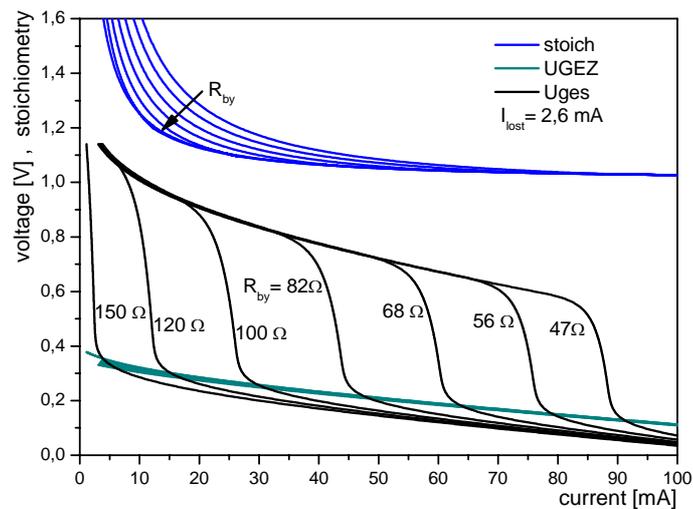


Abbildung 6.3: Simulierte Strom-Spannungskennlinien

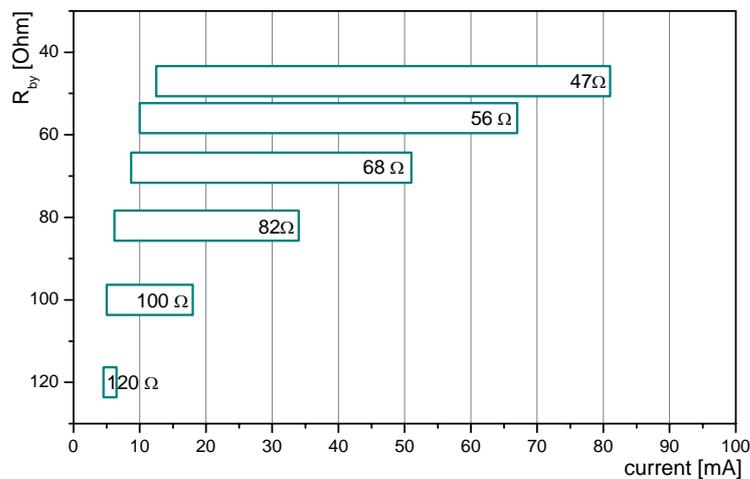


Abbildung 6.4: Betriebsbereiche je Bypasswiderstand

Wählt man die Stöchiometrie von 1,5 als untere Begrenzung des Betriebsbereiches und die Verarmung der Brennstoffzelle als obere Begrenzung, ergibt sich eine Darstellung der möglichen Betriebsbereiche je Bypasswiderstand (Abbildung 6.4). Man kann darin ablesen, dass für geringe Stromstärken ein Widerstand von 100 Ω ausreicht, während kleinere Widerstände nur bei Lastströmen größer als 10 mA sinnvoll eingesetzt werden können. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Wahl der Stöchiometrie von 1,5 an dieser Stelle willkürlich ist und aus der späteren Anwendung andere Vorgaben resultieren können.

6.1.2 Betrachtung der Effizienz

Der Wirkungsgrad der einzelnen Brennstoffzelle bzw. der Gasentwicklungszelle bleibt in dieser Betrachtung unberücksichtigt, da sie durch die Zielstellung dieser Arbeit nicht beeinflusst werden. Dennoch muss man die Effizienz des Gesamtsystems in geeigneter Weise untersuchen, um zu beurteilen, ob durch den Aufbau ein Gewinn erreicht wird. Da bekannt ist, dass die Brennstoffzelle im vorderen Leistungsbereich (Lastfaktor= 30%, $I < 50 \text{ mA}$, $U > 500 \text{ mV}$) ihre höchste Effizienz erreicht (65–70%, [LD00]), wird gefordert, dass die Spannung der Brennstoffzelle in allen Zuständen des Gesamtsystems über 500mV liegen soll. Die Stromstärke wird außerdem durch den festgelegten Maximalstrom der Gasentwicklungszelle auf etwa 40 mA beschränkt.

Abbildung 6.5 zeigt für den seriellen Aufbau mit einer Schottkydiode und Bypasswiderstand die Spannung der Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Laststromes. Dabei wurde der Bypasswiderstand mit bestimmten Werten variiert. Die Darstellung zeigt, dass bei einem Widerstand von größer oder gleich 90 Ohm, die Spannung ab 10 mA kontinuierlich unter 500 mV absinkt. Offensichtlich reicht die Wasserstoffproduktion dann nicht mehr aus, die Brennstoffzelle genügend zu versorgen. Dagegen bleibt die Spannung bei einem Widerstand von 47 Ohm über dem gesamten untersuchten Bereich auf hohem Niveau. Eine Vergleichsmessung mit 68 Ohm ergab, dass auch dann die Brennstoffzellenspannung gehalten werden kann.

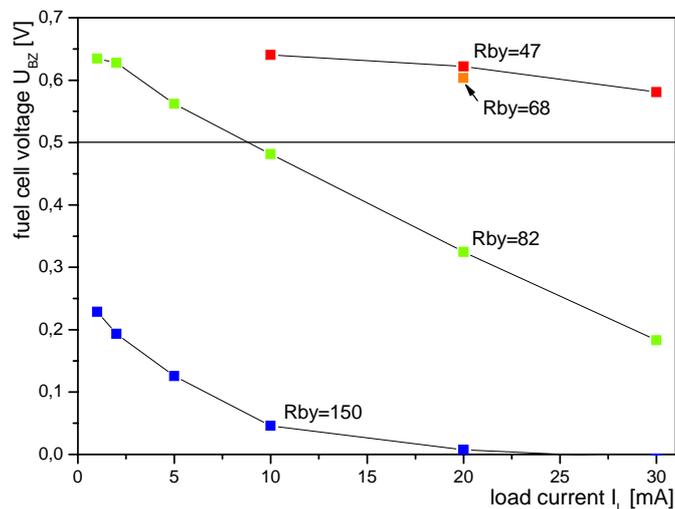


Abbildung 6.5: Betriebsspannung der Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Laststromes bei jeweils festem Bypasswiderstand, OpenEnd-BZ

Die durchgeführten Messungen werden auch auf die Wirtschaftlichkeit des Verbundsystems hin untersucht. Dazu wurde die von der Brennstoffzelle aufgebrauchte elektrische Leistung im Verhältnis zur elektrischen Leistung des Gesamtsystems, wieder in Abhängigkeit des Laststromes aufgetragen (Abbildung 6.6). Dabei entspricht die Marke von 50 % dem Zustand, dass die Brennstoffzelle genau die gleiche Leistung wie die Gasentwicklungszelle an den Verbraucher abgibt. Wie schon weiter oben ausgeführt kann die Brennstoffzelle durch ihre höhere Betriebsspannung auch eine höhere Leistung als die Gasentwicklungszelle liefern und übernimmt daher bis zu 70 % der Gesamtleistung (Quadrat, $R_{by}=47 \Omega$).

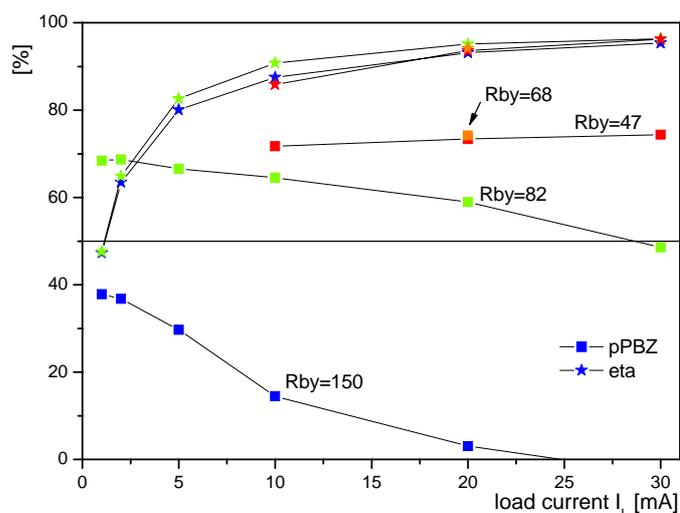


Abbildung 6.6: Leistungsanteil der Brennstoffzelle (pPBZ) und Wirkungsgrad des Systems im Verhältnis zu der durch die Gasentwicklungszelle aufgebrauchten Leistung (η), OpenEnd-BZ

Da die Gasentwicklungszelle durch den Bypasswiderstand permanent mit einem geringen Strom belastet wird, muss man auch das Verhältnis der Systemleistung zur aufgebrauchten elektrischen Leistung der Gasentwicklungszelle betrachten (Abbildung 6.6, Sterne). Es wird deutlich, dass für die gewählten Bypasswiderstände ein Betrieb unter 10 mA nicht sinnvoll ist, da die Effektivität für kleine Ströme schnell unter 80 % sinkt. Da man den Bypasswiderstand auch nicht weiter erhöhen kann (die BZ-Leistung würde stark zurückgehen) muss man sich damit auf einen Gesamt-Betriebsbereich der Anwendung von 10 bis 40 mA beschränken.

6.1.3 Betrachtung des Energieertrags

Mit Hilfe der zu Beginn durchgeführten Entladungskurven der Gasentwicklungszellen und der im vorigen Abschnitt durchgeführten Messungen, lässt sich auf den Energieertrag des Systems in Abhängigkeit des Bypasswiderstandes schließen.

$$W_{ges} = (U_{GEZ} + U_{BZ}) \cdot I_L \cdot t \quad (Gl. 6.1)$$

$$t = C_{[Ah]} / I_{GEZ}, \quad I_{GEZ} = I_L + I_{Rby} \quad (Gl. 6.2)$$

Dabei ist C die Kapazität der Gasentwicklungszelle in Amperestunden, I_{GEZ} ist der gemessene Strom, den die Gasentwicklungszelle aufbringen muss, bestehend aus I_L und I_{Rby} . Damit ergibt sich die Zeitdauer t, die der Entladezeit der Gasentwicklungszelle und damit des gesamten Systems entspricht. In (Gl. 6.1) wird damit der Energieertrag des Gesamtsystems berechnet. Die Variation des Bypasswiderstands geht in I_{GEZ} und damit auch in t ein.

Rby	IL	IGEZ	UGEZ	IBZ	UBZ	t	Wges
[Ω]	[mA]	[mA]	[V]	[mA]	[V]	[min]	[mWh]
150	30	31,41	0,204	29,51	-0,006	44,5	263
150	20	21,53	0,233	19,66	0,007	78,7	377
150	10	11,70	0,267	9,85	0,046	170	531
150	5	6,821	0,291	4,91	0,126	313	651
150	2	3,92	0,311	1,92	0,194	567	572
150	1	2,97	0,321	0,91	0,228	758	416
82	30	32,26	0,193	29,93	0,183	42,5	479
82	20	22,57	0,225	19,95	0,325	73,7	810
82	10	12,92	0,263	9,97	0,482	151	1125
82	5	8,10	0,285	5,01	0,562	259	1095
82	2	5,27	0,301	2,03	0,628	414	769
82	1	4,34	0,308	1,02	0,635	509	480
47	30	34,87	0,198	29,91	0,581	37,1	867
47	20	25,41	0,222	19,91	0,622	62,1	1048
47	10	15,97	0,249	9,96	0,640	117	1037
68	20	23,01	0,234	20,57	0,604	71,7	1200

Tabelle 6.1: Entladungswerte bei verschiedenen Bypasswiderständen, hervorgehoben sind die Systeme mit dem höchsten Energieertrag

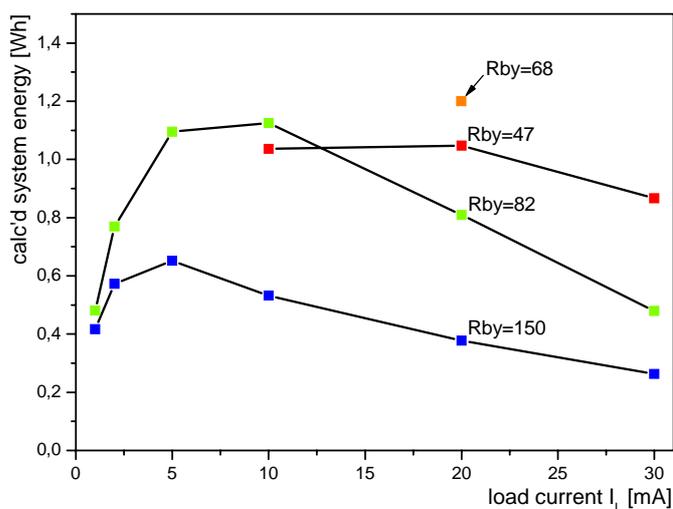


Abbildung 6.7: Entladungswerte bei verschiedenen Bypasswiderständen

Abbildung 6.7 zeigt sehr eindrucksvoll, wie sich für den jeweiligen Bypasswiderstand ein Maximum bei einer bestimmten Laststromstärke ergibt, bei der die Brennstoffzelle optimal versorgt wird und der Energieverlust durch den Bypasswiderstand nicht überwiegt. Es wird ebenfalls deutlich, dass man den Bypasswiderstand durchaus an die gegebene Anwendung und damit an den gewünschten Laststrom anpassen muss.

6.2 Messungen

6.2.1 Leerlauf nach Montage

Nach der vollständigen Montage zieht der Bypasswiderstand sofort einen geringen Strom aus der Gasentwicklungszelle. Daher muss man bei der späteren Anwendung den Ein/Aus-Schalter auch direkt an der Gasentwicklungszelle vorsehen, um diese vom übrigen Stromkreis inklusive Anpassungsschaltung zu trennen. An dieser Stelle wurde darauf verzichtet. Dagegen wurde das System sofort an den Messplatz angeschlossen und der Verlauf der einzelnen Spannungen und Ströme protokolliert (Abbildung 6.8). Es zeigt sich sehr deutlich die Phase des Sauerstoffabbaus während der ersten zehn Minuten. Die Spannung der Gasentwicklungszelle fällt dabei exponentiell auf die typische Spannung von etwa 300 mV. Nach insgesamt 15 bis 20 Minuten erreicht genügend Wasserstoff den Anodenraum der Brennstoffzelle, welche daraufhin ihre Leerlaufspannung aufbauen kann. Leider beträgt sie in diesem Fall nur etwa 600 mV, weshalb man hier noch eine Leistungssteigerung bei besseren Zellen erwarten kann.

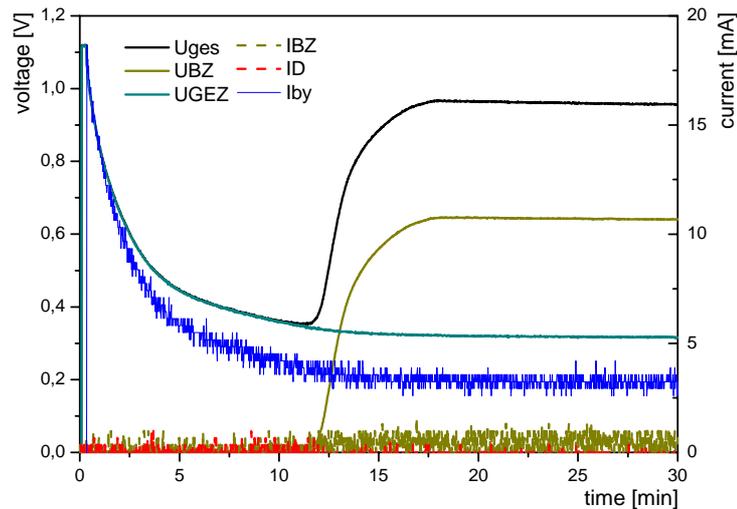


Abbildung 6.8: Leerlauf direkt nach der Montage ($R_{by}=47 \Omega$)

6.2.2 Einschaltverhalten

Da der Bypasswiderstand die Gasentwicklungszelle kontinuierlich entladen würde, muss zur inaktiven Lagerung des Systems die Gasentwicklungszelle elektrisch komplett vom Verbund getrennt werden. Im Ruhezustand kann allerdings Luftsauerstoff durch den Strömungskanal der Brennstoffzelle bis zur Gasentwicklungszelle vordringen. Damit gelangt die Gasentwicklungszelle allerdings wieder in den Batteriebetrieb und muss daher beim nächsten Betrieb erst wieder in den Zustand der Gasentwicklung gebracht werden. Der Verlauf dieses Einschaltvorgangs unterscheidet sich etwas von dem des ersten Einschaltens nach dem Zusammenbau, prinzipiell ist aber wieder eine Zeitspanne von 10 bis 15 Minuten zu überbrücken, bei dem die Gesamtspannung unter 200 mV fällt. Den Verlauf der Teilspannungen im System zeigt Abbildung 6.9.

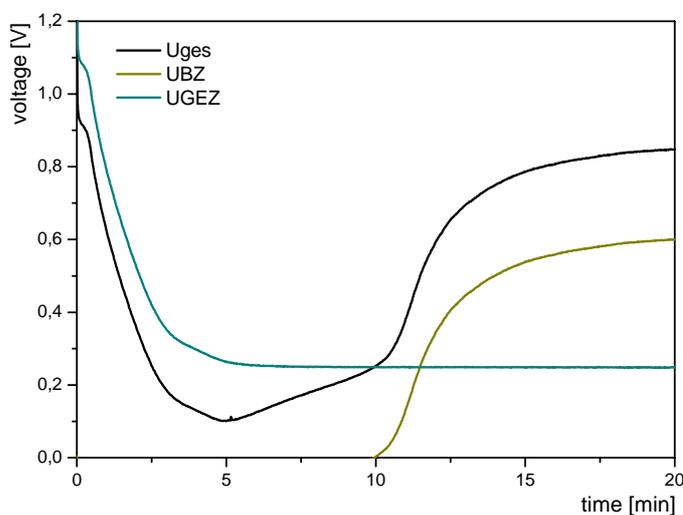


Abbildung 6.9: Einschaltverhalten des Verbunds (Spannungsverlauf)

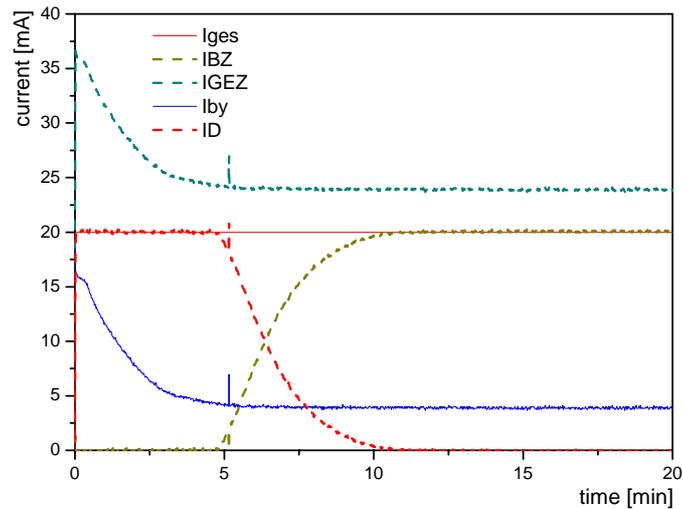


Abbildung 6.10: Einschaltverhalten des Verbunds (Stromverlauf)

Abbildung 6.10 zeigt den Verlauf der Teilströme des Systems beim Einschaltvorgang. Es ist zu sehen, dass der gesamte Laststrom zunächst durch die Diode geleitet wird (rot gestrichen), da die Brennstoffzelle während der ersten fünf Minuten noch keinen Wasserstoff erhalten hat. Solange durch die Diode ein Strom fließt, prägt diese der Brennstoffzelle eine negative Spannung auf (nicht dargestellt). Ebenfalls in den ersten fünf Minuten fällt die Spannung der Gasentwicklungszelle auf die Nennspannung im gaserzeugenden Betrieb und damit sinkt der Strom des Bypasswiderstands (blau) während dieser Zeit auf den Nennwert von etwa 4 mA. In der zweiten Phase (5–10 Minuten) kann die Brennstoffzelle vermehrt Strom liefern, wodurch der Diodenstrom sinkt. Erst nach 10 Minuten geht der Diodenstrom auf Null zurück, erst dann kann die Brennstoffzelle ihre Nennspannung aufbauen. Nach insgesamt 15 Minuten erreicht das System den gewünschten Betriebszustand mit einer Nennspannung von mindestens 800 mV.

6.2.3 Strom–Spannungskennlinie

Die Strom–Spannungskennlinie des Gesamtsystems wurde zunächst mit dem Simulationsergebnis verglichen. Abbildung 6.11 zeigt den bis 60 mA geführten UI–Scan im Vergleich zur Simulation. Da ein Ausschäumen von Elektrolyt aus der Gasentwicklungszelle befürchtet wird, kann die Messung nicht zu höheren Strömen vorgesetzt werden. Damit ist das Abknicken der Kennlinie entsprechend der 68 Ω –Kurve nur im Ansatz zu erkennen. Es wird aber gezeigt, dass der verwendete Widerstand von 68 Ω ausreicht, die Wasserstoffversorgung der Brennstoffzelle im gewählten Betriebsbereich von 10 bis 40 mA sicherzustellen.

Weiterhin ist zu erkennen, dass der gewählte Betriebsbereich im unteren Leistungsdrittel liegt, in dem die Brennstoffzelle die höchste Effizienz aufweist. Der Rückgang der Leistung bei 35 mW ist auf das Abknicken der Gesamtspannung zurückzuführen und ist damit das normale Verhalten des Systems. Dieser Punkt liegt bereits außerhalb des vorgesehenen Betriebsbereiches und kann daher ignoriert werden.

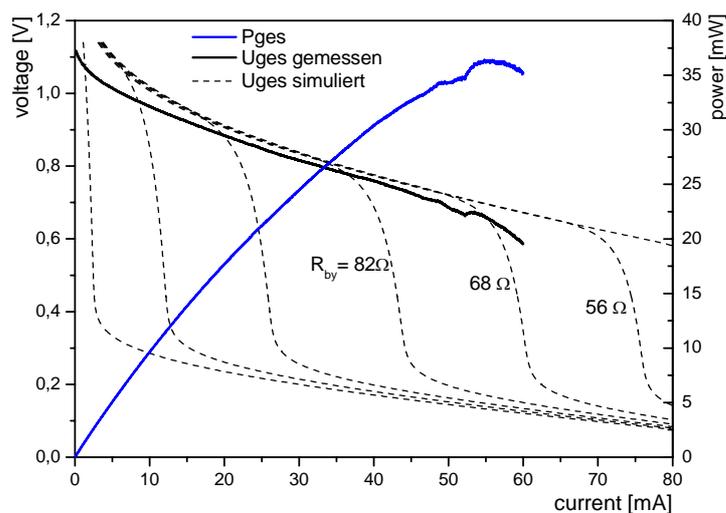


Abbildung 6.11: Vergleich Simulation–Messung der UI–Kennlinie

Abbildung 6.12 zeigt im Bereich bis 40 mA die Strom–Spannungskennlinie des Systems mit den Teilspannungen U_{BZ} und U_{GEZ} im Vergleich zu den vorher aufgenommenen Kennlinien der jeweils einzelnen Zellen. Es wird deutlich, dass die Zusammenschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle keinen Einfluss auf das jeweilige Verhalten der Zellen hat. Lediglich bei der Brennstoffzelle kommt es zu einem geringen Abfall der Spannung bei einem Laststrom größer als 30 mA. Dies lässt sich damit erklären, dass die Brennstoffzelle im System nicht über den gesamten Bereich überstöchiometrisch mit Brennstoff versorgt wird, im Gegensatz zur separaten Messung der einzelnen Zelle, bei der stets genügend Wasserstoff zugeführt wurde. Im Gesamtsystem ist die Stöchiometrie scheinbar schon bei 30 mA so gering, dass die Wasserstoffström-

mung durch die Brennstoffzelle nicht mehr groß genug ist, der Diffusion von Luft in das offene Kanalende genügend entgegenzuwirken. Der Partialdruck von Wasserstoff nimmt damit innerhalb des Anodenraums der Brennstoffzelle immerhin so stark ab, dass es zu dem sichtbaren Absinken der Zellspannung kommt. Allerdings arbeitet die Brennstoffzelle ausreichend im gewünschten Bereich, weshalb es nicht nötig erscheint, die Wasserstoffversorgung durch einen noch kleineren Bypasswiderstand zu erhöhen.

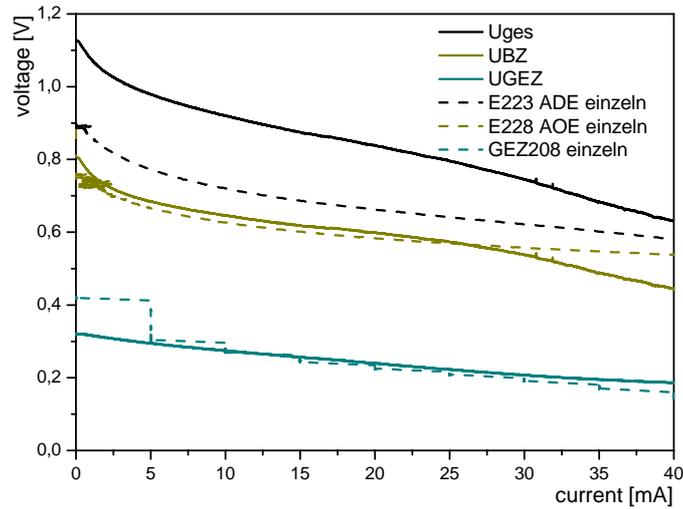


Abbildung 6.12: Strom-Spannungskennlinie des Verbunds

Abbildung 6.13 zeigt zusätzlich die Impedanz und die Leistung des Verbundsystems in Abhängigkeit des Laststromes. Die Impedanz liegt demnach zwischen 1,1 und 2,4 Ω , während das System bei 40 mA eine maximale Leistung von 25 mW erreicht.

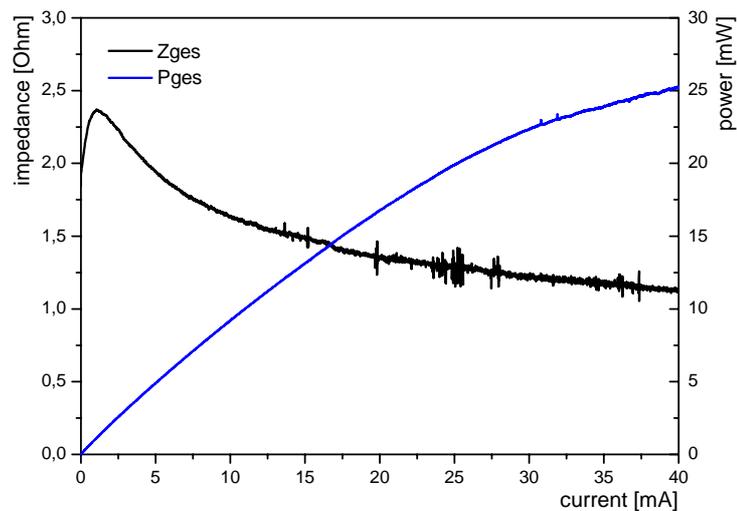


Abbildung 6.13: Impedanz und Leistung des Verbundsystems

6.2.4 Entladungskurve

Weiterhin wurde ermittelt, welche elektrische Energie dem System entnommen werden kann. Dazu wurde der gesamte Verbund mittels der elektronischen Last mit einem Strom von 20 mA beaufschlagt. Abbildung 6.14 zeigt den Verlauf dieses Versuchs. Es zeigt sich, dass die Leistung der Gasentwicklungszelle über die gesamte Entladung relativ konstant bleibt. Allerdings kommt es nach der halben Entladungszeit bei der Gasentwicklungszelle zu einer Änderung der chemischen Reaktion (siehe Kapitel 3.3.1, S.23), die offensichtlich auch eine reduzierte Wasserstoffentwicklung zur Folge hat. Die Spannung der Brennstoffzelle reduziert sich in diesem Punkt deutlich und fällt danach auch weiter bis zum Ende der Entladung kontinuierlich ab. Es wäre dagegen wünschenswert, würde die Gasentwicklungszelle die Wasserstoffentwicklung über den gesamten Zeitraum konstant halten. Insgesamt hat das System eine Kapazität von 1,68 Ah bzw. 1,196 Wh erreicht. Dabei wurde ein Strom von konstant 20 mA entnommen.

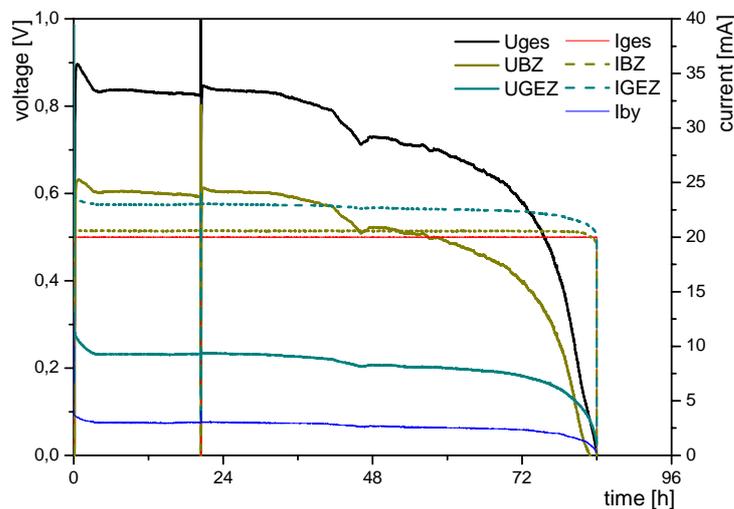


Abbildung 6.14: Entladungskurve des seriellen Systems

6.3 Vergleich

In der abschließenden Betrachtung werden ausgewählte Messungen des Energieertrages gegenübergestellt. Tabelle 6.2 zeigt die Kapazität von Gasentwicklungszellen und die der beiden Ansätze Parallel- bzw. Serienschaltung in Amperestunden respektive Wattstunden. Man kann darin ablesen, dass die Kapazität der Gasentwicklungszelle mit zunehmendem Laststrom sinkt. Abgesehen von den in Kapitel 5.2.1 aufgeführten Nachteilen der verschiedenen Parallelschaltungen, zeigt die Parallelschaltung mit einer Serendiode exemplarisch ihren Vorteil in der doppelten Stromergiebigkeit. Sie bietet bei 40 mA Laststrom (\triangleq 20 mA GEZ-Strom) mit 3,44 Ah die doppelte Kapazität als die einzelne Gasentwicklungszelle.

Die größte Energiemenge kann die Serienschaltung mit Bypasswiderstand liefern. Sie ergibt mit $R_{by}=47 \Omega$ bei einem Laststrom von 20 mA (= GEZ-Strom) eine Kapazität von 1,47 Ah. Das liegt nur leicht unter dem der einzelnen Gasentwicklungszelle und wird durch den Verluststrom des Bypasswiderstands begründet. Die Energiemenge von 1,139 Wh entspricht dagegen mehr als dem vierfachen der einzelnen Gasentwicklungszelle und lässt sich durch ein $R_{by}= 68 \Omega$ sogar noch etwas weiter auf 1,2 Wh erhöhen.

I_{GEZ} [mA]	U_L [V]	I_L [mA]	Ampere-h	Watt-h	Aufbau	Komponenten
10	0,25	10	2,05	0,508	Nur GEZ	GEZ2-04
20	0,15	20	1,72	0,273	Nur GEZ	GEZ2-02
30	0,05	30	1,45	0,111	Nur GEZ	GEZ2-03
20	0,2	40	3,44	0,609	parallel 1x 1N5819	E2-23ADE
20	0,8	20	1,47	1,139	seriell 1x 20L15, $R_{by}= 47 \Omega$	E2-28AOE40
20	0,84	20	1,68	1,196	seriell 1x 20L15, $R_{by}= 68 \Omega$	E2-28AOE70

Tabelle 6.2: Entladungswerte der betrachteten Schaltungsvarianten

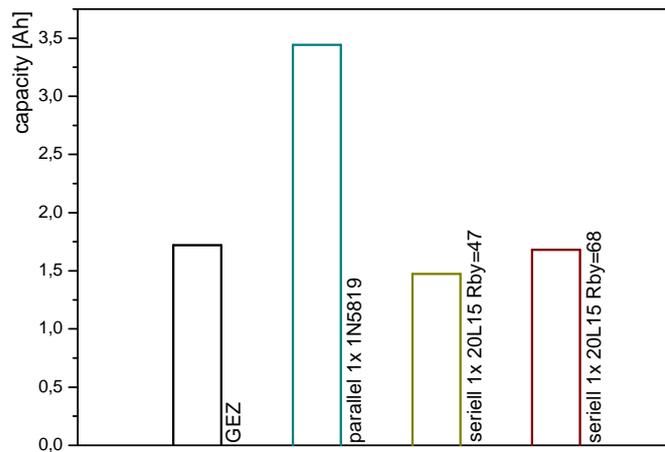


Abbildung 6.15: Kapazität in Amperestunden

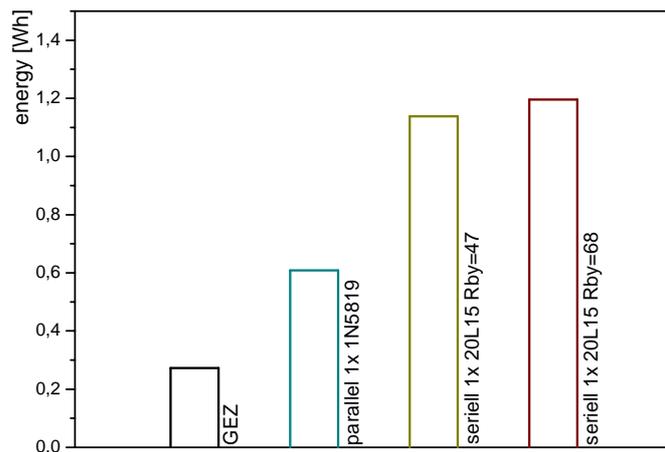


Abbildung 6.16: Energieertrag in Wattstunden

Abbildung 6.15 und Abbildung 6.16 zeigen die Kapazität der untersuchten Aufbauten in zusammengefasster Form. Es wird deutlich, dass der Stromverlust durch dem Bypasswiderstand $R_{by} = 68 \Omega$ vernachlässigbar klein ist und der Energieertrag erheblich gesteigert werden konnte.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Verwendung von Gasentwicklungszellen als Wasserstoffspeicher für Mikrobrennstoffzellen untersucht. Es wurden sowohl die verwendeten Gasentwicklungszellen (Varta-Type 4698) als auch die Mikrobrennstoffzellen (Fraunhofer IZM-Berlin) im Hinblick auf das elektrische Verhalten charakterisiert. Weiterhin wurde die erzeugbare Menge Wasserstoff ermittelt.

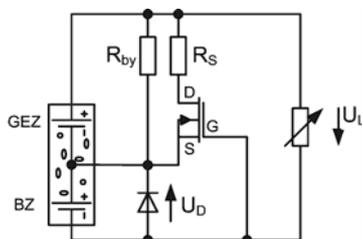
Als zentraler Punkt dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten der elektrischen Verschaltung von Gasentwicklungszelle und Brennstoffzelle evaluiert und eine geeignete Lösung ausgewählt. Die gewählte Schaltung (Serienschaltung der beiden Zellen mit Bypasswiderstand für GEZ und Schutzdiode für BZ) wurde in PSpice mit Ersatzschaltbildern für die beiden Zelltypen simuliert und mit anschließenden Messungen genauer charakterisiert. Damit stehen ein einfaches Simulationsmodell und erste messtechnische Erfahrungen dieses Verbundsystems für zukünftige Entwicklungen zur Verfügung.

Das Gesamtsystem erreicht bei einem Laststrom von 20 mA eine Kapazität von 1,68 Ah und liefert dabei eine Energie von insgesamt 1,2 Wh. Die maximal erreichbare Leistung liegt bei 25 mW (bei 600 mV und 40 mA Laststrom). Die Leerlaufspannung liegt bei 1,2 V. Es wurde ein Betriebsbereich von 10 bis 40 mA festgelegt, für den der benötigte Bypasswiderstand bestimmt wurde. Bei geringeren Strömen, arbeitet das Gesamtsystem mit der hier entwickelten Schaltung zunehmend ineffizient, da der Verlustanteil in Form des Bypassstromes zunimmt und in elektrischer Form nicht genutzt werden kann. Bei Strömen über 40 mA riskiert man das Ausschäumen von Elektrolyt aus der Gasentwicklungszelle, was zu einer Zerstörung der Aufnahme und der Brennstoffzelle führen würde.

Es wurde gezeigt, dass die Verwendung von Gasentwicklungszellen zur Versorgung von Brennstoffzellen in einem geschlossenen System möglich ist und mit den ermittelten Kennwerten im Bereich herkömmlicher Alkaline-Batterien liegt. Die höhere erreichbare Energiedichte des Brennstoffzellensystems spricht für eine Weiterentwicklung des Systems zur Verwendung als alternative Energieversorgung in mobilen und autarken Anwendungen. Insbesondere liegt ein Schwerpunkt in der Verbesserung der Gasentwicklungszellen im Hinblick auf den Wasserstoffgehalt, welcher von Seitens Varta mindestens mit einer Verdopplung angestrebt wird.

8 Ausblick

FET-Bypass



Eine viel versprechende Verbesserung stellt die Verwendung eines Bypasstransistors in Form eines selbstleitenden MOSFETs dar. Dieser würde während des Einschaltvorgangs ($U_{BZ} \leq 0$) niederohmig leiten und damit die Gasentwicklungszelle zu einer stärkeren Wasserstoffentwicklung (begrenzt durch R_S) anregen. Im stationären Zustand ist die Spannung der Brennstoffzelle $U_{BZ} > 500$ mV und damit die Gatespannung des Transistors $U_{GS} < 0$. Der Transistor verarmt und wird hochohmig. Die Gasentwicklungszelle würde nur noch durch den Bypasswiderstand angeregt, die in der vorliegenden Arbeit diskutierte Wasserstoffmehrerzeugung zu liefern. Nach genauer Charakterisierung des Transistors könnte sich ergeben, dass R_S entfallen kann, wenn der Transistor beim Einschaltvorgang den Strom der Gasentwicklungszelle von sich aus genügend begrenzen würde. Weiterhin könnte R_{by} entfallen, wenn der Transistor im stationären Zustand des Systems nicht komplett sperrt, sondern einen Widerstand annimmt, der den Wert des bisher verwendeten R_{by} entspricht.

3-Zeller

Es besteht die Möglichkeit, die Brennstoffzelle durch Segmentierung und geeigneter Metallisierung als so genannten Dreizeller aufzubauen. Die Brennstoffzelle besteht dann aus drei einzelnen Segmenten, die auf demselben Substrat in der Ebene seriell verschaltet werden [SC01]. Daraus ergibt sich die im Vergleich zum Einzeller dreifache Spannung. Weiterhin muss man drei Gasentwicklungszellen seriell in das System integrieren, da die dreifache Menge Wasserstoff benötigt wird, um den gegebenen Laststrom in allen drei Segmenten der Brennstoffzelle zu ermöglichen.

Mikroventile

Ein dritter Vorschlag zur weiteren Entwicklung stellt die Integration eines Ventils dar, das im Open-End-Ausgang der Brennstoffzelle das Eindringen von Luft verhindert. Dadurch würde das Einschaltverhalten deutlich verbessert werden, da die Gasentwicklungszelle dann nicht erst den eingedrungenen Sauerstoff abbauen muss bevor sie Wasserstoff erzeugt und das Verdrängen der Luft in der Aufnahme entfällt, um die Brennstoffzelle mit Wasserstoff zu versorgen.

9 Anhang

Abkürzungen und Symbole

GEZ	Gasentwicklungszelle, hier Wasserstoffentwicklungszelle
BZ.....	Brennstoffzelle
PEM	Proton Exchange Membrane
MEA.....	Membrane Electrode Assembly
UI-Scan	Aufnahme einer Strom-Spannungskennlinie
Zn	Zink
H ₂	Wasserstoff
O ₂	Sauerstoff
KOH	Kalilauge
F	Faradaykonstante (96485,3383 C mol ⁻¹)
R	universelle Gaskonstante (8,314472 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Z	Ladungszahl eines Moleküls
M	Molare Masse eines Moleküls
ε ₀	Dielektrizitätskonstante (8,8547187 · 10 ⁻¹² Fm ⁻¹)
ε _r	Permittivität
T	Temperatur
t	Zeit
m	Masse
I	el. Strom
I _L	Laststrom
U _L	Lastspannung
i	el. Stromdichte
i ₀	Austauschstromdichte
R _i	Innenwiderstand
U ₀	Reversible Leerlaufspannung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Aufbau zur Charakterisierung der Brennstoffzellen	7
Abbildung 1.2: Aufbau zur Charakterisierung der Verbundschaltung	7
Abbildung 1.3: Aufbau zur Charakterisierung der Gasentwicklungszellen	8
Abbildung 2.1: Funktion einer PEM-Brennstoffzelle.....	9
Abbildung 2.2: Aufbau der IZM-Mikrobrennstoffzelle	10
Abbildung 2.3: PSpice-Ersatzschaltbild der Brennstoffzelle.....	12
Abbildung 2.4: UI-Kennlinie Brennstoffzelle im Dead-End-Betrieb.....	12
Abbildung 2.5: Kennlinie für den Innenwiderstand der Brennstoffzelle im Dead-End-Betrieb in Abhängigkeit der Stromdichte	13
Abbildung 2.6: Strom in Abhängigkeit der Wasserstoffzufuhr	16
Abbildung 2.7: Stufenkennlinie der Brennstoffzelle	17
Abbildung 2.8: Detail der Stufenkennlinie bei 10–15 mA	18
Abbildung 3.1: Schnittzeichnung einer Knopfzelle	21
Abbildung 3.2: Anfangsverhalten der Gasentwicklungszelle.....	22
Abbildung 3.3: Einschaltverhalten der Gasentwicklungszelle.....	23
Abbildung 3.4: Entladung der Gasentwicklungszelle	24
Abbildung 3.5: Wasserstofferzeugung und Entladezeit in Abhängigkeit des Entladestromes.....	25
Abbildung 3.6: Elektrischer Energiegehalt in Abhängigkeit des Entladestromes	26
Abbildung 3.7: PSpice-Ersatzschaltbild der Gasentwicklungszelle.....	27
Abbildung 3.8: Strom-Spannungskennlinie Gasentwicklungszelle.....	28
Abbildung 3.9: Strom-H ₂ -Stufenkennlinie Gasentwicklungszelle.....	29
Abbildung 3.10: Stufenkennlinie Gasentwicklungszelle	30
Abbildung 3.11: Detail der Stufenkennlinie bei 10–15mA	31
Abbildung 3.12: Wasserstofferzeugung bei gegebenem Entladestrom	32
Abbildung 3.13: Detail aus Abbildung 3.12, Sprung auf 15mA.....	33
Abbildung 4.1: Verbundaufnahme für GEZ und BZ.....	35
Abbildung 4.2: Gasentwicklungszelle versorgt Brennstoffzelle	36
Abbildung 4.3: Stufenkennlinie des Zellenverbunds (Dead-End).....	36
Abbildung 4.4: Detail bei 10–20mA der Stufenkennlinie (Dead-End).....	37
Abbildung 4.5: Stufenkennlinie Open-End-Aufnahme, U _{BZ} =500mV	38
Abbildung 4.6: Stromdifferenz Open-End-Aufnahme, U _{BZ} =500mV	38
Abbildung 4.7: Einschaltverhalten Open-End-Aufnahme, U _{BZ} =500mV	39

Abbildung 4.8: Lastwechselverhalten des Zellenverbunds	40
Abbildung 5.1: Möglichkeiten der Parallelschaltung der beiden Zelltypen mit Schottkydioden ..	45
Abbildung 5.2: Einschaltverhalten der Parallelschaltung mit zwei Schottkydioden.....	46
Abbildung 5.3: Strom–Spannungskennlinie der Parallelschaltung mit zwei Schottkydioden.....	47
Abbildung 5.4: Motivation der Serienverschaltung von Gasentwicklungszelle und Mikrobrennstoffzelle	48
Abbildung 5.5: Möglichkeiten der Serienschaltung der beiden Zelltypen mit Schottkydioden	49
Abbildung 5.6: Serienschaltung, mit einer Schottkydiode.....	50
Abbildung 5.7: Serienschaltung, mit zwei Schottkydioden.....	50
Abbildung 5.8: Serienschaltung mit zusätzlicher GEZ–Last.....	51
Abbildung 5.9: Serienschaltung der beiden Zelltypen, mit einer Schottkydiode und Parallelwiderstand	52
Abbildung 6.1: Schaltbild der verwendeten Messschaltung für das serielle Verbundsystem mit einer Schottkydiode.....	53
Abbildung 6.2: PSpice–Schaltplan zur Simulation des Zellverbundes	54
Abbildung 6.3: Simulierte Strom–Spannungskennlinien.....	55
Abbildung 6.4: Betriebsbereiche je Bypasswiderstand	56
Abbildung 6.5: Betriebsspannung der Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Laststromes bei jeweils festem Bypasswiderstand, OpenEnd–BZ	57
Abbildung 6.6: Leistungsanteil der Brennstoffzelle (pPBZ) und Wirkungsgrad des Systems im Verhältnis zu der durch die Gasentwicklungszelle aufgebrauchten Leistung (η), OpenEnd–BZ ..	58
Abbildung 6.7: Entladungswerte bei verschiedenen Bypasswiderständen	60
Abbildung 6.8: Leerlauf direkt nach der Montage ($R_{by}=47 \Omega$)	61
Abbildung 6.9: Einschaltverhalten des Verbunds (Spannungsverlauf)	62
Abbildung 6.10: Einschaltverhalten des Verbunds (Stromverlauf)	63
Abbildung 6.11: Vergleich Simulation–Messung der UI–Kennlinie	64
Abbildung 6.12: Strom–Spannungskennlinie des Verbunds.....	65
Abbildung 6.13: Impedanz und Leistung des Verbundsystems.....	65
Abbildung 6.14: Entladungskurve des seriellen Systems	66
Abbildung 6.15: Kapazität in Amperestunden	68
Abbildung 6.16: Energieertrag in Wattstunden	68

Literaturverzeichnis

- [PZ05] Dr. K.Holl, S.Wagner, *Verbundprojekt ProZell*, <http://www.pro-zell.de/>, 2005
- [LD00] J.Larminie, A.Dicks, *Fuel Cell System Explained*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2000
- [WA03] S.Wagner, R.Hahn, J.Grillmayer, H.Gaul, H.Reichl, *Development of thin film and micro patterning technologies for miniaturized planar fuel cells*, Proc. Micro System Technologies 2003, October 7–8, pp. 303–311, München, 2003
- [WA04] S.Wagner, R.Hahn, S.Krumbholz, H.Reichl, *A MEMS Based Planar Micro Fuel Cell with selfbreathing Cathode Side*, Electronics Goes Green 2004+, September 6–8, pp. 617–622, Berlin, 2004
- [GR02] J.Grillmayer, *Charakterisierung von planaren PEM Mikrobrennstoffzellen*, Diplomarbeit am Fraunhofer IZM, Berlin, 2002
- [VA99] Varta Batterie AG, *Verfahren zur Herstellung einer gaserzeugenden elektrochemischen Zelle*, Patentschrift beim deutschen Patentamt, DE41 16359, 1999
- [WI92] A. Winsel, *Device for electrochemical generation of gases for the transportation of fluids and similar mediums*, United States Patent, US005242565, 1991
- [OH03] R. O'Hayre, T. Fabian, S.-J. Lee, F. B. Prinz, *Lateral Ionic Conduction in Planar Array Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society, April 2003, Volume 150, Issue 4, pp. A430–A438
- [AS06] A. Schmitz, *System Development of Miniaturised Planar Self-breathing Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PMEMFC): Simulation, Characterisation and Construction*, Dissertation an der TU-Berlin, 2006
- [GO06] W. L. Gore & Associates, Inc., *Series 56 MEAs*, http://www.gore.com/en_xx/products/electronic/fuelcells/series_56_mea_fuel_cells.html, Website, 11.03.2006
- [TS02] U. Tietze, C. Schenk, *Halbleiter-Schaltungstechnik*, Springer, 12.Auflage, 2002
- [SC01] S. Schwerzel, *Design von Mikrobrennstoffzellen für die Herstellung mit Mikrostrukturierungstechnologien*, Studienarbeit am Fraunhofer IZM, Berlin, 2002

Danksagung

Ich danke in erster Linie der gesamten Arbeitsgruppe „Mikroenergiesysteme“ am Fraunhofer Institut Zuverlässigkeit und Mikrointegration (Fraunhofer IZM–Berlin) für die unvoreingenommene und sehr hilfreiche Betreuung, sowie die mir zur Verfügung gestellten Ressourcen der Arbeitsgruppe. Besonders danke ich Stefan Wagner, der mir jederzeit mit wissenschaftlichen Ratschlägen und Hinweisen half, mit meiner Arbeit voran zu kommen.

Weiterhin möchte ich meiner Lebensgefährtin Anja Schultze danken, die mir durch ihre persönliche Zuwendung und ihren positiven Glauben an meinen und unseren gemeinsamen Lebensweg immer den nötigen Rückhalt und Vertrauen bot.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, welche schon frühzeitig meinen wissenschaftlichen Ehrgeiz weckten und den Sinn für die Elektrotechnik förderten.

Außerdem danke ich meinem engeren Freundeskreis, der es mir in zahlreichen und regelmäßigen anregenden Diskussionen ermöglichte, immer auf dem Boden der Tatsachen zu bleiben und einen Bezug zwischen Forschung und Gesellschaft herzustellen. Insbesondere danke ich Peter Träger und Stefan Wagner für das sicherlich nicht immer angenehme Korrekturlesen der Arbeit.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die von mir eingereichte Diplomarbeit bzw. die von mir namentlich gekennzeichneten Teile selbständig verfasst und ausschließlich die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Berlin, den 30.03.2006

Steffen Krumbholz