

# Alterungs- und fehlertolerante optimale Betriebsführung eines Direktmethanol-Brennstoffzellensystems

Roger Keller

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 435

ISBN 978-3-95806-355-6





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

# **Alterungs- und fehlertolerante optimale Betriebsführung eines Direktmethanol-Brennstoffzellensystems**

Roger Keller

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 435

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-355-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
[zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 435

D 464 (Diss., Duisburg, Univ., 2018)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-355-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

# Alterungs- und fehlertolerante optimale Betriebsführung eines Direktmethanol-Brennstoffzellensystems

von Roger Keller

## Kurzfassung

Um die Klimaziele der Bundesregierung und die sich daraus ergebende Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes zu erreichen, ist es wichtig effiziente Energiewandler zu entwickeln. Hier bietet die elektrochemische Energiewandlung unter Verwendung von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) ein großes Potenzial, da durch ihre einfache Handhabung und ihre niedrigen Abgasemissionen wesentliche Vorteile gegenüber kommerziellen Dieselaggregaten bestehen. Um die Konkurrenzfähigkeit der DMFC weiter zu steigern, muss jedoch eine signifikante Erhöhung des Stackwirkungsgrads und der Langzeitstabilität erfolgen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Betriebsführungsstrategien für DMFC-Systeme, deren Entwicklungsfokus auf der Wirkungsgradmaximierung des Stacks und der Steigerung der Langzeitstabilität des Systems liegt. Im Zusammenhang der Langzeitstabilitätssteigerung werden dabei vor allem die Auswirkungen von Sensorfehlern und der Alterung der Zellen auf kritische Betriebsbereiche betrachtet, da diese eine Verschlechterung des maximalen Stackwirkungsgrads und eine verstärkte Alterung der DMFC verursachen. Zur Entwicklung eines grundlegenden Betriebsführungskonzeptes wird ein DMFC-Gesamtmodell erstellt, das charakteristische Eigenschaften berücksichtigt. Darauf aufbauend wird eine modellbasierte prädiktive Regelung entworfen, die die grundlegenden Stabilitätskriterien von Betriebsbereichen und die Bereitstellung der geforderten Ausgangsleistung zur Aufgabe hat. Das Konzept des maximalen Stackwirkungsgrads wird durch eine statisch-ökonomische Optimierung realisiert, die die in der Arbeit generierten charakteristischen Modelle nutzt. Im Praxisfall zeigen die entwickelten Methoden, dass eine signifikante Steigerung des Stackwirkungsgrads um 7 %-Punkte möglich ist und die geforderten Stabilitätskriterien zu jedem Betriebszeitpunkt eingehalten werden.

Zur Erweiterung des Modells hinsichtlich der Langzeitstabilität und damit einhergehender Alterungsphänomene werden die Messdaten eines 25.000-Stunden-DMFC-Versuchs dahingehend analysiert ein alterungsabhängiges Modell zu generieren. Das initiale Modell der DMFC wird in diesem Zusammenhang beibehalten und um den charakteristischen Aspekt des Alterungsgrads erweitert. Mittels dieses alterungsabhängigen Modells findet eine simulative Bewertung der Alterung und möglicher Sensorfehler auf die zuvor definierten Betriebsführungsaspekte statt. Dabei zeigt sich, dass es ohne aktiven Eingriff zu einer wesentlichen Reduktion des Wirkungsgrads und der Langzeitstabilität kommt. Basierend auf diesen Ergebnissen findet der Entwurf einer aktiven, fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung statt. Dabei wird zunächst eine Fehlerdiagnose entwickelt, die vorhandene Sensorfehler und den Alterungsgrad eindeutig identifiziert. Infolgedessen findet, abhängig vom identifizierten Fehler oder Alterungsgrad, eine Rekonfiguration der Betriebsführung statt, um weiterhin den maximalen Wirkungsgrad und geforderte Langzeitstabilitätskriterien zu erfüllen. Im praktischen Anwendungsfall zeigt sich die entwickelte Betriebsführung – bei einer Alterung von 660 Betriebsstunden – mit einer Steigerung des Stackwirkungsgrads um 1,5 %-Punkte als effektiv. Die Langzeitstabilität – mit Fokus auf die erreichbare Zellspannung – wird durch einen Zuwachs von höchstens  $\Delta U_{\text{Zelle}} = 67 \text{ mV}$  experimentell nachgewiesen.



# Aging and fault-tolerant optimal operational management of a direct methanol fuel cell system

by Roger Keller

## Abstract

To achieve the climate goals of the German government and the resulting reduction in CO<sub>2</sub> emissions, it is important to develop efficient energy converters. Here, an electrochemical energy conversion using direct methanol fuel cells (DMFCs) offers significant potential, since these cells' ease of use and their low exhaust emissions are significant advantages over commercial diesel engines. However, to further increase the competitiveness of DMFCs, there must be a significant increase in stack efficiency and long-term stability.

The present study deals with operational management strategies for DMFC systems, and their development focus is on maximizing the efficiency of the stack and increasing the long-term stability of the system. In the context of a long-term stability increase, the effects of sensor faults and cell aging on critical operating ranges are considered, since they cause a deterioration of the maximum stack efficiency and an increased aging of DMFCs. To develop a basic operational management concept, a DMFC overall model is created that takes characteristic properties into account. Based on this, a model-based predictive control is designed, that has the basic stability criteria of operating areas and the provision of the required output power. The concept of maximum stack efficiency is realized through a static-economic optimization, which uses the characteristic models generated in the work. In practice, the methods developed demonstrate that a significant increase in stack efficiency by 7 percentage points is possible, and that the required stability criteria are met at each time of operation.

To extend the model in terms of long-term stability and associated aging phenomena, the measurement data of a 25,000-hour DMFC experiment is analyzed to generate an age-dependent model. The initial model of a DMFC is retained in this context, and it is expanded by the characteristic aspect of the degree of aging. By means of this age-dependent model, a simulative evaluation of the aging and possible sensor faults takes place on the previously defined operational management aspects. It demonstrates that without active intervention, a significant reduction in efficiency and long-term stability occurs. Based on these results, the design of active fault- and aging-tolerant operational management takes place. First, a fault diagnosis is developed that unambiguously identifies existing sensor faults and the degree of aging. As a result, depending on the identified fault or degree of aging, a reconfiguration of the operation's management takes place to continue to meet the maximum efficiency and required long-term stability criteria. In practical applications, the developed operational management shows – at an aging of about 660 hours – its effectivity with an increase in stack efficiency by 1.5 percentage points. The long-term stability – with a focus on the achievable cell voltage – is experimentally demonstrated by an increase of  $\Delta U_{\text{cell}} = 67$  mV at most.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Einführung und Motivation.....	1
1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung .....	3
1.3 Gliederung der Arbeit .....	4
<b>2 Grundlagen Direktmethanol-Brennstoffzelle</b> .....	<b>7</b>
2.1 Funktionsprinzip.....	7
2.2 Zellstapel .....	9
2.3 Elektrisches Betriebsverhalten und Wirkungsgrade.....	9
2.4 Betriebsparameter .....	11
2.5 DMFC-System .....	13
2.6 Stand der Technik Betriebsführung .....	14
2.6.1 Wirkungsgradmaximierung .....	15
2.6.2 Fehlertoleranz.....	17
2.6.3 Alterung .....	19
<b>3 Experimenteller Aufbau</b> .....	<b>23</b>
3.1 DMFC-Shortstack .....	23
3.2 DMFC-Teststand.....	23
3.3 Simulations- und Steuerungssoftware.....	26
<b>4 Betriebsführungskonzepte</b> .....	<b>27</b>
4.1 Modellierung des DMFC-Systems.....	27
4.1.1 Anforderungen.....	28
4.1.2 Regressionsanalyse.....	29
4.1.3 Empirische Modelle.....	31
4.1.4 Bilanzräume.....	35
4.1.5 Darstellung des DMFC-Systems im Zustandsraum.....	42
4.2 Modellbasierte prädiktive Regelung bei DMFC-Systemen.....	44
4.2.1 Funktionsweise der modellbasierten prädiktiven Regelung .....	45
4.2.2 Lineare modellbasierte prädiktive Regelung.....	48
4.2.3 Arbeitspunkt-abhängige modellbasierte prädiktive Regelung .....	51
4.2.4 Leistungsregelung mittels MPR.....	52
4.2.5 Robuste modellbasierte prädiktive Regelung .....	53
4.2.6 Reglerapplikation und Resultate .....	53

4.3 Maximierung des Stackwirkungsgrads .....	58
4.3.1 Einsparpotenzial .....	59
4.3.2 Statisch-ökonomische Optimierung.....	60
4.3.3 Betriebsführung .....	61
4.3.4 Kritische Betriebszustände.....	68
4.3.5 Optimierung des Stackwirkungsgrads .....	74
4.4 Zusammenfassung .....	81
<b>5 Langzeitcharakterisierung der Alterung der DMFC.....</b>	<b>83</b>
5.1 Auswertung des Langzeitversuchs.....	83
5.2 Alterungsabhängige Modelle der DMFC.....	92
5.3 Zusammenfassung und Fazit .....	97
<b>6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten .....</b>	<b>99</b>
6.1 Einflüsse auf Betriebsführungskonzepte .....	99
6.1.1 Bewertung der Alterung .....	100
6.1.2 Bewertung von Sensorfehlern .....	103
6.1.3 Zusammenfassung .....	112
6.2 Konzept der fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung.....	113
6.2.1 Anforderungen.....	113
6.2.2 Fehlertolerante Regelung und Betriebsführung.....	113
6.2.3 Fehlerdiagnose der Sensoren.....	115
6.2.4 Fehlerdiagnose Systemfehler Alterung .....	130
6.2.5 Rekonfiguration der optimalen Betriebsführung .....	134
6.3 Experimentelle Ergebnisse.....	139
6.3.1 Experimentelle Untersuchung der Alterung als Systemfehler.....	139
6.3.2 Experimentelle Untersuchung von Sensorfehlern.....	142
6.3.3 Grenzen der optimalen Betriebsführung.....	150
6.3.4 Zusammenfassung .....	151
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>153</b>
7.1 Zusammenfassung .....	153
7.2 Ausblick .....	155
<b>8 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>157</b>
<b>A Anhang .....</b>	<b>165</b>
A.1 Sukzessive Linearisierung .....	165
A.2 Abtastzeit der Messgrößen im DMFC-System .....	166

A.3 Parameter der MPR.....	168
A.4 Parameter der statisch-ökonomischen Optimierung .....	169
A.5 Kalibrierkurve der Methanolpumpe .....	170
A.6 Grenzfrequenz berechneter Residuen aus den Messwerten.....	171
A.7 Grenzfrequenz Stationarität des 25.000-Stunden-Versuchs .....	173
A.8 Verwendete Messstellen im Fließbild.....	175
A.9 Abbildungsverzeichnis .....	176
A.10 Tabellenverzeichnis.....	180
A.11 Akronyme .....	181
A.12 Symbolverzeichnis.....	182



# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung und Motivation

In der heutigen Zeit wächst der weltweite Energiebedarf immer weiter an. Grund für diesen Trend ist vorwiegend der Anstieg der Weltbevölkerung [1], gleichzeitig aber auch die Nutzung und Verbreitung von Unterhaltungselektronik in Form von Handys, Tablets und dem Internet [2]. Neben der Verknappung fossiler Brennstoffe und dem damit verbundenen Problem einer nachhaltigen Sicherstellung der Energieversorgung, wird es immer problematischer, dem steigenden Energieverbrauch gerecht zu werden, ohne die CO<sub>2</sub>-Emissionen weiter zu steigern. Wesentliche Maßnahmen stellen dabei einerseits erneuerbare Energieformen, wie Windenergie, Wasserkraft und Solarenergie, und andererseits die effiziente Umwandlung chemisch gebundener Energie vorhandener fossiler Ressourcen in elektrische Energie dar.

Neben der Möglichkeit, chemische Energie über eine Verbrennung in thermische, mechanische und letztendlich elektrische Energie umzuwandeln, existiert ebenfalls die elektrochemische Energiewandlung unter Verwendung von Brennstoffzellen. Bei der elektrochemischen Wandlung wird chemische Energie ohne zusätzlichen Energiewandlungsprozess unmittelbar in elektrische Energie umgewandelt. Die elektrochemische Wandlung zeichnet sich bereits bei niedrigen Temperaturen durch hohe Effizienzen aus. Zusätzlich zu klassisch wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle existieren ebenfalls Brennstoffzellen, bei denen der flüssige Energieträger Methanol direkt genutzt werden kann. Die Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl. *Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) zeichnet sich vor allem durch ihre unkomplizierte Betriebsweise aus, da nur Luft, Wasser und Methanol für deren Einsatz benötigt werden. Im Gegensatz zu wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen liegt ein wesentlicher Vorteil der DMFC in der hohen volumetrischen Energiedichte des flüssigen Energieträgers Methanol (15,9 MJ/L) und der damit verbundenen simplen Handhabung. Im Vergleich zu gasförmigem Wasserstoff (4,7 MJ/L, bei einem Druck von 700 bar) liegt die Energiedichte des Methanols um mehr als Faktor drei höher.

Dies favorisiert die DMFC vor allem in der mobilen Leichttraktionsanwendung und bei Notstromaggregaten bis in die 5kW-Klasse [3, 4]. Jedoch konkurriert sie in diesem Bereich mit konventionellen Systemen basierend auf Dieselmotoren und Batteriespeichern. Hierin liegt eine der Ursachen, weshalb die DMFC den großen kommerziellen Durchbruch noch nicht erreicht hat und bisher als ein Nischenprodukt in der Energieversorgung von Campingwagen- und Bootenergieversorgungssystemen sowie militärischen Systemen [5] Anwendung findet. Dabei besteht gegenüber Akkumulatoren und Batterien der wesentliche Vorteil darin, dass bei kontinuierlicher Zufuhr des Brennstoffs eine durchgehende Energieversorgung gewährleistet werden kann. Anderes als bei Akkus bedarf es keiner langen Ladezeit. Der wesentliche Vorteil gegenüber Diesellaggregaten besteht in den verminderten Geräusch- und Abgasemissionen.

Um die Konkurrenzfähigkeit der DMFC zur kommerziell genutzten Energieerzeugung zu steigern, müssen vor allem die Kosten der heutigen DMFC-Systeme gesenkt werden. Dazu müssen speziell die Leistungsdichte und der Wirkungsgrad der DMFC wesentlich erhöht werden. Auf diese Weise lassen sich das Bauvolumen und die benötigte Methanolmenge verringern, wodurch eine Reduzierung der Kosten erreicht werden kann. Hinzu kommt, dass die DMFC altert – das heißt, die maximale Leistungsdichte und die Effizienz sinken mit der

Betriebsdauer und begrenzen somit den Zeitraum der Nutzung. Verlängert sich die Lebensdauer der DMFC, sinkt das Verhältnis der Investitionskosten zur bereitgestellten Energiemenge, was zu einer Minimierung der Betriebskosten führt.

In den letzten Jahren wurde der Fokus der Forschung im Wesentlichen in Richtung Optimierung der Materialeigenschaften und der Verfahrenstechnik gelenkt. Vielversprechend ist aber auch eine *smarte* Betriebsführungsstrategie, die die Möglichkeit bietet, das DMFC-System zu optimieren. Ein großes Potenzial der Betriebsführung liegt dabei im Aufspüren von optimalen Betriebspunkten der DMFC, die eine Maximierung des Wirkungsgrads zur Folge haben. Zusätzlich müssen Aspekte wie Langzeitstabilität gegeben sein, um mit konkurrierenden Produkten wie Dieselmotoren Schritt halten zu können. Eine wesentliche Hürde bilden hier vor allem die Alterung der DMFC sowie fehlerhafte Komponenten innerhalb des Systems. Die dadurch entstehende Verschiebung von Betriebspunkten kann zu kritischen Betriebszuständen führen und den Wirkungsgrad der DMFC wesentlich herabsetzen. Auch hier bietet die Betriebsführung die Möglichkeit, einerseits das DMFC-System in Richtung Betriebsbereiche zu lenken, bei denen eine kleinstmögliche Alterung zu erwarten ist. Dies führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer und die nominal geforderte Ausgangsleistung kann über einen längeren Zeitraum abgerufen werden. Andererseits besteht die Chance, durch eine *smarte* Betriebsführung bei voranschreitender Alterung und fehlerhaften Komponenten immer die besten Betriebsbedingungen zu garantieren und dabei den Wirkungsgrad zu maximieren. Diese Potenziale wurden bisher noch nicht ausgeschöpft.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von optimalen Betriebsführungsstrategien für DMFC-Systeme hinsichtlich der aufgeführten Aspekte.

### 1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Entwicklung von gegenüber dem Stand der Technik optimierten Betriebsführungskonzepten für Direktmethanol-Brennstoffzellensysteme. Hierbei werden die Schwerpunkte auf Wirkungsgradmaximierung, Langzeitcharakterisierung und Langzeitstabilität gelegt.

#### **Wirkungsgradmaximierung**

Der Systemwirkungsgrad des DMFC-Systems ergibt sich aus zwei Segmenten: einerseits aus dem elektrochemischen Wirkungsgrad des DMFC-Stacks und andererseits aus dem Wirkungsgrad, der aus der Leistungsaufnahme der Peripheriekomponenten entsteht. Dabei liegt der Fokus dieser Arbeit vorwiegend auf der Untersuchung und Verbesserung des Stackwirkungsgrads. Dieser liegt momentan bei 25 % [6, 7, 8, S. 87] und soll auf über 30 % erhöht werden. Relevante Betriebsparameter, die zu optimalen Betriebsbedingungen führen und damit eine Maximierung des Stackwirkungsgrads besitzen, gilt es zu identifizieren und zu charakterisieren. Dabei wird das Ziel verfolgt, mit Hilfe einer geeigneten Betriebsführung immer den maximalen Wirkungsgrad bei unterschiedlicher Leistungsabgabe des DMFC-Stacks zu gewährleisten. Grundlegende Stabilitätskriterien wie die Begrenzung kritischer Betriebsparameter sind dabei zu jedem Zeitpunkt zu garantieren.

#### **Langzeitcharakterisierung**

Durch die Langzeitcharakterisierung sollen die bis dato optimalen Betriebsführungskonzepte bezüglich alterungsbedingter Betriebsparameter erweitert werden. Grundlage hierfür bilden Messdaten, die mittels eines 25.000-Stunden-DMFC-Versuchs ermittelt wurden. Mit dem Fokus, ein alterungsabhängiges empirisches Modell zu erstellen, werden die charakteristischen Merkmale der Alterung anhand der vorliegenden Messdaten analysiert. Ziel ist die Nutzung des alterungsabhängigen Modells innerhalb der optimalen Betriebsführung. Die Alterung wird dabei als Systemfehler in die vorhandene Betriebsführung integriert.

#### **Langzeitstabilität**

In Verbindung mit der Langzeitperformance sollen fehlerhafte Systemkomponenten und deren Einfluss auf den maximalen Wirkungsgrad analysiert und bewertet werden. Hinzu kommt die Analyse und Bewertung der alterungsspezifischen Betriebsparameter und deren Einfluss auf den maximalen Wirkungsgrad.

Darauf aufbauend wird eine fehler- und alterungsangepasste Betriebsführung erfolgen. Aufgabe dieser wird es sein, abhängig vom Alterungsgrad und fehlerhaften Komponenten des DMFC-Systems den maximalen Wirkungsgrad zu garantieren. Darüber hinaus liegt ein weiteres Augenmerk der Betriebsführung darauf, die geforderte Ausgangsleistung bereitzustellen und die Stabilität des Systems auch bei kritischen Systemzuständen zu garantieren. Dabei gilt es, alterungsbezogene Betriebsparameter zu identifizieren und die optimale Betriebsführung daraufhin anzupassen.

Die erzielten optimalen Betriebsführungskonzepte werden an einem vorhandenen DMFC-System experimentell validiert.

### 1.3 Gliederung der Arbeit

Gemäß den definierten Zielen untergliedert sich die Arbeit in folgende Kapitel.

Kapitel 2 beschreibt die Grundlagen der DMFC und den Aufbau von DMFC-Systemen. Dabei wird ein Hauptaugenmerk insbesondere auf das Betriebsverhalten und bedeutsame Betriebsparameter gelegt. Dies umfasst neben praktischen Systemen auch deren Modellierung, Regelungsmethoden und Betriebsführungsstrategien. Neben der DMFC werden auch die Grundlagen für eine spätere Fehler- und Alterungsdetektion dargelegt. Diese bilden den Grundstein für Betriebsführungskonzepte hinsichtlich der geforderten Aspekte im DMFC-System.

In Kapitel 3 wird sodann das Arbeitsumfeld beleuchtet. Dabei wird zuerst auf die Spezifikationen des in den experimentellen Versuchen genutzten 5-Zellen-DMFC-Stacks eingegangen. Anschließend erfolgt eine Beschreibung des verwendeten Teststands sowie der Messeinrichtungen, Aktuatoren und autarken Regelkreisen. Finalisierend wird in diesem Kapitel die eingesetzte Simulations- und Steuerungssoftware diskutiert.

Anschließend beschreibt Kapitel 4 zunächst die Modellierung der DMFC, wobei alle benötigten empirischen und physikalischen Modelle vorgestellt werden. Der Fokus der Modellierung liegt vor allem auf den Aspekten der Fehler- und Alterungstoleranz und der damit verbundenen späteren Verwendung in den optimalen Betriebsführungskonzepten. Basierend auf der Modellierung erfolgt der Entwurf einer modellbasierten prädiktiven Regelung (MPR) für die grundlegende Betriebsführung des DMFC-Systems, die wiederum als Grundlage für die Entwicklung eines Betriebsführungskonzeptes dient, das die Maximierung des Wirkungsgrads der DMFC zur Aufgabe hat. Das Konzept des maximalen Stackwirkungsgrads wird durch eine statisch-ökonomische Optimierung realisiert, die die in der Arbeit generierten charakteristischen Modelle nutzt und in die vorhandene Betriebsführung integriert. Kritische Betriebszustände werden anschließend analysiert und ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung dienen der grundlegenden Stabilität und werden ebenfalls in die Betriebsführung integriert. Eine experimentelle Untersuchung und die Bewertung der erzielten Betriebsführungsstrategien schließen das Kapitel ab.

Aufbauend auf den entwickelten Betriebsführungskonzepten hinsichtlich der Wirkungsgradmaximierung und Stabilitätskriterien, widmet sich Kapitel 5 der Langzeitcharakterisierung der Alterung innerhalb der DMFC. Als Grundlage dienen ein 25.000-Stunden-DMFC-Dauerversuch und die damit verbundenen Messdaten. Es wird ein Algorithmus vorgestellt, der die Messdaten hinsichtlich charakteristischer Eigenschaften der Alterung untersucht. Anhand dieser Ergebnisse werden die in Kapitel 4 erstellten Modelle der DMFC hinsichtlich der Alterung erweitert und bewertet. Mit einer Implementierung der Modelle in vorhandene Betriebsführungskonzepte schließt dieses Kapitel ab.

Kapitel 6 widmet sich dann der Langzeitstabilität und den daraus entwickelten Betriebsführungskonzepten. Als erstes findet hierzu eine Bewertung der Einflussnahme der Alterung und möglicher Fehler innerhalb eines DMFC-Systems auf die Betriebsführung und des damit einhergehenden maximalen Wirkungsgrades und der Langzeitstabilität statt. Resultierend daraus wird eine modellbasierte Fehlerdetektion und -identifikation erstellt, die Sensorfehler und eine voranschreitende Alterung des DMFC-Stacks eindeutig identifiziert. Mit diesen Erkenntnissen erfolgt eine Weiterentwicklung der Betriebsführung, die im Fall von Sensorfehlern oder Alterung das DMFC-System weiterhin stabil hält und einen maximalen Wirkungsgrad garantiert. Die entwickelte Betriebsführung wird bezüglich Alterung und

Sensorfehler sowie deren Einflussnahme auf Stabilität und maximalen Wirkungsgrad im Praxisfall untersucht.

Abschließend werden die im Rahmen der vorliegenden Dissertation gewonnenen Ergebnisse in Kapitel 7 zusammengefasst.



## 2 Grundlagen Direktmethanol-Brennstoffzelle

Dieses Kapitel stellt die notwendigen Grundlagen der DMFC-Technologie dar, die für die späteren Analysen und Entwicklungen von Bedeutung sind. Als Ausgangspunkt steht das grundlegende Funktionsprinzip der DMFC, gefolgt von bedeutsamen Betriebsparametern und der Beschreibung von essentiellen Aufgaben innerhalb eines DMFC-Systems.

### 2.1 Funktionsprinzip

Das Funktionsprinzip der DMFC basiert auf der elektrochemischen Umsetzung von Methanol mit Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxid und der damit bereitgestellten elektrischen Energie. Der grundlegende Aufbau in Abbildung 2.1 umfasst zwei Elektroden, die durch eine Schicht aus Polymerelektrolyt, Katalysator und Membran baulich voneinander getrennt sind. Die Elektroden der DMFC dienen der Stromabnahme des Verbrauchers und müssen elektrisch leitend sein. Die Schicht der drei aufeinander folgenden Komponenten bildet eine Baugruppe und prägt den Begriff der Membran-Elektroden-Einheit (engl. *membrane electrode assembly, MEA*).

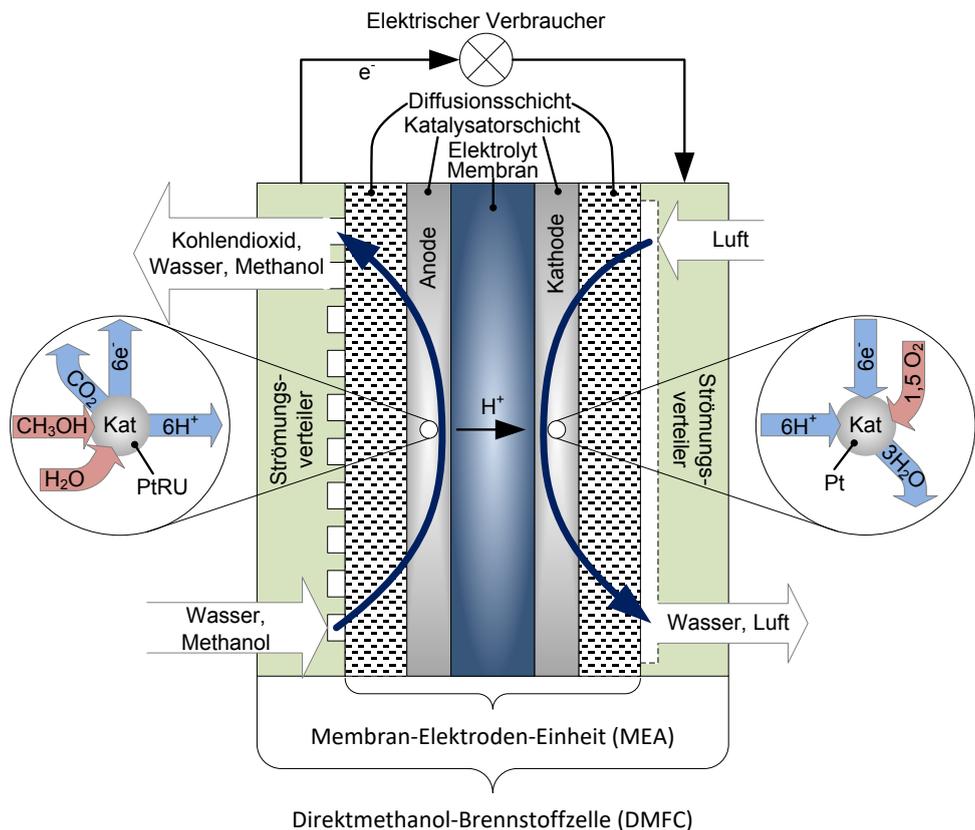


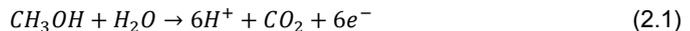
Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer DMFC

## 2 Grundlagen Direktmethanol-Brennstoffzelle

---

Durch eine poröse Diffusionsschicht wird der Kontakt zwischen Elektroden und Katalysatoren hergestellt. Auf der Anodenseite finden Platin/Ruthenium-Katalysatoren Verwendung und auf der Kathodenseite kommen Platin-Katalysatoren zum Einsatz. Wird die DMFC mit Medien versorgt, findet ein Stofftransport durch die Diffusionsschicht zur Katalysatorschicht statt, wobei auf der Anodenseite neben Methanol zusätzlich Wasser nötig ist, um die DMFC nach Gleichung (2.1) zu betreiben. Dieser Methanol-Wasser-Mix oxidiert am Katalysator, wodurch sechs Elektronen frei werden. Gleichzeitig entstehen Protonen, die durch den Elektrolyten zur Kathode transportiert werden, sowie  $\text{CO}_2$ , das durch die Diffusionsstruktur an der Anodenseite ausgeschieden wird. Gleichung (2.1) bildet die Anodenreaktion. Die freigesetzten Elektronen fließen über den elektrischen Verbraucher zur Kathode, indem sie Arbeit verrichten. Der auf der Kathodenseite über die Umgebungsluft bereitgestellte Sauerstoff reagiert mit den Wasserstoffprotonen und den Elektronen zu Wasser (2.2). Der verwendete Elektrolyt besteht aus einer speziellen Kunststoffmembran, die in der Lage ist, Protonen zu leiten, den Transport von Elektronen und Anionen jedoch zu unterbinden. Oftmals kommt dabei Nafion<sup>1</sup> – eine um sulfonierte Seitenketten ergänzte Abwandlung von Teflon – zum Einsatz. Die Gesamtreaktion aus Anoden- und Kathodenreaktion wird in der Bruttoreaktionsgleichung (2.3) zusammengefasst.

Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



Bruttoreaktion:



Durch die Reaktion bildet sich an den Elektroden ein elektrisches Potenzial aus, das den Fluss von Elektronen über den Verbraucher zur Folge hat und somit elektrische Leistung zur Verfügung stellt. Befindet sich die DMFC in einem Betriebszustand ohne elektrische Last, lässt sich die theoretisch maximal mögliche Zellspannung  $U_{\text{H}}$  – die als Heizwertspannung bezeichnet wird – mit Hilfe der gesamten Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  zu

$$U_{\text{H}} = \frac{H_{\text{MeOH}} \cdot M_{\text{MeOH}}}{6F} = 1,1 \text{ V} \quad , \quad H_{\text{MeOH}} = \frac{(-\Delta H)}{M_{\text{MeOH}}} = 19,9 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \quad , \quad M_{\text{MeOH}} = 32,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (2.4)$$

berechnen. Die gesamte Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  beschreibt dabei den Heizwert  $H_{\text{MeOH}}$  des vorhandenen Methanols. Begrenzt durch Entropieverluste wird die Heizwertspannung auch im Idealfall nicht erreicht. Vielmehr bildet sich eine reversible Spannung  $U_{\text{rev}}$  aus, die die thermodynamisch maximal erreichbare Zellspannung der DMFC darstellt. Bedingt durch

---

<sup>1</sup>Nafion ist ein eingetragener Handelsname der Firma DuPont. Typischerweise eine Elektrolytmembran mit perfluoriertem, sulfonisiertem Material

Abweichungen von Standardbedingungen wie Druck, Temperatur und Aktivität verringert sich auch diese und wird unter realen Bedingungen ebenfalls nicht erreicht. Die verminderte Zellspannung  $U_N$  lässt sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung

$$U_N = U_{rev} - \frac{RT_{Stack}}{6F} \cdot \ln \frac{[a_{Red}]}{[a_{Ox}]} \quad (2.5)$$

ausdrücken. Entsprechend dieser Gleichung bildet  $U_{rev}$  die Basis der Berechnung. Findet eine Belastung der Zelle durch elektrischen Stromfluss statt, treten zusätzlich Verluste auf, die die Zellspannung weiter herabsetzen. Diese Verluste resultieren aus verschiedenen Prozessen innerhalb der MEA, wobei vor allem Diffusionsprozesse der Medien, elektrische Widerstände der Materialien und die Transport- und Reaktionskinetik als Gründe zu nennen sind [9]. In der Literatur [10, 11] werden diese Verluste als Überspannungen bezeichnet und sind kennzeichnend für die jeweilig eingesetzten Materialien der DMFC. Bedingt durch diese Verluste ergibt sich im unbelasteten Fall eine Zellspannung, die in der Praxis der DMFC einen Wert von 300 bis 800 mV aufweist. Findet eine elektrische Belastung statt, sinkt die daraus resultierende reale Zellspannung  $U_{Zelle}$  weiter ab.

## 2.2 Zellstapel

Bei technischen Anwendungen werden meist höhere Spannungen benötigt als die unter Belastung vorhandene Zellspannung von 300 bis 800 mV. In diesem Fall werden mehrere Zellen zu einem so genannten „Stack“ (engl. für Stapel) zusammengefasst. Mit der Reihenschaltung addieren sich die einzelnen Zellspannungen  $U_{Zelle}$  zu einer gesamten Stackspannung  $U_{Stack}$ . Dies hat den Vorteil, dass für die benötigte Ausgangsleistung der Stromfluss und die damit verbundenen ohmschen Verluste moderat gehalten werden können und die Belastung der einzelnen Zellen reduziert wird.

## 2.3 Elektrisches Betriebsverhalten und Wirkungsgrade

Der Zusammenhang zwischen der Zellspannung und dem daraus resultierenden elektrischen Strom wird durch die UI-Kennlinie beschrieben. Um eine allgemeine charakteristische Größe zu erhalten, wird nicht der elektrische Strom  $I_{el}$  genutzt, sondern der Stromfluss über die genutzte effektive Reaktionsfläche  $A_{Zelle}$  in  $\text{cm}^2$  der Zelle. Dadurch entsteht die flächennormierte charakteristische Größe der Stromdichte

$$j_{el} = \frac{I_{el}}{A_{Zelle}} \cdot 1000 \quad (2.6)$$

in  $\text{mA/cm}^2$ . Neben der Bewertung von Materialeigenschaften lässt sich zusätzlich das elektrische Betriebsverhalten über die UI-Kennlinie der DMFC ableiten. Dabei repräsentiert die UI-Kennlinie in Abbildung 2.2 nur eine näherungsweise Darstellung, da sich bedingt durch Verlustmechanismen weitere Abhängigkeiten der Zellspannung zur Stacktemperatur und Methanolkonzentration einstellen. Die im Vergleich zur Wasserstoffbrennstoffzelle niedrige Zellspannung von circa 800 mV im unbelasteten Zustand resultiert aus einer schlechteren Reaktionskinetik. Bei elektrischer Belastung bildet sich eine zunehmend lineare

Abhängigkeit aus. Infolgedessen wird die DMFC bei technischen Anwendungen vorwiegend in diesem annähernd linearen Bereich betrieben [12].

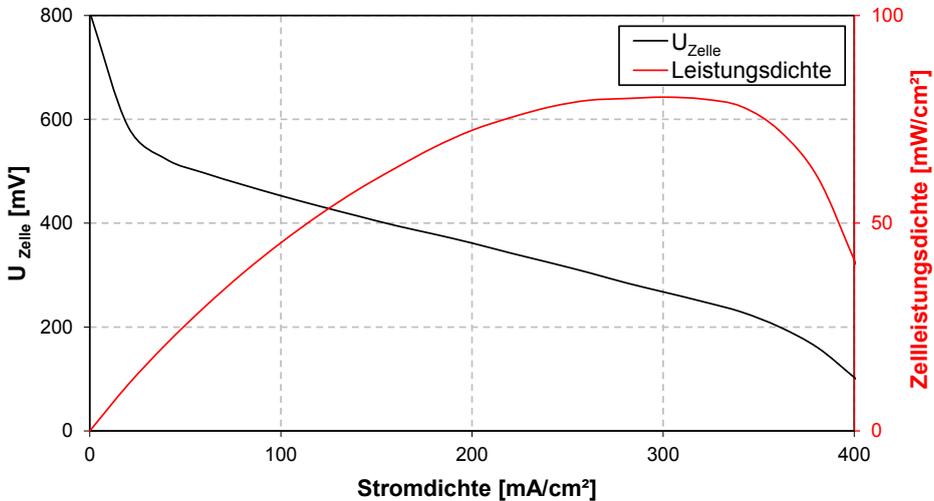


Abbildung 2.2: UI-Kennlinie des DMFC-Stacks

Das Produkt aus Zellspannung  $U_{Zelle}$  und der elektrischen Stromdichte  $j_{el}$  stellt die abgegebene Leistungsdichte der DMFC an den Verbraucher dar. Daraus folgend ergibt sich zusätzlich die charakteristische Größe der spezifischen Leistungsdichte

$$p_{el} = U_{Zelle} \cdot j_{el} \quad (2.7)$$

in  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Die zusätzliche abgebildete Leistungskurve in Abbildung 2.2 visualisiert die spezifische Leistungsdichte und bildet einen parabelförmigen Charakter aus. Über diese kann die maximal erreichbare Ausgangsleistung ermittelt werden. Bei höheren elektrischen Belastungen lässt sich ein starker Abfall der Zellspannung beobachten, da die benötigten Eduktmengen nicht mehr ausreichend schnell der Elektrode zur Verfügung gestellt werden. Als Grund ist hier vor allem die begrenzte beziehungsweise endliche Transportgeschwindigkeit der Reaktanden zu nennen. Die DMFC mit Stromdichten jenseits des maximalen Leistungspunktes zu betreiben, ist nicht zweckmäßig, da in diesem Arbeitsbereich die Zellspannung und damit der Wirkungsgrad geringer sind und keine weiteren Leistungsreserven vorliegen. Die Zellspannung in Abbildung 2.2 liegt bei einer maximalen Ausgangsleistung bei  $U_{Zelle} = 267 \text{ mV}$ .

Der Wirkungsgrad der DMFC setzt sich aus dem Methanolnutzungsgrad  $\eta_{\text{MeOH}}$  und dem Spannungswirkungsgrad  $\eta_u$  zu

$$\eta_{\text{DMFC}} = \eta_{\text{MeOH}} \cdot \eta_u \quad (2.8)$$

zusammen. Durch den Methanolnutzungsgrad  $\eta_{\text{MeOH}}$  wird der hauptsächliche Nachteil der DMFC schnell ersichtlich. Neben dem zur eigentlichen elektrochemischen Reaktion genutzten Methanol diffundiert zusätzlich Methanol durch die Kunststoffmembran innerhalb der MEA. Dabei gelangt Methanol von der Anodenseite auf die Kathodenseite und oxidiert dort mit Sauerstoff. Das ungenutzte Methanol stellt einen Brennstoffverlust dar und wird

„Methanolpermeation“ genannt [13]. Neben der zusätzlichen Erwärmung des DMFC-Stacks bildet das permeierte Methanol kathodenseitig ein Mischpotenzial aus, das eine Absenkung der Zellspannung bewirkt. Demzufolge senkt die Methanolpermeation den Wirkungsgrad der DMFC erheblich ab. Werden das permeierte Methanol  $\dot{m}_{\text{MeOH}_{\text{perm}}}$  und das elektrisch umgesetzte Methanol  $\dot{m}_{\text{MeOH}_{\text{el}}}$  zusammengefasst, beschreibt dies die zudosierte Menge an Methanol  $\dot{m}_{\text{MeOH}}$ . Der Methanolnutzungsgrad ergibt sich gemäß

$$\eta_{\text{MeOH}} = \frac{\dot{m}_{\text{MeOH}_{\text{el}}}}{\dot{m}_{\text{MeOH}}} = \frac{\dot{m}_{\text{MeOH}_{\text{el}}}}{\dot{m}_{\text{MeOH}_{\text{el}}} + \dot{m}_{\text{MeOH}_{\text{perm}}}} \quad (2.9)$$

und beschreibt das Verhältnis von elektrochemisch umgesetztem Methanol  $\dot{m}_{\text{MeOH}_{\text{el}}}$  zur zudosierten Methanolmenge  $\dot{m}_{\text{MeOH}}$ . Unter Nutzung der molaren Masse  $M_{\text{MeOH}}$  und des Faraday'schen Gesetzes wird der Ausdruck (2.9) in die Form

$$\eta_{\text{MeOH}} = \frac{I_{\text{el}}}{\dot{m}_{\text{MeOH}}} \cdot \frac{M_{\text{MeOH}}}{6F} \quad (2.10)$$

überführt. Wird die gemessene Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  bei konstanter Stromdichte ins Verhältnis zur theoretisch ermittelten Heizwertspannung  $U_{\text{H}}$  gesetzt, ergibt sich daraus der Spannungswirkungsgrad

$$\eta_{\text{u}} = \frac{U_{\text{Zelle}}}{U_{\text{H}}} \quad (2.11)$$

Beide Nutzungsgrade zusammengefasst ergeben den Gesamtzellwirkungsgrad

$$\eta_{\text{DMFC}} = \frac{I_{\text{el}} \cdot U_{\text{Zelle}}}{\dot{m}_{\text{MeOH}} \cdot H_{\text{MeOH}}} = \frac{P_{\text{el}}}{\dot{m}_{\text{MeOH}} \cdot H_{\text{MeOH}}} \quad (2.12)$$

der DMFC. Der Wirkungsgrad der DMFC beschreibt das Verhältnis der abgegebenen elektrischen Leistung zur zudosierten – im Methanol chemisch gebundenen Leistung –, die sich durch den Methanolmassenstrom und den Heizwert des Methanols ergibt. Derzeitige Wirkungsgrade – rein für den DMFC-Stack – liegen bei rund 25 % [6, 7, 8, S. 87].

## 2.4 Betriebsparameter

Die grundlegendste Betriebsart eines DMFC-Systems besteht darin, dem DMFC-Stack elektrische Leistung zu entnehmen und gleichzeitig dafür zu sorgen, dass auf der Anoden- und Kathodenseite die benötigten Edukte Methanol, Wasser und Sauerstoff in ausreichender Menge zugeführt werden. Unter Betriebsparameter werden in diesem Kontext alle Prozessgrößen verstanden, die aktiv durch den Eingriff des Nutzers oder einer Regelung in ihrem Wert variiert werden können. Prozessgrößen deren Werte zum größten Teil durch Materialeigenschaften geprägt werden, wie die Methanol- und Wasserpermeation, werden nicht als Betriebsparameter verstanden. Mittels Betriebsparameter lässt sich die DMFC in bestimmte Betriebsbereiche verfahren, in denen charakteristische Betriebsbedingungen wie eine hohe elektrische Leistungsabgabe vorherrschen. Mit Hilfe geeigneter Werte dieser Betriebsparameter lassen sich so optimale Betriebspunkte realisieren, die einen maximalen Wirkungsgrad zur Folge haben. Andere geforderte Betriebsführungsaspekte wie Langzeitstabilität und Erhöhung der Lebensdauer lassen sich ebenfalls mit einer Variation

von Werten geeigneter Betriebsparameter bewerkstelligen. Charakteristische Betriebsparameter der DMFC haben in diesem Kontext oftmals eine direkte Abhängigkeit untereinander. Im Folgenden werden alle relevanten Betriebsparameter aufgezeigt. Zugleich wird ihre Abhängigkeit untereinander und auf das Betriebsverhalten des DMFC-Systems beschrieben.

### **Stacktemperatur:**

Die Stacktemperatur  $T_{\text{Stack}}$  beschreibt die momentane Temperatur des DMFC-Stacks und besitzt einen wesentlichen Einfluss auf die in der MEA ablaufenden chemischen Reaktionen. Steigt die Stacktemperatur an, so ist dies vorteilhaft für die Reaktionskinetik, da eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt. Prozessgrößen, die eine direkte Abhängigkeit zur Stacktemperatur aufweisen, umfassen Zellspannung, Methanolpermeation und Wasserpermeation. Durch höhere Stacktemperaturen wird vor allem die Zellspannung erhöht. Dieser Effekt steht aber im konkurrierenden Zusammenhang der Methanol- und Wasserpermeation, die durch steigende Stacktemperaturen sich ebenfalls erhöhen. Grundsätzlich gelten Stacktemperaturen größer als  $50^{\circ}\text{C}$  als Betriebsbasis der DMFC.

### **Methanolkonzentration:**

Die Methanolkonzentration  $c_{\text{MeOH}}$  gibt die Konzentration des Methanols in mmol/L an, die sich im Methanol-Wasser-Mix auf der Anodenseite einstellt. Steigt diese an, so steht der elektrochemischen Reaktion mehr Brennstoff zur Verfügung. Die Methanolkonzentration beeinflusst weitere Betriebsparameter wie die Zellspannung, die Stacktemperatur, Methanolpermeation und Wasserpermeation. Durch hohe Methanolkonzentrationen wird die Methanolpermeation verstärkt, was sich in einem sinkenden Wirkungsgrad bemerkbar macht. Im Gegenzug steigen die Stacktemperatur und somit auch die Zellspannung an. Geringe Methanolkonzentrationen sind für den Betrieb vorteilhaft.

### **Zellspannung:**

Die Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  charakterisiert das elektrische Betriebsverhalten der DMFC. Es besteht ein direkter Zusammenhang zur Stromdichte, Stacktemperatur und Methanolkonzentration. Dabei gelten hohe Zellspannungen grundsätzlich als vorteilhaft für die Betriebsführung, da dadurch die Stromdichte sinkt und der Wirkungsgrad steigt.

### **Anodenvolumenstrom:**

Der Anodenvolumenstrom bestimmt die Menge des Methanol-Wasser-Mixes, die anodenseitig zirkuliert. Der Anodenvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Anode}}$  in  $\text{ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$  ist eine Eingangsgröße und besitzt einen unmittelbaren Einfluss auf die Zellspannung. Der Anodenvolumenstrom wird so gewählt, dass immer mehr als ausreichend Methanol der chemischen Reaktion zur Verfügung steht. Bedingt durch die Stromdichte kann eine Variation des Anodenvolumenstroms erfolgen, auf die im weiteren Verlauf detailliert eingegangen wird.

**Kathodenvolumenstrom:**

Der Kathodenvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Kathode}}$  in  $\text{ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$  beschreibt den bereitgestellten Volumenstrom der Umgebungsluft, der am Kathodeneingang zur Verfügung gestellt wird. Er sorgt dafür, dass die elektrochemische Reaktion mit genügend Sauerstoff versorgt wird. Darüber hinaus stellt er eine physikalische Eingangsgröße in den DMFC-Stack dar. Bedingt durch seine Variation hat er direkten Einfluss auf die Betriebsparameter Stacktemperatur und Zellspannung.

Durch die Abhängigkeit der Betriebsparameter untereinander besteht die Chance, ein Optimum für den Wirkungsgrad zu finden. In Kapitel 4.4 wird ausführlich auf diese Möglichkeit eingegangen.

**2.5 DMFC-System**

Für den Betrieb eines DMFC-Systems werden verschiedene Komponenten benötigt, die die Medien zum DMFC-Stack zuführen. Abbildung 2.3 zeigt den abstrakt-schematischen Aufbau eines DMFC-Systems. Diese Art der Systemtechnik kommt bei einer Vielzahl von DMFC-Systemen zum Einsatz [14, 15, 16].

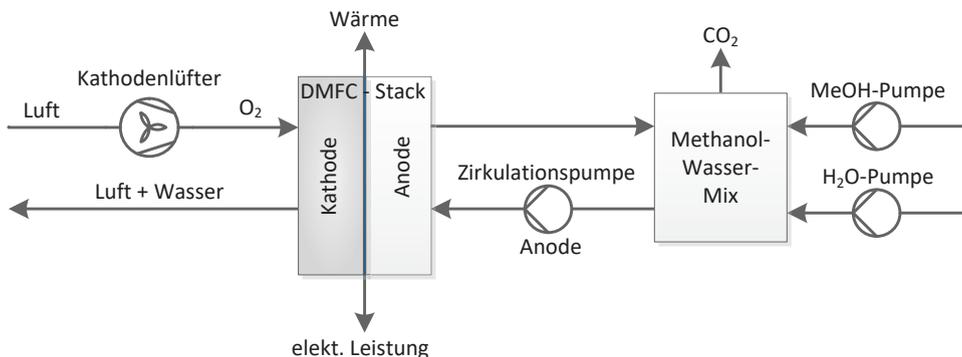


Abbildung 2.3 Schematischer Aufbau eines DMFC-Systems

Zum einen muss auf der Kathodenseite Sauerstoff zur Verfügung gestellt werden. Dort befindet sich das Aggregat der Luftversorgung, das die Umgebungsluft und den darin enthaltenen Sauerstoff auf der Kathodenseite einspeist. In Labortestständen wird die Luftzufuhr oftmals durch einen Durchflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC) realisiert, der die einzuspeisende Luft einem Druckluftnetz entnimmt. Das an der Kathode entstehende Reaktionswasser verlässt das System mittels Kathodenabgas. Die benötigte Brennstoffzufuhr auf der Anodenseite wird durch eine Pumpe realisiert, die das Methanol in einen Mischbehälter fördert. Das benötigte Wasser für die Anodenreaktion wird durch die Wasserversorgung sichergestellt. Auch hier besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen autarken Systemen und Laboraufbauten. Während beim Einsatz unter realen Bedingungen das Wasser durch Kondensation des Kathodenabgases zurückgewonnen und der Anodenzirkulation wieder zugeführt wird, lässt sich das Wasser bei Labortestständen meist aus einem Vorratsbehälter dosieren. Wasser und Methanol werden im Mischbehälter miteinander vermischt. Gleichzeitig findet die Abscheidung des durch die Reaktion entstandenen  $\text{CO}_2$  in diesem Behälter statt und verlässt das System in die Umgebung. Die

Versorgung der Anodenseite wird durch die Anodenzirkulationspumpe realisiert. Diese zirkuliert das Methanol-Wasser-Gemisch und sorgt für die Bereitstellung der Edukte der Anodenreaktion. Durch das Zusammenspiel der einzelnen Systemkomponenten mit dem DMFC-Stack ergibt sich das Betriebsverhalten des DMFC-Systems. Die daraus resultierenden physikalischen Größen, wie zum Beispiel die Stacktemperatur, umfassen charakteristische Betriebsparameter, die dann über geeignete Sensorik erfasst und zur Verarbeitung der Steuerung zur Verfügung gestellt werden. Über die Steuerung findet die Betriebsführung statt, die anhand von Aktuatoren Einfluss auf den Prozess nimmt. Im Folgenden wird auf das Verhalten im Betrieb mit vorhandenen Betriebsparametern eingegangen.

### 2.6 Stand der Technik Betriebsführung

Da DMFC-Systeme zur Energieversorgung genutzt werden, besteht das grundsätzliche Ziel darin, dem Anwender die geforderte elektrische Leistung bereitzustellen. Ausgehend davon wird über eine Leistungsregelung der elektrische Ausgangsstrom in Richtung Soll-Leistung verfahren, bis das Produkt aus Stackspannung und Ausgangsstrom die geforderte Ausgangsleistung erreicht. Die gängigste Regelstrategie bei DMFC-Systemen ist die PID-Leistungs-Regelung. In hybriden Systemen aus DMFC und Energiespeicher wird der Ladezustand des Energiespeichers durch diese Regelung auf 100 % der Ladeschlussspannung eingeregelt und oft durch eine Kaskadenregelung – der Hintereinanderschaltung von PID-Reglern – realisiert, um diverse Betriebsbereiche der Brennstoffzelle nicht zu verletzen. Zu finden ist diese Art der Betriebsführung in [17, 18, 19, 20]. Hybride Systeme aus DMFC-Stack und Energiespeicher machen dabei den Großteil an DMFC-Systemen aus [17], da kurze und hohe Ausgangsleistungen der DMFC nicht entnommen werden können, wie sie sich zum Beispiel bei Flurförderfahrzeugen beim Anfahren ergeben. Neben hohen Ausgangsleistungen wird zusätzlich eine Aufheizphase der DMFC benötigt, bevor der eigentliche Betrieb stattfinden kann. In dieser Phase kann die DMFC nicht oder nur gering belastet werden [4, S. 65], wodurch ebenfalls ein Energiespeicher vonnöten ist, um diesen Zeitraum zu überbrücken. Die durch den DMFC-Stack bereitgestellte Ausgangsleistung kann dadurch temporär von der geforderten Systemausgangsleistung abweichen, muss aber in einem langzeitstabilen Betrieb dieser genügen.

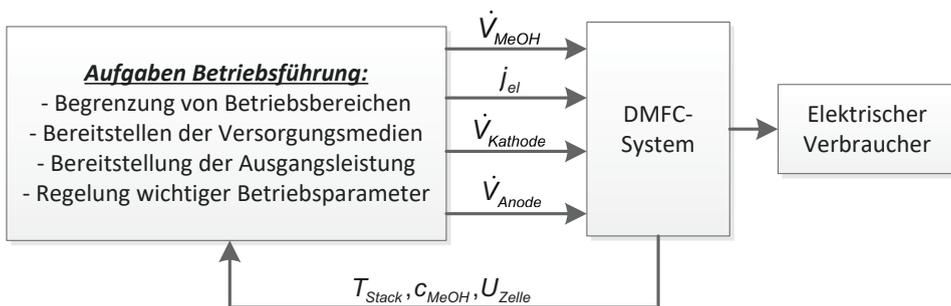


Abbildung 2.4 Grundlegende Betriebsführung eines DMFC-Systems

Neben der elektrischen Betriebsführung muss gleichzeitig dafür Sorge getragen werden, dass auf der Anoden- und Kathodenseite die benötigten Medien Methanol, Wasser und Sauerstoff in ausreichender Menge vorhanden sind. Die grundlegende Betriebsführung splittet sich somit in einen elektrischen Leistungsteil und einen Teil der Medienversorgung auf. Des Weiteren muss durch die Betriebsführung gewährleistet sein, dass sich Betriebsparameter wie Stacktemperatur, Zellspannung oder Methanolkonzentration innerhalb ihres Betriebsbereichs befinden. Abbildung 2.4 zeigt die grundlegende Betriebsführung eines DMFC-Systems. Stehen darüber hinaus weitere Aufgaben der Betriebsführung wie zum Beispiel Wirkungsgradoptimierung im Fokus, lässt sich, wie in Kapitel 2.4 gezeigt, durch Variation vorhandener Betriebsparameter Einfluss auf das Betriebsverhalten nehmen. Zur Erreichung der Betriebsführungsziele können Betriebsparameter entsprechend variiert werden und bilden damit die Grundlage der erweiterten Betriebsführung. Je größer die Anzahl der Betriebsparameter ist, desto größer sind die Freiheitsgrade zur Realisierung der gewünschten Ziele der Betriebsführung. Hier kommen verschiedene Regelungsmethoden zum Einsatz, die die vorhandenen Betriebsparameter in Richtung der geforderten Ziele führen. Dabei kann die Anzahl vorhandener Regelungen je nach Betriebsführung im DMFC-System variieren [14, 17]. Zusätzlich stehen leistungsstarke Entwicklungsplattformen wie LabVIEW und Matlab/Simulink zur Verfügung, die durch Modellierung und entsprechende Simulation die Entwicklungszeiten dieser Regelungsmethoden verkürzen können. Heutzutage gibt es eine Vielzahl an Modellen, die die DMFC und deren Systeme adäquat abbilden [21, 22, 23, 24, 25]. Für die vorgestellte PID-Leistungs-Regelung sind diese ausreichend. Ist die Elektrodynamik [26] adäquat dargestellt, können Regler anhand der Modelle für den Praxiseinsatz parametrisiert werden. Im folgenden Kapitel wird anhand der geforderten Ziele Wirkungsgradmaximierung, Fehlertoleranz und Alterungsanpassung auf den Stand der Technik der Betriebsführung im Bereich von DMFC-Systemen eingegangen.

### 2.6.1 Wirkungsgradmaximierung

Der maximale Wirkungsgrad des DMFC-Stacks setzt sich aus dem Verhältnis der aus- und eingehenden Leistung zusammen, beschrieben in Abschnitt 2.3. Dabei kann, wie im vorherigen Abschnitt geschildert, durch die Betriebsführung Einfluss auf die Betriebsparameter genommen werden, um so den Wirkungsgrad zu erhöhen.

In [16] und [27] wird die Betriebsführung des DMFC-Systems durch Kennfelder und PI-Regelungen realisiert. Dabei wird zur Steigerung des Wirkungsgrads in [16] die Betriebsführung eines portablen DMFC-System gezeigt. Die Zudosierung des Methanols findet in Abhängigkeit der Stacktemperatur statt. Durch eine hohe Stacktemperatur wird geschlussfolgert, dass eine hohe Methanolkonzentration vorliegt, wodurch sich die Methanolpermeation erhöht und den Wirkungsgrad verschlechtert. Der Sollwert der Stacktemperatur wird dabei durch ein Kennfeld in Abhängigkeit des Betriebspunkts eingestellt. In [27] wird ebenfalls durch Kennfelder eine Betriebsführung erstellt, die die Methanolkonzentration in Abhängigkeit der Stromdichte dynamisch steuert und möglichst gering hält. Die Zellspannung bleibt in beiden Fällen für die Wirkungsgradmaximierung unberücksichtigt. Beide Ansätze zeigen eine grundsätzliche Verbesserung des Wirkungsgrads, wobei nur die Methanolkonzentration als Betriebsparameter zur Optimierung genutzt wird.

Des Weiteren wird in [28, 29, 30] auf die Optimierung der Effizienz eines DMFC-Systems eingegangen. Hier wird die Regelungsmethodik mit dem Ansatz der Fuzzy-Logik realisiert. In der Fuzzy-Logik wird Wissen über das Verhalten des Systems zur Aufstellung linguistischer Regeln benötigt. Ein tieferes physikalisches Verständnis über innere Vorgänge ist nicht essentiell. Auf dieser Grundlage werden in [28] linguistische Regeln aufgestellt, mit denen einzelne Zustände des Systems beschrieben werden. Die Energiebilanz des DMFC-Systems wird illustriert und Kenngrößen für den Regelungsalgorithmus, wie Anodentemperatur, Methanoleffizienz, Methanolpermeation und Systemeffizienz, aufgezeigt. Die Darstellung der dynamischen Ein- und Ausgangsgrößen des Prozesses erfolgt im Zustandsraum. Der Regelungsalgorithmus basiert auf einem iterativen Verfahren, das aus einer Kombination von Fuzzy-Logik und Optimierungsproblemen besteht. System- und Methanoleffizienz werden jeweils durch Fuzzy-Logik und anschließende Optimierung vorhandener linguistischer Regeln gelöst. Die Begrenzung der Anodentemperatur durch Randbedingungen fließt zusätzlich mit in den Algorithmus ein. Dieses Verfahren zeigt den grundsätzlichen Ansatz zur Steigerung der Systemeffizienz, bedient sich dabei aber lediglich der Anodeneingangstemperatur als Stellgröße. Andere Prozesseingangsgrößen wie Kathodenvolumenstrom oder Methanolzufuhr werden nicht zur Optimierung der Gesamteffizienz genutzt. Im Gegensatz zu modellbasierten Optimierungsverfahren ist hier keine Modellbildung erforderlich, die das Prozessverhalten vorhersagt.

Einen weiteren Ansatz der optimalen Betriebsführung hinsichtlich des Wirkungsgrads bieten [29, 30, 31]. Hier erfolgt die Realisierung erneut über die Regelung mit Fuzzy-Logik. Zur Einregelung des maximalen Lastpunkts wird sich der Stellgröße Methanolzufuhr bedient. Bei dieser Regelungsmethode wird zusätzlich die Luftzufuhr auf der Kathodenseite als Stellgröße genutzt. Aussagen über Methanolpermeation und Effizienz hinsichtlich des Kathodenlüfters werden ebenfalls in den Regelalgorithmus implementiert.

Erste Ansätze, ein DMFC-System mittels modellbasierter prädiktiver Regelung zu realisieren, werden in [18] und [32] beschrieben. [18] zeigt eine nichtlineare modellbasierte prädiktive Regelung eines Hybridsystems aus DMFC und Batterie, wobei das Hybridsystem als Modell zur Verfügung steht. Diese Quelle stellt die Umsetzung des Regelalgorithmus in Bezug auf die Modelle dar und ist somit nicht Teil einer realen Anwendung. Bei der modellbasierten prädiktiven Regelung müssen im Entwurfsprozess detaillierte dynamische Modelle des Prozesses erstellt werden, da diese für den Regelalgorithmus benötigt werden, um Prozessverhalten vorherzusagen. Die Vorhersagen werden mit der Lösung eines Optimierungsproblems getroffen. Die Auslegung der Gütefunktion bildet das Kernstück dieser Regelung. Wie bei anderen Optimierungsproblemen können auch hier Randbedingungen und Änderungsgeschwindigkeiten der Stellgrößen miteinbezogen werden. Die Auslegung der Gütefunktion und somit der Optimierung liegt dabei – wie bei vielen anderen Regelungsansätzen der DMFC – auf der Erhaltung der Ladeschlussspannung der Batterie. Zusätzlich werden die abgegebene Leistung und der Methanolverbrauch der DMFC beurteilt, wobei jeweils zwei Gütefunktionen erstellt und mit einer herkömmlichen PI-Regelung verglichen werden. Dabei zeigt sich ein wesentlicher Vorteil der NMPC gegenüber der PI-Regelung, denn durch den vorhandenen Algorithmus der NMPC können Grenzwerte von Stell- und Prozessgrößen definiert werden. Innerhalb der PI-Regelung besteht keine Möglichkeit, Prozessgrößen zu begrenzen. Hinsichtlich der Effizienzsteigerung jedoch besitzt die NMPC in dieser Regelungskonstellation nur geringe Vorteile. Andere Prozesseingangsgrößen wie Kathodenvolumenstrom oder Methanolzufuhr werden, wie bei

[28], nicht zur Optimierungsproblemlösung der Gesamteffizienz genutzt. Auch hier besteht ein Potenzial zur Optimierung durch den Ansatz einer Mehrgrößenregelung, mit der sich mehrere Betriebsparameter variieren lassen.

In [6, 7] werden Hinweise auf Betriebsparameter und deren Einfluss auf den Wirkungsgrad gegeben; diese werden im Zusammenhang mit der Entwicklung von Betriebsstrategien oft nicht umgesetzt oder nur im Ausblick der Arbeit geschildert. In [6] wird gezeigt, dass vor allem die Erhöhung der Stacktemperatur als Betriebsparameter hilft, den Wirkungsgrad zu erhöhen. Daneben wird in [6, 7] empfohlen, die Methanolkonzentration so gering wie möglich zu halten, da dadurch die Methanolpermeation wesentlich geringer ausfällt. In [7] wird zusätzlich der Luftvolumenstrom der Kathode zur Maximierung des Wirkungsgrads benannt. Darüber hinaus wird in [6] grundlegend die Erhöhung der Zellspannung thematisiert, die die DMFC benötigt, um einen bestimmten Wirkungsgrad überhaupt erzielen zu können. Die identifizierten Betriebsparameter in [6, 7] bilden jeweils nur die Grundlage der eigentlichen Betriebsführung, jedoch nicht diese selbst. Auf Wechselwirkungen einzelner Betriebsparameter untereinander wird nicht eingegangen.

In den vorhandenen Literaturquellen werden einzelne Betriebsparameter des DMFC-Systems zur Optimierung herangezogen. Dies führt in den meisten Fällen zu einer Verbesserung, jedoch nicht zu einem Optimum des Stackwirkungsgrads. Für einen maximalen Wirkungsgrad müssen alle Betriebsparameter betrachtet werden, da diese untereinander abhängig sind und nur so eine optimale Effizienz des ganzen DMFC-Systems erreicht werden kann. Eine Betriebsführung, die konkrete Betriebskonzepte aufweist, um den Wirkungsgrad gezielt zu optimieren, liegt im Bereich der DMFC nicht vor.

### 2.6.2 Fehlertoleranz

Neben dem optimalen Wirkungsgrad müssen sich DMFC-Systeme vor allem als langzeitstabil erweisen, um konkurrierenden Technologien standzuhalten. Die Langzeitstabilität teilt sich in die fehlertolerante und die alterungsberücksichtigende Betriebsführung von DMFC-Systemen auf. Bei der fehlertoleranten Betriebsführung wird auf bestehende Fehler innerhalb des DMFC-Systems und deren Einfluss auf Stabilität und Wirkungsgrad eingegangen. Dabei können Fehler in allen Teilen des DMFC-Systems auftreten, wie in Aktuatoren, Sensoren oder dem DMFC-Stack selbst. Bei Sensorfehlern innerhalb des DMFC-Systems erweist sich vor allem der Methanolsensor als ein kritisches Element, da er sicherheitsrelevante Kontrollfunktionen übernimmt. In diesem Zusammenhang stellt vor allem ein kontinuierlicher Drift des Sensors ein Problem dar [33]. In Bezug auf Aktuatorenfehler lässt sich die Methanolkumpe als kritisches Bauteil identifizieren, da die Zudosierung an Methanol einen wesentlichen Einfluss hinsichtlich des Wirkungsgrads liefert. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurde ein Artikel veröffentlicht [34], der sich detailliert mit Fehlern in der Methanolkumpe und deren Einfluss auf den Wirkungsgrad und die Langzeitstabilität beschäftigt. Fehler im DMFC-Stack selbst werden größtenteils durch Alterung der verwendeten Materialien hervorgerufen. Im Abschnitt 2.6.3 wird explizit auf die Betriebsführung bei Alterung der DMFC eingegangen.

Wird auf vorhandene Fehler innerhalb des DMFC-Systems nicht reagiert, resultiert dies in einer Verschlechterung der Stabilität und des Wirkungsgrads, bis hin zur Abschaltung [17, S. 77]. Zur Gewährleistung einer Fehlertoleranz von DMFC-Systemen stehen zwei

verschiedene Methoden zur Verfügung. Zum einen ist hierbei die passive fehlertolerante Regelung (PFTR) zu nennen, bei der eine Toleranz gegenüber vorhandenen Fehlern in den bestehenden Regelungsalgorithmus mitinstanziiert wird. Diese Art der Fehlertoleranz wird vornehmlich durch eine robuste Regelung erreicht [35]. Dabei definiert sich eine robuste Regelung dadurch, dass auch bei Abweichung der Regelstrecke vom eigentlichen Verhalten die geforderten Eigenschaften der Regelung beibehalten werden. Methoden wie zum Beispiel die  $\mathcal{H}_\infty$ -Regelung finden dabei Verwendung [36]. Diese Methode beruht auf der Modellierung von Modellunsicherheiten, die in die spätere Optimierung der Regelungsaufgabe miteinfließen. Zum anderen ist in diesem Kontext die aktive fehlertolerante Regelung (AFTR) zu nennen. Dabei zeigt sich, dass die AFTR einen guten Ansatz zur Handhabung nicht passiv tolerierbarer Fehler [37, 38, 39, 40] bietet.

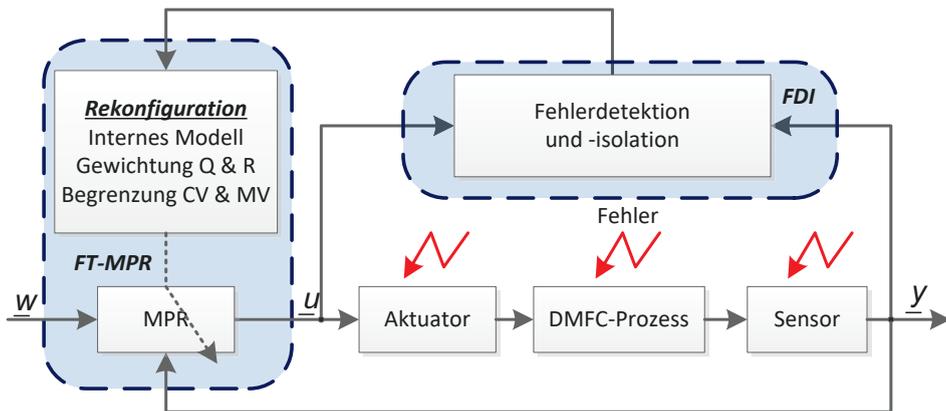


Abbildung 2.5: Generelle Struktur der aktiven fehlertoleranten Regelung

Abbildung 2.5 illustriert die Struktur einer aktiven fehlertoleranten Regelung. Dabei sind zwei grundlegende Aufgaben zu erkennen. Bei der ersten Aufgabe kommt die so genannte „Fehlererkennung und -isolation“ (engl. *fault detection and isolation*, *FDI*) zum Einsatz, die der Detektion und Identifikation vorhandener Fehler dient. Fehler können überall im System entstehen – in Aktuatoren, Sensoren oder dem DMFC-Stack selbst. Ohne Wissen über Fehlerquelle und -größe wäre ein aktiver Eingriff bei einem vorhandenen Fehler nicht möglich. Die FDI stellt in diesem Fall die genaue Ursache und Größe der Fehler fest und bildet somit einen essentiellen Teil der AFTR [41, 42, 43, 44, 45]. Die zweite Aufgabe besteht darin, durch die in der FDI erzielte Erkenntnis über Fehler im System aktiv Änderungen am Regelungsalgorithmus vorzunehmen. Um eine Vielzahl von Fehlersituationen zu adressieren, findet eine Rekonfiguration des Regelungsalgorithmus statt, die durch die Supervisor-Einheit durchgeführt wird [39] und aktiv Änderungen vornimmt. Dabei besteht eine Vielzahl Eingriffsmöglichkeiten.

Seitens der DMFC steht nur wenig Literatur zu fehlertoleranten Systemen zur Verfügung. Dabei wird vor allem auf Fehlverhalten des DMFC-Systems und nicht auf gegenwärtige Fehler innerhalb des Systems eingegangen. Ein DMFC-System mit einem Fehlverhalten wie der Grenzwertüberschreitung von Betriebsparametern wird in [17] behandelt. In [46] wird ein Modell zur Fehlererkennung in der DMFC vorgestellt, aber nicht weiter in ein laufendes DMFC-System integriert. Sensor-, Aktor- oder Systemfehler wurden in Bezug auf die fehlertolerante Regelung bei DMFC-Systemen bisher nicht behandelt.

In Bezug auf PEM-BZ-Systeme existiert eine Vielzahl an Literaturquellen, in denen auf die Fehlerdetektion und fehlertolerante Regelung eingegangen wird.

Eine Fehlerdiagnose zur Detektion der fehlerhaften Betriebseigenschaften wird in [43, 47, 48] dargestellt. Durch Systemfehler wie fehlende Feuchte oder auch Trocknung der Zelle findet online über die vorhandene Spannung eine Fehlerdetektion statt. In [43, 47] wird nur die Möglichkeit der Fehlerdetektion aufgezeigt, nicht aber die Integration zum fehlertoleranten Betrieb im Regelungsalgorithmus. Eine Modifikation im PID-Algorithmus ermöglicht es in [48], die Betriebseigenschaften stabil zu halten.

Eine modellbasierte Fehlererkennung findet in [48, 44, 45, 49, 50] statt. Durch ein erstelltes Modell werden dort Messdaten mit geschätzten Modelldaten verglichen und analysiert. Bei [45, 44] wird das BZ-System dabei auf verschiedene Aktuatorfehler wie Pumpe und Lüfter diagnostiziert. In [44] ist das System darauf ausgelegt, diese nur zu detektieren und anzuzeigen. Dagegen geht [45] einen Schritt weiter und stellt Ansätze zur fehlertoleranten Betriebsführung vor. In [49] wird durch zwei unabhängige Algorithmen zur Berechnung des Ladezustands SoC eine Fehlertoleranz erreicht.

In [51] wird ein PEM-System aufgeführt, das durch eine MPR geregelt wird und bei dem ein Fehler in der Luftversorgungseinheit auftritt. Durch verfahrenstechnische Änderung und Anpassung der MPR wird das System auch im Fall des Fehlers stabil gehalten und kann weiter betrieben werden.

In [52] wird ein Brennstoffzellensystem mittels einer Hierarchie von neuronalen Netzen auf Fehlertoleranz ausgelegt, wobei alle im System befindlichen Sensoren online auf Fehler untersucht werden. Lässt sich ein Fehler ermitteln, wird durch die neuronalen Netze und fehlerfreien Sensordaten die Regelung des Brennstoffzellensystems trainiert und neu ausgelegt. Auch hier kann das System fehlertolerant weiterbetrieben werden.

Die Möglichkeit, in einem BZ-System Systemfehler zu detektieren, wird in [45, 53] angesprochen. Auch hier erfolgt die Fehlerdetektion modellbasiert. Dabei werden Fehler wie eine Erhöhung des Wasserflusswiderstands innerhalb des Elektrolyten und die Alterung des Wärmetauschers erfolgreich erfasst.

Die in der Literatur vorgestellten fehlertoleranten Betriebsführungskonzepte dienen ausschließlich zur Stabilisierung des vorhandenen Systems. Dabei finden sich keine Nachweise in der Literatur über DMFC-Systeme, die aktiv fehlertolerant betrieben werden. Der mögliche Einfluss vorhandener Fehler auf den Wirkungsgrad des DMFC-Stacks ist bisher ebenfalls nicht Bestandteil gegenwärtiger Literatur.

### 2.6.3 Alterung

Ergänzend zum optimalen Wirkungsgrad und der Fehlertoleranz übt die Alterung der DMFC einen wesentlichen Einfluss auf die Betriebsführung aus. Gleichzeitig ist es essentiell, auch im Alterungsfall den maximalen Wirkungsgrad und die Systemstabilität zu garantieren. In dieser Arbeit konzentriert sich die Alterung auf verschiedene Degradationseffekte innerhalb der DMFC, die zur zeitlichen Abnahme der Leistungsfähigkeit führen und somit zu einem Performanceverlust beitragen. Aus prozesstechnischem Blickwinkel ist unter Alterung all jenes zu verstehen, was das Betriebsverhalten des DMFC-Stacks irreversibel ändert.

## 2 Grundlagen Direktmethanol-Brennstoffzelle

---

Alterung weist eine Vielzahl an Ursachen auf. Hier werden zwei wesentliche Alterungsmechanismen betrachtet:

- Verringerung der Katalysatorfläche
- Migration von Ruthenium durch die Membran auf die Kathodenseite

Die Katalysatorschicht bestimmt zum größten Teil die elektrochemische Reaktion und damit die abgegebene Leistungsdichte. Eine Abnahme der Reaktionsfläche führt zwangsläufig zu geringeren Zellspannungen, was sich negativ auf den Wirkungsgrad, die Leistungsdichte und die Stabilität auswirkt. Die Verringerung der aktiven elektrochemischen Katalysatorfläche resultiert vor allem aus dem Abbau von Ruthenium innerhalb der Katalysatorschicht [54], aus dem Wachstum und der Ansammlung von Katalysatorpartikeln und aus der Korrosion von Kohlenstoff.

Der Rutheniumabbau kommt in erster Linie durch verminderte Anodeneffekte zustande. Bei hohem Anodenpotenzial jenseits der 800 mV ist Ruthenium gegenüber Korrosion weniger beständig als Platin. Bedingt durch diese Rutheniumkorrosion wird das Verhältnis von Platin zu Ruthenium negativ verändert, was sich in einer Abnahme der elektrochemischen Katalysatoraktivität äußert [55]. Dabei stellt die Rutheniumkorrosion einen der Hauptgründe der Alterung der DMFC dar [54, 55, 56].

Neben der kleiner werdenden Katalysatoraktivität migriert zusätzlich ein Teil des Rutheniums durch die Membran auf die Kathodenseite der DMFC. Dort kommt es zur Ablagerung des Rutheniums, was das Potenzial der Kathode um bis zu 200 mV reduzieren kann [57]. Durch die Reduzierung des Potenzials verschlechtert sich zusätzlich die Zellspannung, woraus wiederum eine Abnahme des Wirkungsgrads und der Leistungsdichte resultiert.

Weitere Alterungsmechanismen wie zum Beispiel die Verunreinigung durch Metallionen werden an dieser Stelle nicht erläutert, da in dieser Arbeit hauptsächlich sich ändernde Prozessgrößen als Folge der Alterung thematisiert werden. [7, S. 12-16] oder [58, S. 11-12] besprechen Alterungseffekte der DMFC ausführlich.

Neben Betriebsführungsstrategien, die bei Alterung einen optimalen Wirkungsgrad und Stabilitätskriterien erfüllen, besteht durch die Betriebsführung die Möglichkeit, direkt auf die Alterungsmechanismen Einfluss zu nehmen und damit die Alterungsrate so gering wie möglich zu halten. Neben dem Erreichen des maximalen Wirkungsgrades kann die Betriebsführung damit auch die Langzeitstabilität steigern. In [59] wird gezeigt, dass sich vor allem hohe Stacktemperaturen nachteilig auf die Alterung der DMFC auswirken. Bedingt durch hohe Stacktemperaturen verbessern sich die Transport- und Reaktionskinetik innerhalb der DMFC, was ebenfalls Korrosionseffekte und damit die Alterung begünstigt. Zusätzlich sind hohe Stromdichten für eine vorzeitige Alterung verantwortlich. In [54, 57] wird deutlich, dass geringere Stromdichten zu einem geringeren Anodenpotenzial führen, das die Degradation von Ruthenium verringert und die Alterung damit verlangsamt. Ergänzend zu der in Kapitel 2.3 aufgeführten fehlenden Leistungsreserve bei geringen Zellspannungen, kommt es außerdem bei hohen Stromdichten zu einer frühzeitigen Alterung des DMFC-Stacks. Zur Vermeidung hoher Stromdichten muss die untere Grenze der Zellspannung von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$  für einen langzeitstabilen Betrieb eingehalten werden. Die Betriebsführung besitzt generell zwei wesentliche Aufgaben:

- Optimale Betriebsführung hinsichtlich eines maximalen Wirkungsgrads, Stabilität und Fehlertoleranz
- Ausrichtung der Betriebsführung auf minimale Alterung

Da die Alterung in der DMFC jedoch nicht restlos vermeidbar ist, ist es umso bedeutsamer, diese detektieren zu können und die Betriebsführung so zu modifizieren, dass die Performance hinsichtlich eines optimalen Wirkungsgrads und Fehlertoleranz weiterhin gegeben bleibt. Dabei ist es von zentraler Bedeutung, wirkungsgradbezogene Betriebsparameter hinsichtlich Alterung zu analysieren und zu bewerten.

Die meisten Literaturquellen analysieren die DMFC hinsichtlich der Materialeigenschaften, unter Nutzung verschiedene Methoden der Charakterisierung, um infolgedessen vorhandene Alterungskriterien ableiten zu können [60, 61]. Zum einen bedienen sich viele Alterungsbewertungen der UI-Kennlinie, wobei [55, 8, 62, 63] zeigen, dass sich bei Alterung die gegebene Ausgangsspannung bei einem konstanten Ausgangsstrom reduziert. Zum anderen werden in [57, 64, 65, 66] die durch Alterung resultierenden Materialeigenschaften mit Hilfe einer elektrischen Impedanzspektroskopie (engl. *Electrical Impedance Spectroscopy*, EIS) analysiert. Dabei wird für die DMFC ein elektrisches Ersatzschaltbild generiert, das das Verhalten der materialspezifischen Eigenschaften widerspiegelt. Durch eine Spannungsmodulation auf die Zellspannung und anschließendem Frequenzgang findet eine Bewertung des Stacks im Bodediagramm statt. Die erlangten Daten dienen den Rückschlüssen auf Alterungsmechanismen innerhalb des Materials.

Literaturquellen, in denen die Bewertung der Alterung gezielt Betriebsparameter beinhaltet, umfassen unter anderem [57, 63, 67]. In [67] wird eine ausführliche Alterungsbewertung hinsichtlich der Betriebsbedingungen präsentiert, bei der beide Methoden zur Charakterisierung – UI-Kennlinie und EIS – zum Einsatz kommen. In diesem Kontext wird der Einfluss der Betriebsparameter Stacktemperatur und Zellspannung auf die Alterung bewertet. In [57, 63, 68] findet eine Bewertung der Alterung über den Performanceverlust statt, der durch die Änderung der maximalen Ausgangsleistung bewertet wird. Auch hier wird sich der UI-Kennlinie bedient und unter konstanter Last die Zellspannungsdegradation über die Zeit bewertet. Zur Charakterisierung des Performanceverlusts findet vor allem die Zellspannung in der Literatur Anwendung.

Damit die Möglichkeit besteht, die Alterung in vorhandene Betriebsführungskonzepte einzubetten, muss diese zuerst detektiert werden. Eine Alterungsbewertung mit anschließender Modellierung wird in [65, 67, 69] aufgezeigt. Die durch das Modell erzielten Daten werden in [45, 69] für eine modellbasierte Alterungserkennung genutzt. In [65, 67] erfolgt lediglich eine Validierung der Modelle, eine Einbindung und Bewertung in Betriebsstrategien bei späteren DMFC-Systemen findet nicht statt. [69] nimmt eine Bewertung der Alterung anhand verschiedener Betriebsparameter vor und setzt diese anschließend zur Detektion von alterungsbedingten Betriebseigenschaften ein.

Eine Auslegung der Betriebsführungskonzepte bedingt durch die Alterung erfolgt in [45, 8]. In [45] wird davon ausgegangen, dass die DMFC mit zunehmender Alterung immer wärmer wird, weshalb es zur Neuauslegung der Betriebsführung kommt, die die Stacktemperatur infolgedessen stabil hält. Dabei ist der gewählte Ansatz trivial und wird nur unter simulativen Bedingungen nachgewiesen. In [8] wird die Möglichkeit aufgezeigt, die Alterung zu detektieren und Grenzwerte durch diese anzupassen. Eine Validierung dieses Vorhabens liegt jedoch nicht vor.

In der Literatur werden Ansätze zur Bewertung der Alterung und der damit verbundenen Einflüsse auf Betriebsparameter dargestellt. Die Detektion der Alterung und deren Thematisierung durch Betriebsführungskonzepte findet dabei jedoch nur selten Verwendung. Eine Bewertung der Betriebsparameter hinsichtlich des optimalen Wirkungsgrads und der Fehlertoleranz in Bezug auf die Alterung konnte bisher nicht erfolgen. Ebenso Betriebsstrategien darauf auszulegen, bei voranschreitender Alterung der DMFC den maximalen Wirkungsgrad und geforderte Stabilitätskriterien zu garantieren, werden zurzeit in keinem Literaturnachweise aufgeführt.

### 3 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird zunächst auf den Aufbau des zur experimentellen Untersuchung genutzten DMFC-Stacks sowie auf das zur Untersuchung der Betriebsführung verwendete DMFC-System eingegangen.

#### 3.1 DMFC-Shortstack

Alle in Verbindung mit dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Messungen wurden am Laborteststand aus Kapitel 3.2 mit einem DMFC-Shortstack durchgeführt. Der eingesetzte DMFC-Shortstack besitzt die folgende Spezifikation und kann Abbildung 3.1 entnommen werden.

<b>Anzahl Zellen:</b>	5	
<b>Nominalleistung:</b>	70 W	
<b>Leistungsdichte:</b>	$P_{OUT} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$ @ 450 mV	
<b>MEA-Spezifikationen:</b>	Johnson Matthey® / Pt/PtRu- Anteil: 4,5 mg/(cm <sup>2</sup> Zelle)	
<b>Elektrolyt:</b>	Nafion 115	
<b>Zellfläche:</b>	315 cm <sup>2</sup>	
<b>Bipolarplatten:</b>	Graphit	

Abbildung 3.1: 5-Zellen-DMFC-Stack

Das Stack-Design des 5-Zellen-DMFC-Stacks orientierte sich dabei am Design aus [70]. Dabei besteht die Anodenversorgung durch eine mäanderförmige Struktur. Auf der Seite der Kathode erfolgt die Strömung der Luft in parallelen Kanälen mit laminarem Strömungsregime.

#### 3.2 DMFC-Teststand

Die bedeutsamste Maßnahme, um die Betriebsführung zu kontrollieren, ist die Einflussnahme auf die Versorgungsmedien Methanol, Wasser und Luft. Der zur experimentellen Durchführung genutzte Teststand kann Abbildung 3.2 entnommen werden. Bei dieser Art von Teststand handelt es sich um eine Eigenentwicklung des IEK-3 im Forschungszentrum Jülich zur Charakterisierung von DMFC-Shortstacks. Durch die Eigenentwicklung besteht ein hohes Maß an Flexibilität, sodass der vorhandene Teststand in dieser Arbeit optimal genutzt werden konnte. Die zentralen Komponenten dieses Teststands und deren Aufgaben werden im Folgenden vorgestellt. Die Luftversorgung wird über einen

### 3 Experimenteller Aufbau

Massenflussregler der Firma Bronkhorst realisiert, der über eine Druckluftleitung versorgt wird und den Volumenstrom der Luft auf der Kathodenseite des DMFC-Stacks regelt. Der Massenflussregler bildet ein autarkes Regelsystem, das aus dem vorliegenden Druckluftnetz gespeist wird. Das Messprinzip des Massenflusses erfolgt über ein thermisches Messverfahren. Bedingt durch permeierendes Wasser und Reaktionswasser, das sich kathodenseitig bildet, kommt es auch hier zu Druckverlusten, wovon der geregelte Massenfluss jedoch unberührt bleibt. Die Methanolversorgung findet über eine zentrale Bereitstellung mit 6 mol/L über eine Schlauchpumpe der Firma Ismatec statt. Die für den Teststandbetrieb benötigten geringeren Methankonzentrationen werden über den Vorratsbehälter und frisch zugeführtes Reinstwasser realisiert. Dabei wird die zugeführte Menge an Wasser über eine Zwei-Punkt-Regelung umgesetzt und im Vorratsbehälter ein gewisser Füllstand an Methanol-Wasser-Mix konstant gehalten. Der sich ergebende Vorteil besteht darin, dass die zu regelnde Methankonzentration nur über eine Stellgröße erfolgt. Zur Messung der Methankonzentration befindet sich ein Refraktometer der Firma Knauer im Bypass der Anodenumwälzung. Der Anodenvolumenstrom wird durch eine Getriebepumpe der Firma Ismatec bereitgestellt und über einen Ultraschallsensor erfasst und geregelt. Diese und die Luftversorgung bilden somit einen in sich geschlossenen eigenständigen Regelkreis, wobei die Regelung des Volumenstroms durch einen PID-Regler geschieht. Diese Regelung garantiert bei hohen Stromdichten und dem daraus resultierenden Gegendruck durch CO<sub>2</sub>-Bildung, gemäß Gleichung (3.1), einen gleichbleibenden Volumenstrom. Um reale Betriebsbedingungen sicherzustellen, befindet sich vor dem Anodeneinlass ein Thermostat, das die Eingangs- auf die Ausgangstemperatur des Stacks regelt und somit die Wärmeverlustleistung des Stacks kompensiert. Die dem DMFC-Stack entnommene elektrische Leistung wird durch die elektrische Last ZS 2000 der Firma Höcherl & Hackl GmbH realisiert. Dabei wird die geforderte Ausgangsleistung durch eine interne Stromregelung bewerkstelligt. Der Ausgangsstrom wird soweit erhöht, bis das Produkt aus Strom und Spannung der geforderten Ausgangsleistung genügt. Neben den autarken Regelkreisen werden wesentliche Betriebsparameter wie Stacktemperatur und Einzelzellspannung über eine Datenerfassung von National Instruments „NI-cDAQ 9188“ erfasst. An den Messstellen anfallende Messdaten werden an einen PC weitergeleitet.

Tabelle 3.1 Messwertfehler vorhandener Messeinrichtungen

Messwert	Messeinrichtung	Genauigkeit
Zellspannungsmessung	NI- cDAQ 9188	± 1 mV v. Endwert
Methankonzentration	Knauer Refraktometer	± 0,001 RIU
Elektrische Last	Höcherl & Hackl	± 0,1 % v. Messwert (V)
Spannung- und Stackstrom	ZS 2000	± 0,2 % v. Messwert (A)
Stacktemperatur	Typ K Thermoelement	< 0,07 °C
Durchfluss Anode	Ultraschallsensor	± 2 % vom Endwert (10 L/min)
Durchfluss Kathode	Massenflussregler Bronkhorst	± 0,2 % v. Messwert

Einen genauen Überblick über vorhandene Messstellen innerhalb des Teststands gibt das Fließbild in Abbildung 3.3. Die Beschreibung der Messstellen innerhalb des Fließbildes befindet sich in Anhang A.8. Die Genauigkeit vorhandener Messstellen und -einrichtungen innerhalb des Teststands kann Tabelle 3.1 entnommen werden. Die in Kapitel 2.4 aufgeführten Betriebsparameter werden durch die vorhandenen Messstellen komplett erfasst. Auch die Medienversorgung wird durch die beschriebenen, teilweise geregelten Aggregate im Teststand zur Verfügung gestellt und dient zur späteren optimalen Betriebsführung, die durch die Teststandautomatisierung mittels PC umgesetzt wird. Der komplette Teststand besitzt dadurch ein hohes Maß an Flexibilität hinsichtlich Steuerung, Regelung und Datenerfassung und erfüllt die Voraussetzung, entwickelte Betriebsführungskonzepte flexibel in die Teststandumgebung zu integrieren. Die Umsetzung der Automatisierung des Teststands erfolgt über die Entwicklungsumgebung LABVIEW, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird.

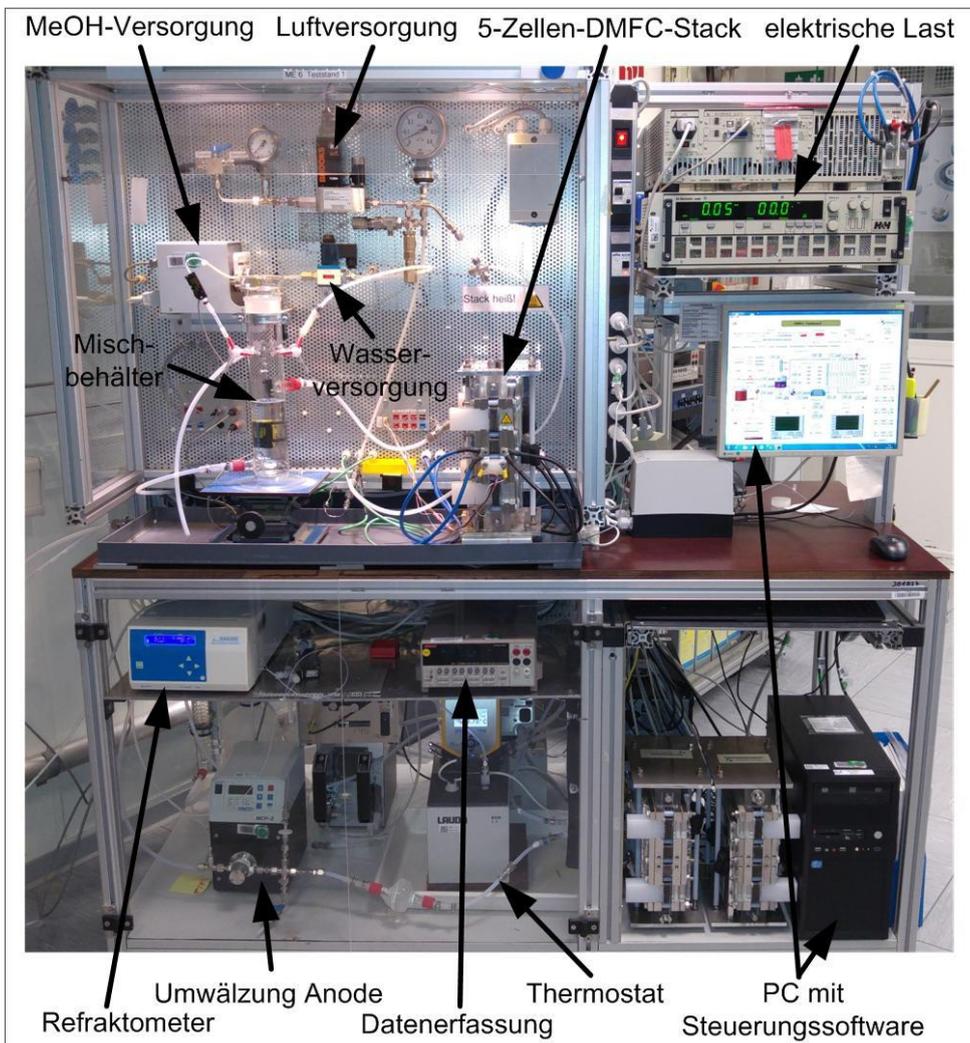


Abbildung 3.2: DMFC-Teststand

### 3 Experimenteller Aufbau

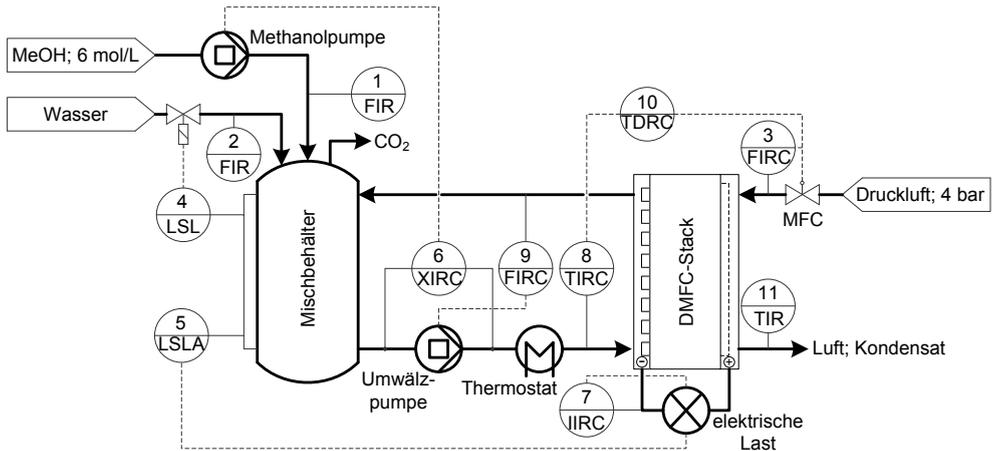


Abbildung 3.3 R&I-Fließbild des DMFC-Teststands mit vorhandenen Messstellen

### 3.3 Simulations- und Steuerungssoftware

Gerade in der Modellierung und späteren Integration in die Teststandsteuerung steht eine Vielzahl an leistungsstarken Entwicklungsumgebungen zur Verfügung. Weite Verbreitung findet die Software Matlab/Simulink, bei der der Schwerpunkt auf der Modellierung von Systemen und der simultanen Anwendung mit Integration in Echtzeitsystemen liegt. Eine weitere gängige Software bietet National Instruments mit LabVIEW. LabVIEW ist eine umfangreiche Entwicklungsumgebung, die zur Automatisierung und Messdatenerfassung von Testständen eingesetzt wird. Der Schwerpunkt dieser Entwicklungsumgebung liegt in der praktischen Anwendung der Mess-, Regel- und Automatisierungstechnik. Daneben bietet LabVIEW eine umfangreiche Bibliothek zur Berechnung mathematischer Probleme. Die Programmierung erfolgt grafisch signalflossorientiert. Dies ermöglicht vor allem bei großen Programmstrukturen eine übersichtliche Darstellung. Hard- und Softwareschnittstellen sowie die Ergebnisse dem Nutzer grafisch zur Verfügung zu stellen, sind in LabVIEW ebenso möglich. Zusätzlich zur praktischen Anwendung stehen dem Nutzer Toolboxes zur Modellierung und Simulation dynamischer Prozesse zu Verfügung. Standardalgorithmen wie die modellbasierte prädiktive Regelung und Systemidentifikation sind ebenfalls integriert und direkt über Schnittstellen nutzbar. LabVIEW bietet so nicht nur die Möglichkeit zur Teststandprogrammierung, sondern auch einen direkten Eingriff auf den Prozess durch die in der Simulation generierten Algorithmen. Die Tatsache, dass kein weiterer Iterationsschritt notwendig ist, stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber anderen Modellierungssoftwares wie zum Beispiel Matlab/Simulink dar.

Die Entwicklungsumgebung LabVIEW bietet somit ein hohes Maß an Flexibilität hinsichtlich der Steuerung, Regelung und Modellierung. LabVIEW erfüllt nicht nur die Voraussetzung, entwickelte Betriebsführungskonzepte über Simulationen im Vorfeld zu analysieren, sondern diese auch unmittelbar in die Teststandumgebung zu integrieren.

### 4 Betriebsführungskonzepte

Dieses Kapitel widmet sich der Entwicklung von Betriebsführungskonzepten zur Bereitstellung des maximalen Wirkungsgrads und geforderter Stabilitätskriterien. Dabei findet zuerst eine Modellierung des DMFC-Systems statt, bevor anschließend der verwendete Regelungsalgorithmus vorgestellt wird. Aufbauend auf diesen Regelungsalgorithmus wird das Konzept „maximaler Wirkungsgrad“ näher erläutert. Das Kapitel schließt mit der experimentellen Untersuchung der entwickelten Betriebsführungskonzepte.

#### 4.1 Modellierung des DMFC-Systems

Die Modellierung dient der Beschreibung komplexer Prozesse, deren Wechselwirkungen nicht unmittelbar ersichtlich sind. Der Grundaufbau des DMFC-Systems wurde in Kapitel 3 und 2.5 einleitend dargestellt. Eine genaue Beschreibung der inneren Vorgänge erfolgt nun in diesem Kapitel. Zu diesem Zwecke wird das DMFC-System in einzelne zu modellierende Komponenten zerlegt, um daraus später ein komplettes DMFC-System zu bilden. Die einzelnen Komponenten formen dabei in sich geschlossene Teilsysteme, was der Übersichtlichkeit und der Flexibilität dient, vorhandene Teilprozesse schnell anzupassen und zu substituieren. Darüber hinaus gibt das Modell tiefere Einblicke in das Systemverhalten der DMFC. In diesem Zusammenhang ist es von zentraler Bedeutung, die Schnittstellen der einzelnen Teilmodelle so zu definieren, dass eine direkte Kommunikation mit anderen Teilmodellen besteht. Die Verschaltung der Teilmodelle kann dabei paralleler oder serieller Natur sein.

Die Modellierung unterteilt sich in zwei grundlegende Arten. Zum einen werden Modelle mittels physikalischer und chemischer Gesetze erstellt. Diese finden Anwendung, wenn der Zusammenhang des internen Prozesses eindeutig über vorhandene Gesetzmäßigkeiten abgebildet werden kann. Diese Art der Modellbildung wird auch oft als „White Box“-Modell [71, S. 8] beschrieben, da interne Prozesse bekannt sind und das erzeugte Modell somit transparent ist. Dem gegenüber steht die so genannte „Black Box“-Modellierung [71, S. 8], die auch empirische Modellierung genannt wird. Der Grundgedanke dieser Modellierungsart besteht darin, Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen Prozessgrößen quantitativ zu beschreiben. Sie kommt dann zum Einsatz, wenn der Zusammenhang innerer Vorgänge nicht bekannt ist. Diese inneren Vorgänge werden in den meisten Fällen über eine Regressionsanalyse abgebildet. Bedingt durch einen definierten Betriebsbereich stößt dieses Verfahren der Modellierung zwar schnell an Grenzen, zur Erfassung der Alterung und Materialeigenschaften weist diese Art der Modellierung aber ein großes Potenzial auf. Die Modellierung des DMFC-Systems setzt sich damit aus beiden Grundmodellen zusammen. Das dabei entstehende Modell wird auch als „Grey Box“-Modell [71, S. 8] bezeichnet und findet in der vorliegenden Arbeit Anwendung. Ausführliche Grundlagen zur Modellierung finden sich in [71, 72].

Um das Modell hinsichtlich der Betriebsführungskriterien Wirkungsgradmaximierung und Langzeitstabilität adäquat abzubilden zu können, muss im Vorhinein analysiert werden, welche der Betriebsparameter entscheidend für diese sind. Im Folgenden werden die Anforderungen an die Modellierung hinsichtlich der Betriebsführungskriterien ausführlich thematisiert, um die grundlegende Art der Modelle abschätzen zu können.

### 4.1.1 Anforderungen

Aus der Zielsetzung dieser Arbeit ergibt sich die Notwendigkeit, deutlich detailgenauer das Brennstoffzellensystem zu modellieren, als dies in den bereits existierenden Modellen [21, 22, 23, 24, 25] durchgeführt wurde. So muss die Modellierung bezüglich des Wirkungsgrads, der Fehlertoleranz und der Alterung spezifiziert werden, wobei vor allem Materialeigenschaften eine zentrale Rolle spielen und in die Modellierung miteinfließen müssen. Um allen Anforderungen im Modell gerecht zu werden, gilt es, vorhandene Prozessgrößen, die durch Materialeigenschaften der MEA beeinflusst werden, mit in die Modellierung zu integrieren. Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben werden diese Prozessgrößen nicht als Betriebsparameter verstanden. Eine Ausnahme bildet die Zellspannung, da diese zwar durch Materialeigenschaften beeinflusst wird, aber größtenteils durch die Betriebsführung in ihrem Wert veränderlich ist und somit als Betriebsparameter gilt. Gerade bei Materialeigenschaften gestaltet es sich als schwierig, durch physikalische oder chemische Zusammenhänge diese zu beschreiben, da derzeit keine hinreichenden Erkenntnisse über innere Zusammenhänge bestehen. An dieser Stelle kommt der Ansatz der empirischen Modellierung zum Tragen, wobei sich vorhandene Materialeigenschaften über charakteristische Zielgrößen ausdrücken. Diese sind:

- *Zellspannung*
- *Methanolpermeation*
- *Wasserpermeation*

Oftmals sind Prozessgrößen wie Methanolpermeation und Wasserpermeation nicht direkt messbar und müssen infolgedessen indirekt bestimmt werden. Hinsichtlich des Wirkungsgrads spielt vor allem die Methanolpermeation eine wesentliche Rolle, die durch die Materialeigenschaften des Elektrolyten gegeben ist. Dieser nimmt Wasser und Methanol auf und wird durch die Aufnahme von Wasser protonisch leitfähig. Die Zellspannung wird durch die elektrochemische Reaktion am Katalysator bestimmt und ist somit von der Struktur und dem eingesetzten Material abhängig. Die Wasserpermeation spielt ebenfalls eine Rolle, da durch die kathodenseitige Verdunstung des Wassers eine Abkühlung des Stacks stattfindet. In Kapitel 2.4 wurde durch die Beschreibung einzelner Betriebsparameter auf die Abhängigkeit dieser untereinander eingegangen. Durch Betriebsparameter, die nicht unmittelbar durch Materialeigenschaften beeinflusst werden, lassen sich die oben aufgeführten charakteristischen Zielgrößen Zellspannung, Methanolpermeation und Wasserpermeation beschreiben. Diese sind:

- *Strom beziehungsweise Stromdichte*
- *Stacktemperatur*
- *Methanolkonzentration*

Die Generierung der empirischen Teilmodelle mit Bezug auf Materialeigenschaften bildet damit die grundlegende Struktur der hier vorgestellten DMFC-Modellierung und dient der Realisierung späterer Betriebsführungskonzepte. Da Zellspannung, Methanolpermeation und Wasserpermeation materialabhängig sind, wird in diesem Zusammenhang von einer Charakterisierung der DMFC gesprochen. Die dabei entstehenden empirischen

Zusammenhänge werden durch physikalische und chemische Modelle, wie die Energie-, Stoff- und Methanolbilanzierung, ergänzt. Durch die Vernetzung der einzelnen Teilmodelle untereinander entsteht ein komplettes Modell, das alle typischen Ein- und Ausgangsgrößen des DMFC-Systems beinhaltet. Zusätzlich werden in die Modellierung fixe Umgebungsbedingungen wie Luftfeuchte und Umgebungstemperatur eingebunden. Dabei muss die Genauigkeit des Gesamtmodells ausreichend für eine optimale Bewertung der Betriebsführungskonzepte sein. Dynamische Größen wie Stacktemperatur und Methanolkonzentration müssen adäquat abgebildet werden, um Regelungsstrategien darauf auszulegen. Auf den Kontext der Regelungsstrategien und die dafür benötigte Modellierung wird bei der Auswahl der Regelungsmethode eingegangen. Des Weiteren muss die Interaktion der Teilmodelle Aufschluss über innere Zustände wie Methanol- und Wasserpermeation geben und das entstehende Gesamtmodell muss in Echtzeit simulierbar sein, da entwickelte Betriebsführungskonzepte mit diesem abgebildet und für den realen Betrieb ausgelegt werden. Durch die Teilmodelle und die Möglichkeit der Substitution entsteht ein hohes Maß an Flexibilität, wodurch eine schnelle Adaption vorhandener Modelle von Teilprozessen möglich wird, wie sie vor allem bei einer aktiven modellbasierten fehlertoleranten Regelung benötigt wird.

Zusätzlich zur eigentlichen Modellierung werden im weiteren Verlauf Betriebsführungskonzepte vorgestellt, die vorhandene Teilmodelle der Modellierung zur Wirkungsgradmaximierung, Fehlerdetektion oder Alterungsbestimmung nutzen oder darauf aufbauen. Einer der bedeutsamsten Faktoren spielt dabei die negative Veränderung von Materialeigenschaften durch voranschreitende Alterung. Dem zu Folge hat die Zellalterung auf alle drei zuvor definierten charakteristischen Zielgrößen Zellspannung, Methanol- und Wasserpermeation einen wesentlich Einfluss und vorhandenen charakteristischen Teilmodelle müssen um diesen Aspekt erweiterbar sein. Aus diesem Grund müssen die empirischen Teilmodelle so ausgelegt werden, dass eine zukünftige Modifikation durch alterungsbedingte Materialeigenschaften problemlos einzubinden ist.

### 4.1.2 Regressionsanalyse

Wie in Kapitel 4.1.1 bereits beschrieben, stellen empirische Modelle den Zusammenhang zwischen materialabhängigen und materialunabhängigen Betriebsparametern dar. Zur Erstellung der Modelle wurde in dieser Arbeit die Methode der „statistischen Versuchsplanung“ [73] über einen definierten Betriebsraum durchgeführt, der im weiteren Verlauf bestimmt wird. Durch eine Regressionsanalyse, auf die im Folgenden näher eingegangen wird, wurden erlangte Messdaten zur Bestimmung empirischer Modelle genutzt.

Die Regressionsanalyse beschreibt ein statistisches Verfahren, das aus Messdaten  $y$  und einer oder mehreren unabhängigen Eingangsvariablen  $u$  eine Zielgröße  $\hat{y}$  schätzt. Zur Schätzung dieses funktionalen Zusammenhangs zwischen den erklärenden Eingangsvariablen  $u$  und der Zielgröße  $\hat{y}$  muss jedoch zuerst eine mathematische Beschreibung aufgestellt werden, die als Zielfunktion bezeichnet wird. Die erklärenden Eingangsvariablen  $u$  sind aus dem bestehenden Prozess heraus zu identifizieren. Einen Überblick über die Regressionsanalyse geben [74, 75]. Grundsätzlich ist die Zielfunktion durch vorliegendes Wissen so zu wählen, dass sie die Zusammenhänge annähernd gut beschreibt. Die erstellte Zielfunktion mit geschätzten Regressionsparametern wird bei der

späteren Modellierung zur Vorhersage der Zielgrößen genutzt. Dabei lassen sich nicht nur lineare, sondern auch nichtlineare Zusammenhänge durch die Zielfunktion beschreiben. Dem Aufbau der Zielfunktion sind im Allgemeinen keine Grenzen gesetzt. Eine mögliche Art der Zielfunktion lässt sich mittels

$$\hat{y} = o_0 + \sum_{i=1}^{N-1} o_i \cdot u_i + o_{ii} \cdot u_i^2 + \sum_{k=1}^{M-1} \sum_{i=2}^{N-1} o_{ki} \cdot u_k \cdot u_i \quad (4.1)$$

definieren. Da dieser Typ der Zielfunktion  $o_{ki}$  Regressionsparameter besitzt, muss die Anzahl vorhandener Messpunkte mindestens genau so groß sein, um eine eindeutige Schätzung durchführen zu können. Des Weiteren müssen die erklärenden Variablen auf einen bestimmten Bereich eingegrenzt werden. Somit wird ein Arbeitsbereich mit Randbedingungen geschaffen, der nicht nur zur schnellen Findung einer adäquaten Zielfunktion beiträgt, sondern auch die Genauigkeit des Modells erhöhen kann. Die Regressionsanalyse besteht somit aus zwei Komponenten: der Zielfunktion und der Schätzung der Regressionsparameter.

Die Parameterschätzung ist essentiell zur Erstellung des Modells. Stellt die Zielfunktion das Gerüst des Modells zur Verfügung, so füllt die Parameterschätzung dieses Gerüst mit dem Charakter des zu findenden Modells. Ziel der Schätzung ist die Findung von Parametern in der Zielfunktion zur bestmöglichen Beschreibung des Modells. Den am weitesten verbreiteten Ansatz stellt die „Methode der kleinsten Quadrate“ dar [75], die von einer Normalverteilung ausgeht. Der wesentliche Vorteil dieser Methode besteht in deren Einfachheit, da zur Schätzung nur die Messwerte mit Fehlern und die Zielfunktion benötigt werden. Sie findet Anwendung bei Tabellenkalkulationsprogrammen wie zum Beispiel Excel [76]. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit findet der „Levenberg-Marquardt-Algorithmus“ [77] Anwendung, der auf der Methode der kleinsten Quadrate aufbaut und zur Schätzung der Regressionsparameter ein iteratives numerisches Verfahren nutzt, um das Minimum der Abweichung zu finden [78, 79].

Durch Regressionsmodelle lassen sich quantitative Zusammenhänge zwischen verschiedenen Zielgrößen schätzen. Eine Aussage über die Genauigkeit des erzielten Modells kann durch das Bestimmtheitsmaß

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \leq 1 \quad (4.2)$$

erfolgen, das die Modellgüte ins Verhältnis zu Messdaten setzt und aus dem Quotient der erklärten Variation (gegeben durch das geschätzte Modell  $\hat{y}_i$ ) zur Gesamtvariation (gegeben durch die Messdaten  $y_i$ ) bestimmt wird. In diesem Kontext beziehen sich beide Variationen auf das arithmetische Mittel der Messwerte  $\bar{y}$ . Je näher der Wert von  $R^2$  an 1 liegt, desto besser ist die Näherung des geschätzten Modells an die Messdaten. Es entsteht eine unmittelbar quantitative Aussage über die Modellgüte, wobei eine Beurteilung zwischen Modellen mit unterschiedlichen Zielgrößen und einer unterschiedlichen Anzahl an Parametern mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes nicht möglich ist. Im weiteren Verlauf werden die über die statistische Versuchsplanung generierten Modelle anhand des Bestimmtheitsmaßes beurteilt.

### 4.1.3 Empirische Modelle

Die Zielgrößen der empirischen Modelle der DMFC unterliegen, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, den Materialeigenschaften der eingesetzten MEA. Erheblich für das Modell und prozesstechnische Eigenschaften sind aber nicht die vorhandenen Materialeigenschaften an sich, sondern die sich daraus ableitenden sekundären Änderungen vorhandener Prozessgrößen. So wird nicht die Materialeigenschaft an sich bewertet, sondern ihr Einfluss. Daraus bilden sich bedeutsame Aspekte für den Betrieb ab, wie zum Beispiel kritische Arbeitsbereiche, vorangeschrittene Alterung, maximale Leistungsabgabe oder maximaler Wirkungsgrad. Die empirischen Modelle bestimmen damit erforderliche Merkmale der DMFC und bilden daraus die Grundvoraussetzung, verschiedene DMFC-Stacks mit ihren charakteristischen Eigenschaften in das vorhandene Gesamtmodell schnell zu substituieren.

Nicht nur im Zusammenhang mit Materialeigenschaften sind charakterisierende empirische Modelle von großer Bedeutung, auch bei der Alterung der DMFC kann eine Charakterisierung anhand dieser Modelle stattfinden. Durch einen kontinuierlichen Betrieb und die sich daraus ergebende Alterung ändern sich die initialen Materialeigenschaften kontinuierlich. Infolgedessen kommt es auch zu einer Änderung der empirischen Modelle, durch die dann eine charakteristische Bewertung der Alterung durchgeführt werden kann. Diese Alterungsabhängigkeit wird im Fortlauf der Arbeit ausführlich thematisiert und analysiert. Im Folgenden werden die empirischen charakteristischen Modelle der einzelnen Zielgrößen vorgestellt.

#### Betriebsbereich empirischer DMFC-Modelle:

Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, stellt der Betriebsbereich der empirischen Modelle eine wesentliche limitierende Größe bei der Simulation dar. Nur Betriebsparameter innerhalb des definierten Betriebsbereiches liefern ein zuverlässiges Simulationsergebnis [80]. Die bei einer statistischen Versuchsplanung erlangten Messdaten wurden zur Modellfindung genutzt. Ergänzend dazu wurden in Vorversuchen kritische Betriebsbereiche des DMFC-Stacks analysiert. Unter dem Aspekt der minimalen Zellspannung von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$  konnten folgende relevante Betriebsbereiche der Betriebsparameter ermittelt werden.

*Betriebsbereich Methanolkonzentration:* 440 .. 760 mmol/L

*Betriebsbereich Stacktemperatur:* 52 .. 68 °C

*Betriebsbereich Stromdichte:* 65 .. 185 mA/cm<sup>2</sup>

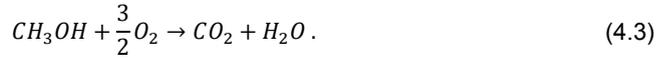
Die durch die Regressionsanalyse erstellten Modelle sind statischer Natur. Dabei wurden jeweils stationäre Betriebspunkte angefahren und die Abhängigkeit von Betriebsparametern gemessen.

#### 4.1.3.1 Modell zur Abbildung der Methanolpermeation

Die erste charakteristische Zielgröße bildet die Methanolpermeation, die den Stofftransport der Methanolkoleküle von der Anode durch die MEA auf die Kathode beschreibt. In Kapitel 2.3 wurde im Zusammenhang mit dem Wirkungsgrad initial darauf eingegangen. Ohne

## 4 Betriebsführungskonzepte

elektrochemischen energetischen Nutzen gerät das Methanol am Katalysator in Kontakt mit Sauerstoff und oxidiert gemäß der Reaktionsgleichung



Die Methanolpermeation wird größtenteils durch die Materialeigenschaften des Elektrolyten bestimmt. Je nach Betriebsbedingungen permeieren mehr als 20 % des Methanols von der Anode zur Kathode [15, S. 15]. Wie in Kapitel 3 aufgeführt, stellt die Methanolpermeation ein unmittelbares Maß zur Bewertung der Verlustleistung dar und hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die Betriebsparameter  $T_{Stack}$ ,  $c_{MeOH}$  und  $j_{el}$  besitzen einen direkten Einfluss auf die Methanolpermeation. Der durch die Permeation verursachte Stoffstrom wird durch die Permeationsstromdichte  $j_{perm}$  charakterisiert. Diese Vorgehensweise hat sich im Bereich der DMFC etabliert [3] und beschreibt die verlustbehaftete Stromdichte  $j_{perm}$ , die sich durch die Methanolpermeation ergibt. Die Abhängigkeit der Permeationsstromdichte von Betriebsparametern lässt sich über die funktionale Beziehung

$$j_{perm} = f(T_{Stack}, c_{MeOH}, j_{el}) \quad (4.4)$$

ausdrücken. Durch diese Kenntnis erfolgt die Erstellung der Zielfunktion auf Basis des in Kapitel 4.1.2 entwickelten Algorithmus, um einen quantitativen Zusammenhang der Betriebsparameter zu erhalten. Die Betriebsparameter hierzu lassen sich mit der Funktion (4.4) eindeutig identifizieren. Da es zwischen den Variablen Wechselwirkungen auf die Zielgröße  $j_{perm}$  gibt, muss dieser Zusammenhang in die Zielfunktion einfließen. Des Weiteren zeigten Vorversuche nichtlineares Verhalten von  $j_{el}$  und  $c_{MeOH}$  auf  $j_{perm}$  [80].

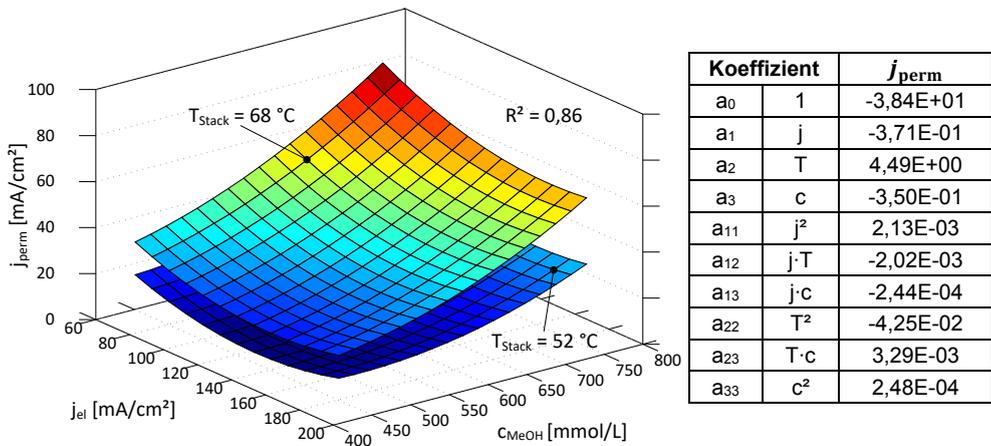


Abbildung 4.1 Methanolpermeation JM-RW86

Diese Effekte werden in der Zielfunktion durch ein Polynom maximal zweiter Ordnung berücksichtigt. Um alle Zusammenhänge in die Zielfunktion zu integrieren, wird diese durch

$$\hat{j}_{perm} = a_0 + a_1 j_{el} + a_2 T_{Stack} + a_3 c_{MeOH} + a_{11} j_{el}^2 + a_{12} j_{el} T_{Stack} + a_{13} j_{el} c_{MeOH} + a_{22} T_{Stack}^2 + a_{23} T_{Stack} c_{MeOH} + a_{33} c_{MeOH}^2 \quad (4.5)$$

beschrieben. Das „Dach“ (^) auf  $j_{\text{perm}}$  definiert diesen als Schätzwert und spiegelt den Unterschied zwischen real gemessenen und durch die Modellierung geschätzten Werten wider. Unter Berücksichtigung des Betriebsbereichs der erklärenden Betriebsparameter wurden ein dreidimensionaler Funktionsraum aufgespannt und eine Regressionsanalyse mittels Zielfunktion (4.5) durchgeführt. Das ermittelte Modell der Methanolpermeation ist in Abbildung 4.1 dargestellt, wobei der Betriebsparameter  $T_{\text{Stack}}$  bei 52 und 68 °C konstant gehalten wird und sich dadurch zwei Darstellungen ergeben. Die zehn ermittelten Parameter  $a_0 \dots a_{33}$  können der nebenstehenden Tabelle entnommen werden. Es fällt direkt auf, dass das generierte Modell der Methanolpermeation eine negative Abhängigkeit zur Stromdichte  $j_{\text{el}}$  aufweist – was zu erwarten war, da bei hoher Stromdichte die vorhandenen Ladungsträger über den Verbraucher abfließen. Ebenfalls prägt sich eine stark Abhängigkeit der Permeationsstromdichte zur Stacktemperatur aus. Bei hohen Stacktemperaturen  $T_{\text{Stack}}$  und geringer elektrischer Belastung kommt es zu großen Permeationsverlusten, die sich zusätzlich durch eine hohe Methanolkonzentration steigern, sodass sich die maximale Methanolpermeation bei einer hohen Methanolkonzentration und hohem  $T_{\text{Stack}}$  einstellt. Das erstellte empirische Modell und vorhandene Messdaten der Methanolpermeation zeigen mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,86$  eine gute Übereinstimmung.

### 4.1.3.2 Modell zur Abbildung der Wasserpermeation

Durch den Elektrolyten, der zur Leitung von Protonen genutzt wird, bildet sich zusätzlich zur beschriebenen Methanolpermeation eine Wasserpermeation aus. Die permeierende Wassermenge stellt eine weitere charakteristische Prozessgröße der DMFC dar und beträgt mehr als die Hälfte des kompletten Wasseraustrags der Kathodenseite. Weniger durch Diffusionseffekte geprägt, lässt sich schnell eine proportionale Abhängigkeit der Wasserpermeation zur elektrischen Stromdichte  $j_{\text{el}}$  erkennen. Der so genannte „Drag-Faktor“ beschreibt diesen Sachverhalt und gibt das Verhältnis von Wassermolekülen zur Protonendiffusion an. Zusätzlich zur Stromdichte ist der Drag-Faktor temperaturabhängig und wird mit Werten von 3 bis 4 benannt [70, S. 42]. Damit ergibt sich für die Wasserpermeation eine direkte Abhängigkeit zur Stacktemperatur und Stromdichte. Durch die Methanolkonzentration existiert eine weitere charakteristische Einflussgröße mit der sich eine Abhängigkeit der Wasserpermeation von Betriebsparametern gemäß

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O-perm}} = f(T_{\text{Stack}}, c_{\text{MeOH}}, j_{\text{el}}) \quad (4.6)$$

ergibt. Die Betriebsparameter und auch die Zielfunktion zur Wasserpermeation besitzen den gleichen Charakter wie die Beschreibung der Methanolpermeation. Dadurch entsteht eine einheitliche Modellbildung, bei der sich lediglich die Parameter der Regressionsanalyse unterscheiden. Durch die Abhängigkeit ergibt sich die Zielfunktion

$$\begin{aligned} \hat{m}_{\text{H}_2\text{O-perm}} = & b_0 + b_1 j_{\text{el}} + b_2 T_{\text{Stack}} + b_3 c_{\text{MeOH}} + b_{11} j_{\text{el}}^2 + b_{12} j_{\text{el}} T_{\text{Stack}} \\ & + b_{13} j_{\text{el}} c_{\text{MeOH}} + b_{22} T_{\text{Stack}}^2 + b_{23} T_{\text{Stack}} c_{\text{MeOH}} + b_{33} c_{\text{MeOH}}^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Mittels der Zielfunktion (4.7) wurde für das empirische Modell der Wasserpermeation eine Regressionsanalyse durchgeführt.

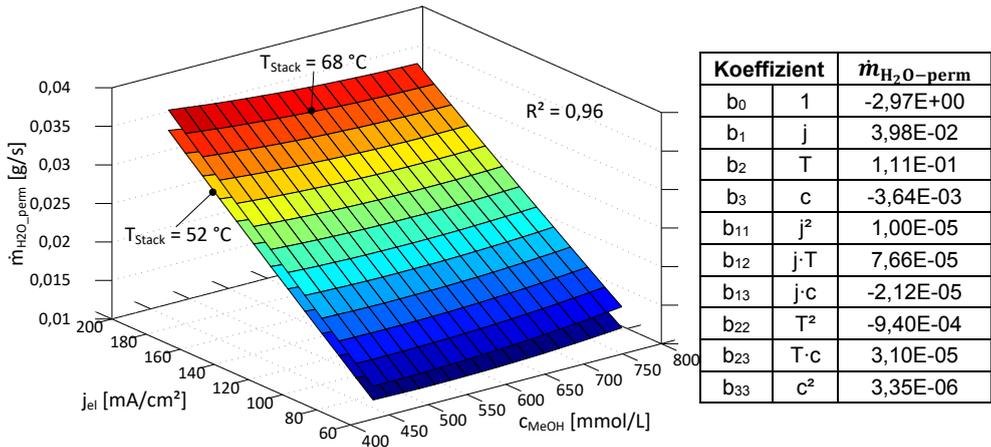


Abbildung 4.2 Wasserpermeation JM-RW86

Abbildung 4.2 veranschaulicht das ermittelte Modell der Wasserpermeation. Dabei wird ebenfalls der Betriebsparameter  $T_{\text{Stack}}$  bei 52 und 68 °C konstant gehalten, wodurch sich zwei Funktionen ergeben. Die zehn ermittelten Parameter  $b_0 \dots b_{33}$  werden in der nebenstehenden Tabelle aufgeführt. Bei der Wasserpermeation besteht eine direkt proportionale Abhängigkeit zur Stromdichte. Bei Erhöhung dieser steigt die Wasserpermeation stark an, während der Zusammenhang von Wasserpermeation zu Stacktemperatur dagegen gering ausfällt. Hier ist zu beobachten, dass mit steigender Stacktemperatur die Wasserpermeation nur leicht ansteigt. Die Abhängigkeit von der Methanolkonzentration stellt den geringsten Einfluss dar. Bei steigender Methanolkonzentration kommt es zu einer leichten Reduzierung der Wasserpermeation. Das erstellte empirische Modell zeigt mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,96$  eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen Messdaten der Wasserpermeation.

### 4.1.3.3 Modell zur Abbildung der Zellspannung

Die Zellspannung der DMFC bildet eine weitere kennzeichnende Zielgröße der DMFC. Wie auch bei den vorherigen Zielgrößen, bleiben die Zielfunktion und die erklärenden Variablen dieselben, während sich die Gewichtung der Abhängigkeiten hingegen mit dem jeweiligen Betriebsparameter und den Parametern ändert. Den größten Einfluss auf die Zellspannung besitzt die elektrische Stromdichte. Je nach Stromfluss bildet sich eine unterschiedlich hohe Zellspannung aus, die durch die UI-Kennlinie charakterisiert wird. Diese wurde in Kapitel 2.3 bereits detailliert erläutert. Darüber hinaus bildet die Methanolkonzentration eine Abhängigkeit, die quadratisch in die Zielfunktion eingeht, die wiederum die Menge vorhandener Ladungsträger an der MEA angibt. Mit zunehmender Methanolkonzentration steigt die Zellspannung an, da die Anzahl an Ladungsträgern steigt und damit das vorhandene Potenzial anhebt. Der Betriebsparameter Stacktemperatur bildet eine starke Abhängigkeit zur Zellspannung aus. Durch die Temperatur am Stack vergrößert sich die kinetische Energie vorhandener Ladungsträger, wodurch gleichzeitig auch die Zellspannung durch das größer werdende energetische Potenzial ansteigt. Alle drei Betriebsparameter werden durch folgende Zielfunktion der Zielgröße Zellspannung zugeordnet:

$$\begin{aligned} \bar{U}_{Zelle} = & c_0 + c_1 j_{el} + c_2 T_{Stack} + c_3 c_{MeOH} + c_{11} j_{el}^2 + c_{12} j_{el} T_{Stack} \\ & + c_{13} j_{el} c_{MeOH} + c_{22} T_{Stack}^2 + c_{23} T_{Stack} c_{MeOH} + c_{33} c_{MeOH}^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Auch hier kam zur Generierung des empirischen Modells der gleiche Betriebsbereich der vorherigen Modelle zum Einsatz. Abbildung 4.3 stellt das ermittelte Modell der Zellspannung grafisch dar. Dabei wird ebenfalls der Betriebsparameter  $T_{Stack}$  bei 52 und 68 °C konstant gehalten, wodurch sich zwei Funktionen ergeben. Die zehn ermittelten Parameter  $c_0 \dots c_{33}$  können in der nebenstehenden Tabelle eingesehen werden.

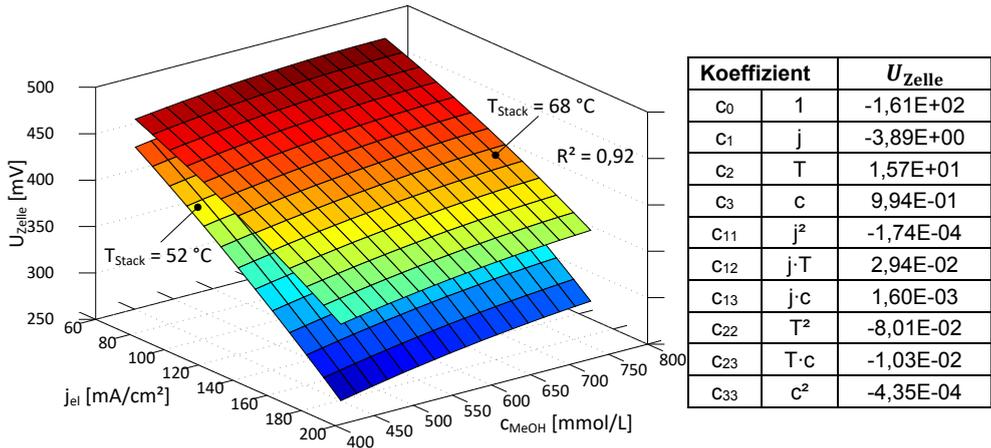


Abbildung 4.3 Zellspannung JM-RW86

Das generierte Modell offenbart eine starke Abhängigkeit von der Stromdichte  $j_{el}$  – was zu erwarten war, da der gewählte Bereich der Stromdichte, den linearen Bereich der UI-Kennlinie widerspiegelt. Hinzu kommt die Abhängigkeit von der Stacktemperatur  $T_{Stack}$ , die sich beim Ansteigen positiv auf die Zellspannung auswirkt. Dies war ebenfalls zu erwarten, da mit erhöhtem  $T_{Stack}$  die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt. Die Methanolkonzentration hat einen geringen, aber trotzdem nicht zu vernachlässigenden quadratischen Einfluss auf die Zellspannung. Steigt die Methanolkonzentration an, erhöht sich dadurch die Zellspannung. Das Bestimmtheitsmaß liegt mit  $R^2 = 0,92$  hoch und spiegelt damit eine gute Übereinstimmung mit der Realität wider. Das empirische Modell ist somit in der Lage, die Zellspannung in Abhängigkeit bedeutsamer Betriebsparameter zu schätzen.

#### 4.1.4 Bilanzräume

Die Bilanzräume stellen den Teil des DMFC-Modells dar, der durch physikalische und chemische Zusammenhänge beschrieben wird. Sie bezeichnen in sich geschlossene Prozesse, bei denen die ein- und ausgehenden physikalischen Größen bilanziert werden. Im Bilanzraum der Stoffmengen werden die Stoffmengen berücksichtigt, die in den Bilanzraum der DMFC während des Betriebs eindringen oder ihn verlassen. Dabei unterteilt sich die Stoffbilanz in die Wasserbilanz, die Luftsauerstoffbilanz, die  $CO_2$ -Bilanz und die Methanolbilanz.

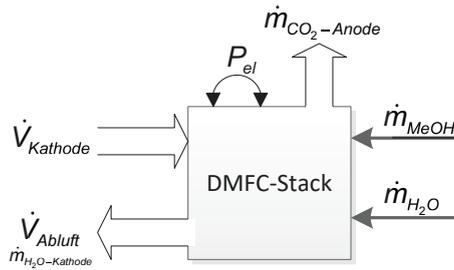


Abbildung 4.4 Bilanzraum Stoffmengen

Abbildung 4.4 zeigt die Bilanzierung vorhandener Stoffmengen anoden- und kathodenseitig, wobei die dem Verbraucher zur Verrichtung von Arbeit abgegebenen Elektronen dem DMFC-Stack zur Bilanzierung wieder zugeführt werden. Im Weiteren wird auf die einzelnen Stoffmengen eingegangen.

### 4.1.4.1 Wasserbilanz der Kathode

Die Wasserbilanz des DMFC-Systems untergliedert sich in drei verschiedene Beiträge. Der größte Anteil des Wasseraustrags auf der Seite der Kathode bildet das entstehende Reaktionswasser, bedingt durch die Reaktionsgleichung (4.9). Die entstehende Wassermenge wird durch den entnommenen elektrischen Strom bestimmt. Pro erzeugtes Elektron wird ein Wasserstoffproton auf der Kathodenseite oxidiert. Durch die Faradaykonstante wird der Stoffmengenstrom der Protonen gemäß

$$\dot{n}_{H^+} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{j_{el} \cdot A_{Zelle}}{F} \quad , \quad F = 96485 \frac{As}{mol} \quad , \quad A_{Zelle} = 315 \text{ cm}^2 \quad (4.9)$$

berechnet. Da für ein Wassermolekül zwei Wasserstoffprotonen mit dem vorhandenen Luftsauerstoff reagieren, ergibt sich daraus der Stoffmengenstrom des Produktwassers. Durch die molare Masse des Wassers resultiert daraus der Massenstrom zu

$$\dot{m}_{H_2O_{el}} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{j_{el} \cdot A_{Zelle}}{2F} \cdot M_{H_2O} \quad , \quad M_{H_2O} = 18 \frac{g}{mol} \quad (4.10)$$

Den zweiten Beitrag bildet das durch die MEA permeierte Methanol, das, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, an der Kathode direkt durch die Reaktionsgleichung (4.3) oxidiert. Dabei werden, anders als bei der Reaktionsgleichung (4.9), nicht sechs Wasserstoffprotonen benötigt, sondern nur vier. Da der elektrische Strom zur Entstehung der Wasserstoffprotonen eine direkte Abhängigkeit besitzt, sinkt die Wasserproduktion bedingt durch die Methanolpermeation um den Faktor 1/3 woraus sich der Zusammenhang

$$\dot{m}_{H_2O_{jperm}} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{j_{perm} \cdot A_{Zelle}}{3F} \cdot M_{H_2O} \quad (4.11)$$

ergibt. Neben der Methanolpermeation permeiert auch anodenseitiges Wasser direkt durch die MEA. Der dabei entstehende Massenstrom des Wassers  $\dot{m}_{H_2O_{perm}}$  wurde in Kapitel 4.1.3.2 bereits ausführlich thematisiert.

Werden alle drei Elemente des Wasseraustrags zusammengeführt, ergibt sich der komplette Wassermassenstrom

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_K\text{ab}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_{el}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_{perm}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_{jperm}} \quad (4.12)$$

der den Bilanzraum verlässt. Der Aggregatzustand des entweichenden Wassers hängt vom jeweiligen Betriebsbereich der DMFC ab und kann in gasförmiger und wässriger Form erfolgen.

### 4.1.4.2 Luftsauerstoffbilanz der Kathode

Für eine spätere Energiebilanzierung wird die Reduzierung von Luftsauerstoff durch die Kathode benötigt. Bei der Reaktion zur Entstehung des Wassers werden neben den Wasserstoffprotonen Sauerstoffmoleküle umgesetzt, die dem Volumenstrom der Luft entnommen werden. Auch hier setzt sich die Reduzierung aus zwei Beiträgen zusammen. Durch den elektrischen Strom kommt es zu einem Stoffmengenstrom von Wasserstoffprotonen, bedingt durch Gleichung (4.9). Umgerechnet auf Methanolmoleküle reduziert sich der Stoffmengenstrom auf 1/6, da für sechs Wasserstoffprotonen jeweils ein Methanolmolekül benötigt wird. Da für die Entstehung des Wassers anderthalb Sauerstoffmoleküle dem Luftvolumenstrom entzogen werden, ergibt sich eine Reduzierung des Luftsauerstoffs durch den Zusammenhang

$$\Delta \dot{m}_{K_{ab,el}} = \frac{1,5}{1000} \cdot \frac{j_{el} \cdot A_{Zelle}}{6F} \cdot M_{O_2} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{j_{el} \cdot A_{Zelle}}{4F} \cdot M_{O_2} \quad , \quad M_{O_2} = 31,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (4.13)$$

Neben der eigentlichen Reaktion führt permeiertes Methanol von der Anode zur Kathode zusätzlich zu einer Reduzierung des Luftsauerstoffs. Bedingt durch Gleichung (4.3) werden dem Luftvolumenstrom anderthalb Sauerstoffmoleküle pro einem Methanolmolekül entzogen, wobei ein Sauerstoffmolekül den Bilanzraum in Form von  $\text{CO}_2$  verlässt. Dadurch resultiert eine zusätzliche Reduzierung des Luftsauerstoffs durch

$$\Delta \dot{m}_{K_{ab,jperm}} = \frac{1,5 - 1}{1000} \cdot \frac{j_{perm} \cdot A_{Zelle}}{6F} \cdot M_{O_2} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{j_{perm} \cdot A_{Zelle}}{12F} \cdot M_{O_2} \quad (4.14)$$

Die Addition der beiden Beiträge führt zum entzogenen Massenstrom des Sauerstoffs auf der Kathodenseite, woraus sich eine Gesamtreduzierung gemäß

$$\Delta \dot{m}_{K_{ab,O_2}} = \Delta \dot{m}_{K_{ab,el}} + \Delta \dot{m}_{K_{ab,jperm}} = \frac{1}{1000} \cdot \left( \frac{j_{el}}{4} + \frac{j_{perm}}{12} \right) \cdot \frac{A_{Zelle}}{F} \cdot M_{O_2} \quad (4.15)$$

ergibt. Durch Einführung des idealen Gasgesetzes kann der Massenstrom – unter Annahme eines idealen Gases – in einen Volumenstrom unter Normalbedingungen umgerechnet werden. Dabei wird der Kathodeneingangsvolumenstrom nach Gleichung (4.15) reduziert, woraus sich der trockene Kathodenausgangsvolumenstrom

$$\dot{V}_{K_{ab,trocken}} = \frac{\dot{V}_{Kathode} \cdot A_{Zelle}}{60000} - \frac{\Delta \dot{m}_{K_{ab,O_2}} \cdot RT}{M_{O_2} \cdot p_{umg}} \cdot 1000 \quad (4.16)$$

mit den Parametern

$$p_{\text{umg}} = 101325 \text{ Pa} \quad , \quad T = 273,15 \text{ K} \quad , \quad R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

berechnen lässt.

### 4.1.4.3 CO<sub>2</sub>-Bilanz der Anode

Das CO<sub>2</sub>, das an der Anodenseite durch die Reaktionsgleichung (4.17) entsteht, ist stark vom Laststrom abhängig. Durch den elektrischen Strom kommt es zu einem Stoffmengenstrom von Protonen, bedingt durch Gleichung (4.9). Umgerechnet auf ein Methanolkemol reduziert sich der Stoffmengenstrom auf 1/6, da für sechs Wasserstoffprotonen jeweils ein Kohlenstoffdioxidmolekül benötigt wird. Dadurch lässt sich der Stoffstrom des Kohlenstoffdioxids zu

$$\dot{n}_{\text{CO}_2\text{-A}} = \dot{n}_{\text{MeOH,el}} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{j_{\text{el}} \cdot A_{\text{Zelle}}}{6F} \quad (4.17)$$

berechnen. Mit gegebener Dichte und der molaren Masse des CO<sub>2</sub> gilt dann

$$\dot{V}_{\text{A,ab,trocken}} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{j_{\text{el}} \cdot A_{\text{Zelle}}}{6F} \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{\delta_{\text{CO}_2}} \quad , \quad M_{\text{CO}_2} = 44,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad , \quad \delta_{\text{CO}_2} = 1,98 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (4.18)$$

### 4.1.4.4 Methanolbilanz der Anode

Die Methanolbilanzierung charakterisiert das Verhältnis von zugeführtem zu angereichertem Methanol. Für die Reduzierung des Methanols auf der Anodenseite sind die elektrochemische Umsetzung und die Methanolpermeation verantwortlich. Gleich den vorherigen Massenströmen, führt die chemische Reaktion (4.19) in Abhängigkeit der elektrischen Last zu einem Abbau des Methanols auf der Anodenseite. Repräsentativ für die benötigte Stoffmenge an Methanol ist Gleichung (4.17), die den Zusammenhang des Methanolmassenstroms zum elektrischen Strom zeigt. Des Weiteren kommt es durch die Methanolpermeation zur Kathode zu einem zusätzlichen Methanolverlust an der Anode. Die Permeationsstromdichte  $j_{\text{perm}}$ , die durch das empirische Modell aus Kapitel 4.1.3.1 repräsentiert wird, steht stellvertretend für diesen Methanolverlust und geht gleich der elektrischen Stromdichte in die Berechnung des Massenstroms des abgereicherten Methanols gemäß

$$\dot{m}_{\text{MeOH,ab}} = \dot{m}_{\text{MeOH,el}} + \dot{m}_{\text{MeOH,perm}} = \frac{1}{1000} \cdot \frac{(j_{\text{el}} + j_{\text{perm}}) \cdot A_{\text{Zelle}}}{6F} \cdot M_{\text{MeOH}} \quad (4.19)$$

ein. In Kapitel 2.3 wurde in Verbindung des Betriebsverhaltens und des Wirkungsgrads der DMFC bereits vermittelt, dass Gleichung (4.19) den Energiefluss repräsentiert, der zum Betrieb benötigt wird. Dem gegenüber steht die zudosierte Menge an Methanol. Da auf der Anodenseite ein Wasser-Methanol-Mix zirkuliert, ändert sich durch die Zudosierung und Abreicherung von Methanol die Konzentration in dieser Lösung. Wird das Volumen  $V_{\text{Anode}}$  des Methanol-Wasser-Mixes konstant gehalten, kann die Methankonzentration  $c_{\text{MeOH}}$

berechnet werden. Wie in Kapitel 2.4 erläutert, stellt diese einen charakteristischen Betriebsparameter dar und ist von essentieller Bedeutung. Dadurch ergibt sich aus der zu- und abgeführten Methanolmenge über die Zeit die Methanolkonzentration durch

$$\frac{d}{dt} c_{\text{MeOH}} = \frac{\dot{m}_{\text{MeOH}} - \dot{m}_{\text{MeOH,ab}}}{V_{\text{Anode}} \cdot M_{\text{MeOH}}} \cdot 1000. \quad (4.20)$$

Durch Integration von zu- und abgeführten Methanol gilt dann

$$c_{\text{MeOH}} = \int \frac{\dot{m}_{\text{MeOH}} - \dot{m}_{\text{MeOH,ab}}}{V_{\text{Anode}} \cdot M_{\text{MeOH}}} \cdot 1000 dt + c_{\text{MeOH-Start}}, \quad (4.21)$$

mit der Methanolkonzentration  $c_{\text{MeOH-Start}}$  zum Startzeitpunkt.

#### 4.1.4.5 Energiebilanz

Die Grundlage der Energiebilanzierung bildet der vorhandene Bilanzraum der Stoffmengen. Die energetischen Effekte innerhalb dieses Bilanzraums bilden in Verbindung der Stoffströme die Wärmeenergie ab. Dabei werden zusätzlich alle in das und aus dem System strömenden Energieflüsse berücksichtigt. Die Stacktemperatur  $T_{\text{Stack}}$  stellt einen charakterisierenden Betriebsparameter für die momentane innere Energie des DMFC-Stacks dar. Die Energie, die in das geschlossene System fließt, wird durch den zudosierten Massenstrom an Methanol  $\dot{m}_{\text{MeOH}}$  bestimmt. Abbildung 4.5 zeigt die dem DMFC-Stack zu- und abgeführte Leistung auf.

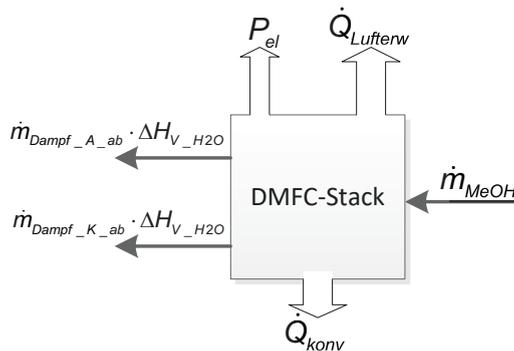


Abbildung 4.5 Bilanzraum Energie

Die bei der Zudosierung momentane Wärmeenergie des Methanols wird in diesem Kontext vernachlässigt. Die innere Energie des Methanols, die durch das Methanol in den Bilanzraum fließt, berechnet sich über den Brennwert  $B_{\text{MeOH}}$ . Diese Art der Betrachtungsweise beinhaltet neben der Wärmemenge des Methanols zusätzlich die Kondensationsenthalpie des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes und ergibt sich zu

$$\dot{Q}_{\text{MeOH}} = \dot{m}_{\text{MeOH}} \cdot B_{\text{MeOH}} \quad , \quad B_{\text{MeOH}} = 22315 \frac{\text{J}}{\text{g}}. \quad (4.22)$$

Über die Konvektion  $\dot{Q}_{\text{konv}}$  verlässt ein gewisser Teil an Wärmeenergie den Bilanzraum. Diese hängt vom Wärmeübergang  $\alpha_{\text{AK}}$  des DMFC-Stacks zur Umgebung ab. Bei gegebener Temperaturdifferenz von DMFC-Stack  $T_{\text{Stack}}$  zur Umgebungstemperatur  $T_{\text{umg}}$  und Konvektionsoberfläche  $A_{\text{AK}}$  lässt sich die abgeführte Wärmeenergie mit

$$\dot{Q}_{\text{konv}} = (T_{\text{Stack}} - T_{\text{umg}}) \cdot (\alpha_{\text{AK}} \cdot A_{\text{AK}}) \quad (4.23)$$

berechnen. Das Produkt aus  $\alpha_{\text{AK}}$  und  $A_{\text{AK}}$  beschreibt jeweils ein bauspezifisches Charakteristikum des DMFC-Stacks und wurde für einen 5-Zellen-DMFC-Stack zu 2,2 W/K ermittelt [81].

Die benötigte Energie, um die in den Stack einströmende Umgebungsluft auf die Stacktemperatur anzuheben, ergibt sich nach

$$\dot{Q}_{\text{Lufterw}} = (T_{\text{Stack}} - T_{\text{umg}}) \cdot c_{\text{p,Luft}} \cdot \dot{V}_{\text{Kathode}} \cdot \delta_{\text{Luft}} \quad , \quad c_{\text{p,Luft}} = 1,005 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \quad (4.24)$$

Dabei ist davon auszugehen, dass sich die ein- und ausströmende Luft isobar verhalten und der Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Kathode}}$  trocken in den Bilanzraum einströmt. Aufgrund der typischerweise recht niedrigen Dampfdrücke in der Umgebungsluft im Verhältnis zur Stacktemperatur ist diese Annahme gerechtfertigt.

Die Wärmeenergie, die durch die Verdampfung des einströmenden Wassers in den Bilanzraum entzogen wird, lässt sich durch den Massenstrom des Wassers  $\dot{m}_{\text{Dampf}_i}$  und die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{\text{V,H}_2\text{O}}$  zu

$$\dot{Q}_{\text{Dampf}_i} = \dot{m}_{\text{Dampf}_i} \cdot \Delta H_{\text{V,H}_2\text{O}} \quad (4.25)$$

berechnen. Dabei definiert der Index  $i$  jeweils die Kathoden- oder Anodenseite des DMFC-Stacks. Eine Differenzierung dadurch findet zu einem späteren Zeitpunkt statt. Die durch beide Seiten erzeugten Wasserdampfströme  $\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{AK,ab}}}$  verlassen den Bilanzraum und setzen sich aus der Summe von Kathode  $\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{K,ab}}}$  und Anode  $\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{A,ab}}}$  gemäß

$$\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{AK,ab}}} = \dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{K,ab}}} + \dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{A,ab}}} \quad (4.26)$$

zusammen. Durch die praktische Versuchsumgebung in Kapitel 3.2 konnte beobachtet werden, dass kathodenseitig die Wasserbeladung des aus dem DMFC-Stack strömenden Gases gesättigt ist, da ein Teil des eingetragenen Wassers den Bilanzraum in flüssiger Form verlässt und keine weitere Energie zur Verdampfung benötigt. Damit liegt eine vollständige Befeuchtung des Kathodenvolumenstroms vor, die durch die maximal mögliche Wasserdampfbeladung des Kathodenvolumenstroms

$$\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{K,ab}}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_{\text{K,ab}}} \quad \text{mit} \quad \max\{\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{K,max}}}\} \quad (4.27)$$

begrenzt wird. Eine vollständige und damit maximale Befeuchtung des Kathodenabgases  $\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{K,max}}}$  ergibt sich mit dem trockene Kathodenvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{K,ab,trocken}}$ , der Dichte der Luft  $\delta_{\text{Luft}}$  und der absoluten Wasserbeladung  $X_{\text{AK,ab,max}}$  zu

$$\dot{m}_{\text{Dampf}_{\text{K,ab}}} = \dot{V}_{\text{K,ab,trocken}} \cdot \delta_{\text{Luft}} \cdot X_{\text{AK,ab,max}} \quad (4.28)$$

Dabei gilt die Annahme, dass die einströmende Umgebungsluft  $\dot{V}_{\text{Kathode}}$  in das System trocken ist und keinerlei Wasser mit sich führt, was durch die Laborbedingungen in Kapitel 3.2 geben ist.

Auf der Anodenseite besteht das Produkt der chemischen Reaktion nur aus der Bildung von  $\text{CO}_2$ . Das dadurch entstehende Gas kann als vollständig trocken bewertet werden. Durch die hohe Betriebstemperatur des DMFC-Stacks ist auch hier davon auszugehen, dass eine vollständige Befeuchtung des  $\text{CO}_2$ -Massenstroms  $\dot{m}_{\text{A,ab,trocken}}$  durch

$$\dot{m}_{\text{Dampf\_A,ab}} = \dot{m}_{\text{A,ab,trocken}} \cdot X_{\text{AK,ab,max}} \quad (4.29)$$

mittels maximaler Wasserbeladung  $X_{\text{AK,ab,max}}$  stattfindet. Die maximale Wasserbeladung  $X_{\text{AK,ab,max}}$  charakterisiert dabei eine spezifische Kenngröße, die von dem Betriebsparameter Stacktemperatur  $T_{\text{Stack}}$  stark abhängig ist. Die maximale Wasserbeladung wird drucklos durch den Umgebungsdruck  $p_{\text{umg}}$  definiert, da die Druckverluste vernachlässigbar klein ausfallen. Darüber hinaus wird der Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{Dampf}}$  benötigt. Zur Berechnung wird vereinfachend für die Volumenströme des Abgases beider Seiten Luft angenommen. Über die molaren Massen von Luft  $M_{\text{Luft}}$  und Wasser  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  ergibt sich laut [82] die maximale Wasserbeladung zu

$$X_{\text{AK,ab,max}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Luft}}} \cdot \frac{p_{\text{Dampf}}}{p_{\text{umg}} - p_{\text{Dampf}}} \quad (4.30)$$

Der Wasserdampfpartialdruck weist eine starke Abhängigkeit zur Stacktemperatur auf. Diese Beziehung lässt sich über die Magnusformel

$$p_{\text{Dampf}} = A_{\text{Mag}} \cdot e^{\frac{m_{\text{Mag}} \cdot T_{\text{Stack}}}{T_{\text{Mag}} + T_{\text{Stack}}}} \quad (4.31)$$

nach [82], mit den Parametern

$$A_{\text{Mag}} = 585 \text{ Pa} \quad , \quad T_{\text{Mag}} = 225,2 \text{ K} \quad , \quad m_{\text{Mag}} = 16,764$$

ausdrücken. Durch Einsetzen der Gleichung (4.31) in (4.30) ergibt sich die maximale Wasserbeladung gemäß

$$X_{\text{AK,ab,max}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Luft}}} \cdot \frac{A_{\text{Mag}} \cdot e^{\frac{m_{\text{Mag}} \cdot T_{\text{Stack}}}{T_{\text{Mag}} + T_{\text{Stack}}}}}{p_{\text{umg}} - A_{\text{Mag}} \cdot e^{\frac{m_{\text{Mag}} \cdot T_{\text{Stack}}}{T_{\text{Mag}} + T_{\text{Stack}}}}} \quad (4.32)$$

Der Bilanzierungsraum beschreibt die ein- und ausströmende Wärmeenergie des DMFC-Systems. Die Verdampfungsenthalpie wird durch Gleichung (4.26) anoden- und kathodenseitig zusammengefasst. Damit ergibt sich der momentane Wärmeenergiestrom

$$\dot{Q}_{\text{System}} = \dot{Q}_{\text{MeOH}} - (\dot{m}_{\text{Dampf\_AK,ab}} \cdot \Delta H_{\text{V,H}_2\text{O}}) - P_{\text{el}} - \dot{Q}_{\text{konv}} - \dot{Q}_{\text{Lufterw}} \quad (4.33)$$

des Bilanzraums. Ist die Wärmekapazität  $C_{\text{Stack-therm}}$  des DMFC-Stacks bekannt, so kann die zeitlich abhängige absolute Stacktemperatur  $T_{\text{Stack,ABS}}$  durch

$$\frac{d}{dt} T_{\text{Stack\_ABS}} = \frac{\dot{Q}_{\text{System}}}{C_{\text{Stack-therm}}} \quad (4.34)$$

ermittelt werden. Der Wert  $C_{\text{Stack-therm}}$  ist ebenfalls ein bauspezifisches Charakteristikum des DMFC-Stacks und wurde für einen 5-Zellen-DMFC-Stack auf 2200 J/K ermittelt [81]. Bei Durchführung einer Integration über die Zeit, lässt sich die absolute Stacktemperatur  $T_{\text{Stack\_ABS}}$  ermitteln. Um eine genaue Aussage über  $T_{\text{Stack\_ABS}}$  zu erhalten, wird die Ausgangstemperatur  $T_{\text{Stack-Start}}$  zum Startzeitpunkt benötigt, woraus sich durch Integration die absolute Stacktemperatur zu

$$T_{\text{Stack\_ABS}} = \int \frac{\dot{Q}_{\text{System}}}{C_{\text{Stack-therm}}} dt + T_{\text{Stack-Start}} \quad (4.35)$$

ergibt.

### 4.1.5 Darstellung des DMFC-Systems im Zustandsraum

Durch die Anforderungen hinsichtlich der Betriebsführungskonzepte ist ein Modell der DMFC entstanden, das sowohl empirische als auch physikalische und chemische Teilmodelle beinhaltet. Das Gesamtmodell wird dabei so ausgelegt, dass die Ausgangsgrößen jeweils von den zu regelnden, identifizierten Betriebsparametern gebildet werden, die für eine spätere Betriebsführung essentiell sind. Dabei wird die Anzahl der Zustands- und Ausgangsgrößen relativ klein gehalten, um unnötigen Rechenaufwand zu vermeiden. Die generierten Teilmodelle werden zu einem Gesamtmodell zusammengeführt, wobei ein nichtlineares Modell im Zustandsraum der Form

$$\begin{aligned} \dot{\underline{x}}(t) &= f(\underline{x}(t), \underline{u}(t)) \\ \underline{y}(t) &= g(\underline{x}(t), \underline{u}(t)) \end{aligned} \quad (4.36)$$

entsteht. Die Darstellung erfolgt in vektorieller Form, gekennzeichnet durch einen Unterstrich ( $\underline{\quad}$ ). Der Eingangsvektor im DMFC-System besitzt die folgenden Eingangsgrößen: die elektrische Stromdichte  $j_{\text{el}}$  (mA/cm<sup>2</sup>), den Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Kathode}}$  (ml/cm<sup>2</sup>min) der Luft auf der Kathodenseite und den Methanolvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{MeOH}}$  (ml/min), der in das DMFC-System eintritt. Daraus ergibt sich der Eingangsvektor zu

$$\underline{u} = [j_{\text{el}} \quad \dot{V}_{\text{Kathode}} \quad \dot{V}_{\text{MeOH}}]^T \quad (4.37)$$

Als Ergebnis dieser Eingangsgrößen reagiert das DMFC-System mit Prozess- und Zustandswerten. Es ergeben sich vier Zustandsgrößen des Systems, die durch den Vektor

$$\underline{x} = [c_{\text{MeOH}} \quad T_{\text{Stack\_ABS}} \quad u_{1\text{-Zelle}} \quad u_{2\text{-Zelle}}]^T \quad (4.38)$$

dargestellt werden. Dabei handelt es sich um die Methanolkonzentration der Anoden-Methanol-Wasser-Mixes  $c_{\text{MeOH}}$  (mmol/L), die absolute Stacktemperatur des gesamten DMFC-Stacks  $T_{\text{Stack\_ABS}}$  (K) und zwei Zustandsvariablen,  $u_{1\text{-Zelle}}$  und  $u_{2\text{-Zelle}}$ , ohne physikalische Interpretation, bedingt durch das elektrodynamische Zellspannungsüberschwingen der Stromdichte  $j_{\text{el}}$ . Der dynamische Zusammenhang von

$u_{1\text{-Zelle}}$  und  $u_{2\text{-Zelle}}$  zu  $j_{el}$  ist in Gleichung (4.42) repräsentiert. Der Ausgangsvektor  $\underline{y}$  des DMFC-Systems stellt sowohl die Methanolkonzentration als auch die Stacktemperatur des DMFC-Stacks dar. In diesem Zusammenhang wird die absolute Stacktemperatur in die relative Stacktemperatur  $T_{\text{Stack}}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) überführt. Darüber hinaus sind die Zellenspannung  $U_{\text{Zelle}}$  (mV) und die Ausgangsleistung  $P_{el}$  (mW/cm<sup>2</sup>) Teile des Ausgangsvektors

$$\underline{y} = [c_{\text{MeOH}} \quad T_{\text{Stack}} \quad U_{\text{Zelle}} \quad P_{el}]^T. \quad (4.39)$$

Die Differentialgleichungen der Modellierung des DMFC-Systems werden im Folgenden vorgestellt. Die Teilberechnungen der einzelnen Zustandsvariablen wurden im vorherigen Kapitel erstellt und werden nun zusammengefasst. Werden alle vorhandene Teilberechnungen in die Differentialgleichung (4.35) der Stacktemperatur und der Methanolkonzentration (4.20) eingesetzt, entstehen die einzelnen Teilelemente  $x_i$  des Zustandsvektors (4.38) mit

$$\frac{d}{dt} c_{\text{MeOH}} = \frac{1}{V_{\text{Anode}}} \left[ \frac{\dot{V}_{\text{MeOH}}}{60} \cdot \frac{\delta_{\text{MeOH}}}{M_{\text{MeOH}}} - \left( \frac{j_{\text{perm}} + j_{el}}{6F} \cdot A_{\text{Zelle}} \right) \right], \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} T_{\text{Stack\_ABS}} = & \frac{1}{C_{\text{Stack-therm}}} \left[ \frac{\dot{V}_{\text{MeOH}}}{60000} \cdot \delta_{\text{MeOH}} \cdot B_{\text{MeOH}} \right. \\ & - U_{\text{Zelle}} \cdot j_{el} \cdot A_{\text{Zelle}} \cdot N_{\text{Zelle}} \cdot 0,001 \\ & - \alpha_{\text{AK}} \cdot A_{\text{AK}} \cdot (T_{\text{Stack}} - T_{\text{umg}}) \\ & - \frac{\dot{V}_{\text{Kathode}}}{60000} \cdot \delta_{\text{Luft}} \cdot A_{\text{Zelle}} \cdot c_{p\_Luft} \cdot (T_{\text{Stack}} - T_{\text{umg}}) \\ & - \dot{V}_{\text{K\_ab\_trocken}} \cdot \delta_{\text{Luft}} \cdot X_{\text{AK\_ab\_max}} \cdot \Delta H_{\text{V\_H}_2\text{O}} \\ & \left. - \dot{V}_{\text{A\_ab\_trocken}} \cdot \delta_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{AK\_ab\_max}} \cdot \Delta H_{\text{V\_H}_2\text{O}} \right], \quad (4.41) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} u_{1\text{-Zelle}} \\ u_{2\text{-Zelle}} \end{bmatrix} = & \begin{bmatrix} -1,28 & -0,44 \\ 0,25 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} u_{1\text{-Zelle}} \\ u_{2\text{-Zelle}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 4 \\ 0 \end{bmatrix} \cdot [j_{el}], \\ u_{\text{Zelle-dyn}} = & [-0,24 \quad 0] \cdot \begin{bmatrix} u_{1\text{-Zelle}} \\ u_{2\text{-Zelle}} \end{bmatrix}. \quad (4.42) \end{aligned}$$

Anhand der einzelnen Systemzustände wird der Ausgangsvektor beschrieben. Die Teilelemente  $y_i$  werden wie folgt berechnet. Die Zustandsgrößen Methanolkonzentration und Stacktemperatur bleiben gleich, wobei die Stacktemperatur ihren relativen Wert annimmt. Die Zellspannung ergibt sich durch Gleichung (4.8) und dem dynamischen Teil  $u_{\text{Zelle-dyn}}$  nach Gleichung (4.42). Hier wird der dynamische Teil der Zellspannung bei Erreichen eines stationären Zustands der Zellspannung zu null. Die spezifische Ausgangsleistung setzt sich aus der Zellspannung und der Stromdichte zusammen. Für eine vollständige Darstellung des nichtlinearen DMFC-Systems im Zustandsraum, werden abschließend die Teilelemente des Ausgangsvektors aufgeführt:

$$y_1 = c_{\text{MeOH}}, \quad (4.43)$$

$$y_2 = T_{\text{Stack\_ABS}} - 273,15 \text{ K}, \quad (4.44)$$

$$y_3 = U_{\text{Zelle}} + u_{\text{Zelle-dyn}}, \quad (4.45)$$

$$y_4 = U_{\text{Zelle}} \cdot j_{el}. \quad (4.46)$$

### 4.2 Modellbasierte prädiktive Regelung bei DMFC-Systemen

Die „modellbasierte prädiktive Regelung“ (MPR) beschreibt eine Regelungsmethode, bei der ein internes Modell des vorhandenen Prozesses zur prädiktiven Bewertung und Optimierung der Stellgrößen genutzt wird. Anders als bei herkömmlichen Regelungsmethoden, bei denen Sollwerte mit vorhandenen Betriebsparameter für die Stellgrößenberechnung zu nutzen sind, werden bei der MPR die Stellgrößen durch zukünftige Prozessprognosen mittels des internen Prozessmodells geschätzt. Da innerhalb des MPR-Algorithmus eine Optimierung stattfindet, gehört dieser zur Gruppe der Optimal-Regler [83]. Die modellbasierte prädiktive Regelung hat eine lange Entstehungsphase durchlaufen. Die erste Idee, durch ein Modell das Verhalten eines Prozess vorherzusagen und daraufhin optimale Stellgrößen zu generieren, wurde Mitte der 1960er-Jahre aufgegriffen. Bekannt unter dem Namen MPR kamen diese Überlegungen erst Mitte der 1970er-Jahre in der verfahrenstechnischen und chemischen Industrie zur Anwendung [84, 85]. Der wesentliche Vorteil der MPR gegenüber herkömmlichen Regelungsmethoden besteht darin, dass Begrenzungen der Prozess-, Stell- und Zustandsgrößen unmittelbar im Algorithmus implementiert werden können. Das Potenzial dieser Regelungsmethode wurde damit früh erkannt. Probleme entstanden jedoch bei der Umsetzung. Damalige Mikrocontroller steckten noch in den Anfängen und die damit verbundene Rechenleistung reichte bei der Berechnung der Optimierungsprobleme nur für Prozesse mit langsamer Dynamik. Dort waren die Abstraten groß und es stand genügend Zeit für die Berechnung des Optimierungsproblems zur Verfügung. Erst in den späten 1980er-Jahren – mit steigender Prozessorleistung – fand die MPR zunehmend Einsatz bei schnelleren Prozessen und wurde Gegenstand verschiedener Forschungsgebiete [86, 87]. Die MPR wurde fortan für immer mehr Prozesse attraktiv, wie zum Beispiel elektrische Antriebe oder Automotiv-Regelungen.

Die weitere Entwicklung der Betriebsführungskonzepte baut auf diesem Regelungsalgorithmus auf. In Kapitel 2.6 wurde bereits eine Vielzahl an Regelungsmethoden und Betriebsführungsstrategien hinsichtlich ihrer Anwendung bei der DMFC vorgestellt. Diese Regelungsmethoden wurden in Bezug auf den Stand der Technik von Betriebsführungsstrategien in Kapitel 2.6 der DMFC diskutiert und wesentliche Aspekte für eine optimale Betriebsführung des DMFC-Systems daraus abgeleitet. In diesem Kapitel findet nun eine Bewertung der MPR hinsichtlich der Forderungen an den Regelungsalgorithmus statt. Die wesentlichen Vorteile der MPR und den damit verbundener Einsatz bei DMFC-Systemen werden im Folgenden vorgestellt.

Durch die vorherige Modellierung des DMFC-Systems in Kapitel 4.1 steht ein Modell mit ausreichender Genauigkeit zur Verfügung. Unter Verwendung der MPR existiert somit ein hohes Potenzial, das DMFC-System hinsichtlich der Betriebsführungskonzepte entsprechend zu regeln. Ein großer Vorteil der MPR besteht in der Regelung von Mehrgrößensystemen. Durch das in Kapitel 4.1.5 erstellte Modell des DMFC-Systems ist ersichtlich, dass mehrere Ein- und Ausgangsgrößen im Zustandsraum vorliegen. Des

Weiteren wurde durch die empirische und chemisch-physikalische Modellbildung gezeigt, dass Betriebsparameter durch Materialeigenschaften beeinflusst werden.

Ein weiterer Vorteil der MPR ist durch den gewählten Betriebsbereich gegeben. Selbst definierte Grenzen von Stell- und Betriebsgrößen werden durch die Integration im MPR-Algorithmus stets eingehalten. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Regelungsalgorithmen und essentiell bei DMFC-Systemen. Ein Verlassen des in Kapitel 4.1.3 vorgestellten Betriebsbereichs der empirischen Modelle würde sich negativ auf die Performance der DMFC auswirken. Dabei kann es zu einer frühzeitigen Alterung kommen, die durch kritische Betriebsbereiche weiter beschleunigt wird (siehe Kapitel 2.6.3), wodurch zusätzlich die Lebenserwartung drastisch gesenkt würde und die Langzeitstabilität nicht mehr gegeben wäre. Gerade bei der Verwendung von herkömmlichen Regelungsmethoden wie der PID-Regelung besteht keine Möglichkeit, Grenzen vorhandener Betriebsparameter mit Hilfe des Regelungsalgorithmus einzuhalten.

Ein großes Potenzial gegenüber herkömmlichen Regelungsmethoden bietet außerdem die gute Tracking-Performance. Ändern sich Betriebspunkte im DMFC-System, kommt es zu einer großen zeitlichen Verzögerung der Prozesswerte, bis ein stationärer Zustand vorliegt. Gerade bei Systemen mit großer Zeitverzögerung oder langsamer Dynamik erweist sich die MPR ebenfalls als vorteilhaft. Durch das interne Modell liegt Expertenwissen über das zeitliche Verhalten vor und die MPR kann optimal darauf Einfluss nehmen.

Weiterhin findet im Bereich der Stellgrößen eine Gewichtung mittels MPR statt. Dabei kann im laufenden Prozess die Wertigkeit der Stellgrößen geändert werden und redundante Stellgrößen können durch eine Umstrukturierung der Gewichtung durch andere Stellgrößen anteilig ersetzt werden. Dies stellt im Hinblick auf die Langzeitstabilität einen immensen Vorteil dar.

Durch die Langzeitstabilität wird das DMFC-System für eine spätere kommerzielle Anwendung erst attraktiv. Durch den Prozess der Alterung ändern sich generierte materialabhängige Modelle der Methanolpermeation, der Zellspannung und der Wasserpermeation, was für den Regelungsalgorithmus eine große Herausforderung bedeutet, da ohne das Wissen dieser zeitlichen Änderungen eine optimale Regelung des DMFC-Systems nicht mehr gewährleistet werden kann. Die Zeitvarianz muss in die Regelungsmethode miteinfließen. Hier kann das interne Modell, das zur Prädiktion genutzt wird, zeitvariant modifiziert werden und so auf die Alterung des DMFC-Systems eingegangen werden. Diese Möglichkeit beschreibt einen der Hauptgründe, weshalb die MPR die beste Wahl zur Realisierung der optimalen Betriebsführung darstellt. Des Weiteren muss für ein langzeitstabiles System Fehlertoleranz gewährleistet sein. Im Vergleich zu herkömmlichen Regelungsstrategien eröffnet die MPR einen neuen Bereich der fehlertoleranten Regelung. Die Vorteile liegen auf der Hand – Änderungen, die zu Fehlertoleranz des DMFC-Systems führen, können unmittelbar in den MPR-Algorithmus implementiert werden.

### 4.2.1 Funktionsweise der modellbasierten prädiktiven Regelung

Die Arbeitsweise der MPR beruht im Allgemeinen auf zwei Komponenten, dem vorhandenen Prozessmodell und einer internen Optimierung. Durch diese wird ein vorher definiertes Gütefunktional  $J$  minimiert und der vorgegebene Prozessgrößenverlauf anhand des Stellgrößenverlaufs und des internen Prozessmodells optimiert. Der so berechnete optimale

Stellgrößenverlauf wird dann dem realen Prozess zur Regelung zugeführt. Bedingt durch die Online-Berechnung können Nebenbedingungen für Prozess- und Stellgrößen zu jedem Zeitpunkt integriert und eingehalten werden. Demzufolge hat das Modell einen doppelten Nutzen bezüglich der MPR, da es einerseits das zukünftige Verhalten des Prozesses beschreibt und andererseits zur Stellgrößenberechnung für den realen Prozess genutzt wird. Abbildung 4.6 veranschaulicht die grundlegende Struktur eines modellbasierten prädiktiven Reglers.

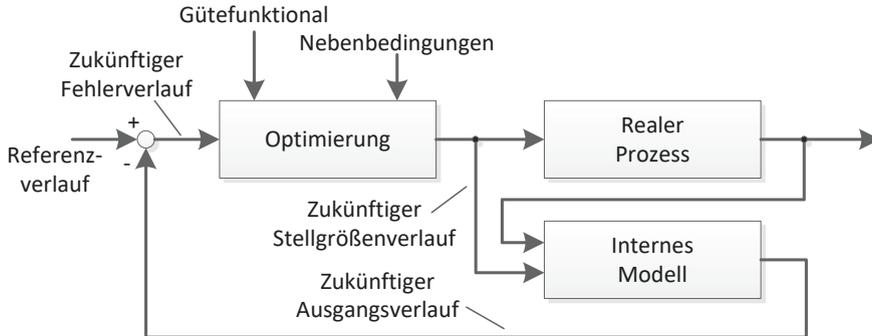


Abbildung 4.6 Generelle Struktur MPR

Um zukünftiges Verhalten des Prozesses zu prognostizieren und einen optimalen Stellgrößenverlauf in einem bestimmten Zeitraum zu generieren, werden zeitkontinuierliche Modelle in zeitdiskrete überführt, bei denen Prozesswerte nur zu diskreten Zeitpunkten  $k$  betrachtet werden. Durch die Differenzgleichung

$$\begin{aligned} \underline{x}(k+1) &= f(\underline{x}(k), \underline{u}(k)), \\ \underline{y}(k) &= g(\underline{x}(k), \underline{u}(k)) \end{aligned} \quad (4.47)$$

lässt sich ein nichtlineares Gleichungssystem im Zustandsraum mit  $k = 0, 1, 2, \dots$  und  $\underline{x}(k) \in \mathbb{R}^n$ ,  $\underline{u}(k) \in \mathbb{R}^m$ ,  $\underline{y}(k) \in \mathbb{R}^r$  beschreiben. Zeitkontinuierliche Modelle in diesem Zusammenhang sind nicht zweckmäßig, da die Berechnung deutlich komplexer ausfällt. Das zur Optimierung genutzte Gütefunktional aus Abbildung 4.6 dient der Integration von Regelzielen innerhalb des MPR-Algorithmus. Die Gütefunktion

$$J = \sum_{i=1}^{N_p} \left\| \mathbf{Q} \left( \underline{y}(k+i) - \underline{w}(k+i) \right) \right\|^2 + r \cdot \sum_{i=1}^{N_u} \left\| \underline{u}(k+i-1) - \underline{u}(k+i-2) \right\|^2 \quad (4.48)$$

zeigt eine häufig verwendete Form und beschreibt im ersten Term die Differenz zwischen Regelgrößenfolge  $\underline{y}(k+i)$  und vorgegebenen Referenz-Trajektorie/Sollwert  $\underline{w}(k+i)$ , die als Regeldifferenz bezeichnet wird. Dabei geht dieser Term als quadratischer Güteanteil durch die positiv definierte Matrix  $\mathbf{Q}$  über  $N_p$  Zeitschritte in die Bewertung ein.  $N_p$  definiert dabei den Prädiktionshorizont. Die zur Optimierung genutzten Stellgrößenänderungen bilden den zweiten Term des Gütefunktionals und sollen durch Minimierung dieses verhindern, dass Stellgrößenänderungen über  $N_u$  Zeitschritte zu große Werte annehmen. Dabei wird der Stellhorizont mit  $N_u$  definiert. Auch hier findet mit dem Faktor  $r$  eine Gewichtung statt. Die Güteanteile gehen damit unterschiedlich effektiv in die Prädiktion ein. Liegen besondere

Anforderungen oder Regelziele vor, ist eine Modifikation der Gütefunktion jederzeit möglich. Der Stellhorizont  $N_u$  und der Prädiktionshorizont  $N_p$  stellen bezüglich der Gütefunktion einen festen Zeitraum dar, der zur Optimierung von Stell- und Ausgangsgrößen genutzt wird, zu sehen in Abbildung 4.7.

### Ablauf der MPR:

Der Sollwerte der zu regelnden Prozessgröße wird als zeitlicher Wunschverlauf durch eine Referenz-Trajektorie  $\underline{w}(k+i)$  vorgegeben. Vom Zeitpunkt  $k$  wird mit der Optimierung der definierten Gütefunktion begonnen. Abbildung 4.7 zeigt den grundlegenden Ablauf der MPR, wobei die verwendeten Prozessgrößen übersichtshalber in skalarer Form dargestellt werden.

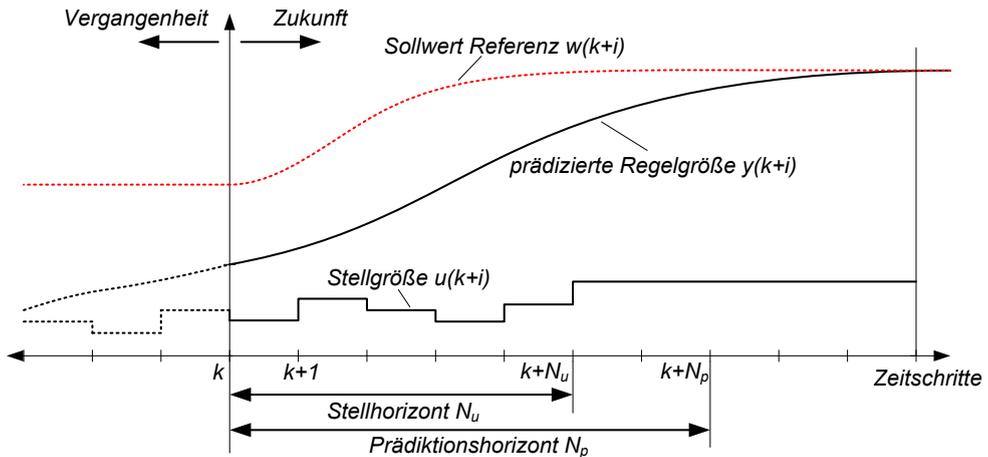


Abbildung 4.7 Ablauf der modellbasierten prädiktiven Regelung nach [87]

Die Optimierung variiert den Stellgrößenverlauf  $\underline{u}(k+i)$  über den zukünftigen Stellhorizont  $N_u$ . Diese Variation wird vom Zeitpunkt  $k$  für  $i = 1, \dots, N_u$  Zeitschritte dahingehend durchgeführt, dass die definierte Gütefunktion  $J$  minimal wird. Der zukünftige Ausgangsverlauf  $\underline{y}(k+i)$  fließt ebenfalls in die Optimierung des Stellgrößenverlaufs ein. Der einzige Unterschied besteht darin, dass hier die Variation vom Zeitpunkt  $k$  für  $i = 1, \dots, N_p$  Zeitschritte durchgeführt wird, um das Minimum der Gütefunktion  $J$  zu finden. Der Prädiktionshorizont ist dabei immer größer oder gleich dem Stellhorizont, womit  $N_p \geq N_u$  gilt. Bei größerem Prädiktionshorizont nimmt die Stellgröße einen stationären Zustand  $\underline{u}(k+N_u)$  an, beginnend bei  $k+N_u$ . Dieser sorgt dafür, dass eine Prädiktion des Ausgangsverlaufs weiterhin durchgeführt werden kann. Der durch die Optimierung ermittelte zukünftige Verlauf der Stellgröße  $\underline{u}_{opt}(k+i)$  über den Stellgrößenhorizont  $i = 1, \dots, N_u$  wird bis auf das erste Element  $\underline{u}_{opt}(k)$  verworfen und dieses wird dann dem realen Prozess zum Zeitpunkt  $k$  zugeführt. Die sich aus diesem Element  $\underline{u}_{opt}(k)$  ergebenden Prozessgrößen werden dem Algorithmus wieder zugeteilt, woraufhin der zeitliche Horizont um einen Schritt in Richtung Zukunft verschoben wird,  $k+1$ . Unmittelbar danach wird eine neue Optimierung mit sich ergebenden Prozessgrößen durchgeführt, weshalb sich die Möglichkeit bietet, zu jedem Zeitpunkt  $k$  auf Prozessstörungen oder Modellabweichungen zu reagieren. Im Falle der MPR wird auch vom „Gleitenden Horizont“ [87, 83] gesprochen.

### 4.2.2 Lineare modellbasierte prädiktive Regelung

Die meisten Systeme werden durch lineare Differenzgleichungen (4.49) repräsentiert. Die lineare MPR – auch LMPR genannt – stellt damit den größten Teil der heutigen Anwendung im Zusammenhang mit der modellbasierten prädiktiven Regelung. Die zu beschreibenden Systeme beziehungsweise Regelstrecken werden durch eine einheitliche Schreibweise im Zustandsraum durch

$$\begin{aligned}\underline{x}(k+1) &= \mathbf{A}\underline{x}(k) + \mathbf{B}\underline{u}(k), \\ \underline{y}(k) &= \mathbf{C}\underline{x}(k)\end{aligned}\tag{4.49}$$

dargestellt. Die Beschreibung des Systems wird durch die Matrizen  $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ ,  $\mathbf{B} \in \mathbb{R}^{m \times m}$  und  $\mathbf{C} \in \mathbb{R}^{r \times r}$  realisiert und erhält damit eine allgemeine Form, für die eine Vielzahl an Entwicklungswerkzeugen hinsichtlich der MPR zur Verfügung steht [88, 89]. Innerhalb der MPR wird durch die oben aufgeführte Optimierung, das Modell aus Gleichung (4.49) zur Prädizierung des Prozessausgangsvektor  $\hat{\underline{y}}(k+i)$  genutzt. Das Dach (^) beschreibt in diesem Zusammenhang den prädizierten Schätzwert, nicht aber den realen Prozessausgangs- beziehungsweise Regelgrößenvektor  $\underline{y}(k+i)$ . Auf diesen grundlegenden Unterschied wird im weiteren Verlauf detailliert eingegangen. Für eine Prädizierung der Ausgangsvektoren über  $i$  Zeitschritte ergibt sich

$$\begin{aligned}\hat{\underline{y}}(k+1|k) &= \mathbf{C}\mathbf{A}\underline{x}(k) + \mathbf{C}\mathbf{B}\hat{\underline{u}}(k|k), \\ \hat{\underline{y}}(k+2|k) &= \mathbf{C}\mathbf{A}^2\underline{x}(k) + \mathbf{C}\mathbf{B}\hat{\underline{u}}(k+1|k) + \mathbf{C}\mathbf{A}\mathbf{B}\hat{\underline{u}}(k|k), \\ &\vdots \\ \hat{\underline{y}}(k+i|k) &= \mathbf{C}\mathbf{A}^i\underline{x}(k) + \sum_{m=1}^i \mathbf{C}\mathbf{A}^m\mathbf{B}\hat{\underline{u}}(k+i-m|k)\end{aligned}\tag{4.50}$$

Der Zustandsvektor  $\underline{x}(k)$  fließt dabei in die Prädizierung ein. Im Zusammenhang dieser Arbeit besteht die Möglichkeit diesen direkt zu messen. Ist dies jedoch nicht möglich muss der Zustandsvektor  $\underline{x}(k)$  geschätzt werden, was zusätzlichen Aufwand innerhalb der MPR bedeutet. Des Weiteren müssen die Stellgrößenvektoren  $\hat{\underline{u}}(k+i|k)$  für die Prädizierung bestimmt werden. Um direkt auf Abweichungen der Stellgröße reagieren zu können wird die relative Änderung zweier aufeinander folgender zeitlicher Zustände durch die gegebene Stellgröße  $u(k-1)$  zu

$$\begin{aligned}\hat{\underline{u}}(k+i|k) &= \hat{\underline{u}}(k+i-1|k) + \Delta\hat{\underline{u}}(k+i|k), i = 0, \dots, \hat{\underline{u}}(k-1|k) = u(k-1) \\ \hat{\underline{u}}(k+i|k) &= \underline{u}(k-1) + \sum_{m=0}^i \Delta\hat{\underline{u}}(k+i-m|k)\end{aligned}\tag{4.51}$$

umformuliert. Zu Prädizierung wird Gleichung (4.51) in (4.50) eingesetzt, was in

$$\begin{aligned}\hat{\underline{y}}(k+i|k) &= \mathbf{C}\mathbf{A}^i\underline{x}(k) + \sum_{m=1}^i \mathbf{C}\mathbf{A}^{m-1}\mathbf{B}\hat{\underline{u}}(k+i-m|k) \\ &= \mathbf{C}\mathbf{A}^i\underline{x}(k) + \left( \mathbf{C} \sum_{m=1}^i \mathbf{A}^{m-1}\mathbf{B} \right) \underline{u}(k-1) + \sum_{m=1}^i \mathbf{C}\mathbf{A}^{m-1}\mathbf{B} \sum_{l=0}^{i-m} \Delta\hat{\underline{u}}(k+i-m-l|k)\end{aligned}\tag{4.52}$$

$$= \mathbf{CA}^i \underline{x}(k) + \left( \mathbf{C} \sum_{m=1}^i \mathbf{A}^{m-1} \mathbf{B} \right) \underline{u}(k-1) + \sum_{l=0}^{i-1} \left( \sum_{m=1}^{i-l} \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} \right) \Delta \hat{\underline{u}}(k+l|k), i = 1, \dots$$

resultiert. Damit wird gradewege ersichtlich, dass zur Prädizierung der Prozessausgangsvektoren  $\hat{\underline{y}}(k+i|k)$  der Zustandsvektor  $\underline{x}(k)$  und die Stellgröße  $\underline{u}(k-1)$  gegeben sein müssen. Die relative Änderung des Stellgrößenvektors  $\Delta \hat{\underline{u}}(k+i|k)$  lässt sich somit aus Gleichung (4.52) bestimmen. Findet die Prädizierung über den vorher definierten Prädiktionshorizont  $N_p$  unter der bereits beschriebenen Voraussetzung  $N_p \geq N_u$  statt, wird Gleichung (4.52) in die Form

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \hat{\underline{y}}(k+1|k) \\ \vdots \\ \hat{\underline{y}}(k+N_p|k) \end{bmatrix}}_{\underline{Y}(k)} = \mathbf{H}_0 \underline{x}(k) + \mathbf{H}_u \underline{u}(k-1) + \mathbf{H}_{\Delta u} \underbrace{\begin{bmatrix} \Delta \hat{\underline{u}}(k|k) \\ \vdots \\ \Delta \hat{\underline{u}}(k+N_u-1|k) \end{bmatrix}}_{\Delta \underline{U}(k)} \quad (4.53)$$

mit

$$\mathbf{H}_0 = \begin{bmatrix} \mathbf{CA} \\ \vdots \\ \mathbf{CA}^{N_p} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{rN_p \times n}, \quad \mathbf{H}_u = \begin{bmatrix} \sum_{m=1}^1 \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} \\ \vdots \\ N_p \\ \sum_{m=1} \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{rN_p \times m},$$

$$\mathbf{H}_{\Delta u} = \begin{bmatrix} \sum_{m=1}^1 \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} & \dots & 0 \\ \sum_{m=1}^2 \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} & \ddots & 0 \\ \vdots & & \\ \sum_{m=1}^{N_u-1} \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} & \dots & \sum_{m=1}^1 \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} \\ \sum_{m=1}^{N_u} \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} & \dots & \sum_{m=1}^2 \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_{m=1}^{N_p-1} \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} & \dots & \sum_{m=1}^{N_p-N_u} \mathbf{CA}^{m-1} \mathbf{B} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{rN_p \times mN_u}$$

überführt. Durch die zur Optimierung genutzte Gütefunktion

$$J(k) = \sum_{i=1}^{N_p} \left( \hat{\underline{y}}(k+i|k) - \underline{w}(k+i) \right)^T \mathbf{Q}_i \left( \hat{\underline{y}}(k+i|k) - \underline{w}(k+i) \right) + \sum_{i=1}^{N_u} \Delta \hat{\underline{u}}^T(k+i-1|k) \mathbf{R}_i \Delta \hat{\underline{u}}(k+i-1|k) \quad (4.54)$$

mit  $\mathbf{Q}_i \in \mathbb{R}^{r \times r}$  und  $\mathbf{R}_i \in \mathbb{R}^{m \times m}$  wird ersichtlich, dass die Prädizierung für den Schätzwert der Prozessausgangsvektoren  $\hat{\underline{y}}(k+i|k)$ , nicht aber für die realen Prozessausgangsbeziehungsweise Regelgrößenvektoren  $\underline{y}(k+i|k)$  durchgeführt wird. Durch Modellungenauigkeiten, Störgrößen oder auch Fehler im System kann es zu einer falschen Vorhersage der Prozessausgangsvektoren  $\hat{\underline{y}}(k+i|k)$  kommen und somit zu einem falschen Stellgrößenverlauf  $\Delta \hat{\underline{u}}(k+i|k)$ . Um die Vorhersagegenauigkeit zu optimieren und vorhandenen Einflüssen auf die reale Regelstrecke zu begegnen, müssen die gegenwärtig gemessenen Regelgrößen  $\underline{y}(k)$  mit in die Prädizierung einfließen. Dieser Vorgang wird oft als „output feedback“ [87] bezeichnet und schließt die Lücke zum Regelkreis innerhalb des vorhandenen MPR-Algorithmus. Die geeignetste Möglichkeit die Prozessausgangsvektoren  $\hat{\underline{y}}(k+i|k)$  zu korrigieren besteht darin die Differenz der derzeitigen Regelgrößen  $\underline{y}(k)$  zum vorher prädizierten Wert des Prozessausgangsvektors  $\hat{\underline{y}}(k|k-1)$  mit in die zu prädizierenden Prozessausgangsvektoren  $\hat{\underline{y}}(k+i|k)$  zu integrieren. Damit lässt sich die Differenz zu

$$\underline{d}(k+i) = \underline{y}(k) - \hat{\underline{y}}(k|k-1), \quad i = 1, \dots, N_p \quad (4.55)$$

berechnen. Zur Korrektur werden die Prozessausgangsvektoren  $\hat{\underline{y}}(k+i|k)$  durch die Differenz  $\underline{d}(k+i)$  zu

$$\tilde{\underline{y}}(k+i|k) = \hat{\underline{y}}(k+i|k) + \underline{d}(k+i), \quad i = 1, \dots, N_p \quad (4.56)$$

erweitert. Dabei beschreibt die Tilde ( $\sim$ ) die korrigierten Prozessausgangsvektoren  $\tilde{\underline{y}}(k+i|k)$  die nun zu Prädizierung genutzt werden. Werden die korrigierten Prozessausgangsvektoren  $\tilde{\underline{y}}(k+i|k)$  und die Sollwertvektoren  $\underline{w}(k+i|k)$  über den Prädiktionshorizont  $N_p$  zu

$$\mathbf{W}(k) = \begin{bmatrix} \underline{w}(k+1) \\ \vdots \\ \underline{w}(k+N_p) \end{bmatrix} \text{ und } \tilde{\mathbf{Y}}(k) = \begin{bmatrix} \tilde{\underline{y}}(k+1) \\ \vdots \\ \tilde{\underline{y}}(k+N_p) \end{bmatrix}$$

zusammengefasst, ergibt sich aus der Gütefunktion (4.54) die Form

$$J(\Delta \mathbf{U}(k)) = (\tilde{\mathbf{Y}}(k) - \mathbf{W}(k))^T \mathbf{Q} (\tilde{\mathbf{Y}}(k) - \mathbf{W}(k)) + \Delta \mathbf{U}^T(k) \mathbf{R} \Delta \mathbf{U}(k) \quad (4.57)$$

mit  $\mathbf{Q} \in \mathbb{R}^{rN_p \times rN_p}$  und  $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{mN_u \times mN_u}$ . Zur Bestimmung des Stellgrößenverlaufs  $\Delta \mathbf{U}(k)$  wird Gleichung (4.56) in (4.57) eingesetzt und die Gütefunktion mittels

$$\min_{\Delta \mathbf{U}(k)} J(\Delta \mathbf{U}(k)) \quad (4.58)$$

minimiert. In [83, 87] findet eine genau Darstellung der durch das Einsetzen resultierenden Gleichungen statt, auf die an dieser Stelle verzichtet wird. Durch die Integration der gemessenen Regelgrößen  $\underline{y}(k)$  in die vorhandene Gütefunktion (4.57) erhält der MPR-Algorithmus integrierendes Verhalten und die entstehende Regeldifferenz zwischen Regelgrößen  $\underline{y}(k)$  und Sollwerten  $\underline{w}(k)$  wird durch Minimierung der Gütefunktion ebenfalls minimal. Zu jedem Zeitschritt müssen die Prozessgrößen  $\underline{y}(k)$  und die Stellgrößen  $\underline{u}(k)$  dabei die Beschränkungen

$$\begin{aligned}
 & \underline{y}_{\min}(k+i) \leq \underline{y}(k+i|k) \leq \underline{y}_{\max}(k+i), \quad i = 1, \dots, N_p, \\
 & \underline{u}_{\min}(k+i) \leq \underline{u}(k+i|k) \leq \underline{u}_{\max}(k+i), \quad i = 0, \dots, N_u - 1 \quad \text{und} \\
 & \Delta \underline{u}_{\min}(k+i) \leq \Delta \underline{u}(k+i|k) \leq \Delta \underline{u}_{\max}(k+i), \quad i = 0, \dots, N_u - 1
 \end{aligned} \tag{4.59}$$

erfüllen. Durch diese Nebenbedingungen kann das Minimum der Gütefunktion (4.58) nicht mehr analytisch bestimmt werden, sodass sich das quadratische Optimierungsproblem nur noch numerisch lösen lässt. Damit werden schnell vorhandene Nachteile der MPR deutlich, da eine numerische Berechnung zeitintensiv und nicht zwingend zielführend ist. Zur Lösung des so genannten „Quadratischen Optimierungsproblems“ existiert eine Menge an Lösungsmethoden. Insbesondere die Methode der „Sequentiellen-Quadratischen-Programmierung“ SQP [90] findet in Verbindung mit der MPR bei der numerischen Berechnung des Minimums Verwendung. Im Zusammenhang dieser Arbeit wurde dabei das „CD Implement MPC Controller.vi“ innerhalb der Entwicklungsumgebung LabVIEW genutzt und dem in diesem Kapitel vorgestellten Design angepasst.

### 4.2.3 Arbeitspunkt-abhängige modellbasierte prädiktive Regelung

Das in Kapitel 4.1.5 vorgestellte Modell des DMFC-Systems wird durch nichtlineare Differenzgleichungen der Form (4.36) geprägt. Die MPR für solch nichtlineare Systeme ist zwar existent, führt aber häufig in der Berechnung zu Problemen, da bisher keine allgemeingültigen Ansätze zu deren Lösung existieren. Um nun die Vorteile der linearen MPR in Verbindung mit dem nichtlinearen Modell der DMFC aus Abschnitt 4.1.5 nutzen zu können, findet die Methode der *sukzessiven Linearisierung* Anwendung. Bei dieser Methode wird für jeden neuen Betriebspunkt das interne lineare Modell des MPR-Algorithmus an das neuerzeugte linearisierte Modell angepasst. Aus diesem Grund wird oft von „Successive Linearized Model Predictive Control“ (SLMPC) oder „Adaptive Model Predictive Control“ (AMPC) gesprochen [91, 92, 93]. Dabei kann die Berechnung des linearisierten Modells on- oder offline erfolgen. Um in diesem Zusammenhang flexibel auf Änderungen innerhalb des Prozesses reagieren zu können, wird die Berechnung der Linearisierung online durchgeführt, sodass dadurch die Möglichkeit besteht das nichtlineare Modell im Falle eines Fehlers oder bei Alterung anzupassen. Um das nichtlineare Modell des DMFC-Stacks in der linearen MPR nutzen zu können, muss zu jedem Zeitschritt  $k$  eine Linearisierung des gegenwärtigen Arbeitspunkts stattfinden, wobei das oben genannte Modell der DMFC aus Abschnitt 4.1.5 genutzt wird. Mit der Taylor-Reihen-Entwicklung und Stoppen nach der ersten Ordnung wird das nichtlineare Modell mittels Linearisierung zu jedem Zeitschritt  $k$  in die spezifischen Matrizen

$$\mathbf{A}_k = \left. \frac{\partial f}{\partial \underline{x}} \right|_{\substack{\underline{x}=\underline{x}(k) \\ \underline{u}=\underline{u}(k-1)}}, \quad \mathbf{B}_k = \left. \frac{\partial f}{\partial \underline{u}} \right|_{\substack{\underline{x}=\underline{x}(k) \\ \underline{u}=\underline{u}(k-1)}} \quad \text{und} \quad \mathbf{C}_k = \left. \frac{\partial g}{\partial \underline{x}} \right|_{\substack{\underline{x}=\underline{x}(k) \\ \underline{u}=\underline{u}(k-1)}} \tag{4.60}$$

des linearen Zustandsmodells

$$\begin{aligned}
 \dot{\underline{x}}(t) &= \mathbf{A}_k \underline{x}(t) + \mathbf{B}_k \underline{u}(t), \\
 \underline{y}(t) &= \mathbf{C}_k \underline{x}(t)
 \end{aligned} \tag{4.61}$$

transformiert. Die vollständige sukzessive Linearisierung kann Anhang A.1. Durch die Linearisierung entsteht eine Abhängigkeit der erzeugten Matrizen vom Zeitpunkt  $k$ . Dabei wird nicht der aktuelle Stellgrößenvektor  $\underline{u}(k)$  genutzt, sondern der um einen Zeitschritt verzögerte Stellgrößenvektor  $\underline{u}(k - 1)$ . Dies verhindert einen direkten Durchgriff, da sonst die Linearisierung und der durch die MPR erzeugte aktuelle Systemzustand gemeinsam berechnet werden müssten. Dies ist nicht ohne weiteres möglich und würde zu weiteren Komplikationen führen. Des Weiteren sei angemerkt, dass die Matrizen (4.60) zu diskreten Zeitpunkten erstellt werden können, ihre Nutzung aber nur für zeitkontinuierliche Zustandsmodelle der Form (4.61) gilt. Da eine Nutzung der Matrizen innerhalb des MPR-Algorithmus erfolgen soll, müssen diese vorab mit Hilfe eine Diskretisierung über den Zeitraum  $T_A$ , gegeben durch

$$\mathbf{A} = e^{\mathbf{A}_k T_A}, \quad \mathbf{A} = \mathbf{A}_k (e^{\mathbf{A}_k T_A} - \mathbf{I}) \mathbf{B}_k \quad \text{und} \quad \mathbf{C} = \mathbf{C}_k, \quad (4.62)$$

in die zeitdiskrete Form der Matrizen des Zustandsmodells (4.49) transformiert werden. Die dabei genutzte Zeitschrittweite  $T_A$  definiert die spätere in Abschnitt 4.2.6 genutzte Zykluszeit des MPR-Algorithmus.

Darüber hinaus wird der dynamische Anteil der Zellspannung  $u_{\text{Zelle-dyn}}$  über den kompletten Betriebsbereich als konstant angesehen und fließt somit nicht in die Linearisierung ein. Infolgedessen lässt sich die Linearisierung auf den stationären Zustand der Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  reduzieren, die gleichzeitig wie die Stacktemperatur und die Methankonzentration eine Zustandsgröße des DMFC-Systems darstellt. Dies führt zu einer wesentlich Vereinfachung der Linearisierung, da Zustandsgrößen nicht geschätzt werden müssen sondern direkt im DMFC-Prozess gemessen werden. Mit den generierten Matrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  wird die normale lineare modellbasierte prädiktive Regelung betrieben. Dabei besteht die Annahme, dass sich die Matrizen des vorliegenden Modells innerhalb des Prädiktionshorizontes nicht ändern.

### 4.2.4 Leistungsregelung mittels MPR

Wie in Kapitel 4.1.5 vorgestellt, bildet die Stromdichte  $j_{el}$  einen Eingang in das vorhandene DMFC-Modell und die Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  einen Ausgang. Für die Berechnung der Ausgangsleistung wird das Produkt beider gebildet, wodurch auch hier ein unmittelbarer Durchgriff vorliegen würde. Um dies zu vermeiden, wird für die Berechnung der Ausgangsleistung die Stromdichte um einen Zeitschritt  $k - 1$  verzögert genutzt.

Zugleich steht durch die Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  ein bedeutsamer Betriebsparameter, dessen Betriebsgrenzen eingehalten werden müssen. Da beide Ausgangsgrößen  $U_{\text{Zelle}}$  und  $P_{\text{out}}$  voneinander abhängen und zur Berechnung von  $P_{\text{out}}$  die Zellspannung notwendig ist, wird die Gewichtungsmatrix  $\mathbf{Q}$  zum Erreichen der geforderten Ausgangsleistung im Wesentlichen auf diese gelegt. Dadurch kann die Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  von ihrem verlangten Wert abweichen, hält jedoch die geforderte Begrenzung ein. Bei der Leistungsregelung stellt sich so ein Wert der Zellspannung ein, der der geforderten Ausgangsleistung genügt. Veranschaulicht wird dieser Sachverhalt in Kapitel 4.2.6, unter der Variation der Ausgangsleistung in Abbildung 4.9. Die dabei genutzte Gewichtungsmatrix  $\mathbf{Q}$  kann in Anhang A.3 eingesehen werden.

### 4.2.5 Robuste modellbasierte prädiktive Regelung

Durch den vorgestellten MPR-Algorithmus, dem zusätzlich integralen Verhalten und der sukzessiven Linearisierung entsteht eine robuste MPR zur Regelung des DMFC-Systems. Abweichungen von Betriebsparametern durch Modellungenauigkeiten zu vorgegebenen Sollwerten werden durch den Integralanteil vollständig ausgeglet. Abbildung 4.8 stellt die schematische Struktur der entwickelten modellbasierten prädiktiven Regelung grafisch dar.

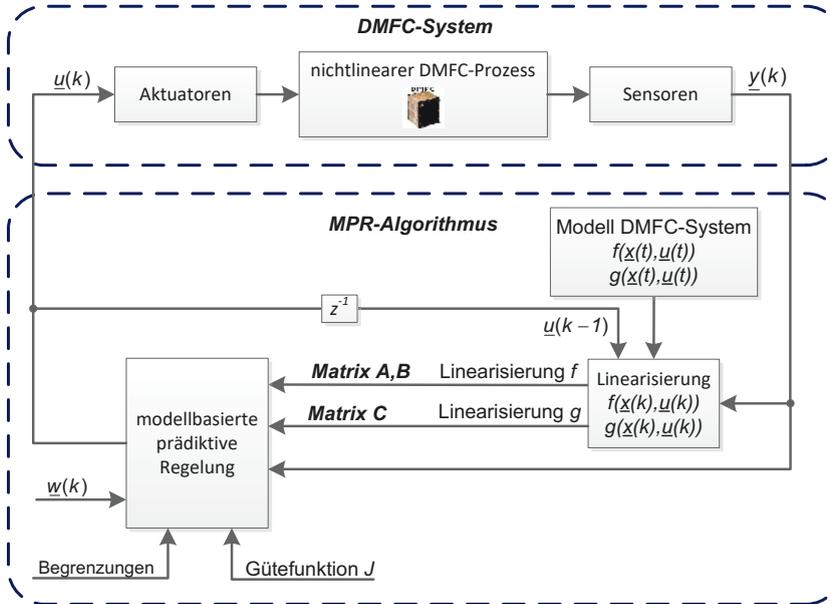


Abbildung 4.8 Schematische Darstellung der robusten MPR-Struktur

### 4.2.6 Reglerapplikation und Resultate

Der vorgestellte Regelalgorithmus muss die für die späteren Betriebsführungskonzepte gestellten Forderungen aus Kapitel 1.2 erfüllen. In diesem Kontext wurde eine Validierung und Bewertung des entwickelten MPR-Algorithmus im praktischen Anwendungsfall durchgeführt, wobei das Arbeitsumfeld aus Kapitel 3 genutzt wurde. Die genutzten Parameter der robusten MPR wurden wie folgt definiert: Der Zeitschritt  $k$  und die daraus resultierende Samplerate, die auf der maximalen Änderungsgeschwindigkeit vorhandener Prozessgrößen basiert, wurden mit  $T_A = 30$  ms bestimmt. Maßgeblich hierfür ist die Zellspannung, die auf der Elektrodynamik beruht und somit die größte Änderungsgeschwindigkeit prägt. In Anhang A.2 kann eine genaue Herleitung der gewählten Abtastrate  $T_A$  eingesehen werden. Durch die kleine Abtastrate wurde der Prädiktionshorizont zu  $N_p = 10$  und der Kontrollhorizont zu  $N_u = 5$  gewählt, um den dadurch entstehenden Rechenaufwand gering zu halten und das DMFC-System in Echtzeit zu betreiben. Die Grenzen der MPR wurden mit den Grenzen der empirischen Modelle aus Kapitel 4.1.3 mit

$$\underline{y}_{\min} = \left[ 50 \text{ °C} \quad 440 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \quad 200 \text{ mV} \quad 10 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \right]^T, \quad (4.63)$$

## 4 Betriebsführungskonzepte

$$\underline{y}_{\max} = \left[ 68 \text{ } ^\circ\text{C} \quad 760 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \quad 800 \text{ mV} \quad 100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \right]^T, \quad (4.64)$$

$$\underline{u}_{\min} = \left[ 65 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \quad 5 \frac{\text{ml}}{\text{min}\cdot\text{cm}^2} \quad 0 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right]^T \text{ und} \quad (4.65)$$

$$\underline{u}_{\max} = \left[ 185 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \quad 25 \frac{\text{ml}}{\text{min}\cdot\text{cm}^2} \quad 5 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right]^T \quad (4.66)$$

definiert. Die Gewichtungsmatrix  $\mathbf{Q}$  des Ausgangsfehlers und die Gewichtungsmatrix  $\mathbf{R}$  der Stellgrößenänderung sind Anhang A.3 zu entnehmen. Um der optimalen Betriebsführung zu genügen, muss zu jedem Zeitpunkt die geforderte Ausgangsleistung bereitgestellt werden.

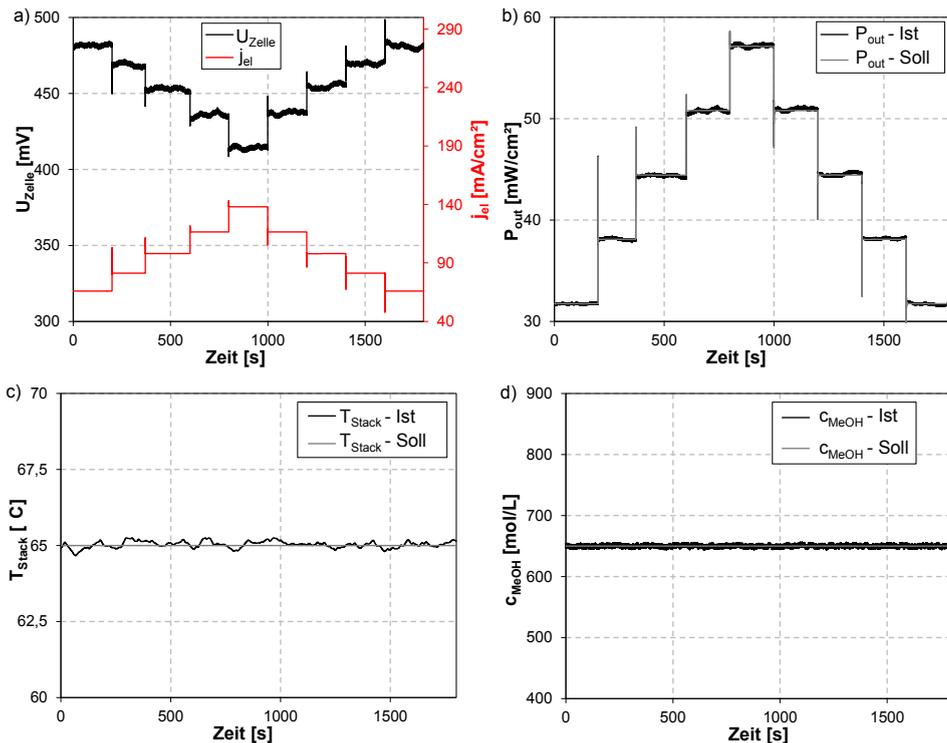


Abbildung 4.9 Variation der Ausgangsleistung

Abbildung 4.9 zeigt die genutzte Leistungsregelung der MPR und das Durchfahren des Lastprofils von  $P_{\text{out}} = 31,58$  bis  $57,28$  mW/cm<sup>2</sup>. Abbildung 4.9b stellt die Variation der Ausgangsleistung alle  $\Delta t = 200$  s jeweils um  $\Delta P_{\text{out}} = 6,35$  mW/cm<sup>2</sup> dar. Die Sollwerte der Betriebsparameter Methanolkonzentration und Stacktemperatur wurden bei dieser Untersuchung auf  $c_{\text{MeOH}} = 650$  mmol/L und  $T_{\text{Stack}} = 65$  °C eingestellt. Der DMFC-Prozess konnte dabei mittels MPR das vorgegebene Lastprofil stets bereitstellen. Abbildung 4.9a illustriert die dazugehörige Stromdichte und Zellspannung. Unmittelbar erkennbar ist, dass die Zellspannung und die Stromdichte je nach Leistung variieren, um als Produkt der Ausgangsleistung zu genügen. Zugleich lässt sich in Abbildung 4.9c und d beobachten, dass die geforderten Sollwerte der Betriebsparameter Stacktemperatur und Methanolkonzentration zu jedem Zeitpunkt der Leistungsänderung eingehalten werden.

Im späteren Verlauf der Arbeit wird sich zeigen, dass bei konstanter Ausgangsleistung die Betriebsparameter Methanolkonzentration und Stacktemperatur variiert werden müssen, um den maximalen Wirkungsgrad zu erzielen. Aufgrund dieser Forderung wurde zur Validierung der MPR die Ausgangsleistung konstant gehalten, die Betriebsparameter Methanolkonzentration und Stacktemperatur jedoch über ihren Betriebsbereich variiert.

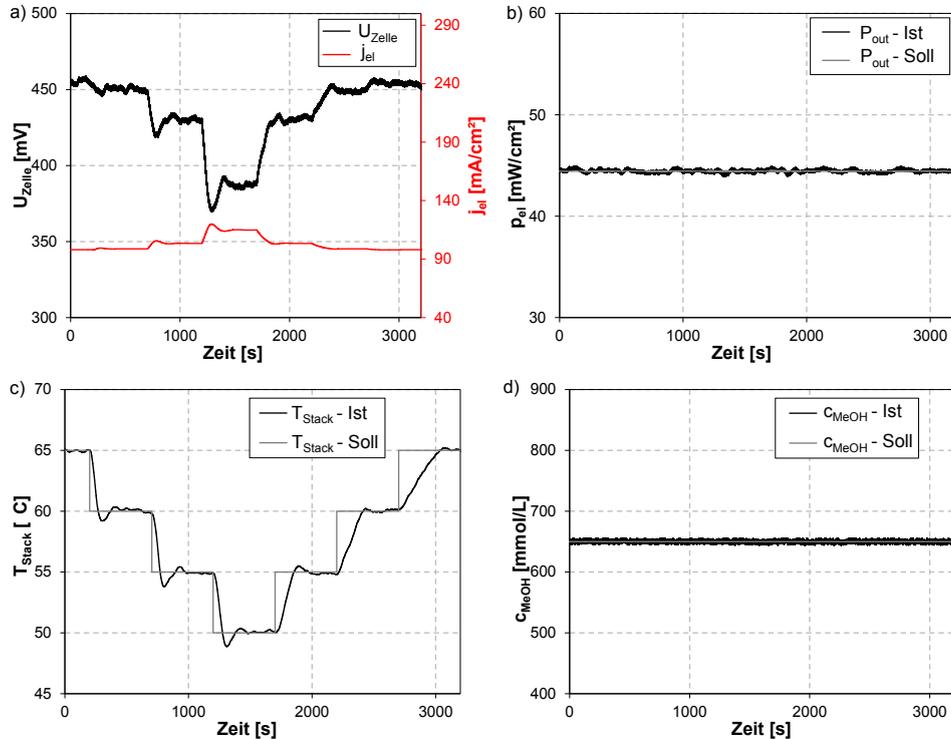


Abbildung 4.10 Variation der Stacktemperatur bei konstanter Ausgangsleistung

In Abbildung 4.10 ist die Variation der Stacktemperatur mit dazugehörigen Betriebsparametern dargestellt. Ausgehend von  $T_{Stack} = 65\text{ °C}$  wurde diese in  $\Delta T_{Stack} = 5\text{ °C}$  Schritten bis auf  $T_{Stack} = 50\text{ °C}$  geändert. In Abbildung 4.10b ist geradewegs ersichtlich, dass die Ausgangsleistung auch unter Variation der Stacktemperatur konstant bleibt. Aufgrund fallender Stacktemperatur sinkt demzufolge die Zellspannung ab, wodurch sich die Stromdichte erhöht, um der geforderten Ausgangsleistung zu genügen (siehe Abbildung 4.10a). Neben der Ausgangsleistung erfährt ebenfalls die Methanolkonzentration über den gesamten Arbeitsbereich keine Abweichung vom geforderten Sollwert von  $c_{MeOH} = 650\text{ mmol/L}$  (siehe Abbildung 4.10d). Zudem verdeutlicht Abbildung 4.10c, dass für eine Erhöhung der Stacktemperatur ein wesentlich größerer Zeitraum beansprucht wird, als zur Abkühlung. Dies beruht auf der Tatsache, dass bei einer Abkühlung der Kathodenvolumenstrom bis an seine obere Grenze verfahren wird und somit die abgeführte Wärmemenge groß ist. Dadurch kommt es zu kleinen Abkühlzeiten. Zum Aufheizen hingegen muss ein Mindestvolumenstrom für die elektrochemische Verbrennung stets vorhanden sein. Durch diesen Mindestvolumenstrom  $\dot{V}_{K-min}$  wird dem DMFC-Stack zusätzlich ein Teil der Wärmemenge entzogen und der Aufheizvorgang benötigt einen

längeren Zeitraum. Im Zusammenhang der geforderten Stabilitätskriterien muss der Mindestvolumenstrom  $\dot{V}_{K-\min}$  ermittelt und stets eingehalten werden. Auf diesen Sachverhalt wird in Kapitel 4.3.4 eingegangen.

Neben der Variation der Stacktemperatur, muss die Ausgangsleistung auch unter Variation der Methanolkonzentration fortwährend beibehalten werden.

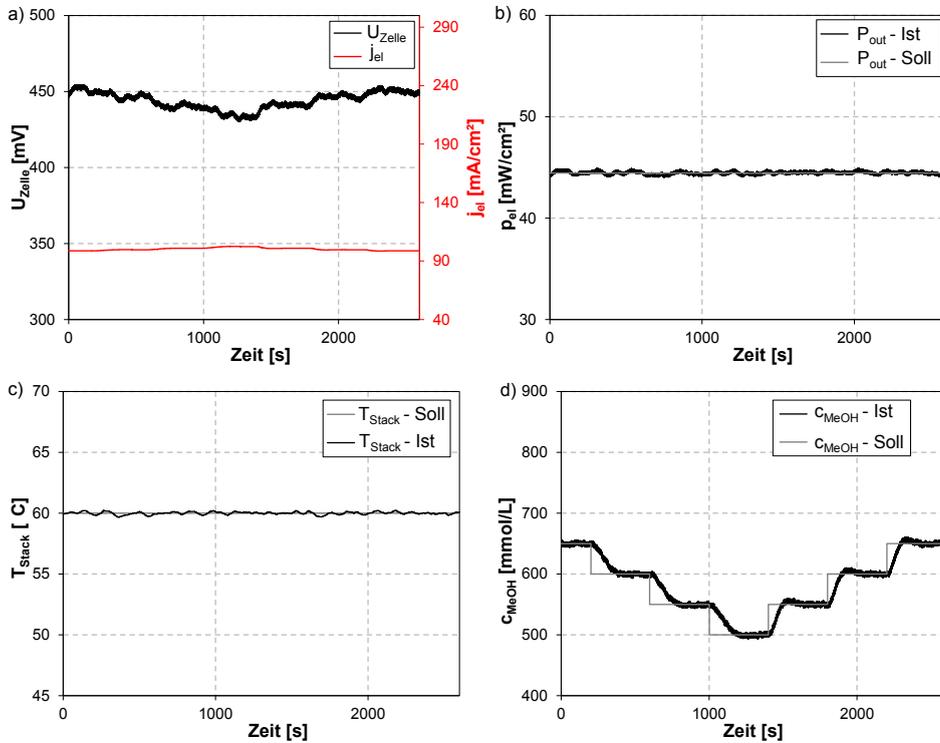


Abbildung 4.11 Variation der Methanolkonzentration bei konstanter Ausgangsleistung

Abbildung 4.11 geht auf diesen Sachverhalt ein. Dabei wurde die Methanolkonzentration ausgehend von  $c_{\text{MeOH}} = 650 \text{ mmol/L}$  in  $\Delta c_{\text{MeOH}} = 50 \text{ mmol/L}$  Schritten variiert, bis ein Wert von  $c_{\text{MeOH}} = 500 \text{ mmol/L}$  erreicht wurde. Es fällt direkt auf, dass die Änderung der Zellspannung nicht in dem Maße erfolgt, wie dies bei der Variation der Stacktemperatur der Fall ist. Damit zeigt sich, dass der Einfluss der Methanolkonzentration auf den maximalen Wirkungsgrad wesentlich geringer ausfällt als der der Stacktemperatur. Darüber hinaus lassen Abbildung 4.11b und c erkennen, dass auch bei der sich ändernden Methanolkonzentration die Ausgangsleistung und die Stacktemperatur von  $T_{\text{Stack}} = 60 \text{ °C}$  durch die MPR konstant gehalten werden.

Ein weiterer maßgeblicher Vorteil der MPR besteht in den Begrenzungen von Prozess- und Stellgrößen, wobei vor allem die Betriebsparameter Zellspannung, Methanolkonzentration und Stacktemperatur im Fokus der MPR stehen. Einer der erheblichsten Aspekte für einen stabilen Betrieb des DMFC-Systems ist das Einhalten der unteren Grenze der Zellspannung. Bei einer geforderten Ausgangsleistung muss die Zellspannung stets oberhalb von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$  liegen. Neben der in Kapitel 2.3 aufgeführten fehlenden Leistungsreserve verhindert dieser Grenzwert zusätzlich eine frühzeitige Alterung des

DMFC-Stacks, wie in Kapitel 2.6.3 beschrieben wurde. Zur Validierung dieser Grenze innerhalb des robusten MPR-Algorithmus wurde die Ausgangsleistung bei  $P_{\text{out}} = 66,67 \text{ mW/cm}^2$  um  $\Delta P_{\text{out}} = 6,35 \text{ mW/cm}^2$  auf  $P_{\text{out}} = 69,84 \text{ mW/cm}^2$  erhöht.

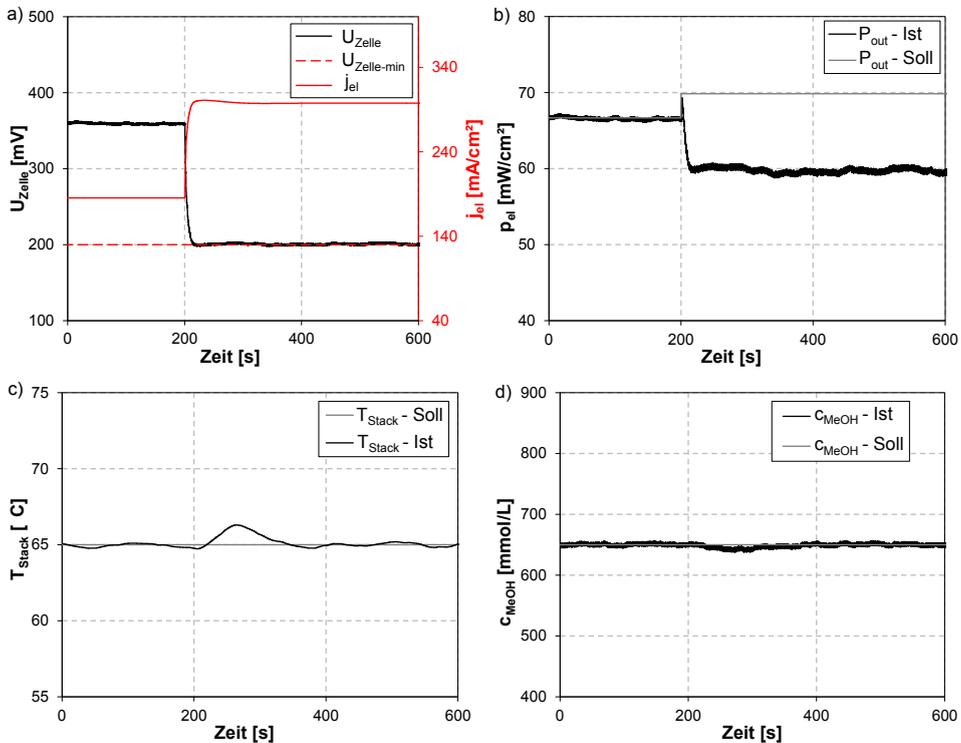


Abbildung 4.12 Untere Grenze der Zellspannung

Abbildung 4.12a zeigt, dass unmittelbar nach dem Lastsprung die Zellspannung ihre untere Grenze von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$  erreicht. Diese Grenze wird nicht unterschritten, sodass auch dieses Kriterium zur Stabilität erfüllt wird. Kritisch in diesem Zusammenhang muss jedoch die Ausgangsleistung betrachtet werden, da diese den geforderten Wert von  $P_{\text{out}} = 69,84 \text{ mW/cm}^2$  nicht mehr erreicht (siehe Abbildung 4.12b). Diese sinkt unter den Wert des vorher eingestellten Sollwertes von  $P_{\text{out}} = 66,67 \text{ mW/cm}^2$  auf  $P_{\text{out}} = 60 \text{ mW/cm}^2$  ab. Das DMFC-System kann zwar unter diesen Umständen, ohne Alterungseffekte befürchten zu müssen, weiterhin betrieben werden, jedoch kann die geforderte Ausgangsleistung nicht mehr bereitgestellt werden. In Kapitel 2.6 wurde im Zusammenhang der Betriebsführung bereits auf hybride Systeme aus DMFC und Energiespeichern eingegangen. In Anbetracht dieser Tatsache ist eine konstant fortgeführte Leistungsentnahme nur temporär zulässig. Liegt diese Betriebsart länger vor, muss von einem weiteren Betrieb abgesehen werden (siehe Abbildung 4.12b). Abbildung 4.12c ist zu entnehmen, dass auch hier die geforderten Sollwerte der Stacktemperatur von  $T_{\text{Stack}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$  und Methanolkonzentration von  $c_{\text{MeOH}} = 650 \text{ mmol/L}$  beibehalten werden, wobei der Wert der Stacktemperatur unmittelbar nach  $t = 200 \text{ s}$  leicht vom Sollwert um  $\Delta T_{\text{Stack}} = 1,7 \text{ }^\circ\text{C}$  abweicht, diesen aber nach circa 100 s bei  $t = 300 \text{ s}$  wieder erreicht und beibehält.

Darüber hinaus weist die robuste MPR eine Toleranz vorhandener Soll- und Istwerte gegenüber geringfügigen Fehlern innerhalb des DMFC-Systems auf. In Kapitel 4.2.2 wurde die Erweiterung des Regelungsalgorithmus durch einen Integralanteil vorgestellt. Neben der Eigenschaft, Modellungenauigkeiten in den vorhandenen Algorithmus mit zu instanzieren, wurde zusätzlich auf die Fehlertoleranz hingewiesen. Durch die robuste MPR werden Fehler von Sensoren und Aktuatoren direkt tolerant behandelt.

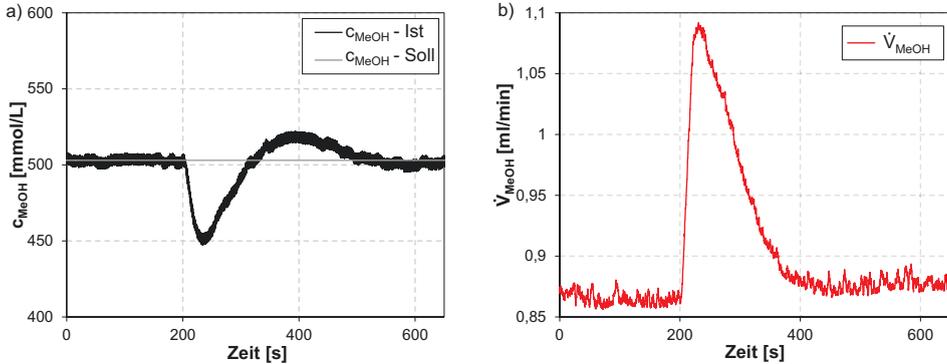


Abbildung 4.13 Fehler Methanolkonzentration  $\Delta c_{\text{MeOH}}$  um 75 mmol/L

Abbildung 4.13 zeigt einen negativ erzeugten Fehler des Methanolkonzentrationsensors bei  $t = 200$  s mit einem Wert von  $\Delta c_{\text{MeOH}} = -75$  mmol/L. Dabei lässt sich beobachten, dass der Volumenstrom des Methanols in das DMFC-System darauf reagiert, um die entstehende Differenz von Soll- zu Istwert auf null zu approximieren (siehe Abbildung 4.13b). Nach 400 s bei  $t = 600$  s stellt sich der vorgegebene Sollwert der Methanolkonzentration von  $c_{\text{MeOH}} = 500$  mmol/L wieder ein. Folglich wird für das DMFC-System eine erste Fehlertoleranz erzielt und es kann weiterhin stabil betrieben werden. Bedingt durch den applizierten Fehler ändert sich jedoch der Volumenstrom des Methanols in das DMFC-System (siehe Abbildung 4.13b). Durch diesen Anstieg erhöht sich die in das DMFC-System fließende Methanolmenge und damit die Eingangsleistung, was bei konstanter Ausgangsleistung eine Verschlechterung des Wirkungsgrads bedingt. Dies zeigt, dass sich auch kleine Fehler vorhandener Sensoren negativ auf die geforderten Aspekte der optimalen Betriebsführung wie maximaler Wirkungsgrad und Stabilität auswirken können. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden genau diese Aspekte aufgegriffen und ausführlich untersucht.

### 4.3 Maximierung des Stackwirkungsgrads

Um einen wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten, ist der Stackwirkungsgrad von essentieller Bedeutung und die Steigerung der elektrischen Effizienz fließt somit in die Betriebsführungskonzepte ein. Wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben, besitzen heutige DMFC-Stacks einen Wirkungsgrad von rund 25 %. Dieser Wert soll in Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit auf über 30 % erhöht werden. Der Wirkungsgrad des DMFC-Stacks wird vor allem durch die Methanolpermeation geprägt. Das permeierte Methanol wird, wie in Kapitel 4.1.4.5 beschrieben, auf der Kathodenseite umgesetzt und trägt zur Erwärmung des DMFC-Stacks bei. Dadurch geht ein großer Teil an chemischer Energie in Form von Wärme verloren. Die in Kapitel 2.6.1 aufgeführten Betriebsführungsstrategien zeigen nur bedingt die

Möglichkeit der Wirkungsgradmaximierung auf. Im Folgenden wird deshalb das Einsparpotenzial beurteilt und darauf aufbauend ein Betriebsführungskonzept vorgestellt, das das DMFC-System in Richtung maximale Effizienz lenkt.

### 4.3.1 Einsparpotenzial

Zur Bewertung des Einsparpotenzials werden zuerst die Betriebsparameter, aus denen sich der Systemwirkungsgrad zusammensetzt, analysiert, um daraus ein optimales Konzept der Betriebsführung ableiten zu können. Der Wirkungsgrad des DMFC-Stacks besteht aus der elektrisch abgegebenen Leistung, bezogen auf die dem DMFC-System zugeführte Eingangsleistung. Soll der Wirkungsgrad maximiert werden, so muss die Eingangsleistung der Gleichung (2.12) minimiert und die Ausgangsleistung maximiert werden. Da die Ausgangsleistung des DMFC-Systems durch den Verbraucher vorgegeben wird, ist diese zu jedem Zeitpunkt bereitzustellen und konstant zu halten. Die einzige Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu maximieren, liegt somit in der Reduzierung der Eingangsleistung, gegeben durch die Zudosierung des Methanols. Aus Sichtweise des DMFC-Systems setzt sich die benötigte Methanolmenge aus den Verlusten des permeierten Methanols und des zu liefernden Ausgangsstroms zusammen. Daraus ergeben sich zwei Prozessgrößen, die einen unmittelbaren Einfluss auf die Eingangsleistung des DMFC-Systems besitzen, die Methanolpermeation und die Stromdichte. Die Beziehung

$$\dot{m}_{\text{MeOH}} = f(j_{\text{perm}}, j_{\text{el}}) \quad (4.67)$$

stellt den funktionalen Zusammenhang dieser heraus. Wird der Zusammenhang beider Betriebsparameter bei konstanter Ausgangsleistung minimal, wird der Wirkungsgrad des DMFC-Stacks maximal. Der zur Ausgangsleistung benötigte Betriebsparameter Zellspannung kann dabei mittels MPR erhöht werden, muss aber als Produkt mit der dabei entstehenden Stromdichte der geforderten Ausgangsleistung genügen. Bedingt durch diese Tatsache kann eine Absenkung der Stromdichte erfolgen, was wiederum, bedingt durch den funktionalen Zusammenhang aus Gleichung (4.67), in einer Reduzierung der zugeführten Methanolmenge resultiert. Im Gegensatz zur Ausgangsleistung muss die Methanolpermeation hingegen nicht konstant gehalten werden und kann je nach Betriebspunkt variieren. Welche Prozessgrößen im DMFC-System bieten das Potenzial, die Methanolpermeation und die Zellspannung dahingehend zu beeinflussen, dass die Zudosierung des Methanols minimal wird?

Durch das in Kapitel 4.1.3.3 erzielte Modell wird deutlich, dass die Zellspannung eine starke Abhängigkeit zur Stacktemperatur aufweist (siehe Abbildung 4.3). Mit diesem Wissen ist erkennbar, dass sich mit steigender Stacktemperatur und konstanter Stromdichte die Zellspannung erhöht. Dies hat zur Folge, dass die abgegebene Leistung der DMFC steigt. Wird diese jedoch konstant gehalten, so sinkt die Stromdichte, was laut Gleichung (4.67) zu einer Verminderung der Zudosierung des Methanols führt. Durch die Stacktemperatur besteht somit ein großes Potenzial der Wirkungsgradmaximierung.

Des Weiteren spielt das permeierende Methanol eine zentrale Rolle zur Steigerung des Wirkungsgrads. Diese Prozessgröße kann im System nicht unmittelbar gemessen werden und wird über das in Kapitel 4.1.3.1 erstellte Modell geschätzt. Anhand von Abbildung 4.1 lässt sich erkennen, dass die Methanolpermeation stark von der Methanolkonzentration

abhängig ist. Es steht somit ein weitere Betriebsparameter zur Verfügung, um den Wirkungsgrad zu erhöhen. Kritisch betrachtet werden muss hingegen die Abhängigkeit der Methanolpermeation zur Stacktemperatur und Stromdichte. Im Gegensatz zur Zellspannung wird diese mit höherer Stacktemperatur und kleinerer Stromdichte größer und der erkaufte Vorteil des Wirkungsgrads durch die höhere Zellspannung und kleinere Stromdichte nimmt wieder ab (siehe Abbildung 4.1). Zusätzlich besteht die Abhängigkeit der Methanolpermeation zur Stellgröße Stromdichte. Diese liefert zwar nur einen kleinen Beitrag, muss aber trotzdem berücksichtigt werden.

Die somit detektierten Betriebsparameter Zellspannung, Methanolkonzentration und Stacktemperatur stehen unmittelbar mit dem DMFC-Stackwirkungsgrad in Verbindung. Durch die in Kapitel 4.2 vorgestellte robuste MPR sind diese Betriebsparameter variierbar und müssen nun dahingehend verfahren werden, dass sich für eine vorgegebene Ausgangsleistung der maximale Wirkungsgrad einstellt. Eine quantitative Abschätzung des Einsparpotenzials gestaltet sich jedoch schwierig, da sich in Abhängigkeit der Ausgangsleistung die Lastpunkte im Arbeitsbereich verschieben und für neue Bedingungen sorgen. Im Folgenden wird das Betriebsführungskonzept vorgestellt, das zur maximalen Wirkungsgradfindung genutzt wird.

### 4.3.2 Statisch-ökonomische Optimierung

Eine MPR, bei der der Aspekt des maximalen Stackwirkungsgrads mit in die Gütefunktion einfließt – in diesem Zusammenhang wird oft von ökonomischer MPR gesprochen [94, 95, 96] – wäre zwar möglich, ist aber im Kontext dieser Arbeit nicht zielführend, da die MPR unabhängig von diesem Aspekt agieren soll, um ausreichend Flexibilität innerhalb der optimalen Betriebsführung zu gewährleisten. Im vorherigen Kapitel 4.3.1 wurden die Betriebsparameter Zellspannung, Methanolkonzentration und Stacktemperatur zur Findung des maximalen Wirkungsgrads identifiziert. Diese Betriebsparameter bilden zugleich die zu regelnden Prozessgrößen der MPR aus Kapitel 4.2. Die statisch-ökonomische Optimierung nutzt genau diese Trennung. Bei ihr wird zuerst eine Zielfunktion mit ökonomischen Aspekten minimiert, um die Sollwerte der Regelgrößen für eine anschließende MPR zu generieren [94, 95, 97, 98, 99]. Die statisch-ökonomische Optimierung findet in diesem Zusammenhang vor allem bei großtechnischen Anlagen weite Verbreitung, bei denen ökonomische Ziele wie zum Beispiel Wirkungsgradmaximierung oder minimaler Materialeinsatz gefordert werden, jedoch auch eine klare Trennung vorliegen muss, um im Fehlerfall die Anlage in einen sicheren Zustand zu überführen [86, 87, 100]. Abbildung 4.14 veranschaulicht die generelle Struktur der statisch-ökonomischen Optimierung. Im oberen Teil wird die Optimierung durchgeführt, wobei das Funktionsminimum der ermittelten Zielfunktion gesucht und die optimalen Sollwerte der Prozessvariablen erzeugt werden. Dabei können zusätzlich Nebenbedingungen in den Algorithmus mit einfließen, die die Suche nach dem Funktionsminimum eingrenzen. Je nach Definition der Zielfunktion entsteht dabei eine eingeschränkte (nicht) lineare statische Optimierung der Form

$$f^*(\underline{y}^*) = \min_{\underline{y}} J = f(\underline{y}). \quad (4.68)$$

Die ermittelten optimalen Funktions- beziehungsweise Prozessgrößen  $\underline{y}^*$ , die sich bei einem minimal Funktionswert  $f^*(\underline{y}^*)$  einstellen, sind durch einen Stern (\*) gekennzeichnet und

werden im zweiten Schritt als Sollwerte  $\underline{w}$  der MPR übergeben. Dabei wird die dynamische Optimierung der MPR aus Kapitel 4.2.1 zur Generierung des optimalen Stellgrößenverlaufs  $\Delta \underline{u}^*(k+i)$  herangezogen und das erste Element dieses dann dem DMFC-Prozess zugeführt.

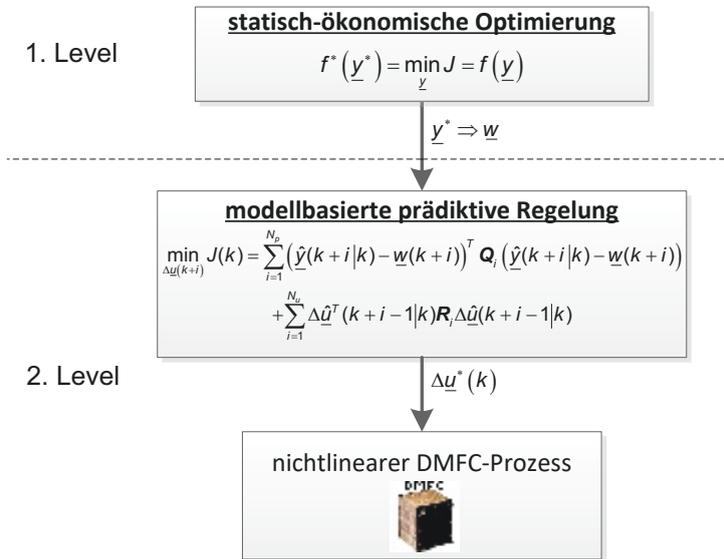


Abbildung 4.14 Struktur der statisch-ökonomischen Optimierung

Durch die Trennung beider Algorithmen ergeben sich weitere Vorteile dieser Methode. Da bei der statisch-ökonomischen Optimierung nur die optimalen Sollwerte generiert werden, kann die Schrittweite  $T_{\text{Zyklus}}$  zur Berechnung dieser wesentlich größer gewählt werden als die Schrittweite  $T_A$  der MPR. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, da dadurch die Berechnung der statisch-ökonomischen Optimierung nicht zeitkritisch erfolgt. Die MPR des DMFC-Systems hingegen muss im Millisekundenbereich reagieren, um eine adäquate Regelung zu garantieren. Darüber hinaus kann die MPR auch bei inaktiver statisch-ökonomischer Optimierung Betriebsparameter beliebig variieren. Der hiermit verbundene Freiheitsgrad ist bei der späteren fehlertoleranten Regelung essentiell. Zwischen dem ersten und zweiten Level in Abbildung 4.14 besteht somit die Möglichkeit eines Eingriffs. Es ist eine Schnittstelle vorhanden, die es erlaubt, im Fehlerfall oder bei Alterung Einfluss auf Betriebsparameter zu nehmen und diese in Richtung Langzeitstabilität zu verfahren.

### 4.3.3 Betriebsführung

Zur Findung der optimalen Effizienz wird in diesem Kapitel auf den Stackwirkungsgrad detailliert eingegangen. Aus der Beurteilung des DMFC-Systems in Abschnitt 4.3 geht hervor, dass der Stackwirkungsgrad im Wesentlichen durch die Zudosierung des Methanols bestimmt wird. Die Prozessgrößen mit direktem Einfluss auf die Zudosierung werden bei der Beurteilung aufgezeigt. Diese sind:

## 4 Betriebsführungskonzepte

---

- *Stromdichte*
- *Methanolpermeation*

Überdies wurde bereits vermittelt, dass auf diese beiden Prozessgrößen mittels MPR kein direkter Einfluss genommen werden kann. Vielmehr bedarf es anderer Betriebsparameter zum Verfahren der Methanolpermeation und der Stromdichte. Diese sind:

- *Stacktemperatur*
- *Zellspannung*
- *Methanolkonzentration*

Damit haben Stacktemperatur, Zellspannung und Methanolkonzentration einen indirekten Einfluss auf die Maximierung des Stackwirkungsgrads und charakterisieren die dem DMFC-System zugeführte Energie. Zum Erreichen des maximalen Wirkungsgrads muss diese zugeführte Energie – gegeben durch die beiden charakteristischen Prozessgrößen Stromdichte und Methanolpermeation – minimiert werden. Außer zu permeieren oder verstromt zu werden, besteht zusätzlich die Möglichkeit, dass ein Teil des zugeführten Methanols über das Anodenabgas entweicht. Dieser Anteil ist jedoch so gering, dass er vernachlässigbar ist. Daraus ergibt sich der Volumenstrom des Methanols in das DMFC-System zu

$$\dot{V}_{\text{MeOH}} = (j_{\text{perm}} + j_{\text{el}}) \cdot \frac{M_{\text{MeOH}} \cdot A_{\text{Zelle}}}{\delta_{\text{MeOH}} \cdot F} \cdot 10. \quad (4.69)$$

Erweitert um den Heizwert  $H_{\text{MeOH}}$  und der Zellfläche  $A_{\text{Zelle}}$  wird der Volumenstrom in Gleichung (4.69) in die zu minimierende spezifische Eingangsleistung

$$\begin{aligned} P_{\text{in}} &= (j_{\text{perm}} + j_{\text{el}}) \cdot X \\ X &= \frac{M_{\text{MeOH}} \cdot H_{\text{MeOH}}}{6F} \end{aligned} \quad (4.70)$$

umgeformt. Diese hängt nur noch von  $j_{\text{el}}$ ,  $j_{\text{perm}}$  und einer Konstanten  $X$  ab. Die Permeationsstromdichte wird dabei durch die in der Modellierung generierte Funktion (4.5) bereitgestellt. Gleichung

$$j_{\text{perm}} = f(c_{\text{MeOH}}, j_{\text{el}}, T_{\text{Stack}}) \quad (4.71)$$

zeigt den funktionalen Zusammenhang der Permeationsstromdichte auf. Stellvertretend für die Stromdichte wird die empirische Gleichung (4.8) der Zellspannung genutzt, wobei sich durch Umstellung zur Stromdichte hin die Form

### 4.3 Maximierung des Stackwirkungsgrads

$$j_{el} = f(c_{MeOH}, U_{Zelle}, T_{Stack}) = -p + \sqrt{p^2 - q}$$

$$p = \frac{c_1 + c_{12}T_{Stack} + c_{13}c_{MeOH}}{2 \cdot c_{11}} \quad (4.72)$$

$$q = \frac{c_{MeOH}(c_3 + c_{23}T_{Stack} + c_{33}c_{MeOH}) + T_{Stack}(c_2 + c_{22}T_{Stack})}{c_{11}} + \frac{c_0 - U_{Zelle}}{c_{11}}$$

ergibt. Durch Substitution der Stromdichte (4.72) in Gleichung (4.71) der Permeationsstromdichte und anschließender Addition beider Gleichungen, resultiert – multipliziert mit der Konstanten  $X$  – die zu minimierende Zielfunktion der Eingangsleistung

$$P_{in} = f(T_{Stack}, U_{Zelle}, c_{MeOH}) = \left( \begin{array}{l} a_0 + j_{el}(1 + a_1 + a_{11}j_{el} + a_{12}T_{Stack} + a_{13}c_{MeOH}) \\ + a_2T_{Stack} + a_{22}T_{Stack}^2 + a_3c_{MeOH} + a_{23}T_{Stack}c_{MeOH} + a_{33}c_{MeOH}^2 \end{array} \right) \cdot X \quad (4.73)$$

mit

$$j_{el} = f(c_{MeOH}, U_{Zelle}, T_{Stack})$$

Gleichung (4.73) bildet dadurch eine vierdimensionale Funktion, die die spezifische Eingangsleistung in Abhängigkeit der Betriebsparameter Stacktemperatur, Zellspannung und Methanolkonzentration in das DMFC-System beschreibt.

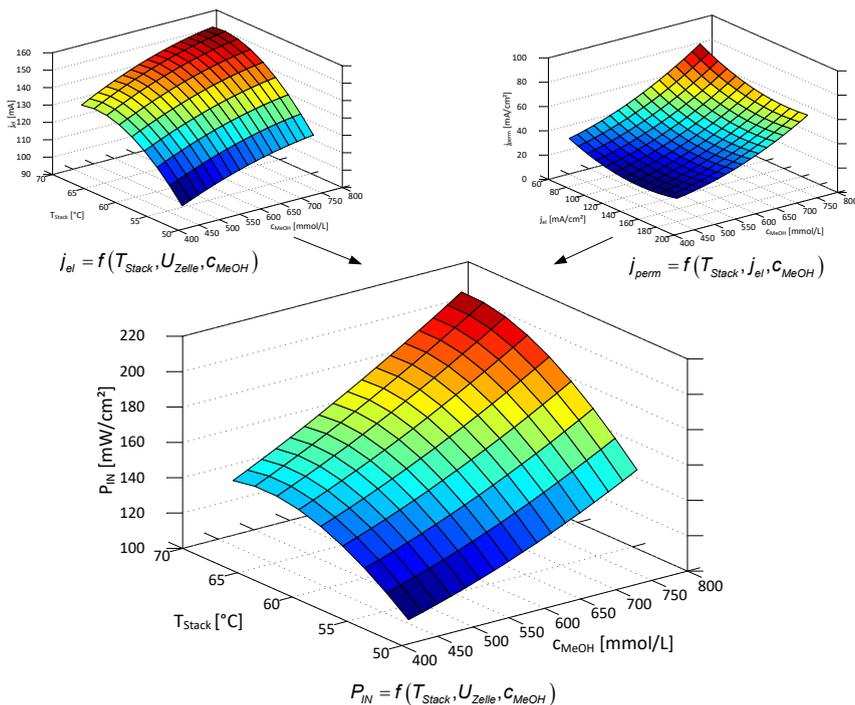


Abbildung 4.15 Zielfunktion der statisch-ökonomischen Optimierung

Die Fusion der Funktionen Stromdichte und Methanolpermeation wird in Abbildung 4.15 veranschaulicht. Diese stellt ebenfalls die daraus resultierende, definierte Zielfunktion (4.73) dar. Da die Zellspannung nur begrenzt variiert werden kann, um der jeweiligen Ausgangsleistung als Produkt aus Zellspannung mit der jeweiligen Stromdichte zu genügen, wird diese auf  $U_{\text{Zelle}} = 402 \text{ mV}$  festgelegt. Die Betriebsparameter Stacktemperatur und Methanolkonzentration spannen damit einen dreidimensionalen Funktionsraum auf. Die daraus resultierende spezifische Eingangsleistung ist um ein Vielfaches höher als die spezifische Ausgangsleistung und es zeigt sich, dass das Minimum dieser gegen eine geringe Stacktemperatur und Methanolkonzentration strebt. Dies war zu erwarten, da der maximale Wirkungsgrad bei geringen Methanolkonzentrationen und niedrigen Temperaturen vermutet wurde [3, S. 152-153]. Dies ergibt sich aus der Annahme, dass mit steigenden Stacktemperaturen die Methanolpermeation ebenfalls zunimmt. Der vorteilhafte Anstieg der Zellspannungen mit höheren Stacktemperaturen ist zwar vorhanden, prägt sich jedoch in Relation zur Methanolpermeation weniger stark aus. Bedingt durch die Methanolkonzentration und die damit einhergehende zusätzliche Methanolpermeation relativiert sich der Einfluss der Zellspannung noch mehr, was vor allem bei hohen Methanolkonzentrationen sichtbar wird, die die Methanolpermeation zusätzlich begünstigen. Ein Maximum der Zielfunktion entsteht bei hohen Methanolkonzentrationen gepaart mit hohen Stacktemperaturen. Zielfunktion (4.73) umfasst ausschließlich Betriebsparameter im Sinne von Prozessgrößen. Stellgrößen im DMFC-System werden nicht in die Zielfunktion eingebunden, da diese von der MPR genutzt werden. Die zu minimierende Zielfunktion ist somit vollkommen unabhängig von der MPR und bildet gleichzeitig die Basis der statisch-ökonomischen Optimierung. Zur Integration in die vorhandene Betriebsführung wird durch diese Trennung zuerst das Minimum der Zielfunktion (4.73) detektiert und die gefundenen optimalen Betriebsparameter  $T_{\text{Stack}}^*$ ,  $U_{\text{Zelle}}^*$  und  $c_{\text{MeOH}}^*$  anschließend der MPR als Sollwerte zugeführt. Da die Funktion der Eingangsleistung rein statischer Natur ist und keinen dynamischen Teil besitzt, ergibt sich die Minimierung dieser zu

$$P_{\text{in}}^*(T_{\text{Stack}}^*, U_{\text{Zelle}}^*, c_{\text{MeOH}}^*) = \min_{T_{\text{Stack}}, U_{\text{Zelle}}, c_{\text{MeOH}}} P_{\text{in}} = f(T_{\text{Stack}}, U_{\text{Zelle}}, c_{\text{MeOH}}). \quad (4.74)$$

Neben der zu minimierenden Funktion werden zusätzliche Randbedingungen geschaffen, die eingehalten werden müssen, wobei in diesem Kontext zwischen Ungleichheits- und Gleichheitsbedingung unterschieden wird. Diese Nebenbedingungen fließen in den Algorithmus zur Minimierung ein. Grenzwertbedingungen der Betriebsparameter werden von der in Kapitel 4.2 entworfenen MPR bereitgestellt. Diese dienen nicht der Begrenzung als Schutzvorrichtung des DMFC-Stacks, sondern sind vor allem bei der Suche des Minimums von Bedeutung. Werden keine Grenzen gesetzt, dehnt der Suchalgorithmus seine Suche unendlich weit aus und der MPR können Sollwerte übergeben werden, die nicht mehr innerhalb der Begrenzung liegen. Die eigentliche Begrenzung der Stell- und Prozessgrößen obliegt weiterhin dem MPR-Algorithmus. Zusätzlich muss die durch die Zellspannung beeinflusste Ausgangsleistung zu jedem Zeitpunkt gegeben sein (Gleichheitsbedingung). Die zu erfüllenden Nebenbedingungen der statisch-ökonomischen Optimierung werden gemäß

$$P_{\text{out}} = P_{\text{out}} \in [P_{\text{el,min}}; P_{\text{el,max}}],$$

$$440 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \leq c_{\text{MeOH}} \leq 760 \frac{\text{mmol}}{\text{L}},$$

$$52\text{ °C} \leq T_{\text{Stack}} \leq 68\text{ °C} \text{ und}$$

$$200\text{ mV} \leq U_{\text{Zelle}} \leq 800\text{ mV}$$

definiert. Die Nebenbedingung der Leistungsvorgabe ist notwendig, da der Algorithmus das Minimum sonst bei einer Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 0\text{ mW/cm}^2$  detektieren würde. Auch im Fall der statisch-ökonomischen Optimierung kam die Methode der „Sequentiellen-Quadratischen-Programmierung“ SQP [90] zum Einsatz, da das Minimum der Eingangsleistung numerisch berechnet werden musste. Im Zusammenhang dieser Arbeit wurde dabei das „*Constrained Nonlinear Optimization.vi*“ in LabVIEW genutzt.

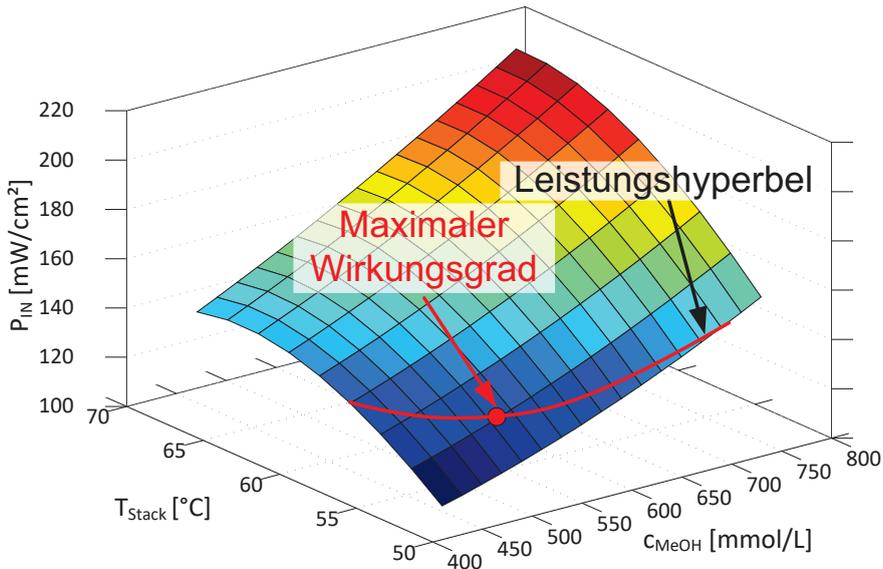


Abbildung 4.16 Minimum der spezifischen Eingangsleistung bei  $P_{\text{out}} = 53,97\text{ mW/cm}^2$

Durch die Nebenbedingung bildet sich eine Leistungshyperbel aus, die das Minimum der Eingangsleistung bei gegebener Ausgangsleistung begrenzt. Eine weitere Reduzierung der Eingangsleistung kann zwar erfolgen, jedoch wird unterhalb der Leistungshyperbel die geforderte Ausgangsleistung nicht mehr bereitgestellt. Dies basiert auf der Tatsache, dass die Zellspannung auf der gesamten Oberfläche der Zielfunktion konstant ist und sich bei geforderter Ausgangsleistung eine konstante Stromdichte entlang der Leistungshyperbel ausprägt. Die Betriebsparameter Stacktemperatur und Methankonzentration können in diesem Kontext dahingehend variiert werden, dass sich eine minimale spezifische Eingangsleistung bei konstanter Ausgangsleistung ergibt. Das Minimum der Eingangsleistung befindet sich damit genau auf dieser Leistungshyperbel und strebt gegen das Funktionsminimum, wobei es den maximalen Stackwirkungsgrad unter optimalen Betriebsbedingungen markiert. Bedingt durch die jeweilige Anwendung kann insbesondere die geforderte Ausgangsleistung variieren, sodass sich die Leistungshyperbel verschiebt, was in einem neuen Minimum der Eingangsleistung  $P_{\text{in}}$  resultiert. Abbildung 4.16 zeigt das gefundene Minimum mit optimalen Betriebsparametern bei einer spezifischen Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 53,97\text{ mW/cm}^2$ . Variieren Betriebsparameter wie Stacktemperatur oder Methankonzentration aus dem optimalen Betriebspunkt heraus, so

kommt es zum Absinken des maximalen Wirkungsgrads. Abbildung 4.17 bildet den Sachverhalt für die Stacktemperatur und die Methanolkonzentration ab. Dabei ist anzumerken, dass die Erhöhung der Stacktemperatur in diesem Betriebspunkt durch den Mindestvolumenstrom  $\dot{V}_{K-\min}$  der Kathode nur bedingt möglich ist, was sich in einem fast konstanten Wirkungsgrad bei positiver Abweichung äußert. Somit existiert für eine Ausgangsleistung immer nur ein maximaler Wirkungsgrad des DMFC-Stacks. Ebenso spielen durch diesen Sachverhalt Sensorfehler eine essentielle Rolle, denn dadurch kommt es ebenfalls zu falschen Betriebspunkten, die ein Absinken des Wirkungsgrads bewirken. Auf diesen Punkt wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit in Kapitel 7 im Zusammenhang mit der Langzeitstabilität und Einflüssen auf Betriebsführungskonzepte vollständig eingegangen.

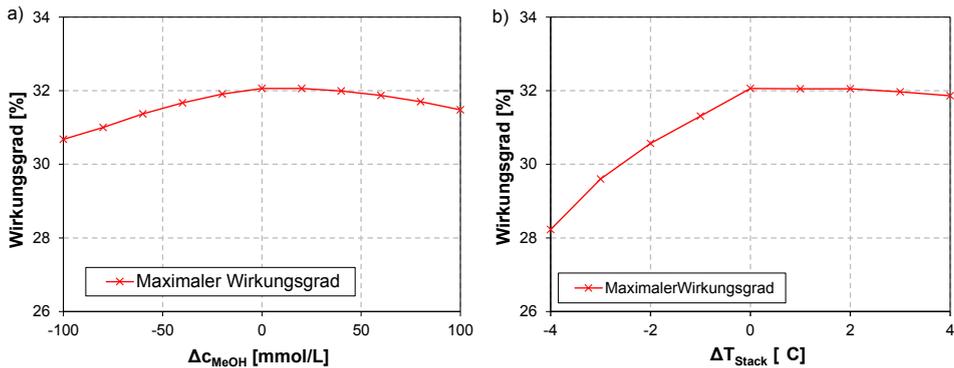


Abbildung 4.17 Variation der Betriebsparameter  $c_{\text{MeOH}}$  und  $T_{\text{Stack}}$  bei maximalem Wirkungsgrad

Neben dem maximalen Wirkungsgrad stellt die Minimierung der Zielfunktion (4.73) einen zusätzlichen Vorteil innerhalb der Betriebsführung dar. In Kapitel 2.6.3 wurde im Zusammenhang mit der Alterung der DFMC bereits dargelegt, dass sich hohe Stromdichten negativ auf die voranschreitende Alterung auswirken. Bedingt durch das Minimum der Gleichung (4.73) wird die Stromdichte bei vorhandener Ausgangsleistung ebenfalls auf ein Minimum reduziert. Des Weiteren findet durch Minimierung der Zielfunktion auch die Stacktemperatur einen minimalen Wert bei vorhandener Ausgangsleistung (siehe Abbildung 4.16), wodurch sichergestellt ist, dass durch die vorhandene Betriebsführung neben dem maximalen Wirkungsgrad auch die Alterungsrate ein Minimum aufweist. Dies ist von essentieller Bedeutung, da hierdurch ein weiterer geforderter Aspekt der Langzeitstabilität realisiert und in die Betriebsführung miteingebunden wird.

Aufgrund von Störungen oder geänderten Prozessbedingungen muss die Berechnung des Minimums in gewissen Abständen erfolgen, um den maximalen Wirkungsgrad weiterhin garantieren zu können. Geänderte Prozessbedingungen werden vor allem durch die Variation der Ausgangsleistung beeinflusst. Ein Intervall von  $T_{\text{Zyklus}} = 1000$  s hat sich für den DMFC-Prozess als zweckmäßig erwiesen.

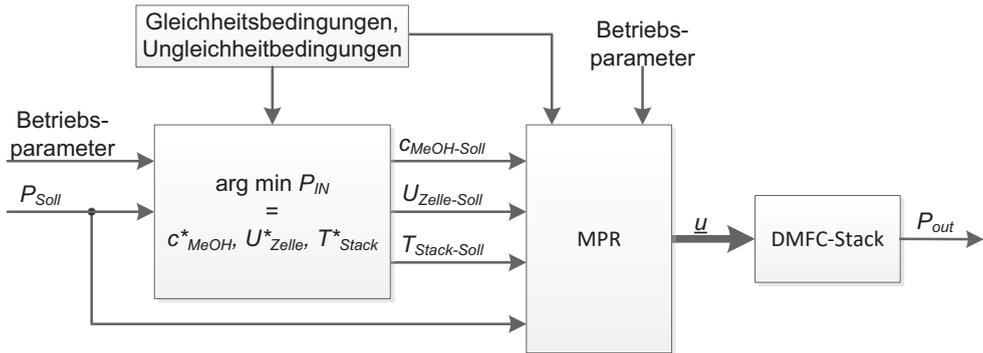


Abbildung 4.18 Kopplung der statisch-ökonomischen Optimierung zur MPR

Die Kopplung zum MPR-Algorithmus wird in Abbildung 4.18 veranschaulicht. Die durch die MPR in Kapitel 4.2.5 definierten Sollwerte werden jetzt durch die statisch-ökonomischen Optimierung bereitgestellt und der MPR zugeführt. Damit bleibt neben der Findung des maximalen Wirkungsgrads die robuste MPR weiterhin erhalten. Abbildung 4.19 zeigt die gesamte Betriebsführung, erweitert um die statisch-ökonomischen Optimierung.

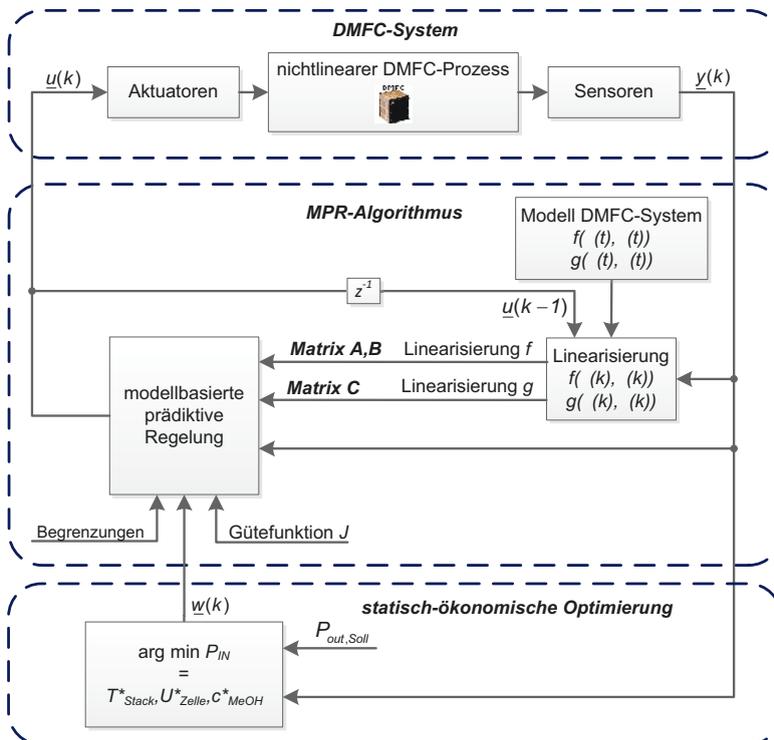


Abbildung 4.19 Schematische Darstellung der Betriebsführung des maximalen Wirkungsgrads

Für eine Bewertung des maximalen Wirkungsgrads wird im Folgenden zunächst auf kritische Betriebszustände und die daraus resultierende Stabilität innerhalb des DMFC-Systems eingegangen.

### 4.3.4 Kritische Betriebszustände

Um eine grundlegende Stabilität des DMFC-Systems zu gewährleisten, muss eine optimale Versorgung mit Methanol auf der Anodenseite und Luft auf der Kathodenseite vorhanden sein. Diese wird jeweils durch die Peripherieaggregate Kathodenlüfter und Anodenpumpe bewerkstelligt. Ist anodenseitig der Volumenstrom des Methanol-Wasser-Gemisches zu gering, findet am Anfang des Mäanders noch eine ausreichende Versorgung durch Methanol statt. Zum Ende hin ist diese dann durch einen starken negativen Gradienten geprägt [70, S. 53]. Hinzu kommt das Reaktionsgas  $\text{CO}_2$ , das das Medium vom Katalysator verdrängt und somit die elektrochemische Reaktion erschwert. Diesen Ursachen geschuldet kommt es zu erhöhten Überspannungsverlusten und die Zellspannung sinkt ab; das Gleiche gilt für den Volumenstrom auf der Kathodenseite. Wird die Anodenpumpe lediglich zur Bereitstellung des Methanol-Wasser-Mixes genutzt, so wird der Kathodenlüfter zusätzlich zur Temperaturregelung eingesetzt. Zur optimalen Versorgung beider Seiten findet die UI-Kennlinie als Bewertungskriterium Verwendung. Liegt eine Unterversorgung vor, äußert sich das durch ein Absinken der Zellspannung bei gegebener Ausgangslast. Im normalen Betrieb ist ein solches Verhalten nur schwer auf eine Unterversorgung zurückzuführen, da es durch mehrere verschiedene Ursachen, wie zum Beispiel der Betriebspunktverschiebung oder der Alterung, hervorgerufen werden kann. Es muss im Vorhinein sichergestellt werden, dass eine optimale Versorgung besteht und die Überspannungsverluste damit minimal werden. Diese ist gegeben, wenn die UI-Kennlinie zu jedem Zeitpunkt in der so genannten *Sättigung* betrieben wird. In diesem Kontext beschreibt die Sättigung die maximal erreichbare Zellspannung bei gegebener Stromdichte. Steigt der Volumenstrom bei erreichter Sättigung kathoden- oder anodenseitig weiter an, führt dies zu keiner höheren Zellspannung. Die Sättigung ist damit ein Maß für eine optimale Versorgung. Zur Bestimmung der Sättigung wurden mehrere UI-Kennlinien des 5-Zellen-DMFC-Stacks im Arbeitsumfeld aus Kapitel 3 unter Variation des spezifischen Anoden- und Kathodenvolumenstroms ermittelt. In Abbildung 4.20 sind die UI-Kennlinien in Abhängigkeit zum spezifischen Volumenstrom der Kathode (a) und Anode (b) ersichtlich.

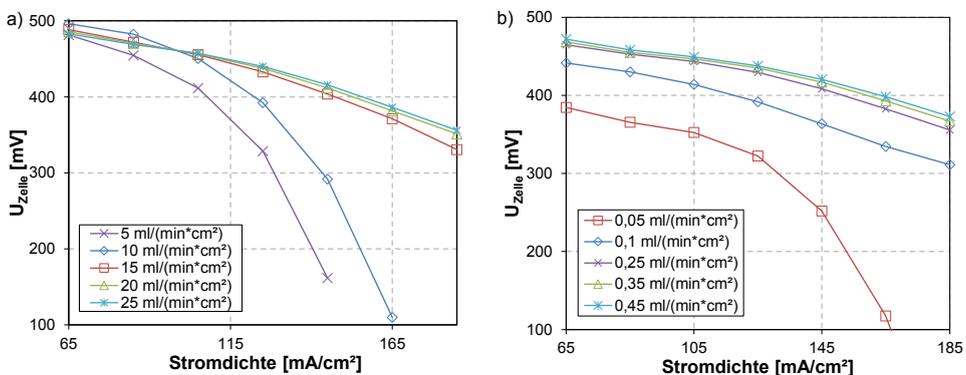


Abbildung 4.20 UI-Kennlinie des 5-Zellen-DMFC-Stacks unter Variation des Anoden- und Kathodenvolumenstroms

Beim spezifischen Kathodenvolumenstrom tritt die Sättigung über den gesamten Lastbereich bei circa  $\dot{V}_{\text{Kathode}} = 15 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  und beim spezifischen Anodenvolumenstrom bei circa  $\dot{V}_{\text{Anode}} = 0,35 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  ein. Dabei wird in Abbildung 4.20 der maximale Betriebsbereich

der Stromdichte von  $j_{el} = 65 \dots 185 \text{ mA/cm}^2$  durchfahren. Werden einzelne Stromdichtewerte betrachtet, tritt die Sättigung bei unterschiedlichen Volumenströmen ein. Im vorherigen Abschnitt wurde bereits beschrieben, dass die Stromdichte bei einem maximalen Stackwirkungsgrad den kleinstmöglichen Wert annimmt. Dadurch besteht das Potenzial, einerseits die optimale Versorgung zu gewährleisten und andererseits die Volumenströme in Abhängigkeit der Stromdichte so gering wie möglich zu halten, was den Vorteil birgt, dass bei einer minimal-optimalen Versorgung die Leistungsaufnahme der Peripherieaggregate sinkt und damit der Systemwirkungsgrad steigt.

#### Kathode

Bei kathodischer Versorgung mit minimalen Volumenströmen sinkt die Zellspannung bereits bei kleinen Stromdichten stark ab (siehe Abbildung 4.20a). Wird der Volumenstrom größer, tritt die Sättigung ein und es entsteht eine unmittelbare Abhängigkeit der Zellspannung vom Kathodenvolumenstrom und der Stromdichte. Diese Beziehung lässt sich durch

$$U_{Zelle} = f(\dot{V}_{Kathode}, j_{el}) \quad (4.75)$$

funktional ausdrücken. Der Kathodenvolumenstrom kann prinzipiell durch die benötigte Menge an Sauerstoff für die elektrochemische Reaktion durch die Stöchiometrie mittels der Luftzahl Lambda berechnet werden. Bisher lag die untere Grenze des Kathodenlüfters bei einem umgerechneten Mindestwert von Lambda  $\lambda = 3-4$  [101, 102, S. 17, 7, S. 30]. Da es, bedingt durch die Methanolpermeation, das entstehende Reaktionswasser und die Wasserpermeation, im Kathodenkanal zu Behinderungen der Sauerstoffzufuhr kommt, liegt der Lambda-Wert so hoch um eine optimale Luftversorgung zu gewährleisten und vorhandenes Wasser aus dem DMFC-Stack auszutragen. Eine Variation des Lambda-Wertes durch die unmittelbare Abhängigkeit durch Gleichung (4.75) bietet die optimale Mindestversorgung des Kathodenvolumenstroms bei gegebener Stromdichte.

Um die optimale Fördermenge des Kathodenlüfters zu ermitteln, muss der minimale Volumenstrom zum Erreichen der Sättigungs-UI-Kennlinie in Abhängigkeit der Stromdichte untersucht werden. Die ermittelten UI-Kennlinien aus Abbildung 4.20 bilden dabei die Grundlage zur Bestimmung der Sättigung. Dabei besitzen Betriebsparameter einen wesentlichen Einfluss auf die UI-Kennlinien.

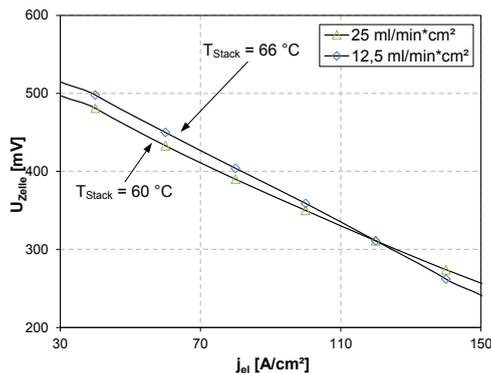


Abbildung 4.21 UI-Kennlinien des 5-Zellen-DMFC-Stacks unter Variation des Kathodenvolumenstroms

## 4 Betriebsführungskonzepte

Aus Abbildung 4.21 geht hervor, dass sich die Stacktemperatur je nach Kathodenvolumenstrom selbst einstellt. Diese markiert die maximale für diesen Betriebspunkt erreichbare Stacktemperatur. Des Weiteren spielt die Methanolkonzentration eine Rolle. Bei der empirischen Modellierung in Kapitel 4.1.3.1 zeigte die Methanolpermeation in Abbildung 4.1 eine starke Abhängigkeit zur Methanolkonzentration, aufgrund derer es zu vermehrtem Reaktionswasser im Kathodenkanal kommt. Da dieses zusätzlich die Sauerstoffzufuhr am Katalysator behindert wurden die UI-Kennlinien bei hoher Methanolkonzentration  $c_{\text{MeOH}} = 700 \text{ mmol/L}$  gemessen, um den Mindestvolumenstrom der Luft auf der Kathode auch unter schlechtesten Bedingungen bereitzustellen. Der Variationsbereich des Kathodenvolumenstroms wurde dabei mit

$$\dot{V}_{\text{Kathode}} = 5 \dots 25 \frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}$$

definiert. Zur Beurteilung der Sättigung, stellt Abbildung 4.22 die Abhängigkeit der Zellspannung vom spezifischen Volumenstrom dar, wobei die Ausgangsstromdichte konstant gehalten wird. Durch diese Darstellung lässt sich die Sättigung der Zellspannung direkt erkennen. Steigt die Zellspannung bei der Erhöhung des Volumenstroms nicht mehr an, so liegt eine Sättigung bei der jeweiligen Stromdichte vor. Bei kleinen Stromdichten tritt eine Sättigung der Zellspannung bereits bei geringen Volumenströmen der Kathode ein. Je größer die Stromdichte ist, desto höher muss der Kathodenvolumenstrom sein, damit eine Sättigung der Zellspannung erreicht wird.

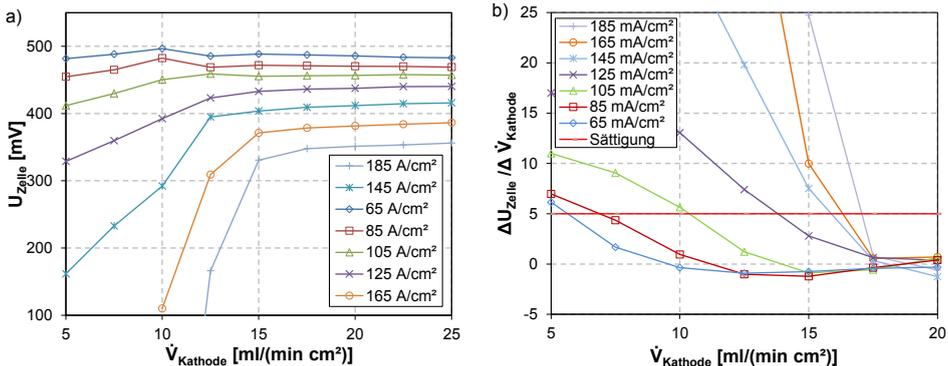


Abbildung 4.22 Zellspannung in Abhängigkeit des Kathodenvolumenstroms

Zur Quantifizierung des Sättigungsvolumenstroms findet eine Differentiation der Form

$$\frac{\Delta U_{\text{Zelle}}}{\Delta \dot{V}_{\text{Kathode}}} \leq 5 \frac{\text{mV}}{\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)} \Rightarrow \text{Sättigung} \quad (4.76)$$

statt, die die Änderung der Zellspannung in Abhängigkeit des Volumenstroms bestimmt. Beträgt der Quotient aus Gleichung (4.76) weniger als  $5 \text{ mV}/(\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2))$ , so wird davon ausgegangen, dass die Zellspannung ihr Maximum erreicht hat und ein weiterer Anstieg bei höheren Volumenströmen nicht mehr zu erwarten ist. Abbildung 4.22b illustriert, dass sich für jede Stromdichte ein unterschiedlicher Volumenstrom ergibt, bei dem die Sättigung eintritt.

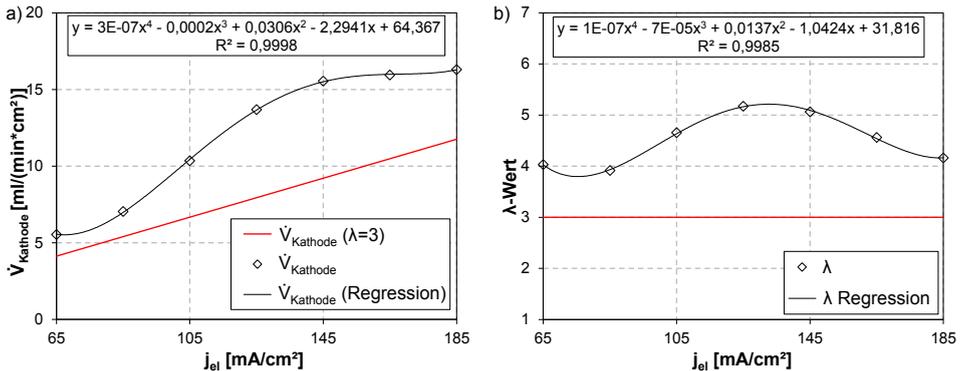


Abbildung 4.23 Minimaler Volumenstrom der Kathode bei Lambda 3 vs. Sättigung

Für einen stabilen Zustand resultiert daraus der Mindestvolumenstrom der Kathode in Abhängigkeit der Stromdichte. In Abbildung 4.23 ist der stetige Anstieg des Sättigungsvolumenstroms, in Abhängigkeit zur Ausgangsstromdichte ersichtlich. Der sich daraus ergebende funktionale Zusammenhang des Mindestvolumenstroms

$$\dot{V}_{K-\min} = v_4 j_{el}^4 + v_3 j_{el}^3 + v_2 j_{el}^2 + v_1 j_{el} + v_0 \quad \text{mit} \quad (4.77)$$

$$v_0 = 64,367, \quad v_1 = -2,2941, \quad v_2 = 0,0306, \quad v_3 = -0,0002, \quad v_4 = 3e-07,$$

stellt somit eine optimale Versorgung des Stacks zu jeder Ausgangsstromdichte dar. Dieser Mindestkathodenvolumenstrom  $\dot{V}_{K-\min}$  darf für eine optimale Versorgung nicht unterschritten werden. In diesem Zusammenhang stellt die optimale zugleich auch die minimale Versorgung dar. Neben dem minimalen Kathodenvolumenstrom wird in Abbildung 4.23b auch der Lambda-Wert dargestellt. Die ermittelte Sättigung des Kathodenvolumenstroms liegt dabei über den ganzen Betriebsbereich oberhalb des Lambda-Wertes von 3, um eine optimale Versorgung der Kathodenluft zu gewährleisten. Der bis dato eingestellte Mindestkathodenvolumenstrom reicht somit für eine optimale Versorgung nicht aus. Zur Vermeidung von kritischen Betriebszuständen muss in Abhängigkeit der Stromdichte der ermittelte Mindestvolumenstrom durch Gleichung (4.77) der MPR bereitgestellt werden.

### Anode

Beim Volumenstrom auf der Anodenseite wird – anders als auf der Kathodenseite – nur die Zellspannung beeinflusst. Es ergibt sich kein Einfluss auf Betriebsparameter, sodass eine Steuerung des Volumenstroms der Anode stattfindet. Die Anodenpumpe trägt ebenfalls mit ihrer Eingangsleistung zum Systemwirkungsgrad bei, den es einerseits zu minimieren gilt. Andererseits ist aber trotzdem eine optimale Versorgung mit Methanol zu garantieren. Wie auch auf der Kathodenseite, kommt es zu einem Absinken der Zellspannung bei niedrigen und zu einer Sättigung bei hohen Volumenströmen. Auch hier muss eine optimale Versorgung sichergestellt werden, um kritische Betriebszustände zu vermeiden. Damit findet ebenfalls eine Bewertung des Volumenstroms in Abhängigkeit der Ausgangsstromdichte und der Zellspannung durch

$$U_{\text{Zelle}} = f(\dot{V}_{\text{Anode}}, j_{\text{el}}) \quad (4.78)$$

statt. Die optimale Versorgung der Anode kann durch die benötigte Menge an Methanol und Wasser für die elektrochemische Reaktion durch die Stöchiometrie berechnet werden. Bisher wurde für die untere Grenze der Anodenpumpe aber nicht der Stöchiometrie-Wert  $\lambda$  genutzt, sondern der spezifische Mindestvolumenstrom von  $\dot{V}_{\text{A-min}} = 0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  [7, 3, S. 49], der für geringe Stromdichten eine optimale Versorgung darstellt. Steigt die Stromdichte an, wird die Brennstoffversorgung durch  $\text{CO}_2$ -Bildung auf der Anodenseite limitiert. Die  $\text{CO}_2$ -Bildung verhindert, dass das Wasser-Methanol-Gemisch zum Katalysator gelangt, was ein Absinken der Zellspannung zur Folge hat. Aus diesem Grund liegt der spezifische Mindestvolumenstrom bei hohen Stromdichten wesentlich höher, um eine optimale Versorgung zu gewährleisten und vorhandenes  $\text{CO}_2$  aus dem DMFC-Stack auszutragen. Eine Variation des Volumenstroms durch die unmittelbare Abhängigkeit der Gleichung (4.78) bietet die optimale Mindestversorgung. Dabei muss sichergestellt werden, dass es nicht zu einer Verarmung der vorliegenden Methanolkonzentration und infolgedessen zu einer Unterversorgung des Methanols über den Verlauf des Mäanders kommt. Mit einem minimalen Volumenstrom von  $\dot{V}_{\text{A-min}} = 0,15 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ , einer Methanolkonzentration von  $c_{\text{MeOH}} = 440 \text{ mmol/L}$  und einer maximalen Stromdichte von  $j_{\text{el}} = 185 \text{ mA}/\text{cm}^2$  ergibt sich daraus ein  $\lambda$  von  $\lambda_{\text{MeOH}} = 3,44$ . Durch die gegebene Struktur der Anodenkanäle des gegebenen Stack-Designs wird in [70, S. 53] gezeigt, dass ohne  $\text{CO}_2$ -Bildung die Methanolkonzentration am Ende des Mäanders nur geringfügig abweicht. Daraus resultiert eine optimale Versorgung durch die bereitgestellte Methanolkonzentration. Eine Unterversorgung anodenseitig und die sich dadurch ergebende geringere Zellspannung werden somit nur noch durch  $\text{CO}_2$ -Bildung und der damit erfolgenden Verdrängung des Methanol-Wasser-Mixes hervorgerufen. Auch hier wird eine minimale und gleichzeitig optimale Versorgung der Anode angestrebt. Wie bei der Kathode auch, wurde durch eine Variation des Volumenstroms die Sättigung der Zellspannung bei definierten Stromdichten bestimmt. Der Variationsbereich des Anodenvolumenstroms wurde wie folgt definiert:

$$\dot{V}_{\text{Anode}} = 0,15 \dots 0,45 \frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} .$$

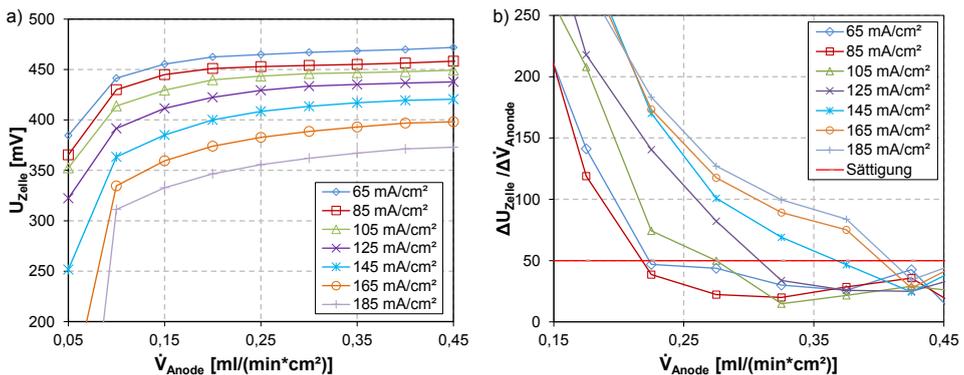


Abbildung 4.24 Zellspannung in Abhängigkeit des Anodenvolumenstroms

In Abbildung 4.24 lässt sich erkennen, dass – anders als bei der Kathode – die Spreizung der Zellspannung bei unterschiedlichen Stromdichten wesentlich geringer ausfällt. Die

Sättigung verläuft in einem relativ schmalen Band in Bezug auf den Volumenstrom. Dadurch ist die gegebene Sensitivität gegenüber kleineren Volumenströmen nicht so stark ausgeprägt wie beim Kathodenvolumenstrom, was einen gewissen Grad an Stabilität gegenüber dem Kathodenvolumenstrom bietet. Trotzdem gilt auch hier, je größer die Stromdichte ist, desto höher muss der Kathodenvolumenstrom sein, damit eine Sättigung der Zellspannung erreicht wird. Steigt die Zellspannung bei der Erhöhung des Volumenstroms nicht mehr an, so liegt eine Sättigung bei der jeweiligen Stromdichte vor (siehe Abbildung 4.24a).

Eine Detektion des Sättigungsvolumenstroms erfolgt auch hier durch die Differentiation der Zellspannung in Abhängigkeit des Volumenstroms durch

$$\frac{\Delta U_{\text{Zelle}}}{\Delta \dot{V}_{\text{Anode}}} \leq 50 \frac{\text{mV}}{\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)} \Rightarrow \text{Sättigung.} \quad (4.79)$$

Der Schwellwert des Quotienten wird mit  $< 50 \text{ mV}/(\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2))$  definiert. Damit ist das Maximum erreicht und ein weiterer Anstieg bei höheren Volumenströmen ist nicht mehr zu erwarten. Abbildung 4.24b illustriert diesen Sachverhalt. Direkt ersichtlich ist der kleinere spezifische Volumenstrom der Anode im Gegensatz zur Kathode, was der Tatsache des fluiden Aggregatzustands geschuldet ist. Für jede Stromdichte ergibt sich ein unterschiedlicher Volumenstrom, bei dem die Sättigung eintritt.

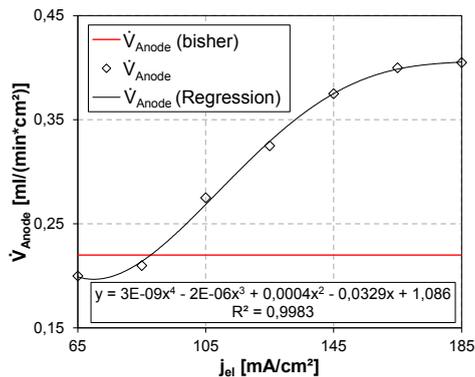


Abbildung 4.25 Minimaler Volumenstrom der Anode bei  $\dot{V}_{A-\text{min}} = 0,15 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  vs. Sättigung

Die daraus abgeleitete Funktion des Sättigungsvolumenstroms in Abhängigkeit von der Ausgangsstromdichte ergibt sich zu

$$\dot{V}_{A-\text{min}} = w_4 j_{el}^4 + w_3 j_{el}^3 + w_2 j_{el}^2 + w_1 j_{el} + w_0 \quad \text{mit} \quad (4.80)$$

$$w_0 = 1,086, w_1 = -0,0329, w_2 = 0,0004, w_3 = -2e-06, w_4 = 3e-09.$$

Auch hier findet eine Gegenüberstellung des minimalen Volumenstroms der Anode  $\dot{V}_{A-\text{min}}$  – erzielt durch die beschriebene Sättigung – zum bisherigen eingestellten Mindestvolumenstrom statt. Dabei stellt sich der vorab ermittelte Mindestvolumenstrom für den vorgesehenen Betriebsbereich als zu niedrig heraus. Abbildung 4.25 verdeutlicht, dass bei hohen Stromdichten der Volumenstrom der Anode steigen muss, um das vorhandene  $\text{CO}_2$  aus dem Stack auszutragen. Mit einem konstanten  $\dot{V}_{A-\text{min}} = 0,22 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$  wird

damit eine optimale Versorgung der Anode nicht mehr bereitgestellt. Zur Vermeidung von kritischen Betriebszuständen muss in Abhängigkeit der Stromdichte der ermittelte Mindestvolumenstrom zur Verfügung gestellt werden. Funktion (4.80) wird als  $\dot{V}_{A-\min}$  im weiteren Verlauf zur Versorgung der Anode genutzt.

### 4.3.5 Optimierung des Stackwirkungsgrads

Die vorgestellten Betriebsführungskonzepte komplementieren den vorhandenen MPR-Algorithmus des DMFC-Systems. Neben der maximalen Stackleistung werden die ermittelten unteren Grenzen des Kathoden- und Anodenaggregats, aus Kapitel 4.3.4 integriert, die kritische Betriebszustände bei minimaler Leistungsaufnahme der Aggregate vermeiden. Zur Bewertung des Stackwirkungsgrads wurde eine Simulation durchgeführt, bei der das Lastprofil von  $P_{\text{out}} = 30$  bis  $70 \text{ mW/cm}^2$  durchfahren wurde. Die nominale spezifische Leistungsdichte des 5-Zellen-DMFC-Stacks aus Kapitel 3.1 liegt bei  $P_{\text{out}} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$ . Als erstes werden der reine Stackwirkungsgrad und die daraus resultierende Zellspannung unter Variation der Betriebsparameter Stacktemperatur und Methanolkonzentration ohne Einfluss der Optimierung dargestellt.

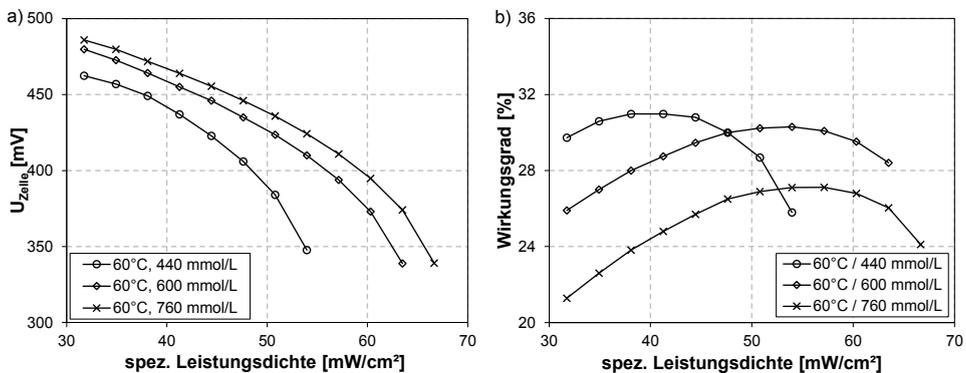


Abbildung 4.26 Zellspannung und Wirkungsgrad unter Variation der Methanolkonzentration

Abbildung 4.26 zeigt die Variation der Methanolkonzentration mit  $c_{\text{MeOH}} = 440, 600$  und  $760 \text{ mmol/L}$  bei konstanter Stacktemperatur von  $T_{\text{Stack}} = 60 \text{ °C}$ . Schnell zu erkennen ist dabei, dass bei keiner Variation der Methanolkonzentration der gesamte Lastbereich der Ausgangsleistung abdeckt werden kann, ohne dabei die minimale Zellspannung von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$  zu verletzen. Die Betriebspunkte unterhalb von  $U_{\text{Zelle-min}}$  werden in Abbildung 4.26 übersichtshalber nicht dargestellt. Trotz des begrenzten Betriebsbereichs steigt der Wirkungsgrad bei niedrigen Konzentrationen von  $c_{\text{MeOH}} = 440 \text{ mmol/L}$  und geringer Leistung auf über 30 %. Bei größer werdenden Ausgangsleistungen sinkt dieser jedoch stark ab, so dass bei  $P_{\text{out}} = 55 \text{ mW/cm}^2$  die minimale Zellspannung unterschritten wird. Die dabei geringe Zellspannung wird durch die geringe Methanolkonzentration hervorgerufen. Steigt hingegen die Methanolkonzentration an, so sinkt der maximale Wirkungsgrad durch die höhere Methanolpermeation (siehe Abbildung 4.26b) ab. Der Bereich des Lastprofils hingegen dehnt sich bedingt durch die höhere Zellspannung zu größeren Leistungen aus (siehe Abbildung 4.1a). Ferner geht aus

Abbildung 4.26b hervor, dass sich der maximale Wirkungsgrad bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen immer bei anderen Leistungswerten einstellt.

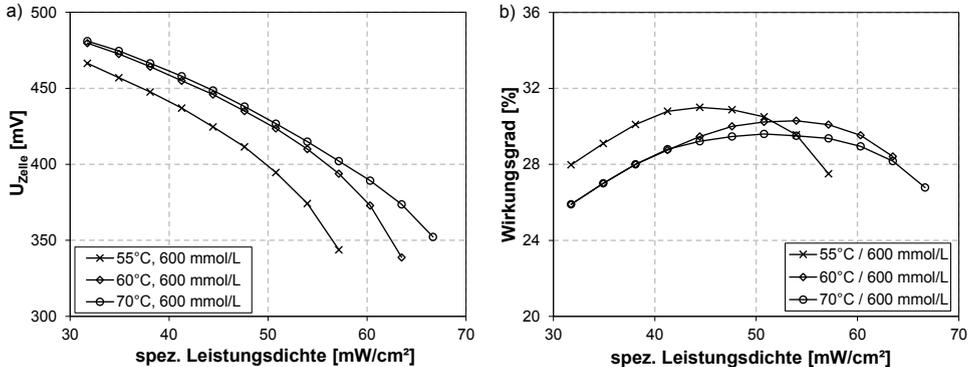


Abbildung 4.27 Zellspannung und Wirkungsgrad unter Variation der Stacktemperatur

In Abbildung 4.27 ist die Variation der Stacktemperatur mit  $T_{\text{Stack}} = 55, 60$  und  $70^\circ\text{C}$  bei einer konstanten Methanolkonzentration von  $c_{\text{MeOH}} = 600 \text{ mmol/L}$  dargestellt, wobei auch hier nicht der komplette Lastbereich der Ausgangsleistung abgedeckt wird. Bei niedrigen Stacktemperaturen wird der höchste Wirkungsgrad, bedingt durch die niedrige Methanolpermeation, erreicht. Jedoch sinkt bei einer höheren Belastung die Zellspannung stark ab, sodass eine Ausgangsleistung von über  $P_{\text{out}} = 57,14 \text{ mW/cm}^2$  durch die minimale Zellspannung nicht mehr erreicht wird. Der Wirkungsgrad variiert weniger stark als unter der Variation der Methanolkonzentration. Steigt die Stacktemperatur an, so sinkt der maximale Wirkungsgrad. Dies ist auf die Methanolpermeation zurückzuführen, da sich diese mit steigender Stacktemperatur erhöht (siehe Abbildung 4.1). Da auch die Zellspannung mit steigender Stacktemperatur ansteigt, werden höhere Ausgangsleistungen erzielt.

Beide Simulationen zeigen, dass durch höhere Stacktemperaturen und Methanolkonzentrationen die Zellspannung ansteigt. Dies führt aber nicht zwingend zu einem maximalen Wirkungsgrad, da die vorhandene Methanolpermeation ebenfalls steigt und den Wirkungsgrad mindert. Es ist ersichtlich, dass auch ohne optimale Betriebsführung Wirkungsgrade von über 30 % erzielt werden. Dabei wird die bereitgestellte Ausgangsleistung des DMFC-Stacks nicht über den kompletten Lastbereich bereitgestellt, da die Zellspannung den Grenzwert  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$  unterschreitet. Ein stabiler Betrieb kann mit fest eingestellten Betriebsparametern nicht gewährleistet werden. Mittels statisch-ökonomischer Optimierung werden die Betriebsparameter Stacktemperatur, Methanolkonzentration und Zellspannung in Richtung des maximalen Wirkungsgrads gelenkt. Die Simulation in Abbildung 4.28 präsentiert den Wirkungsgrad mittels statisch-ökonomischer Optimierung in Abhängigkeit des Lastprofils. Die erforderlichen Parameter der statisch-ökonomischen Optimierung sind im Anhang A.4 zu finden. Für einen unmittelbaren Vergleich sind überdies zufällig gewählte Variationen von Stacktemperatur und Methanolkonzentration in Abbildung 4.28 dargestellt.

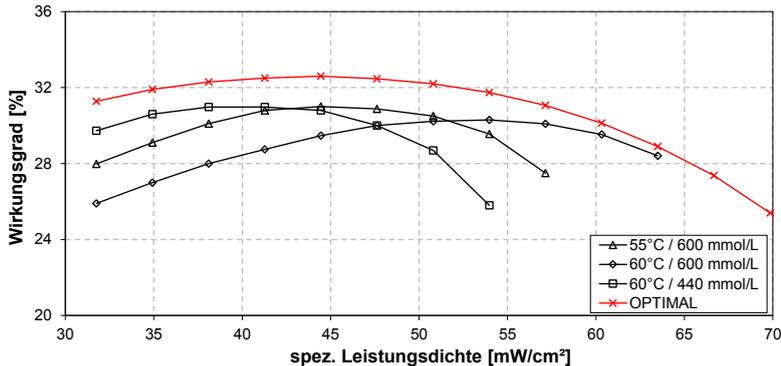


Abbildung 4.28 Vergleich des maximalen Wirkungsgrads mittels des Betriebsparameter Variation

Im Gegensatz zu fest eingestellten Betriebsparametern, werden alle geforderten Ausgangsleistungen des Lastprofils erreicht. Durch die statisch-ökonomische Optimierung wird damit nicht nur der maximale Wirkungsgrad bereitgestellt, sondern durch die Variation der einzelnen Betriebsparameter gleichzeitig ein stabiler Betrieb des DMFC-Systems gewährleistet. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad des DMFC-Stacks tritt bei einer Ausgangsleistungsdichte von  $P_{\text{out}} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$  ein und beträgt 32,6 % und liegt damit um 2 %-Punkte höher als der maximale Wirkungsgrad mit festen Betriebsparametern ( $T_{\text{Stack}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{MeOH}} = 440 \text{ mmol/L}$ ). Des Weiteren ist direkt erkennbar, dass bei jeder Ausgangsleistung der maximale Wirkungsgrad des DMFC-Stacks erzielt wird. Die Kurve des optimalen Wirkungsgrads (rot) liegt im ganzen Lastbereich deutlich über den Wirkungsgradkurven mit festen Betriebsparametern. In manchen Bereichen ist die Differenz wesentlich größer als 2 %-Punkte. Weiterhin fällt auf, dass gerade zwischen  $P_{\text{out}} = 35$  und  $50 \text{ mW/cm}^2$  der maximale Wirkungsgrad mit einer Variation von  $< 1$  %-Punkte einen stabilen Wert um 32 % einnimmt. Um den bestmöglichen Wirkungsgrad zu erzielen, sollte der DMFC-Stack in diesem Bereich betrieben werden. Höhere Leistungen sind zwar möglich, führen aber zu einem schlechteren Wirkungsgrad von unter 30 %. Dies ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass mit steigender Ausgangsleistung die Zellspannung sinkt und die Stromdichte steigt.

Wurden bei den bisher gezeigten Kurven des Wirkungsgrads die Betriebsparameter über den Betriebsbereich konstant gehalten, so ändern sich diese bedingt durch die statisch-ökonomische Optimierung, um den maximalen Wirkungsgrad zu erzielen (siehe Abbildung 4.29). Abbildung 4.29a illustriert, dass die Zellspannung auch im Optimalfall mit steigender Ausgangsleistung absinkt, was aus dem Anstieg der Stromdichte resultiert. Abbildung 4.29c und d zeigen, dass bei einer kleinen Ausgangsleistung die Stacktemperatur und die Methanolkonzentration an das Minimum der Begrenzung bei  $T_{\text{Stack}} = 52 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $c_{\text{MeOH}} = 440 \text{ mmol/l}$  herangeführt werden, damit der Wirkungsgrad sich maximiert. Dies war zu vermuten, da das Minimum der Zielfunktion  $P_{\text{in}}$ , in Kapitel 4.3.3 gegen eine minimale Stacktemperatur und Methanolkonzentration strebt und nur durch die Ausgangsleistung begrenzt wird. Zusätzlich wird deutlich, dass der Wirkungsgrad in diesem Betriebsbereich ( $P_{\text{out}} = 32 \dots 38 \text{ mW/cm}^2$ ) maßgeblich durch die Verlustleistung der Methanolverpermeation beeinträchtigt wird. Das bedeutet, dass auf der einen Seite die Erhöhung der Stacktemperatur und der Methanolkonzentration durch eine höhere Zellspannung und kleineren Stromdichten zwar den Wirkungsgrad erhöht, auf der anderen Seite die

Methanolpermeation jedoch dadurch stark ansteigt, was im Ganzen zu einer Verringerung des Wirkungsgrads führt. Bei einer Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$  ändert sich dieses Verhältnis. Ab dieser Ausgangsleistung überwiegt der Einfluss der Stacktemperatur, und der daraus resultierende Zugewinn an Zellspannung.

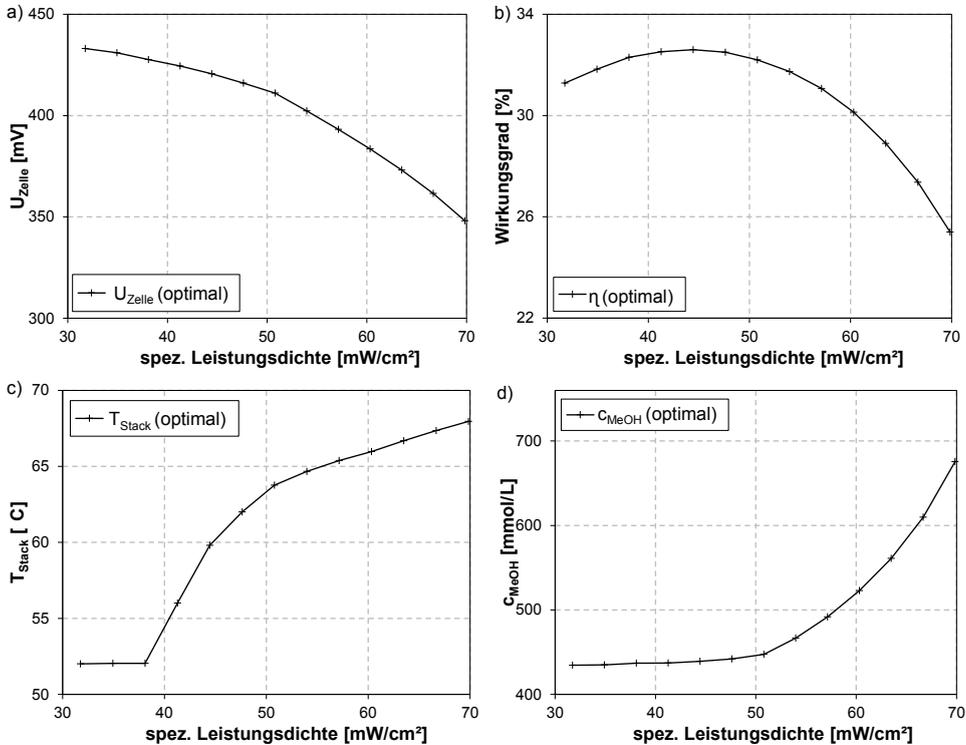


Abbildung 4.29 Stackwirkungsgrad ohne Begrenzung des Kathoden- und Anodenvolumenstroms

In Abbildung 4.29c ist der Anstieg der Stacktemperatur ab einer Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$  dargestellt. Die Methanolkonzentration hingegen steigt bei dieser Ausgangsleistung nur geringfügig auf  $c_{\text{MeOH}} = 441 \text{ mmol/L}$  an. Dadurch ergibt sich eine Zellspannung von  $U_{\text{Zelle}} = 420 \text{ mV}$ , die einen maximalen Wirkungsgrad von 32,6 % zur Folge hat. Steigt die Ausgangsleistung weiter an, so steigt zusätzlich die Methanolkonzentration ab einer Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 50,79 \text{ mW/cm}^2$  stark an. Dieser Anstieg wird dadurch begründet, dass sich bei höheren Methanolkonzentrationen ebenfalls höhere Zellspannungen einstellen, die sich positiv auf den maximalen Wirkungsgrad auswirken. Zusätzlich erhöht sich die Methanolpermeation, wodurch eine höhere Stacktemperatur vorliegt. Durch die höhere Stacktemperatur ergibt sich wiederum ein additiver Zugewinn an Zellspannung, der maßgeblich am maximalen Wirkungsgrad beteiligt ist. Die durch die erhöhte Methanolkonzentration ansteigende Methanolpermeation spielt in diesem Lastbereich eine untergeordnete Rolle bezüglich des maximalen Wirkungsgrads. Bei der maximalen Leistungsdichte von  $P_{\text{out}} = 70 \text{ mW/cm}^2$  stellen sich die maximale Stacktemperatur von  $T_{\text{Stack}} = 68 \text{ °C}$  und eine Methanolkonzentration von  $c_{\text{MeOH}} = 680 \text{ mmol/L}$  ein. Zusätzlich zum maximalen Wirkungsgrad werden die Kriterien zur minimalen Alterungsrate in Abbildung 4.29 präsentiert. Für den jeweiligen maximalen Wirkungsgrad bei gegebener Leistungsdichte

## 4 Betriebsführungskonzepte

wird immer die mögliche minimale Stacktemperatur eingeregelt. Des Weiteren weist die Zellspannung die größtmöglichen Werte auf. Daraus resultiert die kleinstmögliche Alterungsrate bei gegebener Ausgangsleistung und maximalem Wirkungsgrad.

Neben dem optimalen Stackwirkungsgrad wurden zusätzlich die unteren Grenzen des Kathoden- und Anodenvolumenstroms zur Vermeidung kritischer Zustände mit den in Kapitel 4.3.4 erzielten Funktionen (4.77) und (4.80) in die Betriebsführung integriert. In Abbildung 4.30 wird der maximale Wirkungsgrad dem Wirkungsgrad begrenzt durch die optimale Mindestversorgung gegenübergestellt. Direkt ersichtlich ist hierbei, dass der Wirkungsgrad des DMFC-Stacks mit Begrenzung der Aggregate bei steigender Ausgangsleistung wesentlich schlechter ausfällt als ohne. Bei kleinen Ausgangsleistungen entsteht fast kein Unterschied beider Wirkungsgrade. Die maximale Differenz des Wirkungsgrads wird bei einer Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 60,32 \text{ mW/cm}^2$  mit  $\Delta\eta = 2,5 \text{ \%-Punkte}$  erreicht. Da der Kathodenlüfter durch den Mindestvolumenstrom lastabhängig einen unteren Grenzwert für die optimale Versorgung aufweist, entsteht das Problem, bei höheren Leistungen die optimale Stacktemperatur zu gewährleisten. Zur Realisierung des optimalen Wirkungsgrads bei einer hohen Ausgangsleistung werden höhere Stacktemperaturen benötigt. Durch Sicherstellung der optimalen Versorgungsbedingungen werden diese jedoch nicht erreicht (siehe Abbildung 4.30c).

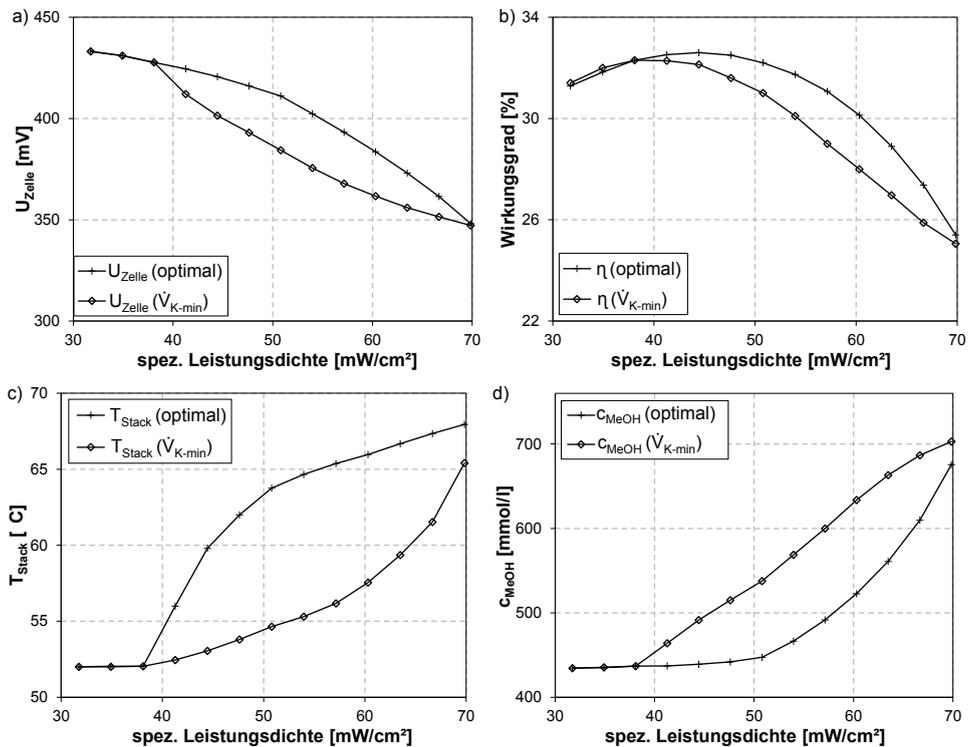


Abbildung 4.30 Stackwirkungsgrad mit Begrenzung des Kathoden- und Anodenvolumenstroms

Bei geringen Ausgangsleistungen hingegen sind die Wirkungsgrade fast identisch. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass der maximale Wirkungsgrad bei kleinen Leistungen mit einer geringen Stacktemperatur und Methanolkonzentration einhergeht und nicht durch die untere

Begrenzung der Peripherieaggregate beeinflusst wird. Durch das Absinken der Stacktemperatur und die Erhöhung der Methanolkonzentration erfährt die Zellspannung ebenfalls kleinere Werte, bei höheren Ausgangsleistungen (siehe Abbildung 4.30a), was darüber hinaus eine weitere Verschlechterung des Wirkungsgrads zur Folge hat. Hinzu kommt, dass die MPR versucht, die Stacktemperatur durch Anheben der Methanolkonzentration zu erreichen. Dies wirkt sich ebenfalls nachteilig auf den Stackwirkungsgrad aus (siehe Abbildung 4.30d), da dadurch die Methanolpermeation ansteigt. Dennoch steht weiterhin der gesamte Lastbereich zur Verfügung und das DMFC-System bleibt stabil. Die größten Einbußen des Wirkungsgrads durch den Mindestvolumenstrom erfährt der DMFC-Stack bei hohen Ausgangsleistungen, da durch diese der minimale Volumenstrom  $\dot{V}_{K-\min}$  stark ansteigt und damit die Stacktemperatur wesentlich sinkt. Abbildung 4.31 verdeutlicht den Sachverhalt, dass ab einer Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$  der Volumenstrom der Kathode durch  $\dot{V}_{K-\min}$  begrenzt wird. Die maximale Abweichung der Stacktemperatur beträgt dabei  $\Delta T_{\text{Stack}} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 50,79 \text{ mW/cm}^2$ . Die Methanolkonzentration besitzt auch hier ihre maximale Abweichung mit  $\Delta c_{\text{MeOH}} = 100 \text{ mmol/L}$ . Damit findet eine nicht zu vernachlässigende Verschlechterung des Wirkungsgrads statt. Die maximale Differenz beider Wirkungsgrade beträgt hier  $\Delta\eta = 2,5 \text{ \%-Punkte}$ .

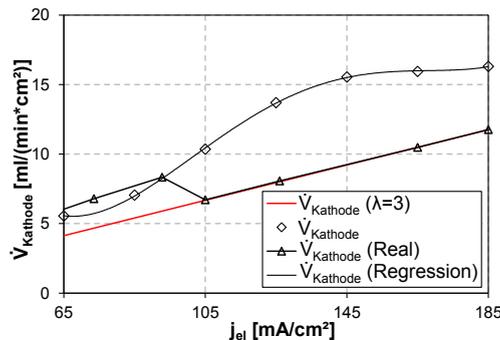


Abbildung 4.31 Untere Begrenzung des Kathodenvolumenstroms

Folglich finden auf Kosten der Stabilität wesentliche Einbußen des Wirkungsgrads statt. Da diese jedoch essentiell für einen stabilen Betrieb sind, müssen sie zu jedem Zeitpunkt eingehalten werden.

Neben der Simulation wurde zusätzlich eine experimentelle Validierung mit anschließender Bewertung durchgeführt. Auch hier wurden die vorhandenen Grenzen der Anoden- und Kathodenvolumenströme aus Kapitel 4.3.4 in den vorhandenen MPR-Algorithmus implementiert. Dabei kam die in Kapitel 3 vorgestellte Arbeitsumgebung anhand des Laborteststands ebenfalls zum Einsatz. Für einen unmittelbaren Vergleich zu den in der Simulation erzielten Daten wurde der Wirkungsgrad über eine Variation der Ausgangsleistungsdichte ermittelt und zusätzlich die Betriebsparameter Zellspannung, Methanolkonzentration und Stacktemperatur dargestellt. Abbildung 4.32 visualisiert die Differenz zwischen Mess- und Simulationsdaten und zeigt, dass sich diese qualitativ gleich verhalten. Unmittelbar zu erkennen sind jedoch Abweichungen beider Wirkungsgrade voneinander – gerade bei hohen Leistungsdichten. Dabei weist sich der gemessene Wirkungsgrad bei höheren Leistungsdichten mit geringeren Werten aus. Die maximale

## 4 Betriebsführungskonzepte

Abweichung von  $\Delta\eta = 1,14$  %-Punkte beider Wirkungsgrade liegt bei einer Leistungsdichte von  $P_{\text{out}} = 63,5 \text{ mW/cm}^2$  (siehe Abbildung 4.32b). Eine mögliche Erklärung dieser Abweichung liegt in der verringerten Zellspannung der Messdaten. Diese wirkt sich gerade bei hohen Leistungsdichten mit steigender Stromdichte negativ auf den Wirkungsgrad aus, da zur Kompensation der verringerten Zellspannung die Stromdichte steigen muss, um die geforderte Ausgangsleistung bereitzustellen. Da gerade die Eingangsleistung durch hohe Stromdichten steigt, sinkt der Wirkungsgrad demzufolge ab. Zusätzlich lässt sich eine Spreizung zwischen Mess- und Simulationsdaten der Stacktemperatur erkennen, die mit steigender Leistungsdichte größer wird und ebenfalls einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad besitzt. Bei kleinen Leistungsdichten von  $P_{\text{out}} < 40 \text{ mW/cm}^2$  ist die Differenz beider Wirkungsgrade mit  $\Delta\eta < 0,5$  %-Punkte vernachlässigbar klein.

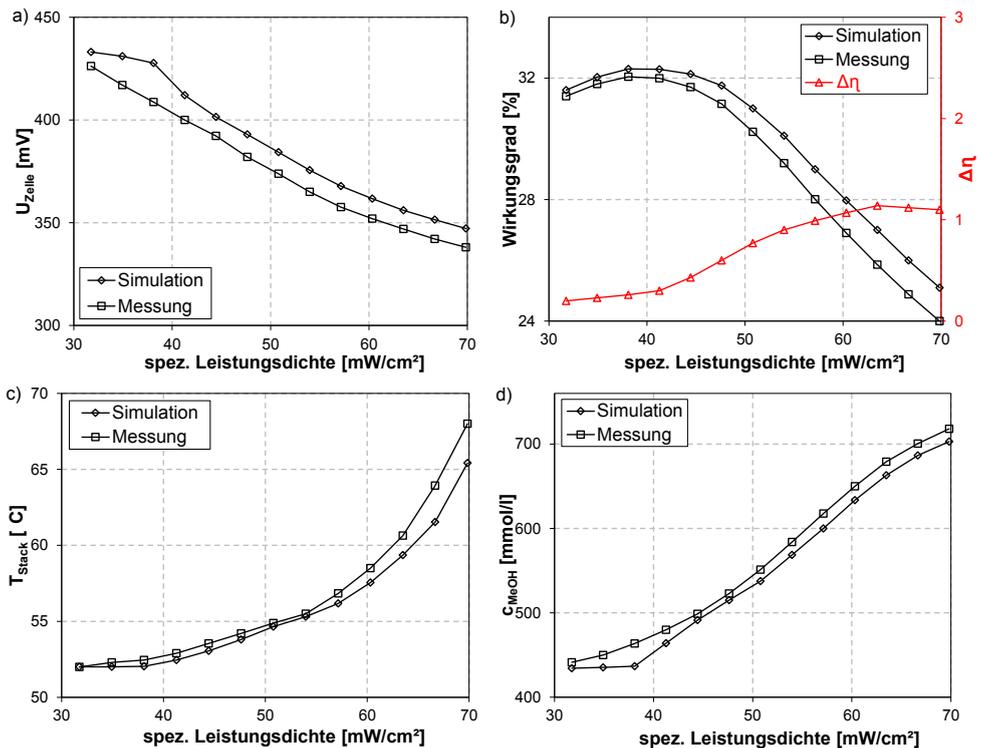


Abbildung 4.32 Messung des Stackwirkungsgrads

Eine mögliche Erklärung für die Differenz zwischen Mess- und Simulationsdaten liefern unter anderem vorhandene Modellgenauigkeiten, da bei der empirischen Modellfindung geringfügige Abweichungen der gemessenen Betriebsparameter entstehen können. Darüber hinaus kann eine weitere Ursache in der alterungsbedingten Änderung der Betriebsparameter liegen. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die in der statisch-ökonomischen Optimierung genutzten Modelle, auf den in Kapitel 4.1.3 vorgestellten empirischen Modellen beruhen. Durch die zusätzliche Charakterisierung des DMFC-Stacks für weitere Arbeiten wie [103], fand eine Alterung statt, aufgrund derer sich im Laufe der Zeit Betriebspunkte verschoben haben. Aufgrund dessen ist eine genaue Detektion mittels statisch-ökonomischer Optimierung nicht mehr möglich und es kommt zu Abweichungen im

Wirkungsgrad. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird auf diese Alterung hinsichtlich des maximalen Wirkungsgrads genauer eingegangen.

Weiterhin zeigt sich, dass sich das DMFC-System über den gesamten Arbeitsbereich stabil verhält und keine Begrenzung von Betriebsparametern stattfindet. Die dadurch erzielte optimale Betriebsführung erlangt somit auch in der Praxis ein gutes Ergebnis, da stets der optimale Wirkungsgrad und die optimale Stabilität sichergestellt werden. Somit erfüllt die optimale Betriebsführung bis dato alle geforderten Aspekte hinsichtlich des maximalen Wirkungsgrads und der maximalen Stabilität.

### 4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der in Kapitel 4.1 geleisteten Erklärungen der Modellierung des DMFC-Systems konnte festgestellt werden, dass die geforderten Aspekte Wirkungsgrad, Fehlertoleranz und Alterung vor allem durch Materialeigenschaften beeinflusst werden und die Zellspannung, die Methanolpermeation und die Wasserpermeation unmittelbar von diesen abhängig sind. Aufbauend auf dieser Abhängigkeit wurden drei empirische Modelle zur Ermittlung der Zellspannung, der Methanolpermeation und der Wasserpermeation erstellt, die mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 > 0,8$  eine gute Abbildung der Realität erreichten. Zur Komplementierung der empirischen Modelle wurden physikalische und chemische Zusammenhänge durch Modelle der Bilanzräume Stoffmenge und Energie erstellt, die zusammen in einem Gesamtmodell des DMFC-Prozesses mündeten. Für eine spätere Bewertung und Findung des maximalen Wirkungsgrads ist der Gesamtprozess der DMFC von essentieller Bedeutung. Das nichtlineare Gesamtmodell des DMFC-Prozesses setzte sich aus prozessrelevanten Betriebsparametern zusammen und wurde im Zustandsraum dargestellt.

Anschließend wurde durch den robusten MPR-Algorithmus eine adäquate Basis für optimale Betriebsführungskonzepte geschaffen, wobei eine lineare MPR durch einen Integralanteil erweitert wurde, um auch im Fehlerfall und bei Modellabweichungen genügend Robustheit zu garantieren. Aufgrund des nichtlinearen DMFC-Systems wurde zusätzlich zur vorhandenen robusten MPR eine sukzessive Linearisierung im Algorithmus implementiert, um das vorhandene nichtlineare Modell der DMFC nutzen zu können und den gesamten Betriebsbereich abzudecken. In der anschließenden Validierung des erstellten Algorithmus konnte gezeigt werden, dass die Leistungsregelung des DMFC-Systems die geforderten Sollwerte der Ausgangsleistung bereitstellt, während alle anderen Betriebsparameter wie Methanolkonzentration und Stacktemperatur konstant gehalten werden konnten. Auch unter Variation der Betriebsparameter Methanolkonzentration und Stacktemperatur konnte die geforderte Ausgangsleistung dem Verbraucher weiter zur Verfügung gestellt werden. Hinsichtlich der Begrenzung der Zellspannung erwies sich der erstellte MPR-Algorithmus ebenfalls als zielführend, da durch diesen ein stabiles Verhalten des DMFC-Systems vorlag und die untere Grenze von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200$  mV eingehalten wurde. Als Folge dieser Grenze ergab sich jedoch eine kritische Ausgangsleistung, die den geforderten Sollwert nicht mehr bereitstellen konnte, temporär aber vertretbar ist. Die Robustheit gegenüber Fehlern konnte ebenfalls durch die erstellte MPR gezeigt werden. Das DMFC-System konnte tolerant gegenüber einem Fehler innerhalb der Methanolkonzentration weiterbetrieben werden.

Aufbauend auf der erstellten robusten MPR wurde die Betriebsführung zur Maximierung des Wirkungsgrads erweitert. Dabei fand die statisch-ökonomische Optimierung Anwendung, die durch eine generierte Zielfunktion den maximalen Wirkungsgrad bei geforderter Ausgangsleistung bestimmt. Die für den maximalen Wirkungsgrad gefundenen optimalen Betriebsparameter Methanolkonzentration, Stacktemperatur und Zellspannung dienten anschließend der robusten MPR als Sollwertvorgabe. Dabei erwies sich der modulare Aufbau aus statisch-ökonomischer Optimierung und MPR als vorteilhaft, da dieser im Fehler- oder Alterungsfall den Eingriff auf Betriebsparameter – unabhängig von der Optimierung – zulässt. Neben der Bestimmung des maximalen Wirkungsgrads fand eine Bewertung und Vermeidung kritischer Zustände hinsichtlich der minimalen Zellspannung statt, die aus einer Unterversorgung bedingt durch den Anoden- und Kathodenvolumenstrom resultiert. In diesem Zusammenhang wurde der Begriff *Sättigung* der Zellspannung eingeführt. Durch die Bewertung zeigte sich, dass der Kathoden-, Anodenvolumenstrom und die Stromdichte einen direkten Einfluss auf die Zellspannung haben. Daraus wurden ein Mindestkathoden- und ein Mindestanodenvolumenstrom in Abhängigkeit der Stromdichte abgeleitet, die dann in die robuste MPR als funktionale untere Begrenzung instanziiert wurden. Die resultierenden Simulationsergebnisse der erweiterten Betriebsführung zeigten, dass durch die erstellte Zielfunktion unter Einsatz der statisch-ökonomischen Optimierung der Wirkungsgrad einen Zuwachs von maximal 2 %-Punkten auf 32,6 % erfährt. Des Weiteren war dieser im Gegensatz zu den festeingestellten Betriebsparametern der Methanolkonzentration und Stacktemperatur über den kompletten Lastbereich maximal. Zudem wurde gezeigt, dass das DMFC-System über den kompletten Lastbereich stabil betrieben werden kann. Unter Verwendung der Mindestvolumenströme, prägte sich ein schlechterer maximaler Wirkungsgrad mit maximal 32,3 % aus, der in Anbetracht des Zugewinns an Stabilität jedoch tolerierbar ist. Dabei kam es bei größeren Leistungsdichten zu einer maximalen Differenz des Stackwirkungsgrads von 2,5 %-Punkten, die aus den höheren Mindestvolumenströmen der Kathode resultierten. Daraus ergab sich eine geringere Stacktemperatur, die einen wesentlichen Einfluss auf den Wirkungsgrad ausübt. Der Einsatz der optimalen Betriebsführung am realen DMFC-System ließ bei geringen Ausgangsleistungen die geringsten Einbußen des maximalen Wirkungsgrads gegenüber den simultanen Ergebnissen erkennen. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad mit  $\eta = 32,04\%$  wurde bei einer Ausgangsleistungsdichte von  $P_{\text{out}} = 38 \text{ mW/cm}^2$  identifiziert. Die größten Abweichungen des Wirkungsgrads wurden bei hohen Ausgangsleistungen sichtbar, was zu erwarten war, da der DMFC-Stack seit der empirischen Modellfindung einer gewissen Alterung unterlag, wodurch sich Betriebspunkte gerade bei hohen elektrischen Belastungen verschieben. Darüber hinaus entstanden Modellgenauigkeiten durch die empirische Modellfindung. Die maximale Abweichung zu den simultanen Ergebnissen ist mit maximal 1,14 %-Punkten aber vertretbar.

### 5 Langzeitcharakterisierung der Alterung der DMFC

Um die Alterung der DMFC bewerten zu können, wird im Folgenden ein 25.000-Stunden-Versuch eines DMFC-Systems ausgewertet. Das Kernstück dieser Auswertung beschäftigt sich mit der Änderung von Betriebsparametern bedingt durch die Alterung. Im Fokus stehen dabei die Auswirkungen der Alterung auf das Gesamtsystem, hinsichtlich Langzeitstabilität und maximalem Stackwirkungsgrad.

#### 5.1 Auswertung des Langzeitversuchs

Im Vorfeld dieser Arbeit wurde mittels eines DMFC-Systems ein Horizontalkommissionierer am FZJ für 25.000 Stunden betrieben [17, 62, 19, 8]. Der im DMFC-System verwendete DMFC-Stack weist die gleichen Spezifikationen der Zellen auf, wie der zur experimentellen Validierung genutzte 5-Zellen-DMFC-Stack aus Kapitel 3.1.

<p><b>Anzahl der vorhandenen Zellen:</b> 88</p> <p><b>Nominalleistung:</b> 1300 W</p> <p><b>Leistungsdichte:</b> 46 mW/cm<sup>2</sup> @ 450 mV</p> <p><b>MEA-Spezifikationen:</b> Johnson Matthey® / Pt/PtRu-Anteil: 4,5 mg/(cm<sup>2</sup> Zelle)</p> <p><b>Elektrolyt:</b> Nafion 115</p> <p><b>Zellfläche:</b> 315 cm<sup>2</sup></p> <p><b>Bipolarplatten:</b> Graphit</p>
--

Den einzigen Unterschied bildet die Anzahl der Zellen. Bedingt durch die hohe Nominalleistung von  $P = 1300 \text{ W}$  besitzt der DMFC-Stack eine Anzahl von 88 Zellen. Innerhalb der 25.000 Stunden wurde das System mit einem charakteristischen Lastprofil des Horizontalkommissionierers beaufschlagt [17, S. 70], das in Zusammenarbeit mit der Firma Jungheinrich unter realen Bedingungen gemessen wurde. Zur Analyse der Alterung wurden Lastpunkte von 50, 75 und 100 mA/cm<sup>2</sup> über den kompletten Zeitraum analysiert und die daraus resultierende Zellspannung ermittelt. Da die Einzelzellspannung in jedem der gewählten Lastpunkte um circa 50 mV variiert, wurde der Mittelwert der Zellspannung gebildet, wodurch eine quantitative Aussage über die alterungsbedingte Abnahme der Zellspannung besteht. Der zeitliche Zusammenhang zwischen konstantem Strom und der daraus resultierenden Spannung ist das Ergebnis der durchgeführten Alterungsuntersuchung, dargestellt in Abbildung 5.1.

## 5 Langzeitcharakterisierung der Alterung der DMFC

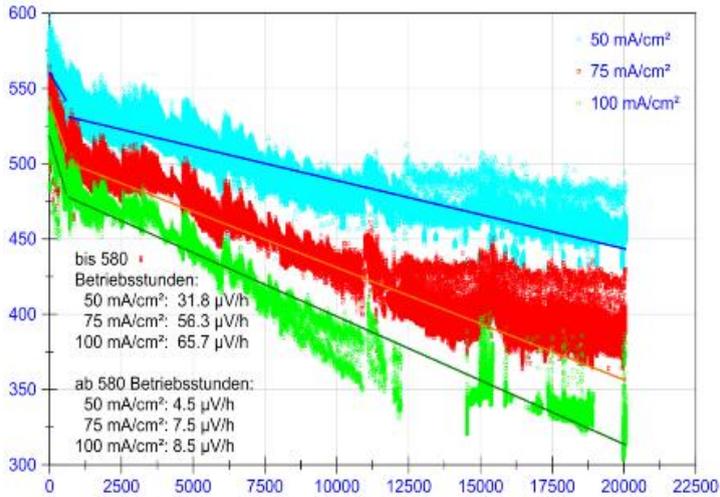


Abbildung 5.1 Zellspannung bei drei verschiedenen Lastpunkten über 20.000 Stunden (Grafik adaptiert von [62])

Die erlangten Messdaten zeigen die qualitative Degradation. Gut zu erkennen ist, dass die Zellspannung bei konstanter Belastung und zunehmendem Betrieb deutlich abnimmt. Es kann eine kontinuierliche Alterung der DMFC beobachtet werden, die sich als weitestgehend linear abzeichnet und durch eine Regression ermittelt wird. Diese Analyse vermittelt zwar einen grundlegenden Eindruck der Alterung, für eine spätere Betrachtung der oben angeführten charakteristischen Merkmale von Betriebsparametern in Bezug auf die Alterung genügt diese Analyse jedoch nicht. Hierfür ist es essentiell, die materialabhängigen Prozessgrößen Zellspannung, Methanol- und Wasserpermeation zu analysieren. Als problematisch stellt sich dabei die Art der Datenakquise heraus, da die bisher generierten Modelle mittels statistischer Versuchsplanung erstellt worden sind. Eine statistische Versuchsplanung kann im Zusammenhang des 25.000-Stunden-Versuchs nicht mehr erfolgen. Hier müssen die erzielten Messdaten zur Analyse genutzt werden, die damit die Grundlage der alterungsabhängigen Modellfindung bilden. Zur Auswertung der Messdaten des 25.000-Stunden-Versuchs liegen alle für die Modelle benötigten Zielgrößen und erklärenden Variablen in 79 Messdateien vor. Die Messungen sind bereits erfolgt und stationäre Messpunkte müssen demnach in den Messdateien gesucht werden. Zudem wurden beim 25.000-Stunden-Versuch nicht explizit stationäre Messpunkte angefahren, wie dies bei der statistischen Versuchsplanung der Fall ist. Die erzielten Messdaten resultieren aus dem Betrieb des DMFC-System innerhalb des Horizontalkommissionierers, weshalb somit keine Aussage über stationäre Messpunkte getätigt werden kann. Zeiträume, in denen erklärende Betriebsparameter und Zielgrößen stationär sind, müssen zuerst identifiziert werden. Bei 25.000 Stunden ist das Volumen an vorliegenden Daten immens; vierzehntägig wurde eine neue Datei erstellt. Die Dateien selbst beinhalten die Messdaten mit einem Messintervall von zwei Sekunden. Bei annähernd 600 stationären Punkten innerhalb einer Datei und einer Suchdauer dieser von zwei Minuten, würden zur Analyse einer Datei circa 20 Stunden vergehen. Manuell würde eine Suche dieser Zeiträume einen zu hohen Zeitaufwand erfordern und den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Im Folgenden werden das Datenvolumen der Messdaten des 25.000-Stunden-Versuchs und der Aufwand zur Findung

stationärer Zustände beschrieben. Tabelle 5.1 fasst das Volumen der Datenaufzeichnung zusammen.

Tabelle 5.1 Datenvolumen des 25.000-Stunden-DMFC-Dauerversuchs

---

### **25.000-Stunden-DMFC-System-Versuch Datenvolumen:**

---

- Menge an Datenpunkten (alle 2 Sekunden gemessen)
  - Zeitraum des Versuchs 2010–2013 (~ 25.000 Betriebsstunden)
  - 79 Dateien zur Auswertung
  - 1 Datei enthält ~ 600.000 Datenpunkte à 2 Sekunden für 2 Wochen
  - Gespeicherte stationäre Datenpunkte zur Analyse (~ 600 bei 2 Wochen)
  - ~ 600 stationäre Datenpunkte pro Datei zur Analyse
  - ~ 2 min Suche bis stationärer Wert → 20 Stunden bei einer Datei
- 

### **→ automatisiertes Analysetool zur Auswertung**

---

Durch das dargestellte Datenvolumen wird schnell deutlich, dass die Auswertung der Daten automatisiert erfolgen muss. Im Gegensatz zur statistischen Versuchsplanung weisen die Messdaten zusätzliche Nachteile auf. Zum einen liegen keine gemessenen stationären Zustände der DMFC vor und zum anderen kommt es bei der Analyse vorhandener Messdaten zu Grenzen in der Modellfindung, auf die im Folgenden eingegangen wird.

### **Begrenzung der Modellfindung**

Die Alterung des DMFC-Stacks ist, wie in Kapitel 2.6.3 beschrieben, stark von Betriebsparametern wie Stacktemperatur und Ausgangsleistung abhängig. Je größer die entnommene Leistung, desto schneller schreitet die Alterung der DMFC voran. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 2.6.3 erläutert. Da im Dauerversuch die Leistung durch ein Leistungsprofil vorgegeben wurde, ist keine Aussage über eine variable Leistung in Abhängigkeit mit der daraus resultierenden Alterung gegeben. Abbildung 5.4 veranschaulicht die vorgegebene Stromdichte des Lastverlaufs. Damit bleibt die spätere Modellentwicklung von der Leistungsabgabe unberührt und geht nicht als Variable mit in die Modellfindung ein. Gleiches gilt für die Stacktemperatur, da diese im Zusammenhang der Wasserrückgewinnung möglichst hoch gehalten wurde, um entstehendes Reaktionswasser kathodenseitig mit geringer Leistung aus dem Abgas auszukondensieren. Dabei ergaben sich je nach Betriebspunkt verschiedene Stacktemperaturen. Weiterhin kam es, bedingt durch Stillstandszeiten des DMFC-Systems, zu diversen Aufheizphasen des DMFC-Stacks bei dem die Stacktemperatur ebenfalls große Änderungen erfuhr. Durch die betriebsbedingte Variation der Stacktemperatur ist ebenfalls kein Zusammenhang zur Alterung gegeben, wodurch die Stacktemperatur nicht zur Alterungsbestimmung genutzt werden kann. Die einzige Variable, die zusätzlich in die Modellierung integriert wird, ist die des Alterungsgrad  $t_{\text{Alterung}}$ . Da die exakte Bestimmung der Alterung durch den Einfluss der Leistungsabgabe und der Stacktemperatur nicht vorhersagbar ist, wird die Variable  $t_{\text{Alterung}}$  allerdings nur zur Bewertung des Alterungsgrads eingesetzt, nicht aber zu dessen Terminierung.

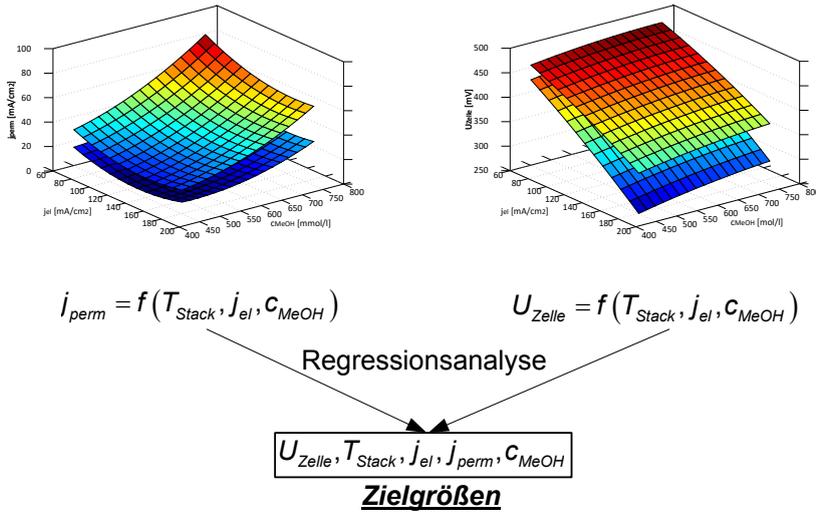


Abbildung 5.2 Zielgrößen zur Regressionsanalyse

Aufgrund der fehlenden Messdaten der Wasserpermeation reduziert sich der Einfluss der Alterung auf die Modelle der Methanolpermeation und Zellspannung. Zur automatisierten Auswertung werden zunächst die Zielgrößen und die dazugehörigen beschreibenden Betriebsparameter bestimmt, die für eine spätere Regressionsanalyse benötigt werden. Abbildung 5.2 zeigt die beiden empirischen Modelle der Methanolpermeation und der Zellspannung sowie die daraus abgeleiteten Zielgrößen, die in einem stationären Zustand vorliegen müssen.

Diese fünf Prozessgrößen gilt es zu detektieren und hinsichtlich des Modells zu analysieren. In dieser Arbeit wurde ein spezielles Analysetool zur Detektion von stationären Messpunkten und der anschließenden Parameteridentifikation entwickelt. Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Ablauf der Messdatenanalyse bis hin zum Regressionsmodell. Die Entwicklung dieses Analysetools wurde – wie auch die anderen Entwicklungen in dieser Arbeit – in der Entwicklungsumgebung LabVIEW durchgeführt. Dabei geht das Analysetool wie folgt vor: Zuerst werden die Rohdaten in einer Datei über die spezifischen Kenndaten des DMFC-Stacks in die gesuchten Zielgrößen umgerechnet. Anschließend werden die Daten einer Messdatei komplett in ein internes Datenfeld eingelesen. Da die Steuerung des Horizontalkommissionierers unterschiedlichste Aufgaben zu bewältigen hatte, entstanden unterschiedliche Zykluszeiten des Messintervalls, die sich jedoch nur geringfügig voneinander unterscheiden und für Steuerungsaufgaben irrelevant sind. Trotzdem betragen die Messintervalle der gemessenen Daten annähernd zwei Sekunden, unterscheiden sich jedoch im Millisekundenbereich voneinander. Bei ~ 600.000 Datenpunkten in einer Datei kann dies schnell zu Fehlinterpretationen der Zeit von mehreren Minuten führen. Um dies zu verhindern, wird nach Einlesen der Messdaten eine Dateninterpolation durchgeführt, in der die Zeitabstände beziehungsweise Messintervalle auf genau zwei Sekunden festgesetzt werden.

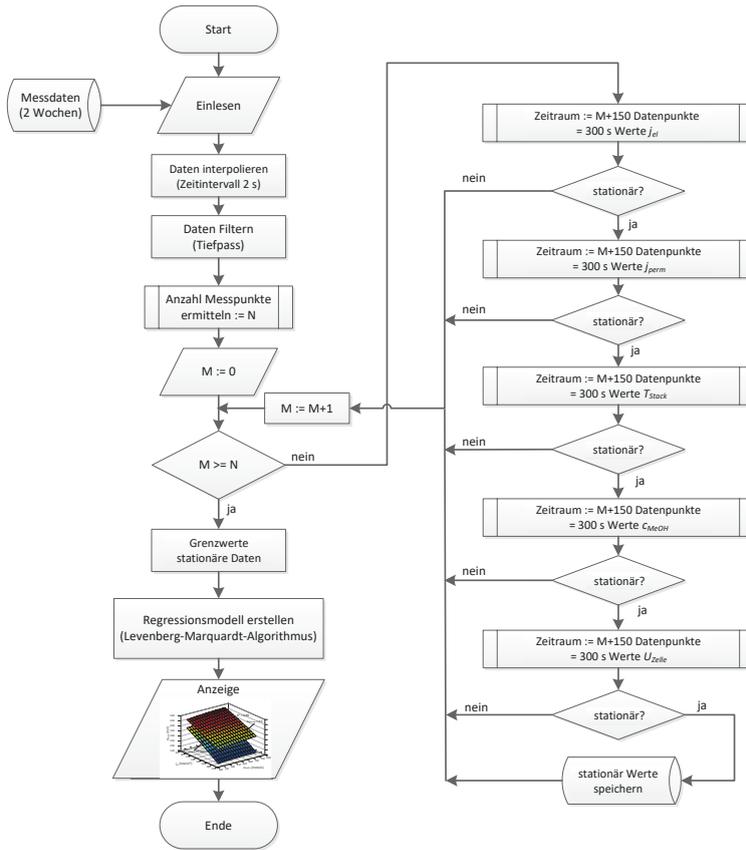


Abbildung 5.3 Schematischer Ablauf des Analysetools zur Parameterfindung

Des Weiteren weisen gegebene Prozessgrößen wie der Stackstrom bedingt durch das Lastprofil des Horizontalkommissionierers ein dynamisches Verhalten auf. Hinzu kommt im Messsignal vorhandenes Signal- und Messrauschen, das für eine schnelle zeitliche Änderung sorgt.

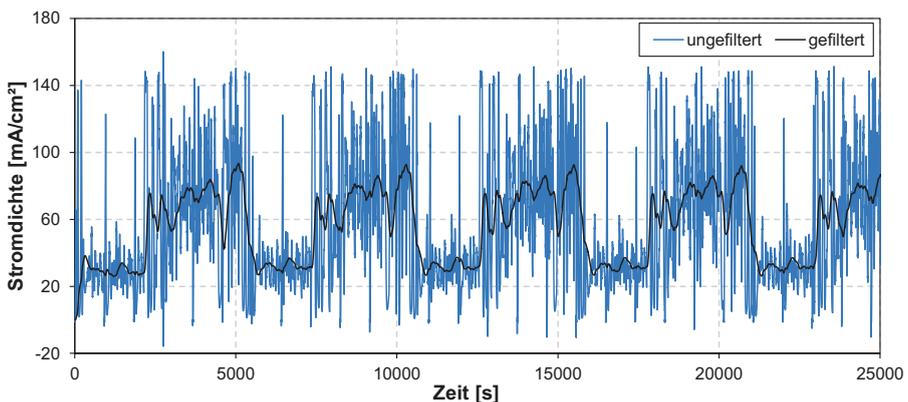


Abbildung 5.4 Filterung der Messdaten anhand der Stromdichte

Dies wirkt sich nachteilig auf die Suche von stationären Zuständen aus, sodass vorhandene Daten durch einen Tiefpass gefiltert werden. Auf die späteren Regressionsmodelle hat dieses Vorgehen keinen Einfluss, denn es dient lediglich der Ablafoptimierung des vorhandenen Algorithmus. In Abbildung 5.4 ist die Filterung der Messdaten anhand der Stromdichte dargestellt. Zur Filterung der Messdaten kommt ein Tiefpassfilter zweiter Ordnung mit einer Grenzfrequenz von  $f_G = 1$  mHz zum Einsatz. Die geringe Grenzfrequenz basiert auf den dynamischen Eigenschaften der Stacktemperatur. Die Grenzfrequenz auf höhere Werte zu legen, ist in diesem Zusammenhang nicht geeignet, da sich so nie ein stationärer Zustand einstellen kann. Die Beurteilung vorhandener Messsignale und der sich ergebenden Grenzfrequenz kann Anhang A.7 entnommen werden.

Sind die Messdaten interpoliert und gefiltert, werden sie zur Modellfindung analysiert. Um die Alterung der DMFC mit in das Modell einfließen zu lassen, muss definiert werden, wie eine Detektion dieser in den vorhandenen Daten stattfinden soll. Die Modelle der empirischen Modellierung in Kapitel 4.1.3 liefern nur Momentanwerte der Betriebsparameter. Aufgrund der Tatsache, dass die Betriebsparameter durch die Alterung aber ihre Werte über 25.000 Stunden verändern, müssen die empirischen Modelle zur eindeutigen Bestimmung der Alterung erweitert werden. Die grundsätzliche Struktur der Zielfunktion aus Kapitel 4.1.3 soll dabei allerdings weiterhin erhalten bleiben. Wie beschrieben, wird für die Alterung die Variable  $t_{\text{Alterung}}$  durch

$$\text{Alterungsgrad} := t_{\text{Alterung}} \quad (5.1)$$

eingeführt. Diese fließt mit in die Zielfunktionen ein, woraus sich für die Methanolpermeation die Gleichung

$$\begin{aligned} \hat{j}_{\text{perm}} = & d_0 + d_1 j_{\text{el}} + d_2 T_{\text{Stack}} + d_3 c_{\text{MeOH}} + d_{11} j_{\text{el}}^2 + d_{12} j_{\text{el}} T_{\text{Stack}} \\ & + d_{13} j_{\text{el}} c_{\text{MeOH}} + d_{22} T_{\text{Stack}}^2 + d_{23} T_{\text{Stack}} c_{\text{MeOH}} + d_{33} c_{\text{MeOH}}^2 \\ & + z_1 t_{\text{Alterung}} + z_2 t_{\text{Alterung}}^2 + z_3 t_{\text{Alterung}} j_{\text{el}} + z_4 t_{\text{Alterung}} T_{\text{Stack}} + z_5 t_{\text{Alterung}} c_{\text{MeOH}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

ergibt. Wird die Erweiterung auch bei der Zellspannung durchgeführt, wird diese durch

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\text{Zelle}} = & e_0 + e_1 j_{\text{el}} + e_2 T_{\text{Stack}} + e_3 c_{\text{MeOH}} + e_{11} j_{\text{el}}^2 + e_{12} j_{\text{el}} T_{\text{Stack}} \\ & + e_{13} j_{\text{el}} c_{\text{MeOH}} + e_{22} T_{\text{Stack}}^2 + e_{23} T_{\text{Stack}} c_{\text{MeOH}} + e_{33} c_{\text{MeOH}}^2 \\ & + y_1 t_{\text{Alterung}} + y_2 t_{\text{Alterung}}^2 + y_3 t_{\text{Alterung}} j_{\text{el}} + y_4 t_{\text{Alterung}} T_{\text{Stack}} + y_5 t_{\text{Alterung}} c_{\text{MeOH}} \end{aligned} \quad (5.3)$$

beschrieben. Dabei fließen die Betriebsparameter Stromdichte, Methanolkonzentration und Stacktemperatur linear in die Gewichtung der Alterung mit ein. Zur Nutzung der neu definierten Zielfunktionen (5.2) und (5.3) wird die Initialdatei – das heißt die Datei mit Messdaten, bei der noch keine Alterung stattgefunden hat – zur Parameteridentifikation der  $d$ - und  $e$ -Parameter herangezogen. Diese Art der Parameteridentifikation ist gleich der empirischen Modellierung in Kapitel 4.1.3 und liefert nur Momentanwerte der Betriebsparameter. Sind diese Parameter identifiziert, werden im nächsten Schritt die  $y$ - und  $z$ -Parameter der Zielfunktion genutzt, die der Alterungsbewertung des Modells dienen. Ähnlich wie bei der Parameteridentifikation der  $d$ - und  $e$ -Parameter, sind die  $y$ - und  $z$ -Parameter abhängig von den vorhandenen Eingangsgrößen. Zur Findung der  $y$ - und  $z$ -Parameter verharren die  $d$ - und  $e$ -Parameter konstant. Damit dienen die  $y$ - und  $z$ -Parameter

ausschließlich der Bewertung der Alterung. Um die Alterung adäquat mit in die Modellierung zu integrieren, muss zu fest definierten Zeitpunkten eine Datenanalyse stattfinden, wobei die Dateien nicht über den gesamten Zeitraum von zwei Wochen untersucht werden, da dort bereits eine Alterung stattfindet und ein Sprung von einer zur nächsten Datei immer nur eine minimale zeitliche Alterung bedeuten würde. Das Modell einer Datei mit der Alterung von zwei Wochen würde den bestmöglichen Fit der  $d$ - und  $e$ -Parameter ergeben, wodurch eine Abhängigkeit zur Alterung nicht mehr gegeben wäre. Abbildung 5.5 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

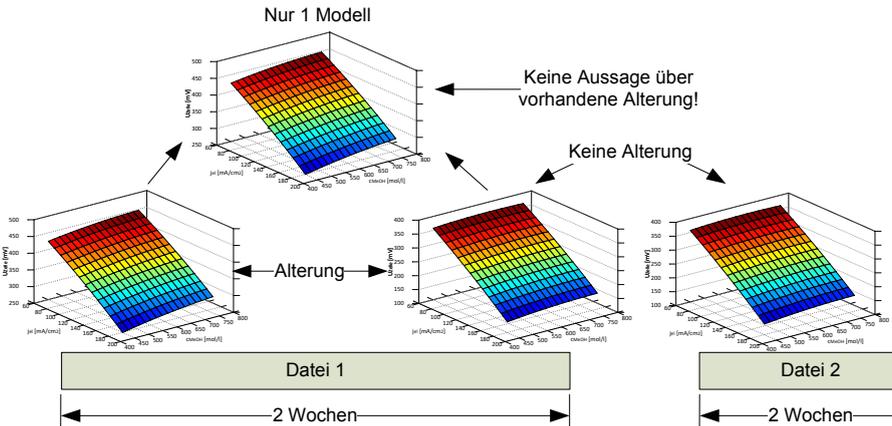


Abbildung 5.5 Falsche Alterungsgradinterpretation

Sollen Modelle in Abhängigkeit der Alterung entstehen, müssen sich die Daten zur Parameteridentifikation auf einen bestimmten fest definierten Zeitraum beschränken.

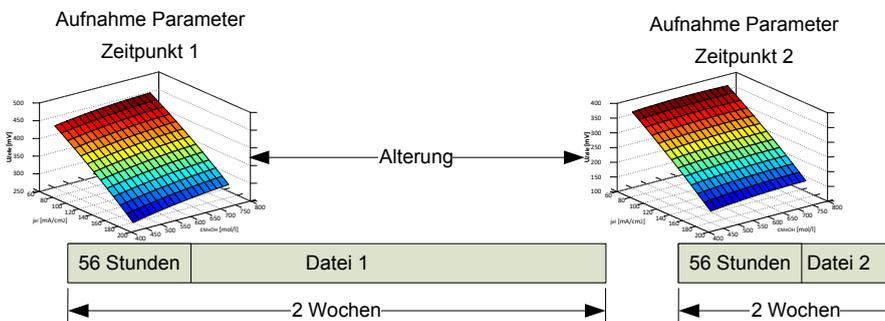


Abbildung 5.6 Richtige Alterungsgradinterpretation

Zu diesem Zweck wird der Alterungsgrad  $t_{\text{Alterung}}$  genutzt. Zur Analyse und Parameteridentifikation wird nur das erste Sechstel der Datei herangezogen. Damit stehen der Parameteridentifikation ausreichend Datenpunkte zur Verfügung, bei denen die Alterung zu vernachlässigen ist. Abbildung 5.6 illustriert den dadurch entstehenden Sachverhalt. Das Analysetool sucht jetzt im ersten Sechstel (56 Stunden) der Messprogramme nach stationären Messpunkten. Durch die Interpolation der Messdaten ist die Anzahl der Messpunkte fest auf zwei Sekunden definiert und genaue Zeitintervalle können bestimmt werden.

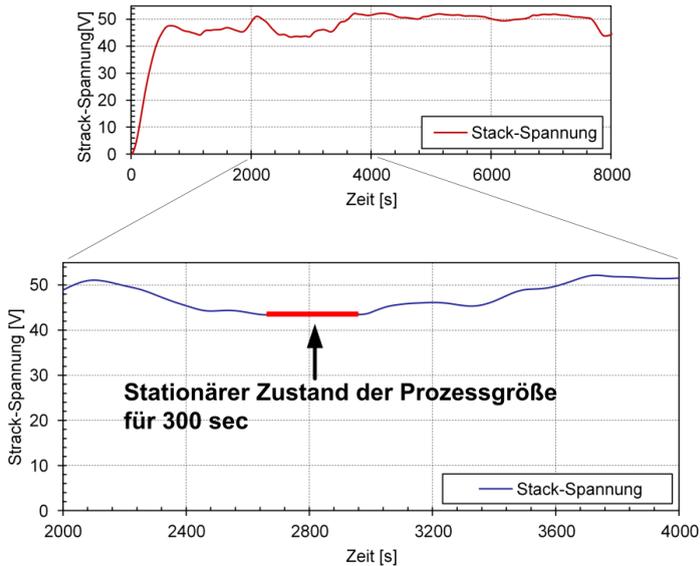


Abbildung 5.7 Stationärer Zustand über 300 Sekunden

Zur Suche nach stationären Messbereichen wird ein iteratives Verfahren genutzt. Die Anzahl der iterativen Zyklen ist gleich der Messpunkte  $M$  für 56 Stunden. Die Iteration  $N$  beginnt beim ersten Messpunkt  $N := 0$ , an dem die folgenden 150 Messpunkte eingelesen und die Standardabweichung gebildet werden. Abbildung 5.3 zeigt das schematische Vorgehen. In diesem Kontext wird die Standardabweichung als ein Bewertungskriterium des stationären Zustands genutzt. Bleiben die Messwerte über den Messzeitraum von 150 Messpunkten, beziehungsweise 300 Sekunden konstant, so wird die Standardabweichung minimal. Variieren die Messdaten während der 150 Messpunkte, so ergibt sich eine größere Standardabweichung. Für die Suche eines stationären Zustands werden die Messdaten mittels des Bewertungskriteriums Standardabweichung analysiert. In Abbildung 5.7 ist die Vorgehensweise der Suche dargestellt, wobei ein stationärer Zustand mit

$$s_{\text{stationär}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{150} (x_i - \bar{x})^2}{150}} \quad (5.4)$$

bewertet wird. Der Wert  $x$  beschreibt dabei die gemessene Prozessgröße. Der Schwellwert  $S_{\text{stationär}}$  für die Bestimmung eines stationären Zustands hat sich mit

$$S_{\text{stationär}} := 0,2 \quad (5.5)$$

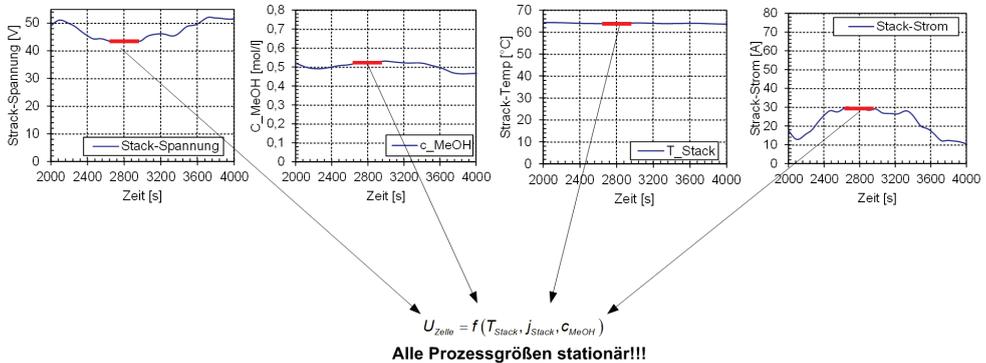
als geeignet erwiesen. Dabei muss für einen stationären Zustand die Bedingung

$$s_{\text{stationär}} \leq S_{\text{stationär}} \quad (5.6)$$

gelten.

## 5.1 Auswertung des Langzeitversuchs

Bei jedem Iterationsschritt werden die Zielgrößen des Regressionsmodells auf ihren stationären Zustand hin geprüft. Nur wenn alle gesuchten Prozessgrößen stationär sind, wird ihr Wert in einem Datenfeld gespeichert und der Iterationszähler inkrementiert.



Stationäre Werte speichern und Suche um 1 Zeitintervall verschieben

Abbildung 5.8 Suche des stationären Zustands

Sind die Prozessgrößen jedoch nicht stationär, wird der Iterationszähler ohne Datenspeicherung um einen Schritt inkrementiert.

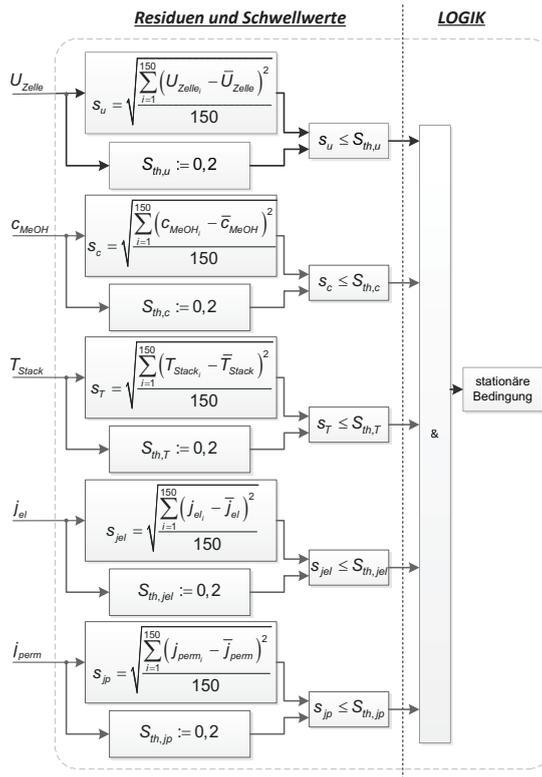


Abbildung 5.9 Verifikation der Stationarität aller Prozessgrößen

## 5 Langzeitcharakterisierung der Alterung der DMFC

Abbildung 5.8 verdeutlicht den Sachverhalt. Die Logik zur Identifikation eines stationären Zustands von Prozess- und Zielgrößen wird in Abbildung 5.9 ersichtlich. Sind alle Messpunkte der 56 Stunden einer Messdatei auf ihren stationären Zustand hin geprüft, werden die damit gefundenen Daten um den vorhandenen Alterungsgrad  $t_{\text{Alterung}}$  erweitert.

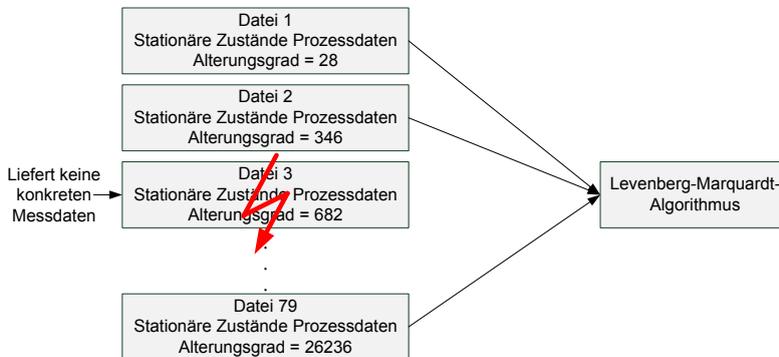


Abbildung 5.10 Aussortieren der Messdateien ohne Lastbetrieb

Dabei besteht die Möglichkeit, dass mit gesetztem Schwellwert  $S_{\text{stationär}}$  mehrere aufeinander folgende Messpunkte stationär sind, da sich ihre Standardabweichung innerhalb des Schwellwerts der Gleichung (5.6) befindet. Aus diesem Grund werden mehrfach vorhandene stationäre Messpunkte zu einem zusammengefasst, was zu einer Datenreduzierung und damit zu einer optimierten Parameteridentifikation im Levenberg-Marquardt-Algorithmus führt. Das Analysetool wiederholt diesen Vorgang für die folgenden 79 Dateien. Zu jedem der gefundenen stationären Zustände einer Datei wird jeweils der Alterungsgrad mitgespeichert, der der späteren Parameteridentifikation der  $y$ - und  $z$ -Parameter dient. Dabei weisen sich nicht alle Dateien durch den Lastbetrieb des DMFC-Systems aus. Beim Betrieb des Horizontalkommissionierers gab es diverse Stillstandszeiten, bei denen keine geeigneten Messdaten zur Analyse vorlagen. Diese Dateien werden nicht zur Datenfindung eingesetzt, sondern im Vorhinein detektiert und folglich aussortiert. Abbildung 5.10 illustriert diese Gegebenheit.

Durch die gefundenen Daten findet mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus die Parameteridentifikation durch die Zielfunktion (5.2) und (5.3) statt, wobei die  $y$ - und  $z$ -Parameter generiert werden. Wie bereits beschrieben, dienen die  $y$ - und  $z$ -Parameter ausschließlich der Alterungsdetektion der vorhandenen Messdatenanalyse. Durch diese Art der Parameteridentifikation besteht die Möglichkeit, gefundene Parameter an Modellen anderer DMFC-Stacks mit gleicher MEA zu adaptieren. Damit wird ein allgemeingültiges Alterungsmodell geschaffen, das in vorhandenen Systemen zur optimalen Betriebsführung genutzt werden kann. Die gefundenen Parameter und die daraus generierten Modelle werden im folgenden Kapitel 5.2 dargestellt.

### 5.2 Alterungsabhängige Modelle der DMFC

Bei den hier vorgestellten Modellen findet als erstes ein Vergleich der gefundenen  $e$ - und  $d$ -Parameter mit vorhandenen Modellen statt. Durch die in Kapitel 4.1.3 erstellten Modelle wurde eine statistische Versuchsplanung zur Findung der  $a$ - und  $c$ -Parameter

genutzt. Da der DMFC-Stack im Horizontalkommissionierer die gleiche Spezifikationen aufweist, findet eine Gegenüberstellung der generierten Modelle durch die statistische Versuchsplanung und der durch den Algorithmus in Abbildung 5.3, erzielten Modelle statt.

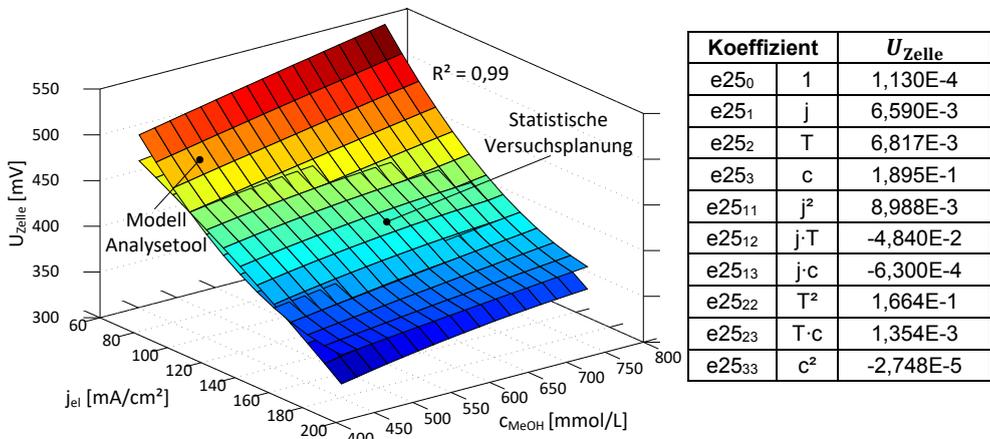


Abbildung 5.11 Gegenüberstellung des Zellspannungsmodells durch statistische Versuchsplanung und Analysetool

Jedoch muss in diesem Zusammenhang beachtet werden, dass die statistische Versuchsplanung nicht bei null Betriebsstunden durchgeführt wurde [80]. Durch die Aufzeichnung vorhandener Messdaten kann festgehalten werden, dass die Messungen bei  $t_{\text{Betrieb}} \sim 2100$  Stunden gestartet wurden. Somit müssen vorhandene Betriebsstunden mit in die Bewertung einfließen. Da die empirischen Modelle der statistischen Versuchsplanung zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Integration der Betriebsstunden zulassen, werden die generierten Modelle der Langzeitcharakterisierung mit den vorhandenen Betriebsstunden beaufschlagt, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Zuerst werden die Modelle der Zellspannung mit einander verglichen. Die Stacktemperatur wird dabei auf  $T_{\text{Stack}} = 60$  °C konstant gehalten. Abbildung 5.11 zeigt die unmittelbare Gegenüberstellung beider Modelle. Das Bestimmtheitsmaß bei dem über das Analysetool generierten Modell beträgt  $R^2 = 0,99$ . Damit besteht auch hier eine gute Annäherung an die Realität. Im Vergleich zeigt die Zellspannung, die über das Analysetool erzielt wurde, die gleichen qualitativen Zusammenhänge wie das Modell der statistischen Versuchsplanung. Bei hohen ( $j_{el} > 140$  mA/cm<sup>2</sup>) und niedrigen Stromdichten ( $j_{el} < 80$  mA/cm<sup>2</sup>) zeichnet sich das Modell des Analysetools durch höhere Zellspannungen von maximal  $\Delta U_{Zelle} = 50$  mV aus. Die Abhängigkeit zur Methanolkonzentration hingegen weist nur eine geringe Abweichungen bei kleinen Stromdichten auf. Hier verzeichnet das Modell des Analysetools einen weitaus schnelleren Anstieg der Zellspannung mit steigender Methanolkonzentration. Dieser Effekt nimmt bei steigender Stromdichte rasch ab.

Das Bestimmtheitsmaß des Modells der Methanolpermeation beträgt  $R^2 = 0,98$  und ist somit minimal schlechter als das der vorhandenen Zellspannung, bildet aber trotzdem die Realität gut ab. Die Modelle der Methanolpermeation weisen ein ähnliches Verhalten zum Modell der Zellspannung auf. Wie in Abbildung 5.12 ersichtlich, sind auch hier die qualitativen Zusammenhänge gegeben. In Abhängigkeit der Stromdichte offenbart sich der wesentliche Unterschied der Modelle; während sich die Modelle bei hohen Stromdichten

## 5 Langzeitcharakterisierung der Alterung der DMFC

( $j_{el} > 140 \text{ mA/cm}^2$ ) fast identisch verhalten, fällt bei darunterliegenden Stromdichten eine maximale Differenz der Methanolpermeation von  $\Delta j_{perm} = 10 \text{ mA/cm}^2$  ins Auge.

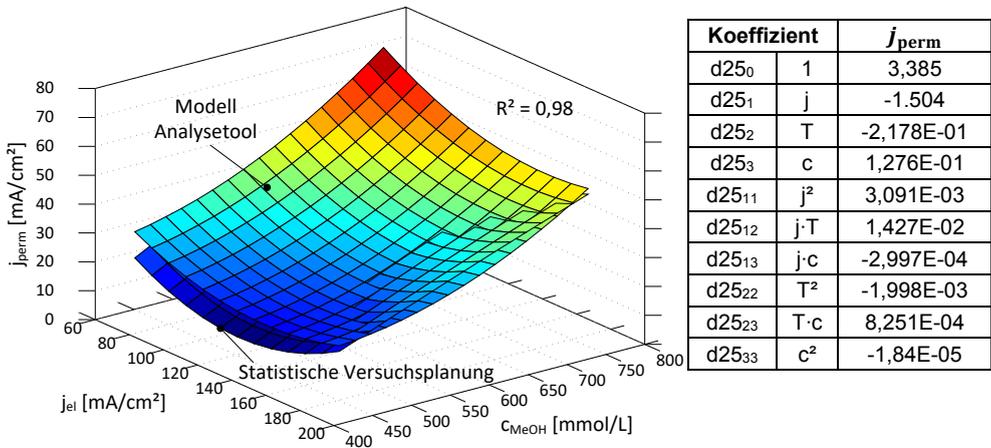


Abbildung 5.12 Gegenüberstellung des Methanolpermeationsmodells durch statistische Versuchsplanung und Analysetool

Bei höheren und kleineren Stromdichten wird die Differenz der Zellspannung jedoch größer. Die Spreizung der Methanolpermeation steigt mit sinkender Stromdichte an. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert einerseits die statistische Versuchsplanung, da diese, wie beschrieben, bei  $t_{Betrieb} \sim 2100$  Betriebsstunden stattfand. In Kapitel 2.6.3 wurde jedoch dargestellt, dass die Geschwindigkeit der Alterung von mehreren Betriebsführungsfaktoren abhängt und der somit ermittelte Alterungsgrad  $t_{Alterung}$  variieren kann, wobei es zu Abweichungen kommt. Andererseits fällt der Arbeitsbereich des DMFC-Systems im Horizontalkommissionierer bei großen Prozesswerten der Stromdichte und der Methanolkonzentration wesentlich kleiner aus, als der der statistischen Versuchsplanung. Dem gegenüber steht die Stacktemperatur des Horizontalkommissionierer die durch den Aufheizprozess einen wesentlich größeren Arbeitsbereich aufweist. Tabelle 5.2 stellt beide Betriebsbereiche gegenüber.

Tabelle 5.2 Betriebsbereich Statistische Versuchsplanung und Analysetool

Betriebsbereich	Statistische Versuchsplanung	Analysetool
$c_{MeOH}$	440 mmol/L...760 mmol/L	400 mmol/L...700 mmol/L
$j_{el}$	65 mA/cm <sup>2</sup> ...185 mA/cm <sup>2</sup>	20 mA/cm <sup>2</sup> ...120 mA/cm <sup>2</sup>
$T_{Stack}$	52°C...68°C	20°C...70°C

Trotz der minimalen Abweichungen innerhalb der Modellierung bilden die Modelle der Zellspannung und Methanolpermeation des Analysetools den DMFC-Prozess adäquat ab, sodass mit diesen eine Bewertung der Alterung erfolgen kann.

Neben dem unmittelbaren Vergleich der beiden Methoden zur Modellgenerierung findet die Bewertung in Abhängigkeit des Alterungsgrads statt. Zur Alterungsgradbestimmung wurden die  $y$ - und  $z$ -Parameter genutzt und daraus die Modelle der Zellspannung und Methanolkonzentration abgeleitet. Bei den erstellten Funktionen wird der Alterungsgrad bei null und 25.000 Stunden konstant gehalten und die Stacktemperatur, wie bei den vorherigen Modellen, auf  $T_{\text{Stack}} = 60\text{ °C}$  gesetzt. Abbildung 5.13 präsentiert das vorhandene Alterungsmodell der Zellspannung nach null und 25.000 Betriebsstunden.

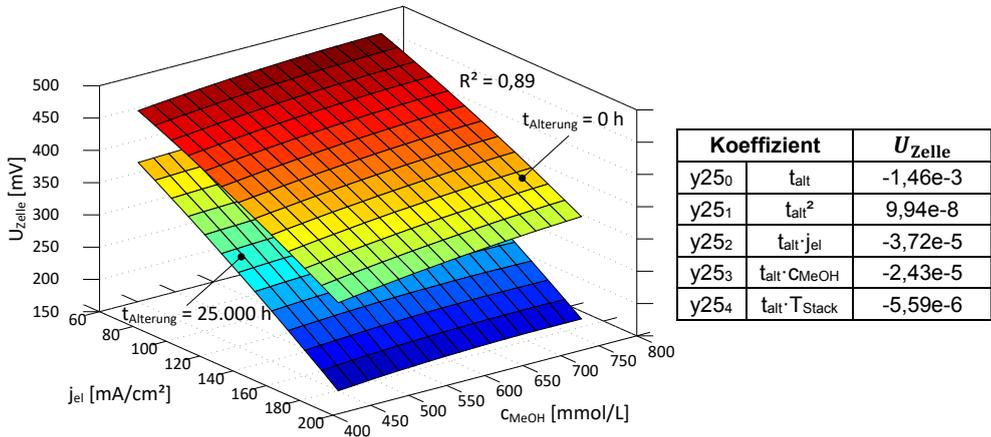


Abbildung 5.13 Zellspannungsmodell nach 0 und 25.000 Betriebsstunden ( $T_{\text{Stack}} = 60\text{ °C}$ )

Bei der Betrachtung wird schnell offensichtlich, dass die Zellspannung mit steigendem Alter bei Stromdichten  $j_{\text{el}} > 180\text{ mA/cm}^2$  um  $\Delta U_{\text{Zelle}} = 150\text{ mV}$  stark absinkt. Dieser Effekt wurde bereits in Abbildung 5.1 anhand der Alterungsbewertung der Zellspannung bei konstanten Stromdichten über 20.000 Stunden aufgezeigt. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei  $R^2 = 0,89$  und zeichnet somit die Alterung realitätsgetreu ab. Das Absinken der Zellspannung bei konstanter Last ist vor allem der elektrochemischen Alterung geschuldet. Hier ist in erster Linie der in Kapitel 2.6.3 beschriebene Abbau des Rutheniums als Hauptgrund zu nennen, aber auch andere Alterungsmechanismen können eine Rolle spielen.

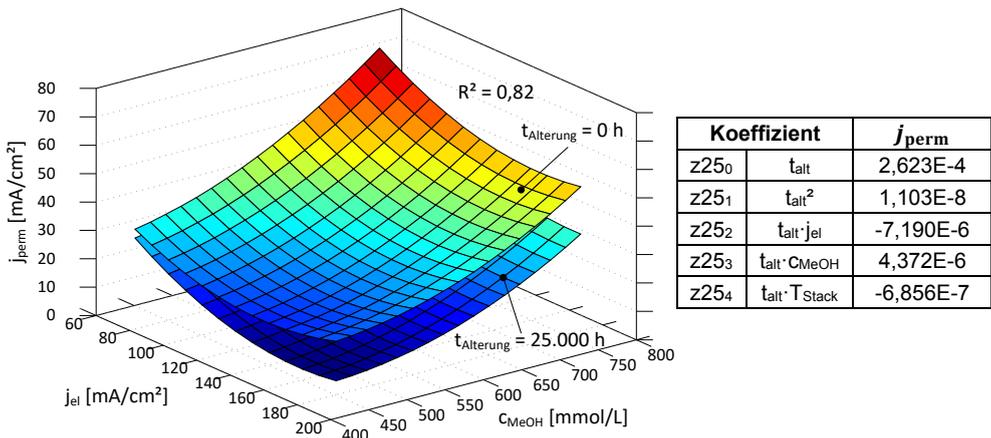


Abbildung 5.14 Methanolpermeationsmodell nach 0 und 25.000 Betriebsstunden ( $T_{\text{Stack}} = 60\text{ °C}$ )

## 5 Langzeitcharakterisierung der Alterung der DMFC

Neben dem Absinken der Zellspannung bei erhöhter Stromdichte spielt die Methanolkonzentration eine weitere Rolle. Es ist ersichtlich, dass die Zellspannung bei Alterung und steigender Methanolkonzentration nicht mehr steigt, sondern konstant bleibt (siehe Abbildung 5.13). Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die Methanolpermeation, die bei Alterung, hoher Stromdichte und Methanolkonzentration geringer wird, was dazu führt, dass weniger Methanol zudosiert werden muss und weniger Ladungsträger zur Verfügung stehen, wodurch die Zellspannung absinkt. Abbildung 5.14 visualisiert die Methanolpermeation nach null und 25.000 Betriebsstunden, wobei deutlich wird, dass die Alterung einen weitaus geringeren Einfluss auf die Methanolpermeation hat als auf die Zellspannung. Die Spreizung der beiden Modelle bei unterschiedlichen Betriebsstunden fällt wesentlich geringer aus. Während sich bei geringen elektrischen Belastungen die Methanolpermeation mit steigender Alterung weitestgehend gleich den Anfangsbedingungen verhält, wird bei zunehmender Stromdichte die Methanolpermeation kleiner. Wie im Zusammenhang der Zellspannung beschrieben, sinkt auch die Methanolpermeation mit steigender Alterung bei Stromdichten  $j_{el} > 180 \text{ mA/cm}^2$  um  $\Delta j_{perm} = 20 \text{ mA/cm}^2$  stark ab, was ursächlich eine mechanische Alterung der Membran vermuten lässt. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise ein Aufquellen der Membran denkbar, aber auch Verschmutzungen im Anodenkreislauf durch Graphit der Bipolarplatten können als Ursache einer Verminderung der Methanolpermeation nicht ausgeschlossen werden. Diese sind jedoch noch nicht vollkommen erforscht, sodass eine Aussage über die genauen Vorgänge nicht möglich ist. Das Bestimmtheitsmaß bildet mit  $R^2 = 0,82$  eine gute Abbildung zur Realität.

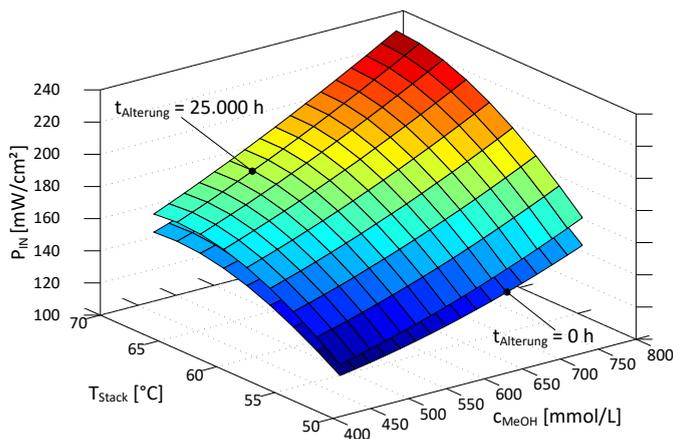


Abbildung 5.15 Spezifische Eingangsleistung nach 0 und 25.000 Betriebsstunden ( $U_{Zelle} = 400,4 \text{ mV}$ )

Bedingt durch die Alterung ändert sich auch die spezifische Eingangsleistung. In Abbildung 5.15 ist die spezifische Eingangsleistung bei null und 25.000 Betriebsstunden gegenübergestellt. Da sich die Eingangsleistung, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, aus den Modellen der Zellspannung und Methanolkonzentration zusammensetzt, entstehen keine weiteren Parameter durch eine Modellfindung. Die Zellspannung wird auf  $U_{Zelle} = 400,4 \text{ mV}$  konstant gehalten und entspricht damit einer spezifischen Ausgangsleistung von  $P_{out} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$  bei null Betriebsstunden. Für einen unmittelbaren Vergleich der erzielten Modelle wird die Zellspannung auf ihrem Wert bei 25.000 Betriebsstunden konstant gehalten. Dadurch liegen beide Modelle bis auf  $\Delta P_{in} = 20 \text{ mW/cm}^2$  nah beieinander. Es lässt

sich jedoch direkt erkennen, dass die spezifische Eingangsleistung in das DMFC-System steigt, um die Zellspannung konstant zu halten. Die geringste Differenz beider Modelle lässt sich bei einer Stacktemperatur  $T_{\text{Stack}} = 52 \text{ °C}$  und einer Methanolkonzentration von  $c_{\text{MeOH}} = 440 \text{ mmol/L}$  beobachten, wobei die Funktion der spezifischen Eingangsleistung gleichzeitig hier ihr Minimum findet.

### 5.3 Zusammenfassung und Fazit

Anhand der detaillierten Analyse eines 25.000-Stunden-DMFC-Dauerversuchs fand eine Bewertung relevanter Prozessgrößen hinsichtlich ihres Verhaltens bei voranschreitender Alterung statt. Zuerst wurde ein Analysetool entwickelt, das die Messdaten aus 79 Zwei-Wochen-Messdateien analysierte, um daraus den Alterungsgrad abzuleiten. Dabei wurde die grundlegende Struktur der empirischen Modelle aus Kapitel 4.1.3 genutzt und durch  $y$ - und  $z$ -Parameter erweitert, um die Alterung bestmöglich abzubilden. Die entstandenen alterungsabhängigen Modelle der Zellspannung und Methanolkonzentration wurden durch die Parameter  $y$  und  $z$  mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,8$  gut beschrieben.

Durch die aus der Alterung resultierenden Modelle der Betriebsparameter der DMFC wird der Grundstein zur Konzeptentwicklung der alterungsbedingten Betriebsführungsstrategie gelegt. Die Zellspannung und die Methanolpermeation erfahren aufgrund der Alterung hinsichtlich Wirkungsgrad und Langzeitstabilität eine signifikante Änderung. Im Modell der Zellspannung (siehe Abbildung 5.13) steigt die Stromdichte des Stacks an, da die Zellspannung alterungsbedingt bei gleicher Ausgangsleistung absinkt. Da durch die Stromdichte unmittelbar der Eingangsmassenstrom des Methanols bestimmt wird, sinkt der Wirkungsgrad hierdurch entscheidend ab. Darüber hinaus können durch das Absinken der Zellspannung bei gleicher Ausgangsleistung kritische Betriebsbereiche der Zellspannung entstehen. Neben der Zellspannung steht der Einfluss der Methanolpermeation auf Wirkungsgrad und Langzeitstabilität. Diese sinkt mit zunehmender Alterung und hoher Stromdichte (siehe Abbildung 5.14) und die verringerte Methanolpermeation hat einen signifikant positiven Einfluss auf den Wirkungsgrad des DMFC-Systems. Durch die reduzierte Methanolpermeation muss weniger Methanol dem System zugeführt werden und der Wirkungsgrad steigt – ein immenser Vorteil, da das Absinken des Wirkungsgrads durch die Zellspannung zum Teil kompensiert werden kann. Durch die spezifische Eingangsleistung in Abbildung 5.15 wird aber schnell klar, dass der Wirkungsgrad mit voranschreitender Alterung trotz verringerter Methanolpermeation sinkt, da die spezifische Eingangsleistung ansteigt. Die alterungsabhängigen Modelle bilden damit die Grundlage für weitere alterungsangepasste Betriebsführungskonzepte.



### 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

Fehlertolerante und alterungsbedingte Betriebsführungskonzepte bilden den bedeutsamsten Teil hinsichtlich der geforderten Langzeitstabilität. Bisher lag der Fokus der Betriebsführungskonzepte auf der Robustheit und der Maximierung des Wirkungsgrads. Im folgenden Kapitel werden nun die erstellten Betriebsführungskonzepte hinsichtlich dieser Merkmale auf Alterungs- und Fehlertoleranz ausgeweitet. Dabei findet als erstes eine Bewertung der Alterung und möglicher Fehler hinsichtlich der optimalen Betriebsführung statt.

#### 6.1 Einflüsse auf Betriebsführungskonzepte

Bei DMFC-Systemen ist gerade die Langzeitstabilität ein zentrales Merkmal für deren erfolgreichen Einsatz. Dabei wird die Langzeitperformance zum größten Teil durch die Alterung der eingesetzten Materialien der MEA beeinflusst. Durch die Langzeitcharakterisierung in Kapitel 5 wurde gezeigt, dass sich die Beschaffenheit der Materialien mit der Zeit ändert und einen direkten Einfluss auf essentielle Prozessgrößen hat. Zusammen mit der bis dato vorhandenen Betriebsführung ist dies als problematisch anzusehen, da die beschriebenen Betriebsparameter die Grundlage der bisher entwickelten Betriebsführungskonzepte bilden. Die durch die Betriebsparameter gegebenen Modelle befinden sich sowohl in der robusten MPR als auch in der statisch-ökonomischen Optimierung. Durch die Alterung ändern sich die Parameter der Modelle dieser Prozessgrößen (siehe Kapitel 5) und damit verschieben sich Betriebspunkte, die schnell Randbedingungen verletzen und infolgedessen kritische Betriebszustände auslösen können. Überdies wird der maximale Wirkungsgrad anhand der erstellten Modelle von Prozessgrößen zur Verfügung gestellt, der durch die geänderten Modelle nicht mehr adäquat bereitgestellt werden kann. Ein langzeitstabiler Betrieb wäre dann entsprechend nicht mehr gegeben.

Neben der Alterung spielen Fehler innerhalb des DMFC-Systems eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Langzeitstabilität und den optimalen Betriebsführungsstrategien. Treten Fehler innerhalb des DMFC-Systems auf, verschieben sich, bedingt durch den Integralanteil der MPR, Eingangsgrößen in das System, um den vorhandenen Fehler zu kompensieren. Dadurch ändern sich die Werte vorhandener Prozessgrößen und es kommt zu einer Reduzierung des Wirkungsgrads. Dabei wirken sich gerade Fehler von Sensoren innerhalb des Systems auf den maximalen Wirkungsgrad aus. Auf den Einfluss von Aktuatorenfehlern bezüglich Langzeitstabilität und Wirkungsgrad wurde im Rahmen einer Veröffentlichung eingegangen [34]. Des Weiteren kann es, ausgelöst durch Sensorfehler, zu kritischen Betriebszuständen kommen. Zusätzlich würde bei einem Sensorfehler der Zellspannung die reale Ausgangsleistung von der geforderten abweichen.

Die Einflüsse der Alterung und möglicher Sensorfehler auf vorhandene Betriebsführungsstrategien setzen sich damit aus folgenden Merkmalen zusammen:

- Langzeitstabilität → Verschieben von Betriebspunkten → Kritische Betriebspunkte
- Beeinflussung des maximalen Wirkungsgrads
- Beeinflussung der geforderten Ausgangsleistung

Um auf die Alterung und Fehler adäquat reagieren zu können und die Betriebsführung hinsichtlich der geforderten Gesichtspunkte optimal zu verfahren, findet als erstes eine Bewertung der Alterung und möglicher Sensorfehler im DMF-System mit deren Einfluss auf optimale Betriebsführungsstrategien und kritische Betriebszustände statt.

### 6.1.1 Bewertung der Alterung

Im Zuge der alterungsangepassten Betriebsführung soll bei alterungsbedingt sinkendem Wirkungsgrad gewährleistet werden, dass zu jedem Zeitpunkt der maximale Wirkungsgrad zu Verfügung steht. Kommt die statisch-ökonomische Optimierung aus Kapitel 4.3.3 zum Einsatz, so zeigt sich anhand des Modells (siehe Abbildung 5.15) aus Kapitel 5.2, dass sich auch die zu minimierende spezifische Eingangsleistung alterungsabhängig verhält und mit Alterung ansteigt. Das in Kapitel 4.3.3 erstellte zeitinvariante Modell der spezifischen Eingangsleistung reicht bei fortschreitender Alterung nicht mehr aus, um mit Hilfe der statistisch-ökonomischen Optimierung den maximalen Wirkungsgrad zu ermitteln. Durch diese sowie durch die alterungsbedingte Änderung des DMFC-Prozesses werden ohne Anpassung des Modells der spezifischen Eingangsleistung falsche Betriebspunkte identifiziert, woraufhin der Wirkungsgrad wesentlich schlechter ausfallen würde als mit dem angepassten Modell der Alterung. Daraus folgt, dass bei jedem Alterungsgrad ein neuer optimaler Betriebspunkt mit maximalem Wirkungsgrad existiert. Zur Bewertung des Wirkungsgrads über die vorhandene Alterung des DMFC-Stacks werden die vorhandenen Modelle der optimalen Betriebsführung aus Kapitel 5.4.3 durch das erzielte Modell der alterungsabhängigen spezifischen Eingangsleistung substituiert.

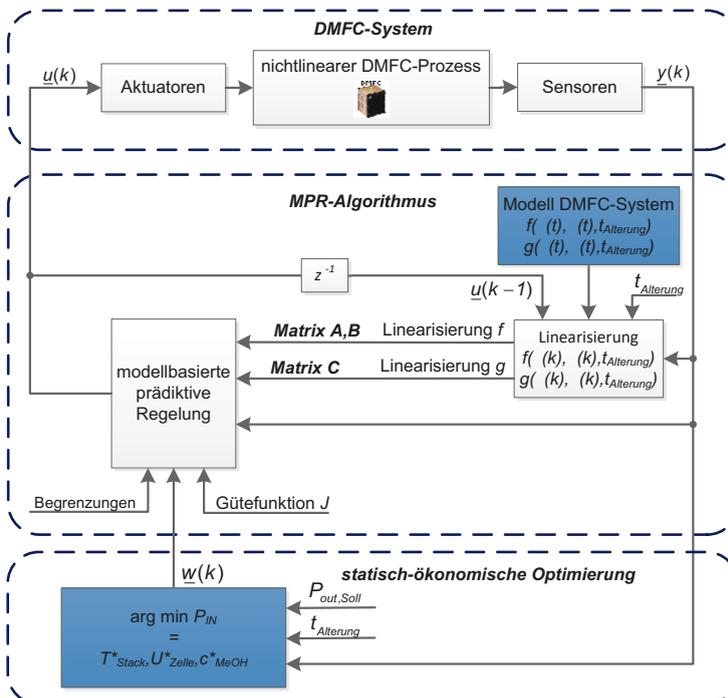


Abbildung 6.1 Optimale Betriebsführung mit alterungsabhängigen Modellen

Abbildung 6.1 zeigt die alterungsangepasste optimale Betriebsführung mit den geänderten Modellen der statisch-ökonomischen Optimierung und der robusten MPR (blau). Dabei findet eine Bewertung der optimalen Betriebsführung in Abhängigkeit der Betriebszeit der DMFC statt. Die Ergebnisse der Alterung und deren Einfluss auf vorhandene Betriebsführungsstrategien erfolgen im Kontext der Bewertung simulativ. Als erstes wurde anhand der alterungsabhängigen Modelle der maximal erreichbare Wirkungsgrad mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung über 25.000 Stunden ermittelt. Zusätzlich fand eine statisch-ökonomische Optimierung ohne Anpassungen des internen Modells an die Alterung statt.

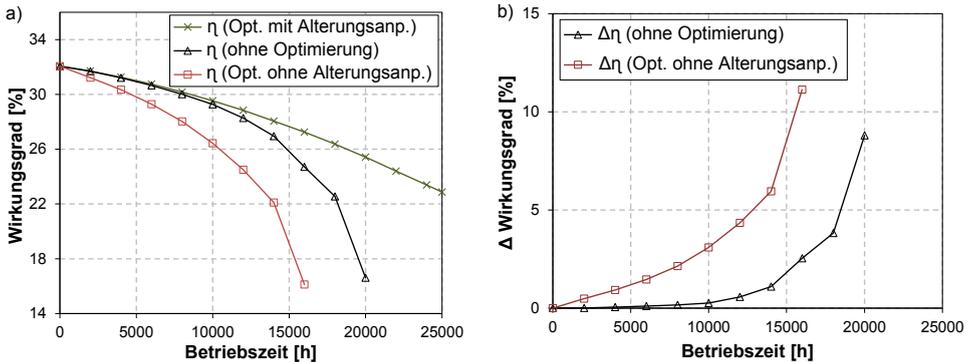


Abbildung 6.2 Wirkungsgrad des DMFC-Stacks über 25.000 Stunden

Dadurch ergaben sich drei verschiedenen Szenarien, die in Abbildung 6.2 illustriert sind. Ausgehend von einer nominalen spezifischen Ausgangsleistungsdichte von  $44,4 \text{ mW/cm}^2$  und einem maximalen Wirkungsgrad bei einer Betriebszeit von null Stunden, findet eine Bewertung anhand der Alterung statt. Dabei wird deutlich, dass der größte Wirkungsgrad dann erzielt wird, wenn die statisch-ökonomische Optimierung ihren Einsatz findet und dabei das alterungsabhängige Modell innerhalb dieser dem aktuellen Alterungsgrad der DMFC entspricht. Trotzdem kommt es aufgrund der Alterung zu einem Absinken des maximalen Wirkungsgrads über die vorhandene Betriebszeit von 25.000 Stunden um 9,18 %-Punkte (siehe Abbildung 6.2a).

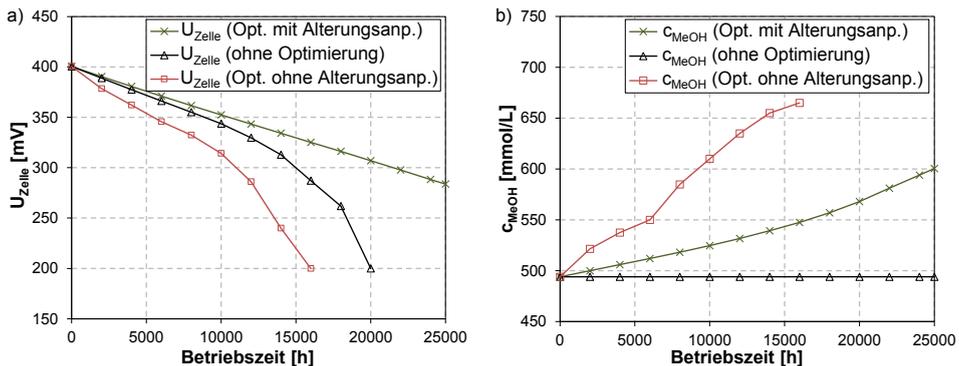


Abbildung 6.3 Zellspannung und Methanolkonzentration des DMFC-Stack über 25.000 Stunden

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

Die Wirkungsgradabnahme weist dabei einen weitestgehend linearen Verlauf auf (siehe Abbildung 6.2a). Weiterhin geht aus den Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 hervor, dass während der gesamten Betriebszeit unter statisch-ökonomischer Optimierung mit angepassten Alterungsmodell keine kritische Betriebszustände wie der minimalen Zellspannung  $U_{Zelle-min} = 200$  mV vorherrschen. Findet hingegen die statisch-ökonomische Optimierung nicht statt, fällt der Wirkungsgrad mit voranschreitender Alterung wesentlich schlechter aus, wobei sich dieser in den ersten 10.000 Betriebsstunden analog zum Wirkungsgrad mit Optimierung und angepassten Alterungsmodell verhält und es zu einer maximalen Abweichung von nur 0,26 %-Punkten gegenüber diesem kommt. Ab 10.000 Betriebsstunden sinkt der Wirkungsgrad ohne Optimierung zunehmend exponentiell ab. Diese Entwicklung ist der verringerten Zellspannung geschuldet (siehe Abbildung 6.3a). Findet keine Optimierung statt, so werden die bisherigen Betriebsparameter Stacktemperatur und Methanolkonzentration weiterhin auf ihren Anfangswerten konstant gehalten (siehe Abbildung 6.3b und Abbildung 6.4a). Die Zellspannung in Abbildung 6.3a ändert jedoch ihren Wert, da durch diese die Ausgangsleistung geprägt wird. Zusätzlich zur voranschreitenden Alterung, die die Zellspannung verringert, wird diese durch die konstante Ausgangsleistung und die damit einhergehende steigende Stromdichte weiter reduziert. Durch diesen Effekt wird ein exponentieller Abfall der Zellspannung ausgelöst.

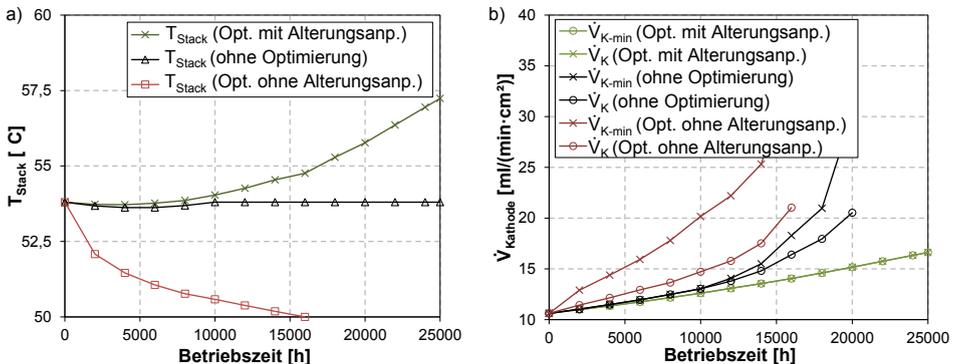


Abbildung 6.4 Stacktemperatur und Kathodenvolumenstrom des DMFC-Stacks über 25.000 Stunden

Aus Abbildung 6.4a geht hervor, dass es bei vorhandener statisch-ökonomischer Optimierung mittels adaptiven Alterungsmodells zu einem Anstieg der Stacktemperatur um  $\Delta T_{Stack} = 3,44$  °C bei 25.000 Betriebsstunden kommt. Gleichzeitig steigt die Methanolkonzentration um  $\Delta c_{MeOH} = 100$  mmol/L an (siehe Abbildung 6.3b), was wiederum eine Steigerung der Zellspannung um circa  $\Delta U_{Zelle} = 100$  mV gegenüber der Betriebsführung ohne Optimierung zur Folge hat. Nach 20.000 Stunden ist der Wirkungsgrad ohne Optimierung bis auf 16 % abgesunken, wobei die Zellspannung ihren kritischen Betriebswert von  $U_{Zelle-min} = 200$  mV erreicht. Die geforderte Ausgangsleistung wird ab diesem Betriebszeitpunkt nicht mehr bereitgestellt, sodass unter dieser Voraussetzung eine optimale Betriebsführung nicht mehr gegeben ist. Bei der statisch-ökonomischen Optimierung hat die Zellspannung bei 20.000 Stunden noch einen Wert von  $U_{Zelle} = 300$  mV (siehe Abbildung 6.3a). Die Differenz des optimalen Wirkungsgrads zur Betriebsführung ohne Optimierung ist Abbildung 6.2b zu entnehmen und liegt mit maximal  $\Delta \eta = 8,8$  %-Punkten bei 20.000 Betriebsstunden. Damit zeigt sich der wesentliche Vorteil der optimalen Betriebsführung erst mit fortschreitender Alterung jenseits der 10.000 Stunden.

In Bezug auf den Kathodenvolumenstrom kann beobachtet werden, dass sich bei vorhandener Optimierung der kleinstmögliche Volumenstrom auf der Kathodenseite einstellt. Dabei markiert  $\dot{V}_{K-\min}$  die untere Grenze des Volumenstroms aus Kapitel 4.3.4. In Abbildung 6.4 ist unmittelbar ersichtlich, dass bei optimalem Wirkungsgrad und adaptivem Alterungsmodell der minimale Volumenstrom erreicht wird und die Stacktemperatur aus diesem Grund nur minimal ansteigt. Für höhere Wirkungsgrade wäre ein weiterer Anstieg der Stacktemperatur optimal. In Abbildung 6.4b werden der minimale Kathodenvolumenstrom und die untere Grenze  $\dot{V}_{K-\min}$  aller drei Szenarien gegenübergestellt. Der Kathodenvolumenstrom ohne Optimierung erfährt auch hier einen Anstieg ab 10.000 Betriebsstunden, um die geforderte Stacktemperatur von  $T_{\text{Stack}} = 53,8 \text{ }^\circ\text{C}$  weiterhin konstant zu halten.

Findet keine Detektion des Alterungsgrads statt, werden die internen Modelle der MPR und der statisch-ökonomischen Optimierung nicht durch fortschreitende Alterung substituiert, sodass bei aktiver statisch-ökonomischer Optimierung der schlechteste Wirkungsgrad über 25.000 Betriebsstunden erreicht wird (siehe Abbildung 6.2a). Qualitativ verhält sich der Wirkungsgrad gleich dem der Betriebsführung ohne Optimierung, fällt jedoch aufgrund der falschen Alterungsannahme des DMFC-Stacks schneller ab. Die statisch-ökonomische Optimierung detektiert weiterhin den maximalen Wirkungsgrad mit Hilfe des DMFC-Modells ohne Alterung, was zu falschen „optimalen“ Betriebspunkten führt. Dabei wird die Stacktemperatur durch die fehlerhafte Detektion der statisch-ökonomischen Optimierung bis auf ihren minimalen Betriebspunkt von  $T_{\text{Stack}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  bei 16.000 Betriebsstunden herabgesetzt (siehe Abbildung 6.4a). In Folge dessen steigt der Kathodenvolumenstrom auf  $\dot{V}_{\text{Kathode}} = 35 \text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$  stark an (siehe Abbildung 6.4b). Die Methanolkonzentration weist einen weitaus größeren Anstieg auf als bei der statisch-ökonomischen Optimierung mit alterungsabhängigem Modell. Abbildung 6.3b zeigt den Anstieg der Methanolkonzentration auf bis  $c_{\text{MeOH}} = 665 \text{ mmol/l}$  bei 16.000 Betriebsstunden. Der daraus resultierende Wirkungsgrad wird in Abbildung 6.2a dargestellt. Dabei kann ein signifikanter Unterschied bereits bei einer geringen Betriebszeit festgestellt werden. Bei 10.000 Stunden sinkt der Wirkungsgrad gegenüber der Optimierung mit alterungsabhängigem Modell um  $\Delta\eta = 3,09 \text{ \%}$ -Punkte. Im Gegensatz zur Betriebsführung ohne Optimierung verschlechtert sich der Wirkungsgrad ebenfalls um  $\Delta\eta = 2,83 \text{ \%}$ -Punkte. Bei 16.000 Betriebsstunden kann die Zellspannung für die geforderte nominale Leistung nicht mehr aufrechterhalten werden, sodass es bereits dort zu einem kritischen Zustand kommt und die Zellspannung bis auf ihr Minimum von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$  absinkt (siehe Abbildung 6.3a). Im Gegensatz zur Betriebsführung ohne statisch-ökonomische Optimierung tritt der kritische Betriebszustand bereits 4.000 Stunden früher ein. Zu dieser Betriebszeit beträgt der maximale Unterschied zur statisch-ökonomischen Optimierung mit Alterungsmodell  $\Delta\eta = 11,13 \text{ \%}$ -Punkte.

### 6.1.2 Bewertung von Sensorfehlern

Hinsichtlich der optimalen Betriebsführung sind Fehler in Sensoren neben der Alterung von essentieller Bedeutung, da es durch solche Fehler zu einem Absinken der maximalen Effizienz kommt. Sensoren, die sich kritisch auf den maximalen Stackwirkungsgrad auswirken und somit in die Fehlerbetrachtung miteinfließen, umfassen den Methanolkonzentrationssensor, den Zellspannungssensor und den Stacktemperatursensor.

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

Als Ausgangspunkt der Bewertung wurde mittels statisch-ökonomischer Optimierung der maximale Wirkungsgrad für die nominale spezifische Leistungsdichte von  $P_{\text{out}} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$  eingestellt, bevor im Folgenden auf dieser Basis eine Bewertung der einzelnen Sensoren stattfindet.

### Fehler des Stacktemperatursensors

Durch die statisch-ökonomische Optimierung in Kapitel 4.3.5 wurde gezeigt, wie variierende Betriebsparameter den maximalen Wirkungsgrad beeinflussen (siehe Abbildung 4.17). Zur Bewertung des maximalen Wirkungsgrads in Abhängigkeit von der fehlerhaften Stacktemperatur, wurde diese im optimalen Betriebspunkt  $T_{\text{Stack}} = 53,8 \text{ }^\circ\text{C}$  um den Wert von  $\Delta T_{\text{Stack}} = \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert, wobei die statisch-ökonomische Optimierung dem fehlerbehafteten System ohne Optimierung gegenübergestellt wird.

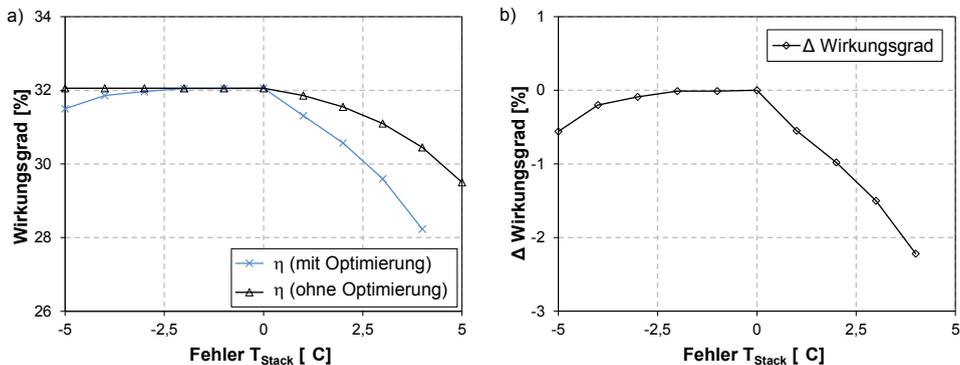


Abbildung 6.5 Wirkungsgrad des DMFC-Stacks mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta T_{\text{Stack}} = \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 6.5 ist der Wirkungsgrad in Abhängigkeit der fehlerbehafteten Stacktemperatur dargestellt. Bei Fehlern der Stacktemperatur kommt es zu schlechteren Wirkungsgraden mit einer Abnahme bis zu  $\Delta\eta = 4 \text{ } \%$ -Punkten bei  $\Delta T_{\text{Stack}} = + 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei zeigt sich, dass positive Fehler einen größeren Einfluss auf den maximalen Wirkungsgrad haben als negative Fehler. Dies resultiert aus der Begrenzung des Kathodenvolumenstroms aus Kapitel 5.4.4 zur Vermeidung kritischer Betriebszustände. Bei negativen Fehlern im Stacktemperatursensor wird mittels robuster MPR versucht, die Stacktemperatur auf ihrem Ausgangswert ohne Fehler von  $T_{\text{Stack}} = 53,8 \text{ }^\circ\text{C}$  zu halten. Abbildung 6.6b zeigt jedoch, dass  $\dot{V}_{K-\text{min}}$  keine weitere Reduzierung des Kathodenvolumenstroms zulässt. Dabei sinkt die fehlerbehaftete Stacktemperatur ab und die reale Stacktemperatur erhöht ihren Wert geringfügig (siehe Abbildung 6.6a), was sich vorteilhaft auf den Wirkungsgrad auswirkt (siehe Abbildung 6.5a). Dieses Verhalten zeigt sich sowohl bei statisch-ökonomischer Optimierung als auch bei einem Betrieb ohne Optimierung.

Bei positiven Fehlern weist der Betrieb ohne statisch-ökonomische Optimierung einen höheren Wirkungsgrad auf als mit Optimierung. Dennoch kommt es auch hier bedingt durch den Sensorfehler der Stacktemperatur zu einer Verschlechterung des Wirkungsgrads in Abbildung 6.5a. Gerade bei positiven Fehlern ist der Unterschied mit  $\Delta\eta > 2\text{ } \%$ -Punkten immens und steigt mit größeren Fehlerwerten an. Das Absinken des Wirkungsgrads (siehe

Abbildung 6.5b) resultiert aus dem fehlerhaften Wert der Stacktemperatur, der ohne Optimierung durch die MPR konstant gehalten wird. Dadurch sinkt der reale Temperaturwert um den Wert des Fehlers ab, was eine verminderte Zellspannung auch ohne Optimierung zur Folge hat (siehe Abbildung 6.7a). Da die Ausgangsleistung durch die MPR konstant beibehalten wird, muss die Stromdichte ansteigen, was ein weiteres Absinken der Zellspannung bewirkt.

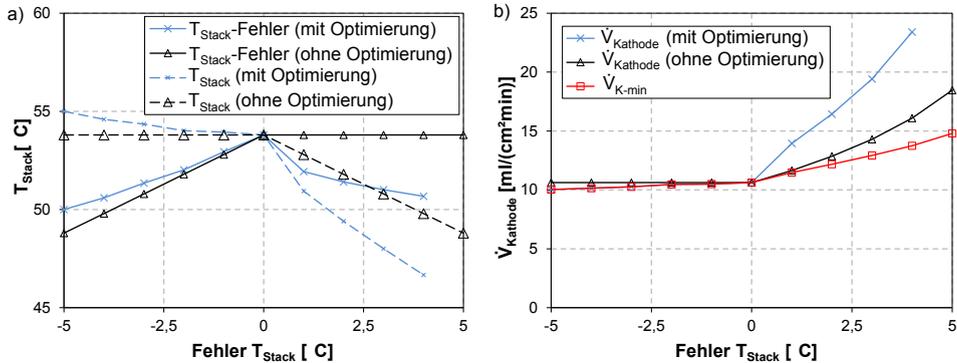


Abbildung 6.6 Stacktemperatur mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta T_{\text{Stack}} = \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Im Gegensatz dazu werden bei einem Betrieb mit statisch-ökonomischer Optimierung neue optimale Betriebsparameter für Zellspannung, Stacktemperatur und Methanolkonzentration ermittelt und der MPR als Sollwerte bereitgestellt. Diese Detektion basiert aber auf der Annahme falscher Stacktemperaturwerte, wodurch es zu einer fehlerhaften Optimierung kommt und der Wirkungsgrad stärker absinkt. Diese Abnahme resultiert bei positiven Fehlern aus der Zunahme der Methanolkonzentration  $\Delta c_{\text{MeOH}} = 100 \text{ mmol/L}$ , die die Methanolpermeation erhöht (siehe Abbildung 6.7b). Gleichzeitig wird ein Abfall der Zellspannung ausgelöst, was wiederum einen Anstieg der Stromdichte zur Folge hat. Dabei zeigt Abbildung 6.7a bei einem positiven Fehler von  $\Delta T_{\text{Stack}} = +5 \text{ } ^\circ\text{C}$  unter Einfluss der statisch-ökonomischen Optimierung ein Absinken der Zellspannung bis auf den kritischen Wert von  $U_{\text{Zelle-min}} = 200 \text{ mV}$ . Die geforderte Ausgangsleistung kann nicht mehr bereitgestellt werden.

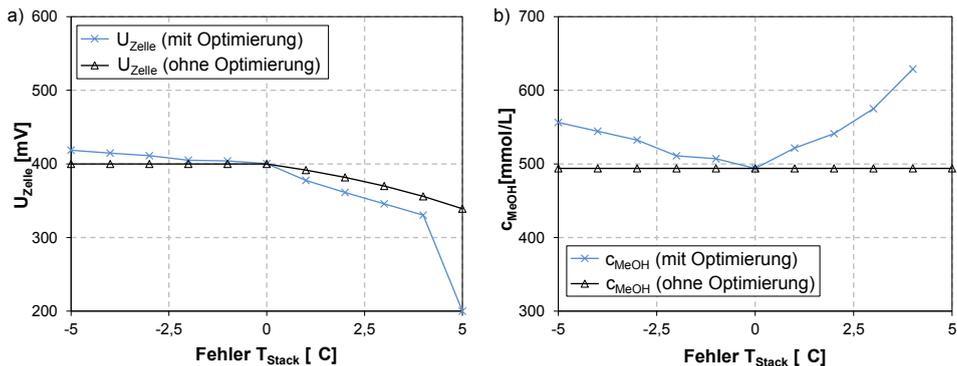


Abbildung 6.7 Zellspannung und Methanolkonzentration mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta T_{\text{Stack}} = \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

Bei negativen Fehlern der Stacktemperatur ist die Änderung der Zellspannung minimal und die der Methanolkonzentration  $\Delta c_{\text{MeOH}} = 50 \text{ mmol/L}$  geringfügiger, sodass der Einfluss auf den Wirkungsgrad wesentlich kleiner ausfällt (siehe Abbildung 6.5a).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei Fehlern des Stacktemperatursensors der maximale Wirkungsgrad nicht mehr erreicht wird. Bei der späteren Fehlerbetrachtung und Rekonfiguration zur optimalen Betriebsführung, muss somit sichergestellt werden, dass im Fehlerfall die statisch-ökonomische Optimierung nicht mehr aktiv ist, um den maximalen Wirkungsgrad zu erzielen und kritische Zustände zu vermeiden. Zusätzlich wird deutlich, dass sich Fehler der Stacktemperatur generell als kritisch hinsichtlich des maximalen Wirkungsgrads auswirken. Folglich muss der vorhandene Sensorfehler detektiert, beurteilt und die optimale Betriebsführung so darauf ausgelegt werden, diesem tolerant zu begegnen um weiterhin den maximalen Wirkungsgrad zur Verfügung stellen zu können.

### Fehler des Methanolkonzentrationsensors

Ähnlich der Stacktemperatur beeinflusst auch ein Fehler im Sensor der Methanolkonzentration den maximalen Wirkungsgrad des DMFC-Systems negativ. Eine Bewertung des maximalen Wirkungsgrads findet gleich der Bewertung der Stacktemperatur statt. Simulativ wurde die Methanolkonzentration ausgehend von  $c_{\text{MeOH}} = 491,42 \text{ mmol/L}$  um  $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100 \text{ mmol/L}$  variiert. Eine Gegenüberstellung des Wirkungsgrads in Abhängigkeit des Sensorfehlers, mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung, erfolgt in Abbildung 6.8a, wobei direkt zu erkennen ist, dass der Einfluss von Fehlern der Methanolkonzentration geringer ausfällt als bei Fehlern der Stacktemperatur. Bei einer Abweichung von  $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100 \text{ mmol/L}$  sinkt der Wirkungsgrad nicht weiter als  $\Delta \eta < 2 \%$ -Punkte ab (siehe Abbildung 6.8a). Auch die Differenz beider Wirkungsgrade und deren Spreizung fallen geringer aus als bei der Stacktemperatur. Gerade bei positiven Fehlern ist die geringe Spreizung, im Gegensatz zur Stacktemperatur, markant (siehe Abbildung 6.8b). Bei  $\Delta c_{\text{MeOH}} = +100 \text{ mmol/L}$  ergibt sich eine maximale Differenz von  $\Delta \eta < 0,5 \%$ -Punkten. Überdies lässt sich in Abbildung 6.9a und Abbildung 6.10a erkennen, dass die MPR im optimierungsfreien Fall des Sensorfehlers die Werte der Stacktemperatur und der fehlerbehafteten Methanolkonzentration konstant hält.

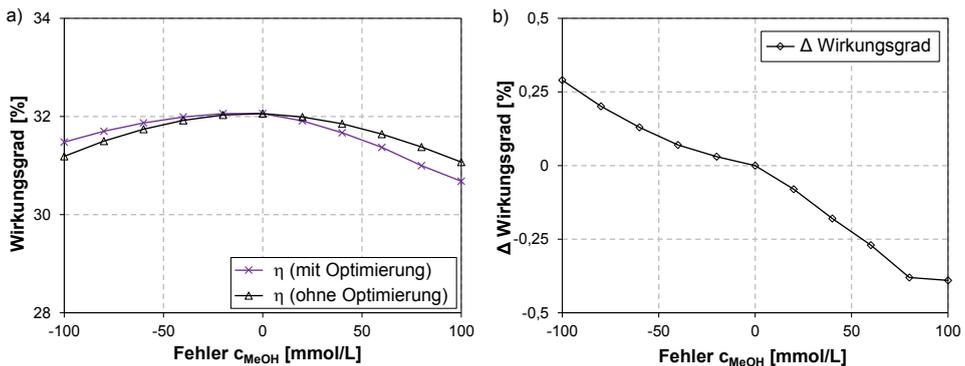


Abbildung 6.8 Wirkungsgrad des DMFC-Stacks mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100 \text{ mmol/L}$

Anders als bei der Stacktemperatur, bei der der Kathodenvolumenstrom durch  $\dot{V}_{K-\min}$  begrenzt wurde, kommt es hinsichtlich des Methanolvolumenstroms zu keiner Begrenzung, wodurch die MPR den fehlerbehafteten Wert der Methanolkonzentration auf dem vorgegebenen Sollwert hält. Abbildung 6.9a zeigt, dass der reale Wert der Methanolkonzentration um die Größe des Fehlers variiert, wodurch es auch ohne Optimierung durch diese fehlerbehafteten Betriebspunkte zu einem Absinken des Wirkungsgrads kommt. Anders als bei der Stacktemperatur, weist die statisch-ökonomische Optimierung bei negativen Fehlern der Methanolkonzentration einen besseren Wirkungsgrad als ohne Optimierung auf (siehe Abbildung 6.8a). Auch hier werden der statisch-ökonomischen Optimierung fehlerhafte Werte der Methanolkonzentration übergeben, die anhand dieser die Optimierung durchführt und der MPR als Sollwerte der Betriebsparameter bereitstellt. Dabei spielt die Methanolkonzentration eine wesentliche Rolle bezüglich des Wirkungsgrads. Bei der statisch-ökonomischen Optimierung steigt der reale Wert dieser um  $\Delta c_{\text{MeOH}} = 100 \text{ mmol/L}$  auf  $c_{\text{MeOH}} = 592,56 \text{ mmol/L}$  geringfügiger an als der Wert ohne Optimierung (siehe Abbildung 6.9a). Aufgrund der geringeren Methanolkonzentration wird die Methanolpermeation reduziert, was sich in einem höheren Wirkungsgrad äußert.

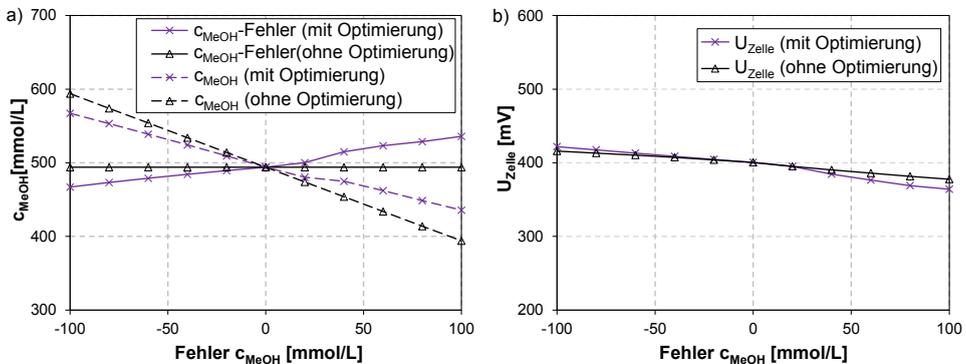


Abbildung 6.9 Methanolkonzentration und Zellspannung mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100 \text{ mmol/L}$

Dabei muss der durch die statisch-ökonomische Optimierung bedingte Wirkungsgrad nicht zwangsläufig besser sein, da dieser von verschiedenen Faktoren wie zum Beispiel Betriebspunkt, Größe des Fehlers oder Grenzwertbedingungen abhängt. In diesem Fall wird dies durch die Stacktemperatur angezeigt, die durch die fehlerhafte Optimierung um  $\Delta T_{\text{Stack}} = 1,42 \text{ }^\circ\text{C}$  angehoben wird (siehe Abbildung 6.10a). Auch hier findet wieder eine Begrenzung durch  $\dot{V}_{K-\min}$  statt (siehe Abbildung 6.10b), ohne die die statisch-ökonomische Optimierung ihr Minimum bei höheren Stacktemperaturen suchen würde, woraufhin der Wirkungsgrad schlechter ausfallen würde als ohne Optimierung. Aus Abbildung 6.8a geht hervor, dass bei einem positiven Fehler genau der gegenteilige Fall eintritt und die statisch-ökonomische Optimierung dort schlechtere Wirkungsgrade aufweist als ohne Optimierung. Hier wird durch die statisch-ökonomisch Optimierung die Stacktemperatur um  $\Delta T_{\text{Stack}} = -2,29 \text{ }^\circ\text{C}$  weiter reduziert, da für den Kathodenvolumenstrom keine obere Begrenzung in diesem Betriebsbereich stattfindet (siehe Abbildung 6.10b).

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

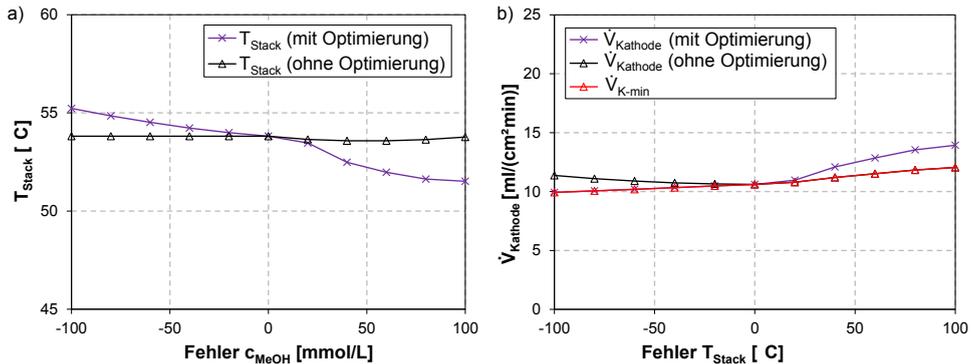


Abbildung 6.10 Stacktemperatur mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100$  mmol/L

Dadurch sinkt die Zellspannung leicht ab, was einen Anstieg der Stromdichte mit sich bringt (siehe Abbildung 6.9b). Des Weiteren ist der reale Wert der Methanolkonzentration unter Einfluss der statisch-ökonomisch Optimierung höher als der ohne Optimierung, woraus wiederum eine erhöhte Methanolverpermeation resultiert (siehe Abbildung 6.9a). Daraus ergibt sich der schlechtere Wirkungsgrad, zu sehen in Abbildung 6.8a.

Im Gegensatz zur Stacktemperatur verhält sich ein Sensorfehler der Methanolkonzentration wesentlich unproblematischer gegenüber kritischen Betriebszuständen. Keiner der Betriebsparameter stößt an die in Kapitel 4.2 eingeführten Begrenzungen. Dabei variiert die Zellspannung in Abbildung 6.9b nur maximal  $\Delta U_{\text{Zelle}} = \pm 20$  mV um ihren fehlerfreien Betriebspunkt. Trotzdem wird deutlich, dass sich Fehler der Methanolkonzentration generell kritisch hinsichtlich des maximalen Wirkungsgrads erweisen. Folglich muss auch ein Sensorfehler der Methanolkonzentration detektiert, beurteilt und die optimale Betriebsführung so darauf ausgelegt werden, diesem tolerant zu begegnen.

### Fehler des Zellspannungssensors

Sensorfehlern in der Zellspannung gilt ein besonderes Augenmerk, da gerade kritische Zustände der Zellspannung zu einer schnellen Alterung des DMFC-Stacks beitragen können (siehe Kapitel 2.6). Wie auch bei den vorherigen Sensorfehlern, hat die Zellspannung Einfluss auf den Stackwirkungsgrad. Eine Bewertung des maximalen Wirkungsgrads findet ebenfalls bei gegebener Zellspannung  $U_{\text{Zelle}} = 400$  mV statt, die simulativ um  $\Delta U_{\text{Zelle}} = \pm 80$  mV variiert wurde. Sensorfehler der Zellspannung müssen differenziert von den Sensoren Methanolkonzentration und Stacktemperatur betrachtet werden, da durch die Zellspannung die Ausgangsleistung des DMFC-Stacks bestimmt wird und die Zellspannung unmittelbar an diese gekoppelt ist. Durch die in Kapitel 4.2 eingeführte MPR und die damit einhergehende Gewichtung der Ausgangsgrößen des DMFC-Systems wird die Ausgangsleistung stark priorisiert, da diese dem Verbraucher bereitgestellt werden muss. Damit wirkt sich ein Fehler doppelt negativ auf das DMFC-System aus. Gerade bei negativen Sensorfehlern ist der Einfluss auf die Zellspannung problematisch. Sinkt die Zellspannung aufgrund eines negativen Fehlers ab, so muss für eine konstante Ausgangsleistung die Stromdichte den Spannungsverlust kompensieren und ansteigen (siehe Abbildung 6.11). Durch diesen Anstieg sinkt die fehlerhafte Zellspannung nun noch weiter ab, um die

geforderte Ausgangsleistung zu erreichen. Aus diesem Grund wird im Gegensatz zu den vorherigen Fehlern bei einem Fehler der Zellspannung diese von der MPR nicht mehr auf den Ausgangswert zurückgeregelt, da durch die Leistungsregelung eine Mittkopplung der Stromdichte eintritt. Infolgedessen sind negativ fehlerhafte Zellspannungssensoren äußerst kritisch zu betrachten, da die Zellspannung schnell die minimale Zellspannung von  $U_{Zelle-min} = 200$  mV erreicht. Abbildung 6.11 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

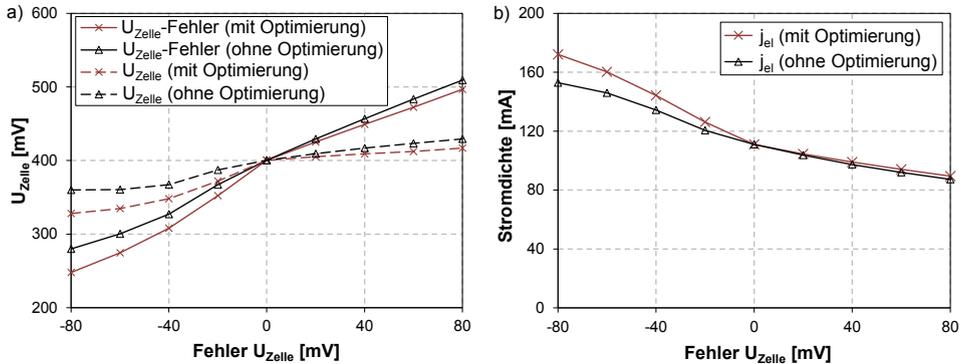


Abbildung 6.11 Zellspannung und Stromdichte mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta U_{Zelle} = +/- 80$  mV

Ein weiterer wesentlicher Einfluss bei Fehlern im Zellspannungssensor ergibt sich aus der daraus erfolgenden fehlerhaften Ausgangsleistung, die im Falle eines Fehlers nicht dem realen Wert entspricht. Die geforderte spezifische Ausgangsleistung von  $P_{out} = 44,4$  mW/cm<sup>2</sup> wird abgesehen vom fehlerfreien Zustand nicht bereitgestellt. Abbildung 6.12a vergleicht die geforderte Leistung mit der realen bereitgestellten Ausgangsleistung. Bei negativen Fehlern erhöht sich die Stromdichte (siehe Abbildung 6.11b), um der geforderten Ausgangsleistung zu genügen, jedoch steigt die reale Ausgangsleistung in Abbildung 6.12a durch die erhöhte Stromdichte an.

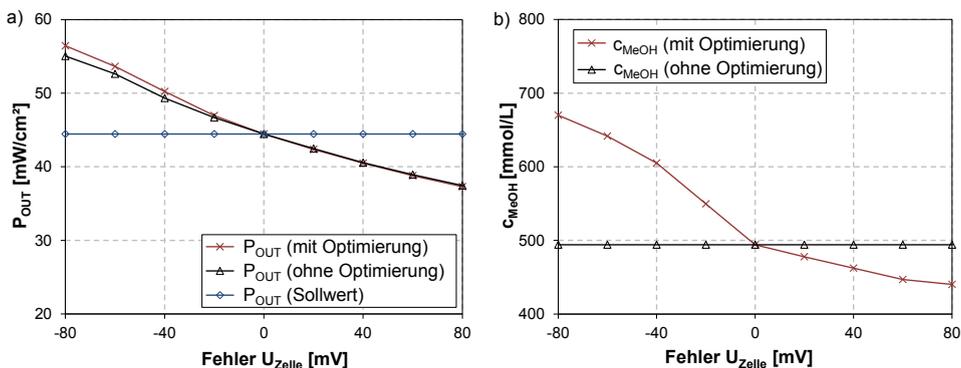


Abbildung 6.12 Spezifische Ausgangsleistung und Methanolkonzentration mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta U_{Zelle} = +/- 80$  mV

Folglich entsteht durch diese fehlerhafte Ausgangsleistung ein weiterer kritischer Zustand hinsichtlich der geforderten Aspekte der optimalen Betriebsführung, wodurch diese nicht

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

mehr gegeben ist. In Kapitel 2.6 wurde durch vorhandene Betriebsführungsstrategien gezeigt, dass eine Abweichung der geforderten Ausgangsleistung durch einen Energiespeicher zwar temporär kompensiert werden kann, diese aber schnellstmöglich wieder dem verlangten Sollwert genügen muss. Eine Gegenüberstellung des Wirkungsgrads in Abhängigkeit des Sensorfehlers mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung ist in Abbildung 6.13 ersichtlich. Die Berechnung des Wirkungsgrads bezieht sich auf die reale Ausgangsleistung des DMFC-Stacks in Abbildung 6.12a. Gut zu erkennen ist, dass sich im Wesentlichen negative Fehler der Zellspannung nachteilig auf den Wirkungsgrad des DMFC-Stacks auswirken (siehe Abbildung 6.13a).

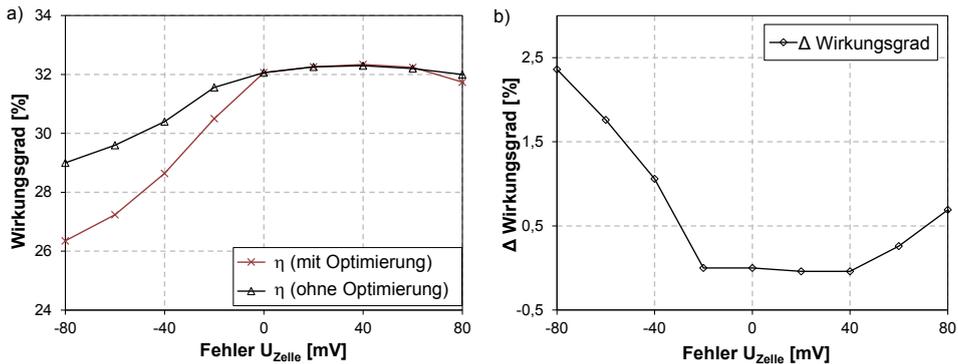


Abbildung 6.13 Wirkungsgrad des DMFC-Stacks mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta U_{Zelle} = +/- 80$  mV

Dabei kommt es bereits bei kleinen Fehlern der Zellspannungsmessung zu signifikanten Änderungen des Wirkungsgrads. Es lässt sich unmittelbar erkennen, dass negative Fehler bei  $\Delta U_{Zelle} = -80$  mV einen gewaltigen Einfluss auf den Wirkungsgrad von  $\Delta \eta = 6$  %-Punkten mit aktiver Optimierung des DMFC-Stacks aufweisen (siehe Abbildung 6.13a). Auch hier werden anhand der statisch-ökonomischen Optimierung wieder falsche optimale Betriebspunkte der MPR bereitgestellt, was einen Anstieg der Methanolkonzentration auf  $c_{MeOH} = 680$  mmol/L in Abbildung 6.12b zur Folge hat, woraus eine erhöhte Methanolpermeation resultiert. Des Weiteren sinkt die Stacktemperatur aufgrund dessen auf  $T_{Stack} = 51$  °C ab, wodurch sich die Zellspannung zusätzlich verringert. Abbildung 6.11a zeigt die zusätzliche Abnahme der Zellspannung unter statisch-ökonomischer Optimierung bei negativen Fehlern dieser. Bedingt durch diese beiden Aspekte sinkt der Wirkungsgrad. Die Differenz beider Wirkungsgrade mit und ohne Optimierung erreicht sein Maximum bei  $\Delta U_{Zelle} = -80$  mV mit  $\Delta \eta = 2,5$  %-Punkten, wobei in Abbildung 6.13a gezeigt wird, dass positive Fehler der Zellspannung fast keine Änderung der Wirkungsgrade bewirken. Findet keine Optimierung statt, werden, wie beim Sensorfehler der Methanolkonzentration, die Betriebsparameter Methanolkonzentration und Stacktemperatur durch die MPR auf ihren Werten konstant gehalten (siehe Abbildung 6.12b und Abbildung 6.14a).

Aufgrund der fehlerhaften Ausgangsleistungen steigt der Wirkungsgrad bei positiven Fehlern der Zellspannung minimal über das Niveau des maximalen Wirkungsgrads (siehe Abbildung 6.13a). In Abbildung 6.12a sind die bei positiven Fehlern real-fehlerhaften spezifischen Ausgangsleistungen erkennbar. Bei einem positiven Spannungsfehler wird durch die MPR die Stromdichte verringert, wodurch ein Anstieg der realen Zellspannung bewirkt wird. Die

bereitgestellte Ausgangsleistung ergibt sich aber durch die fehlerhafte Zellspannung (siehe Abbildung 6.11a). Da die sich einstellende Stromdichte kleiner als die fehlerfreie Stromdichte ist und die reale Zellspannung nicht wesentlich größer als die fehlerfreie Zellspannung, sinkt die Ausgangsleistungsdichte bei positiven Fehlern in Abbildung 6.12a ab. Durch die verringerte Stromdichte reduziert sich auch der Methanolvolumenstrom in das DMFC-System, wodurch der Wirkungsgrad minimal ansteigt.

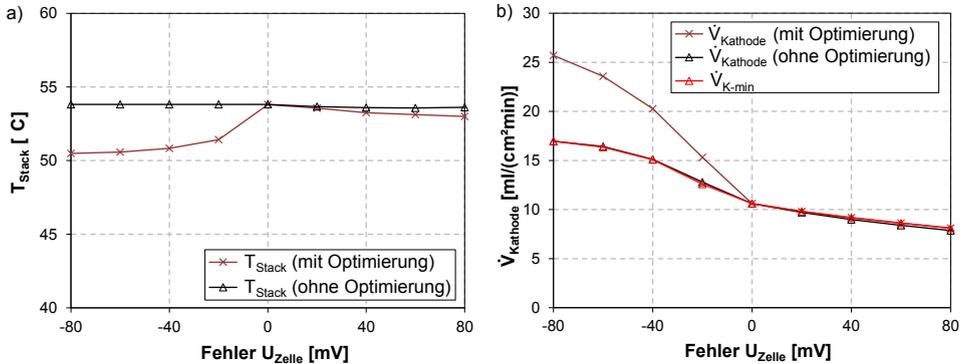


Abbildung 6.14 Stacktemperatur mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei  $\Delta U_{\text{Zelle}} = \pm 80 \text{ mV}$

Des Weiteren entsteht auch hier eine Begrenzung des Kathodenvolumenstroms. Anders als bei den vorherigen Sensoren, findet diese Begrenzung bei positiven Fehlern der Zellspannung statt. Abbildung 6.14b zeigt, dass  $\dot{V}_{\text{K-min}}$  keine weitere Reduzierung des Kathodenvolumenstroms zulässt. Dabei kommt es zu keiner weiteren Erhöhung der Stacktemperatur in Abbildung 6.14a, was sich positiv auf den Wirkungsgrad auswirkt (siehe Abbildung 6.13a). Dieses Verhalten lässt sich sowohl bei statisch-ökonomischer Optimierung als auch bei einem Betrieb ohne Optimierung erkennen. Dadurch sind beide Wirkungsgrade bei positiven Fehlern der Zellspannung fast identisch. Positive Fehler sind weitaus unkritischer als negative Fehler, da die reale Zellspannung leicht angehoben wird (siehe Abbildung 6.11a).

Die mit der optimalen Betriebsführung definierten Ziele werden im Falle eines Fehlers im Zellspannungssensor nicht mehr erreicht. Durch die Bewertung lässt sich unmittelbar erkennen, dass ein Sensorfehler der Zellspannung den kritischsten Fehler innerhalb der Betriebsführung darstellt, da im Fehlerfall die geforderte Ausgangsleistung nicht mehr bereitgestellt wird. Hinzu kommt, dass bei größeren negativen Fehlern kritische Betriebszustände von  $U_{\text{Zelle-min}} \leq 200 \text{ mV}$  nicht ausgeschlossen werden können. Ebenfalls nachteilig wirkt sich die statisch-ökonomische Optimierung bei negativen Fehlern der Zellspannung auf den Wirkungsgrad aus. Bei der späteren Fehlerbetrachtung und Rekonfiguration zur optimalen Betriebsführung muss sichergestellt werden, dass im Fehlerfall die statisch-ökonomische Optimierung nicht mehr aktiv ist, um den maximalen Wirkungsgrad zu erzielen und kritische Zustände zu vermeiden.

### 6.1.3 Zusammenfassung

Durch die simulative Bewertung des Alterungsgrads über 25.000 Betriebsstunden wurde gezeigt, dass die statisch-ökonomische Optimierung mit dem jeweils aktuellen Alterungsgrad der DMFC die beste Wahl hinsichtlich der geforderten Aspekte der Betriebsführung darstellt. Diese Betriebsweise erreicht den besten Wirkungsgrad und die beste Stabilität über die gesamte Betriebszeit. Zu keinem Zeitpunkt kommt es zu kritischen Betriebszuständen des DMFC-Systems und die geforderte Ausgangsleistung wird fortwährend bereitgestellt. Der Stackwirkungsgrad sinkt über den gesamten Zeitraum lediglich um 9 %-Punkte ab. Ohne statisch-ökonomische Optimierung stellt sich bei 20.000 Betriebsstunden ein weitaus kritischerer Zustand durch das Erreichen von  $U_{\text{Zelle-min}}$  und einen Abfall des Wirkungsgrads von  $\Delta\eta = 8,8$  %-Punkten gegenüber der aktiven statisch-ökonomischen Optimierung ein. Findet keine Detektion des Alterungsgrads und somit keine Integration innerhalb der aktiven statisch-ökonomischen Optimierung statt, entstehen weitaus schlechtere Wirkungsgrade als bei einer Betriebsführung ohne Optimierung. Ein kritischer Zustand von  $U_{\text{Zelle-min}}$  wird hier bereits bei 17.500 Betriebsstunden erreicht, wobei der Wirkungsgrad um  $\Delta\eta = 12$  %-Punkte abfällt. In diesem Fall ist von einer Optimierung innerhalb der Betriebsführung abzusehen. Der geeignetste Weg, die vorhandene Alterung in die Betriebsführung miteinzubinden, besteht darin, diese als Systemfehler zu detektieren und in die Betriebsführung des DMFC-Systems einfließen zu lassen. Nur so können für jeden Betriebszeitpunkt der Alterung der größtmögliche Wirkungsgrad und die bestmögliche Stabilität gewährleistet werden.

Die Bewertung von Sensorfehlern zur Detektion der Zellspannung, der Methanolkonzentration und der Stacktemperatur und deren Einfluss auf die geforderten Aspekte der Betriebsführung zeigt, dass bei allen Sensorfehlern ein wesentlicher Einfluss auf den DMFC-Stackwirkungsgrad vorherrschte – unabhängig davon, ob die statisch-ökonomisch Optimierung aktiv war oder nicht. Den größten Einfluss auf den Wirkungsgrad verzeichnete die Zellspannung bei negativen Fehlern mit bis zu 6 %-Punkten. Die Stacktemperatur hingegen erwies sich bei positiven Fehlern als größter Störeinfluss auf den Wirkungsgrad mit maximal 4 %-Punkten. Im Gegensatz zu den Erwartungen ist eine aktive statisch-ökonomische Optimierung im Hinblick auf die Systemeffizienz bei den meisten Sensorfehlern als nachteilig zu bezeichnen. Der größte Einfluss auf die nicht aktive statisch-ökonomische Optimierung ergab sich beim Fehler des Zellspannungssensors mit  $\Delta\eta = 2,65$  %-Punkten und der geringste Einfluss bei der Methanolkonzentration mit  $\Delta\eta = 0,39$  %-Punkten. Zusätzlich konnte dort eine Tendenz zur minimalen Zellspannung  $U_{\text{Zelle-min}} \leq 200$  mV bei größeren Zellspannungsfehlern festgestellt werden. Negativ gegenüber diesem kritischen Betriebspunkt in Verbindung der statisch-ökonomischen Optimierung präsentiert sich ebenfalls die Stacktemperatur, die bei einem positiven Sensorfehler die minimale Zellspannung  $U_{\text{Zelle-min}} \leq 200$  mV erreichte. Um eine optimale Betriebsführung hinsichtlich Sensorfehler weiterhin zu gewährleisten, muss das Betriebsführungskonzept dahingehend erweitert werden.

Die in diesem Kapitel gesammelten Erkenntnisse sind somit essentiell und dienen als Grundlage für die Auslegung der aktiven fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung.

### 6.2 Konzept der fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung

#### 6.2.1 Anforderungen

Durch die Bewertung der Alterung und möglicher Fehler konnte deren Einfluss auf die vorhandene optimale Betriebsführung hinsichtlich der geforderten Aspekte nachgewiesen werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse markieren die optimalen Änderungen der Betriebsführung bei Alterung und im Fehlerfall. Das dadurch generierte Expertenwissen dient als Grundlage der Weiterentwicklung der in Kapitel 4 erstellten Betriebsführungskonzepte.

Treten Sensorfehler oder Alterung im DMFC-System auf, so muss gewährleistet sein, dass die optimale Betriebsführung mit den geforderten Aspekten weiterhin vorliegt. Dementsprechend ergeben sich neue Bedingungen für die vorhandene Betriebsführung. Betriebspunkte innerhalb des DMFC-Systems verschieben sich und die in Kapitel 4 entwickelte optimale Betriebsführung genügt diesen spezifischen Anforderungen nicht mehr. Es muss aktiv in die Betriebsführung eingegriffen werden, wobei diese mittels bestmöglicher Änderung modifiziert wird. Damit die Betriebsführung in der Lage ist, aktiv auf Änderungen wie Alterung oder Fehler reagieren zu können, müssen diese zuerst detektiert werden, indem die Alterung der DMFC als Systemfehler definiert wird. Da diese jedoch nicht gradlinig voranschreitet, sondern von verschiedenen Faktoren, wie der Ausgangsleistung und der Stacktemperatur abhängig ist (siehe Kapitel 2.6), muss der momentane Alterungsgrad der DMFC bestimmt werden. Hinzu kommt die Fehlerdetektion vorhandener Sensoren. Auch diese müssen im Vorhinein bestimmt werden, um adäquat reagieren zu können. Neben der eigentlichen Fehlerdetektion ist es überdies entscheidend, eine Abgrenzung der Alterungsdetektion zu vorhandenen Sensorfehlern sicherzustellen. Wie in Bezug auf die Einflüsse auf Betriebsführungskonzepte in Kapitel 6.1.1 bereits angemerkt, variieren bei einer vorhandenen Alterung die Stellgrößen, um Betriebsparameter konstant zu halten. Bei Fehlern innerhalb von Sensoren entsteht derselbe Effekt. Mit vorhandenem Expertenwissen muss zwischen einzelnen Fällen von Sensorfehlern und Alterung differenziert werden.

Im weiteren Verlauf wird mit Hilfe der Fehlerdiagnose detailliert auf die Fehlerdetektion und -identifikation eingegangen. In Abhängigkeit des vorliegenden Fehlers wird anschließend die optimale Rekonfiguration des Betriebsführungskonzeptes durchgeführt. Dadurch werden auch im Falle von Sensorfehlern oder Alterung und der anschließenden Rekonfiguration die Anforderungen der optimalen Betriebsführung zu jedem Zeitpunkt gewährleistet. Diese sind:

- Wirkungsgrad zu jedem Zeitpunkt der Alterung und bei Sensorfehlern maximal
- Langzeitstabilität → Vermeidung von kritischen Betriebszuständen
- Fehlertoleranz von definierten Sensorfehlern
- Geforderte Ausgangsleistung zu jedem Zeitpunkt der Alterung und bei Sensorfehlern

#### 6.2.2 Fehlertolerante Regelung und Betriebsführung

Aufbauend auf der optimalen Betriebsführung erfolgt eine Erweiterung hinsichtlich der Wirkungsgradmaximierung und der Fehler- und Alterungstoleranz zur Langzeitstabilität. Im

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

Folgendes wird ein Konzept vorgestellt, das die geforderten Aspekte aufgreift und die optimale Betriebsführung dahingehend erweitert.

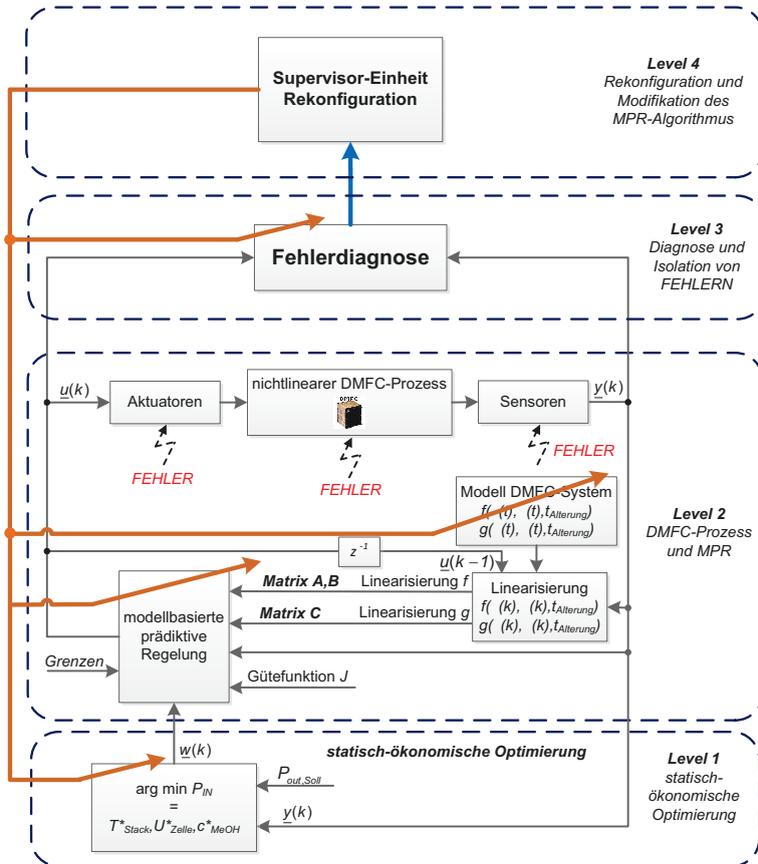


Abbildung 6.15 Möglichkeit des Eingriffs bei der fehler- und alterungstoleranten optimalen Betriebsführung

Hinsichtlich der geforderten Aspekte reicht die grundlegende Struktur der in Kapitel 2.6.2 vorgestellten AFTR jedoch nicht aus. Zusätzlich zu regelungstechnischen Gesichtspunkten wie Stabilitätskriterien und kritischen Betriebszuständen durch Fehler und Alterung bedingt, soll der Zusammenhang dieser hinsichtlich des maximalen Wirkungsgrads mit in die Betriebsführung einfließen. Die aktive fehlertolerante Regelung wird im Kontext der verwendeten Methoden auf den Begriff der aktiven fehlertoleranten optimalen Betriebsführung ausgeweitet. Bei einer aktiven fehlertoleranten Betriebsführung wird zudem aktiv in die Betriebsführung eingegriffen und diese in Richtung geforderter Aspekte ausgerichtet. Dabei ist Expertenwissen von grundlegender Bedeutung. Durch die in Kapitel 4.1.3 erstellte Modellierung des DMFC-Systems und zusätzlich erzielten Daten durch die Einflüsse der Alterung und Fehler auf die vorhandene Betriebsführung aus Kapitel 6.1 steht ausreichend Expertenwissen zur Verfügung. Der grundlegende Aufbau erfolgt gleich der fehlertoleranten Regelung in Abbildung 2.5. Auf Basis dieser Struktur wird zusätzlich die statisch-ökonomische Optimierung mit in den Algorithmus eingebunden. Im Gegensatz zur

fehlertoleranten Regelung findet außerdem eine Erweiterung hinsichtlich der Rekonfiguration statt, wobei die Möglichkeit der Änderung auf die statisch-ökonomische Optimierung und die FDI ausgedehnt wird. Diese hierarchische Struktur (siehe Abbildung 6.15) bildet die Grundlage der weiteren optimalen Betriebsführung, durch die alle geforderten Aspekte hinsichtlich der Betriebsführung realisiert werden können. Im späteren Kapitel 6.2.5 wird im Zuge der Rekonfiguration der optimalen Betriebsführung ausführlich darauf eingegangen. Im Folgenden werden jedoch zunächst entstehende Fehler und die Alterung innerhalb der optimalen Betriebsführung thematisiert, um darauf aufbauend die Betriebsführungsstruktur entwickeln zu können.

### 6.2.3 Fehlerdiagnose der Sensoren

Die FDI hat zwei wesentliche Aufgaben: erstens das Erkennen von Fehlern und zweitens die Identifikation sowie Quantifizierung dieser. Dabei stellt die Anzahl der zu diagnostizierenden Fehler eine grundlegende Herangehensweise dar. Wird nur ein Fehler gesucht, kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Erkennung eines Fehlers dieser eingetreten ist. Gibt es mehrere Fehler, die erkannt werden müssen, so muss die FDI so ausgelegt werden, dass alle Fehlerszenarien eindeutig identifiziert und quantifiziert werden. Dadurch wächst die Komplexität der FDI rasch an.

Fehler innerhalb des DMFC-Systems müssen als erstes detektiert und anschließend identifiziert werden, um dann im Anschluss die Betriebsführung daran anpassen zu können. In Kapitel 2.6.2 wurde im Zusammenhang der AFTR der grundlegende Aufbau der FDI bereits beschrieben. Auf die genaue Funktionsweise der FDI wird nun im Folgenden eingegangen. Die FDI untergliedert sich dabei in verschiedene Aufgaben, die sequentiell abgearbeitet werden. Die folgende Auflistung umfasst die einzelnen Teilaufgaben der FDI:

- **Fehlererkennung:** Die Fehlererkennung detektiert, ob ein Fehler im System aufgetreten ist. Dabei wird der Fehlerzeitpunkt bestimmt.
- **Fehlerisolation:** Die Fehlerisolation detektiert die Komponente des Systems, in der der Fehler aufgetreten ist.
- **Fehleridentifikation:** Dieser Schritt identifiziert mit Hilfe der Fehlerisolation den Fehler, seine Art und Größe. Dabei kann die Fehleridentifikation bereits bedeutsame Informationen für die spätere Rekonfiguration enthalten.

Eine sukzessive Durchführung der FDI ist essentiell, da ohne Fehlererkennung keine Identifikation des Fehlers erfolgen kann. In Verbindung der FDI wird oft vom Begriff der Fehlerdiagnose gesprochen [42, S. 4]. Dabei werden alle drei Teilaufgaben zu diesem Oberbegriff zusammengefasst. Abbildung 6.16 zeigt den sukzessiven Ablauf der FDI.

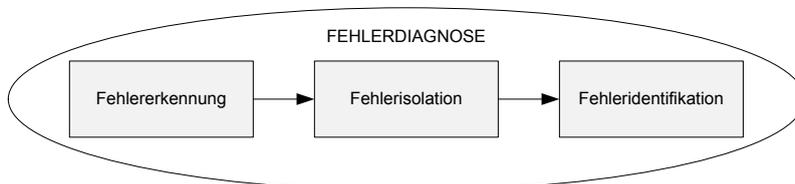


Abbildung 6.16 Ablauf und Aufgaben der Fehlerdiagnose

Die Fehlererkennung wird in zwei grundlegende Arten untergliedert, in die signalbasierte und die modellbasierte Fehlerdetektion. Bei der signalbasierten Fehlerdetektion werden Fehler vorhandener Messdaten analysiert. Hierzu verwendete Verfahren umfassen das Frequenz-Analyse-Verfahren oder auch das Schwellwert-Verfahren [104, S. 12-13, 105, S. 11-145]. Ein genaues Wissen über die physikalischen oder chemischen Vorgänge wird dabei nicht benötigt. Im Rahmen der modellbasierten Fehlerdetektion wird ein vorhandenes Modell des Prozesses oder bestehender Teilprozesse zur Fehlerfindung genutzt. Mittels dieser analytischen Redundanz wird Expertenwissen mit in die Fehlersuche integriert, wobei über das Modell erzeugte Daten mit Messdaten des Systems abgeglichen werden. Durch entstehende Differenzen können Rückschlüsse auf Fehler gezogen werden. Abbildung 6.17 veranschaulicht die zwei unterschiedlichen Arten der Fehlererkennung.

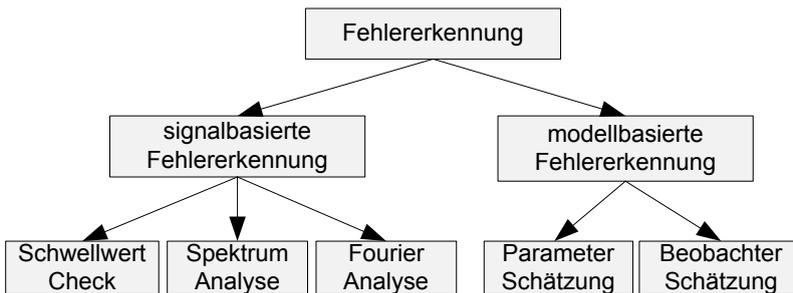


Abbildung 6.17: Arten der Fehlererkennung

In dieser Arbeit, kommt die modellbasierte Fehlererkennung zum Einsatz, wobei grundsätzlich mehrere Möglichkeiten bestehen, um Prozessgrößen zu schätzen. Aktuell wird der größte Anteil durch so genannte „Beobachter“ geprägt, die auf Modellen des jeweiligen Prozesses basieren und in den meisten Fällen durch Luenberger-Beobachter oder Kalman-Filter realisiert werden [42, 106, 107, 108]. Dabei erfolgt immer eine Rückkopplung der gesuchten Prozessgröße  $y$ . Durch diese rekursive Rückführung wird der rekonstruierte Fehler dem eigentlichen Systemverhalten angepasst. Damit wird der Nachteil dieses Verfahrens hinsichtlich der in dieser Arbeit geforderten Ziele schnell deutlich, denn gerade im Zusammenhang der Alterung sind schleichende Prozesse über einen langen Zeitraum vorhanden. Durch die Anpassung kann es im Zusammenhang mit der zu diagnostizierenden Alterung zu Erschwernissen in der Detektion und Isolation kommen. Ein weiterer durch die Rückführung bedingter Nachteil besteht in der nicht unmittelbar genauen Rekonstruktion der Systemzustände – insbesondere wenn die Schätzung nur durch Prozessausgangsgrößen gebildet wird. Bei der AFTR und der benötigten Fehleridentifikation kann es somit zu weiteren Komplikationen kommen. Abhilfe schafft hier die Rekonstruktion von Messgrößen über so genannte „Softsensoren“ oder auch „virtuelle Sensoren“ [109, 110, 111, 112, 113, 114], die ebenfalls auf Modellen des jeweiligen Prozesses basieren und im weitesten Sinne auch als Beobachter aufgefasst werden. Der wesentliche Unterschied zu klassischen Beobachtern besteht darin, dass die Rekonstruktion hier direkt durch vorhandene Prozess- und Stellgrößen ohne zusätzliche Rückführung erfolgt, womit eine eindeutige Abgrenzung zu klassischen Beobachtern stattfindet. Dies schafft einen zusätzlichen Vorteil, da trotz vorliegender Regelungsstruktur aus Kapitel 4.2 Sensorfehler innerhalb des Regelkreises geschätzt werden können. Durch eine Rückführung mittels Beobachter träten auch hier wieder Komplikationen innerhalb der Schätzung auf. Durch die in Kapitel 4.1.3 und 5.2

erstellten charakteristischen Modelle steht Sachwissen über alterungsbedingte Änderungen der Betriebsparameter zur Verfügung und es besteht die Möglichkeit, auf direktem Weg Prozessgrößen zu schätzen. Damit ist dieses Verfahren nicht nur vorteilhaft, sondern auch zielführend im Zusammenhang der alterungsbedingten optimalen Betriebsführung. Abbildung 6.18 demonstriert den generellen Aufbau eines virtuellen Sensors. Diese virtuellen Sensoren bilden die modellbasierte Schätzung der Messwerte. Treten bei Sensoren Fehler auf, entstehen Differenzen zwischen den geschätzten Prozesswerten der virtuellen Sensoren und den Messdaten. Mittels dieser Differenzen werden so genannte Residuen (Überbleibsel, Rest) generiert und zur Fehlererkennung genutzt. Im fehlerfreien Fall bewegt sich das erzeugte Residuum gegen null, während es im Fehlerfall von null abweicht. Abbildung 6.18 illustriert diesen Sachverhalt.

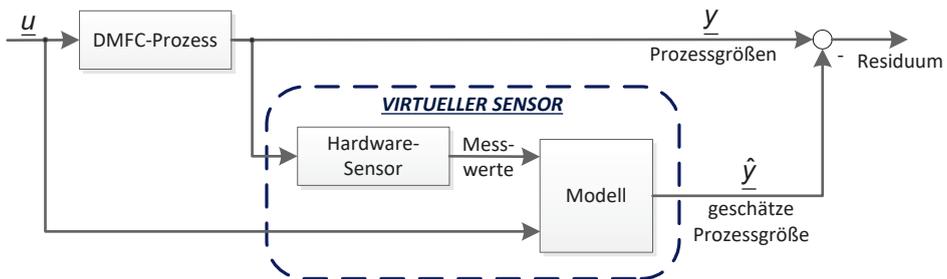


Abbildung 6.18 Genereller Aufbau eines virtuellen Sensors

Mathematisch ergeben sich daraus verschiedene Residuen bei mehreren Messgrößen. Ein Residuum wird in diesem Kontext gemäß

$$R = y - \hat{y} \quad (6.1)$$

definiert. Dabei bildet die Fehlererkennung die Grundlage der Fehlerisolation. Existieren mehrere Fehler mit vergleichbaren Symptomen innerhalb eines Systems, so gestaltet es sich als schwierig, diese nur mittels Fehlererkennung eindeutig ihrer Ursache zuzuordnen. Aus diesem Grund finden neben der Fehlererkennung zusätzlich eine Fehlerisolation und eine Fehleridentifikation statt. Die Fehlerisolation stellt fest, welche der einzelnen Komponenten fehlerbehaftet ist oder an welchem Ort im System der Fehler auftritt. Hierzu haben sich zwei Methoden etabliert. Zum einen sind in diesem Zusammenhang die Inferenzverfahren zu nennen, bei denen Expertenwissen vorhanden sein muss, um Fehler zu lokalisieren. Der Kontext zwischen Symptom und Fehlerursache muss bekannt sein. Dieser Zusammenhang fließt dann als Expertenwissen mit in die Methode ein, woraus dann kausale Netze zur Fehlerisolation abgeleitet werden können. Gängig ist auch der Einsatz von Bayes-Netzen und Fuzzy-Logik, die den Einfluss von Eintrittswahrscheinlichkeiten nutzen [104, S. 15-16, 108, S. 25]. Zum anderen existieren die Klassifikationsverfahren, bei denen kein Expertenwissen zwischen den Symptomen und den Fehlerursachen benötigt wird. Dabei dienen die Ein- und Ausgangsmessdaten als Grundlage der Fehlerdiagnose und werden zum Training von neuronalen Netzen genutzt. Abbildung 6.19 fasst die möglichen Arten der Fehlerisolation zusammen.

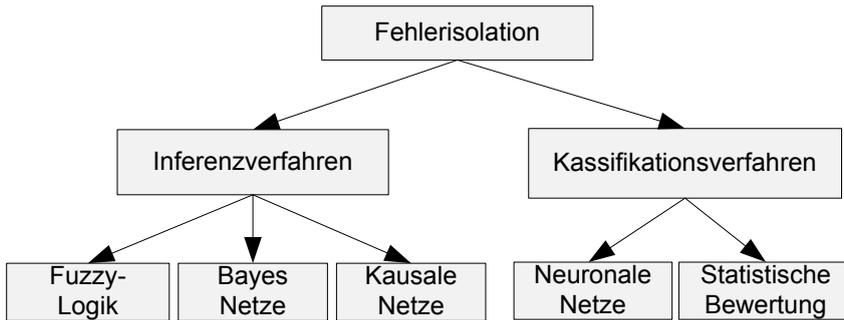


Abbildung 6.19: Arten der Fehlerisolierung

Auch hier steht durch die Modellierung des DMFC-Systems Expertenwissen zur Verfügung, wodurch im weiteren Verlauf die Methode der Inferenzverfahren und darunter die der kausalen Netze genutzt wird.

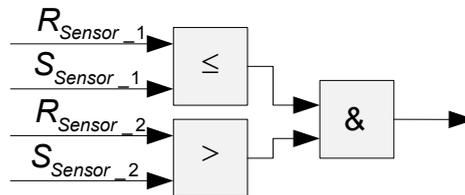


Abbildung 6.20 Kausale Netzwerke

Generierte Residuen werden zur Auswertung vorhandener Fehler herangezogen und über Expertenwissen werden Regeln aufgestellt, die zur Fehlerdiagnose genutzt werden. Schwellwerte werden dabei für vorhandene Residuen berechnet oder anhand vorliegender Messdaten geschätzt. Die Aufgabe des Schwellwertes besteht darin, Fehler möglichst schnell zu detektieren, ohne dabei die Möglichkeit einer Fehlinterpretation entstehen zu lassen. Die Regeln können über If-else- oder Größer-gleich-Verbindungen realisiert werden. Die entstehenden diskreten Zustände werden dann im Anschluss über logische Verknüpfungen ausgewertet. Abbildung 6.20 zeigt den schematischen Aufbau von kausalen Netzen. Soll der isolierte Fehler später genutzt werden, um den Regelungsalgorithmus oder die Betriebsführung zu modifizieren, so müssen Größe und Art eindeutig gegeben sein. Aus der Fehlerisolierung und -erkennung wird die Fehleridentifikation gebildet, die die Art und Größe des Fehlers enthält. Dabei kommen keine speziellen Methoden zum Einsatz, da meist spezifisches Wissen über die weitere Nutzung benötigt wird. Im Falle des DMFC-Systems wird der Wert der Residuen und damit die Größe des entstandenen Fehlers weitergenutzt. Die gesamte schematische Struktur der modellbasierten FDI ist in Abbildung 6.21 dargestellt.

### 6.2.3.1 Anforderungen

Bedingt durch diese schematische Struktur der modellbasierten Fehlerdiagnose lässt sich immer nur ein spezifischer Fehler zu einem bestimmten Zeitpunkt identifizieren. Zusätzlich dazu ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Fehler gleichzeitig eintreten vernachlässigbar

gering, weshalb im Zusammenhang dieser Arbeit immer nur die Identifikation eines Fehlers bewerkstelligt wird.

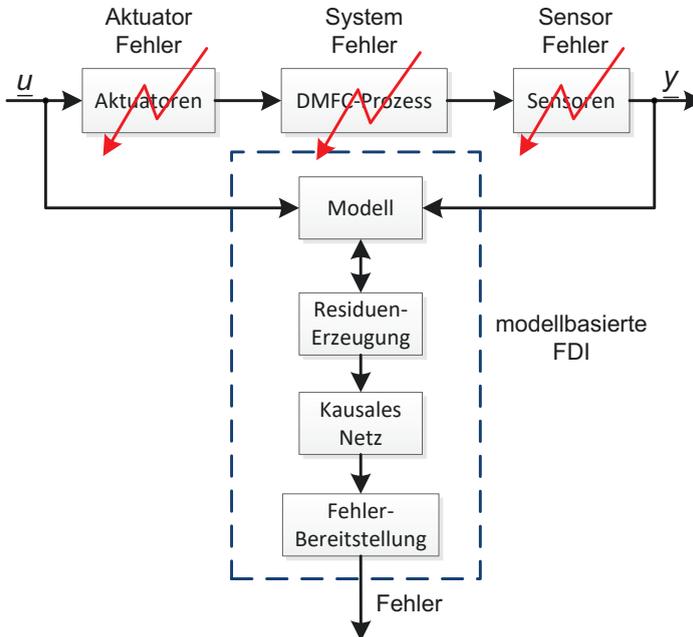


Abbildung 6.21: Modellbasierte FDI

Soll nur ein einziger Sensorfehler erkannt werden, kann dies ohne weiteres über eine triviale FDI erfolgen, die das verantwortliche Residuum des Betriebsparameters zur Bewertung des Fehlers nutzt. Um alle Fehlerszenarien abdecken zu können, muss die vorhandene FDI jedoch in der Lage sein, diese eindeutig zu differenzieren. Es müssen alle in Kapitel 6.1.2 vorgestellten Fehlerszenarien erkannt und identifiziert werden. Wie am Anfang des Kapitels 6.2 angemerkt stellt der Systemfehler der Alterung dabei den kritischsten Aspekt der FDI dar. Eine Bewertung der Alterung und der damit einhergehende Einfluss auf die Betriebsführung fand bereits in Kapitel 5.2 statt. In Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 ist die Verschiebung vorhandener Arbeitsbereiche der Prozessgrößen gut zu erkennen, die die Beurteilung und die Auslegung der FDI erschweren, da die FDI gleichzeitig Fehler in Sensoren detektieren und isolieren muss. Diese offenbaren aber das gleiche qualitative Verhalten wie bei der Alterung, da sich Stell- und Prozessgrößen des DMFC-Systems durch Sensorfehler ebenfalls verschieben. Damit bildet die Isolation vorhandener Fehler den schwierigsten Teil der zu erstellenden FDI. Darüber hinaus soll nach einer Alterungsdetektion und anschließender Rekonfiguration eine fortlaufende Alterungsidentifikation weiterhin möglich sein, wozu die FDI neu ausgelegt werden muss. Dieses Vorgehen stellt jedoch einen speziellen Fall dar, auf den im weiteren Verlauf der Arbeit näher eingegangen wird. Eine fortlaufende Identifikation von Sensorfehlern und eine damit verbundene Neuauslegung der FDI sind nicht vorgesehen. Durch die definierten Anforderungen erfolgt zunächst der Entwurf virtueller Sensoren zur Bildung der Residuen, die damit die Grundlage der Fehlerdiagnose schaffen.

### 6.2.3.2 Entwurf virtueller Sensoren

Wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, werden zur Fehlererkennung Residuen benötigt. Diese setzen sich aus dem Messwert und dem dazugehörigen Schätzwert zusammen. In Kapitel 6.1.2 wurden die Sensoren Methanolkonzentration, Zellspannung und Stacktemperatur aufgelistet, für die die Betriebsführung fehlertolerant ausgelegt wird. Zur Schätzung des Betriebsparameters Zellspannung dient das in Kapitel 4.1.3.3 erlangte Modell der Zellspannung als Grundlage. Da eine Beurteilung der Alterung an einem 5-Zellen-DMFC-Stack experimentell nachgewiesen werden soll, werden die durch die Alterungsbewertung erzielten  $y$ - und  $z$ -Parameter und die dazugehörige Variable des Alterungsgrads aus Kapitel 5.1 an das Modell des 5-Zellen-DMFC-Stacks aus Kapitel 4.1.3 adaptiert. Damit besteht die Möglichkeit, den späteren Alterungsgrad mit in die Schätzung der Zellspannung zu integrieren. Die Schätzung der Betriebsparameter findet immer zu einem fest definierten Alterungsgrad statt. Daraus folgt die Schätzung der Zellspannung in Abhängigkeit des Alterungsgrads. Das Zellspannungsmodell (4.8) erfährt eine Anpassung mittels der erzielten  $y$ -Parameter und wird durch die Form

$$\begin{aligned} \hat{U}_{Zelle} = & c_0 + c_1 j_{el} + c_2 T_{Stack} + c_3 c_{MeOH} + c_{11} j_{el}^2 + c_{12} j_{el} T_{Stack} \\ & + c_{13} j_{el} c_{MeOH} + c_{22} T_{Stack}^2 + c_{23} T_{Stack} c_{MeOH} + c_{33} c_{MeOH}^2 \\ & + y_1 t_{Alterung} + y_2 t_{Alterung}^2 + y_3 t_{Alterung} j_{el} + y_4 t_{Alterung} T_{Stack} + y_5 t_{Alterung} c_{MeOH} \end{aligned} \quad (6.2)$$

erweitert. Abbildung 6.22 veranschaulicht die dem virtuellen Sensor zugeführten Prozessgrößen und den daraus resultierenden Schätzwert der Zellspannung.

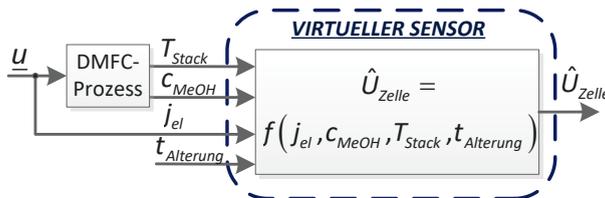


Abbildung 6.22 Virtueller Sensor  $\hat{U}_{Zelle}$  mit Alterungsgrad

Für die Schätzung der Methanolkonzentration wird ebenfalls die Funktion der Gleichung (6.2) genutzt. Da diese eine Abhängigkeit zur Methanolkonzentration aufweist, wird durch Umstellung nach der Methanolkonzentration ein virtueller Sensor dieser geschaffen. Daraus folgt die Schätzung der Methanolkonzentration

$$\begin{aligned} \hat{c}_{MeOH} = f(T_{Stack}, j_{el}, U_{Zelle}, t_{Alterung}) &= -p + \sqrt{p^2 - q} \\ p &= \frac{c_3 + c_{13} j_{el} + c_{23} T_{Stack} + y_5 t_{Alterung}}{2 \cdot c_{33}} ; \\ q &= \frac{j_{el}(c_1 + c_{11} j_{el} + c_{12} T_{Stack} + y_4 t_{Alterung}) + T_{Stack}(c_2 + c_{22} T_{Stack} + y_3 t_{Alterung})}{c_{33}} \\ &+ \frac{c_0 - U_{Zelle} + y_1 t_{Alterung} + y_2 t_{Alterung}^2}{c_{33}} \end{aligned} \quad (6.3)$$

## 6.2 Konzept der fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung

in Abhängigkeit des Alterungsgrads. Bezüglich der Schätzung der Stacktemperatur wird die Zellspannungsgleichung (6.2) hinsichtlich der Stacktemperatur umgestellt. Die daraus resultierende Schätzung der Stacktemperatur ergibt sich zu

$$\hat{T}_{\text{Stack}} = f(c_{\text{MeOH}}, j_{\text{el}}, U_{\text{Zelle}}, t_{\text{Alterung}}) = -p + \sqrt{p^2 - q}$$

$$p = \frac{c_2 + c_{12}j_{\text{el}} + c_{23}c_{\text{MeOH}} + y_4 t_{\text{Alterung}}}{2 \cdot c_{22}} ;$$

$$q = \frac{j_{\text{el}}(c_1 + c_{11}j_{\text{el}} + c_{13}c_{\text{MeOH}} + y_3 t_{\text{Alterung}}) + c_{\text{MeOH}}(c_3 + c_{33}c_{\text{MeOH}} + y_5 t_{\text{Alterung}})}{c_{22}} \quad (6.4)$$

$$+ \frac{c_0 - U_{\text{Zelle}} + y_1 t_{\text{Alterung}} + y_2 t_{\text{Alterung}}^2}{c_{22}}$$

Jeder der drei vorgestellten virtuellen Sensoren basiert auf Gleichung (6.2) der Zellspannung. Liegt ein Sensorfehler vor, so ändern sich auch Schätzwerte anderer virtueller Sensoren, da sich – bedingt durch den geschlossenen Regelkreis – Stellgrößen im System ändern, um den vorhandenen Fehler zu kompensieren. Eine Fehleridentifikation der drei Sensoren ist somit nicht eindeutig gegeben. Deshalb wird an dieser Stelle ein weiteres Modell zur Schätzung der drei Betriebsparameter genutzt. Die Funktion der Methanolpermeation kann ebenfalls zur Schätzung herangezogen werden. In Kapitel 4.3.3 wurde anhand der Gleichung (4.69) deutlich, dass der Volumenstrom des Methanols in das DMFC-System unmittelbar von der Stromdichte und der vorhandenen Methanolpermeation abhängig ist. In diesem Zusammenhang ist es von zentraler Bedeutung, dass sich die Methanolkonzentration in einem stationären Zustand befindet. Da die Methanolkonzentration ein integrales Verhalten durch die Zudosierung des Methanols aufweist, wird durch die Berechnung mittels Zudosierung immer der stationäre Endzustand der Methanolkonzentration aufgezeigt. Befindet sich das DMFC-System in einem stationären Zustand, wird genau so viel Methanol nachdosiert, wie im DMFC-System selbst verbraucht wird. In einer Übergangsphase des DMFC-Systems zwischen zwei Methanolkonzentrationen, wird diese nicht berechnet, da die Zudosierung des Methanols höher ist, um das System aus seinem stationären Ausgangszustand in den stationären Zielzustand zu überführen.

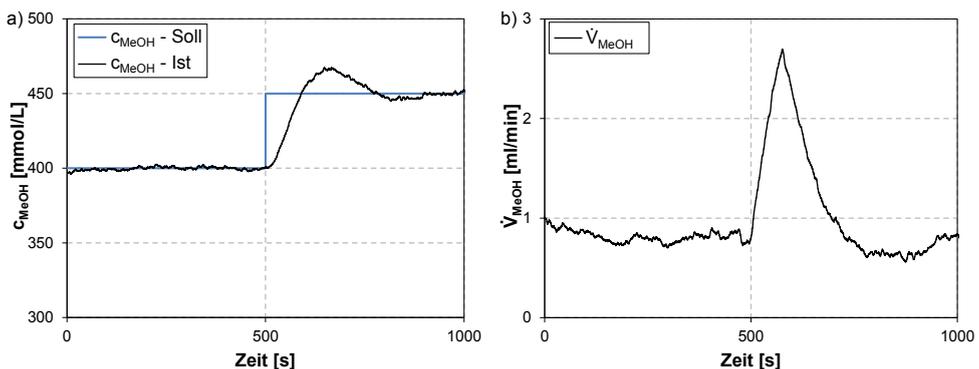


Abbildung 6.23 Volumenstrom von Methanol bei Änderung der Methanolkonzentration

Abbildung 6.23 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die Anwendung dieses virtuellen Sensors ist somit nur eingeschränkt nutzbar. Da aber über Gleichung (4.73) die Möglichkeit besteht, Betriebsparameter zu schätzen, wird der virtuelle Sensor mittels Methanolzudosierung zur Schätzung herangezogen. Die Flexibilität der virtuellen Sensoren wird damit ausgebaut und kann zusätzlich zur Fehlererkennung genutzt werden. Durch Gleichung (4.69) wird der Volumenstrom des Methanols in das DMFC-System in Abhängigkeit der Stromdichte und der Methanolpermeation bestimmt. Wird Gleichung (4.69) durch die Methanolpermeation in Gleichung (4.5) und dem  $z$ -Parameter mit dazugehörigem Alterungsgrad erweitert, ergibt sich der Methanolvolumenstrom gemäß

$$\hat{V}_{\text{MeOH}} = f(c_{\text{MeOH}}, T_{\text{Stack}}, j_{\text{el}}, t_{\text{Alterung}}) = \left( \begin{array}{l} j_{\text{el}} + a_0 + a_1 j_{\text{el}} + a_2 T_{\text{Stack}} + a_3 c_{\text{MeOH}} + a_{11} j_{\text{el}}^2 + a_{12} j_{\text{el}} T_{\text{Stack}} \\ + a_{13} j_{\text{el}} c_{\text{MeOH}} + a_{22} T_{\text{Stack}}^2 + a_{23} T_{\text{Stack}} c_{\text{MeOH}} + a_{33} c_{\text{MeOH}}^2 \\ + z_1 t_{\text{Alterung}} + z_2 t_{\text{Alterung}}^2 + z_3 t_{\text{Alterung}} j_{\text{el}} + z_4 t_{\text{Alterung}} T_{\text{Stack}} + z_5 t_{\text{Alterung}} c_{\text{MeOH}} \end{array} \right) \cdot \frac{M_{\text{MeOH}} \cdot A_{\text{Zelle}}}{\delta_{\text{MeOH}} \cdot F} \cdot 10 \quad (6.5)$$

Wird der Volumenstrom des Methanols als Prozesseingang genutzt, so kann nach Umstellung der Gleichung (6.5) die Stacktemperatur durch

$$\hat{T}_{\text{Stack-2}} = f(c_{\text{MeOH}}, j_{\text{el}}, \dot{V}_{\text{MeOH}}, t_{\text{Alterung}}) = -p_2 + \sqrt{p_2^2 - q_2} \quad (6.6)$$

$$p_2 = \frac{a_2 + a_{12} j_{\text{el}} + a_{23} c_{\text{MeOH}} + z_4 t_{\text{Alterung}}}{2 \cdot a_{22}} ;$$

$$q_2 = \frac{j_{\text{el}}(1 + a_1 + a_{11} j_{\text{el}} + a_{13} c_{\text{MeOH}} + z_3 t_{\text{Alterung}}) + c_{\text{MeOH}}(a_3 + a_{33} c_{\text{MeOH}} + z_5 t_{\text{Alterung}})}{a_{22}} + \frac{a_0 - \left( \dot{V}_{\text{MeOH}} \cdot \frac{\delta_{\text{MeOH}} \cdot F}{M_{\text{MeOH}} \cdot A_{\text{Zelle}}} \cdot \frac{1}{10} \right) + z_1 t_{\text{Alterung}} + z_2 t_{\text{Alterung}}^2}{a_{22}}$$

geschätzt werden. Mit dieser Gleichung ergibt sich ein virtueller Sensor der Stacktemperatur, der durch andere Prozessgrößen beschrieben wird (siehe Gleichung (6.4)). Damit wird innerhalb der virtuellen Sensoren eine Diversität zur Schätzung von Betriebsparametern erreicht, die für die FDI von grundlegender Bedeutung ist. Abbildung 6.24 zeigt den virtuellen Sensor und die unterschiedlichen Prozessgrößen am Eingang.

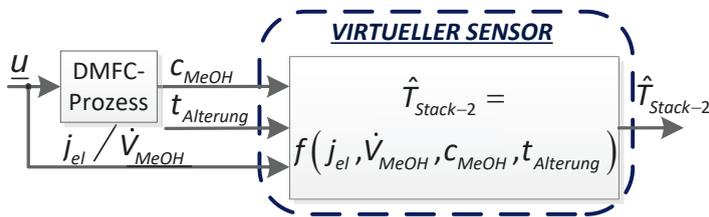


Abbildung 6.24 Virtueller Sensor  $\hat{T}_{\text{Stack-2}}$  mit Alterungsgrad

Das Gleiche gilt für die Methanolkonzentration. Wird Gleichung (6.5) des Methanolvolumenstroms zur Methanolkonzentration hin umgestellt, ergibt sich auch hier eine zur Gleichung (6.3) diversitäre Funktion, die zur Schätzung der Methanolkonzentration durch

$$\hat{c}_{\text{MeOH}-2} = f(T_{\text{Stack}}, j_{\text{el}}, \dot{V}_{\text{MeOH}}, t_{\text{Alterung}}) = -p_2 + \sqrt{p_2^2 - q_2}$$

$$p_2 = \frac{a_3 + a_{13}j_{\text{el}} + a_{23}T_{\text{Stack}} + z_5 t_{\text{Alterung}}}{2 \cdot a_{33}} ;$$

$$q_2 = \frac{j_{\text{el}}(1 + a_1 + a_{11}j_{\text{el}} + a_{12}T_{\text{Stack}} + z_4 t_{\text{Alterung}}) + T_{\text{Stack}}(a_2 + a_{22}T_{\text{Stack}} + z_3 t_{\text{Alterung}})}{a_{33}}$$

$$+ \frac{a_0 - \left( \dot{V}_{\text{MeOH}} \cdot \frac{\delta_{\text{MeOH}} \cdot F}{M_{\text{MeOH}} \cdot A_{\text{Zelle}} \cdot 10} \right) + z_1 t_{\text{Alterung}} + z_2 t_{\text{Alterung}}^2}{a_{33}}$$
(6.7)

genutzt werden kann. Für alle fehlerbehafteten Sensoren (Methanolkonzentration, Stacktemperatur und Zellspannung) stehen durch die virtuellen Sensoren Schätzwerte den gemessenen Prozesswerten gegenüber. In diesem Kontext bilden die Schätzwerte der Gleichungen (6.2), (6.3) und (6.4) die Grundlage der FDI. Ferner stehen virtuelle Sensoren zur Verfügung, die die Betriebsparameter Stacktemperatur und Methanolkonzentration durch die Grundfunktion (6.5) redundant und diversitär zur Grundfunktion (6.2) schätzen können. Damit wird eine Differentiation von möglichen Sensorfehlern erzielt, die als Grundlage der späteren Fehlerisolation dient. Die Fehlererkennung baut dementsprechend auf den nichtlinearen charakteristischen Modellen der DMFC auf.

### 6.2.3.3 Residuengenerierung

Die geschätzten Prozesswerte werden mit den real gemessenen Prozesswerten verglichen und die dadurch entstehenden Residuen werden anschließend zur Auswertung und Fehleridentifikation genutzt. Für die Methanolkonzentration wird durch  $\hat{c}_{\text{MeOH}}$  das Erkennungsresiduum des Sensorfehlers gemäß

$$R_{\text{MeOH}} = \hat{c}_{\text{MeOH}} - c_{\text{MeOH}} \quad (6.8)$$

erzeugt. Dabei wird in diesem Zusammenhang auf den Absolutwert des Residuums  $R_{\text{MeOH}}$  in Gleichung (6.8) verzichtet, da dieser das spätere Vorzeichen des Fehlers innerhalb der Rekonfiguration bestimmt. Für eine eindeutige Fehlererkennung wird in Abschnitt 6.2.3.6 der Absolutwert des Residuums  $R_{\text{MeOH}}$  gebildet. Das Gleiche gilt für das Erkennungsresiduums

$$R_{\text{T-Stack}} = \hat{T}_{\text{Stack}} - T_{\text{Stack}} \quad (6.9)$$

der Stacktemperatur, das mit  $\hat{T}_{\text{Stack}}$  gebildet wird. Auch hier wird auf den Absolutwert des Erkennungsresiduums  $R_{\text{T-Stack}}$  in Gleichung (6.9) verzichtet. Ein weiteres charakteristisches Erkennungsresiduum steht mit der Schätzung der Zellspannung  $\hat{U}_{\text{Zelle}}$  zur Verfügung, woraus Gleichung

$$R_{\text{U-Zelle}} = \hat{U}_{\text{Zelle}} - U_{\text{Zelle}} \quad (6.10)$$

resultiert. Zusätzlich zu den Residuen der einzelnen Sensoren werden die Residuen zwischen den redundanten Schätzwerten der Methanolkonzentration  $R_{\text{MeOH}-12}$  in Gleichung (6.11) und der Stacktemperatur  $R_{\text{T-Stack}-12}$  in Gleichung (6.12) gebildet. Da die Schätzwerte beider virtueller Sensoren diversitär erzielt werden, steigt die Wahrscheinlichkeit bei gleichen Schätzwerten der Betriebsparameter an, dass ein spezifischer Sensorfehler vorliegt. Die daraus resultierenden Residuen

$$R_{\text{MeOH}-12} = |\hat{c}_{\text{MeOH}-2} - \hat{c}_{\text{MeOH}}| \quad \text{und} \quad (6.11)$$

$$R_{\text{T-Stack}-12} = |\hat{T}_{\text{Stack}-2} - \hat{T}_{\text{Stack}}| \quad (6.12)$$

dienen als Kontrollresiduum bei einem vorliegenden Sensorfehler innerhalb der späteren Fehlerisolation. Überdies wird zur Schätzung des Methanolvolumenstroms ein eingeregelter Zustand vorausgesetzt, zur dessen Detektion die vorhandenen Prozesswerte mit den dazugehörigen Sollwerten verglichen und zur Bewertung durch

$$R_{\text{MeOH,Soll}} = |c_{\text{MeOH,Soll}} - c_{\text{MeOH}}|, \quad (6.13)$$

$$R_{\text{T-Stack,Soll}} = |T_{\text{Stack,Soll}} - T_{\text{Stack}}| \quad \text{und} \quad (6.14)$$

$$R_{\text{U-Zelle,Soll}} = |U_{\text{Zelle,Soll}} - U_{\text{Zelle}}| \quad (6.15)$$

herangezogen werden. Da die Zellspannung von ihrem Sollwert (siehe Kapitel 4.2.4) abweichen darf, um der Ausgangsleistung zu genügen, ergibt sich der Sollwert der Zellspannung aus dem Sollwert der Leistung, bezogen auf die Stromdichte des DMFC-Stacks. Durch diese Verknüpfung kann auf einen Vergleich der Leistungsdichte mit dem dazugehörigen Sollwert verzichtet werden.

### 6.2.3.4 Abschätzung der Schwellwerte

Die Residuenauswertung der späteren FDI basiert auf Schwellwerten. Um eine Fehlerdetektion zu ermöglichen, muss eine Schwelle der vorhandenen Residuen so definiert werden, dass eine eindeutige Fehlererkennung stattfinden kann. Durch Modellungenauigkeiten und Messrauschen gestaltet sich jedoch die Abspaltung zu realen Sensorfehlern und somit die Findung dieser Schwellwerte als schwierig. Durch die in Kapitel 4.2.6 validierte MPR stehen innerhalb des Betriebs die Differenzen der simulierten zu den gemessenen Betriebsparametern als Absolutwert zur Verfügung. Zur Abschätzung der Schwellwerte durch vorhandene Modellungenauigkeiten für die spätere FDI werden diese absoluten Abweichungen als Messresiduen von alle virtuellen Sensoren im Prozessfeld erfasst und bewertet. Dabei wird der ganze Betriebsbereich der empirischen Modelle aus Kapitel 4.1.3 durchlaufen. Um einen unmittelbaren Zusammenhang zur Messgröße selbst zu schaffen, werden die Messresiduen über den Betriebsbereich dieser in Abbildung 6.25 dargestellt.

## 6.2 Konzept der fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung

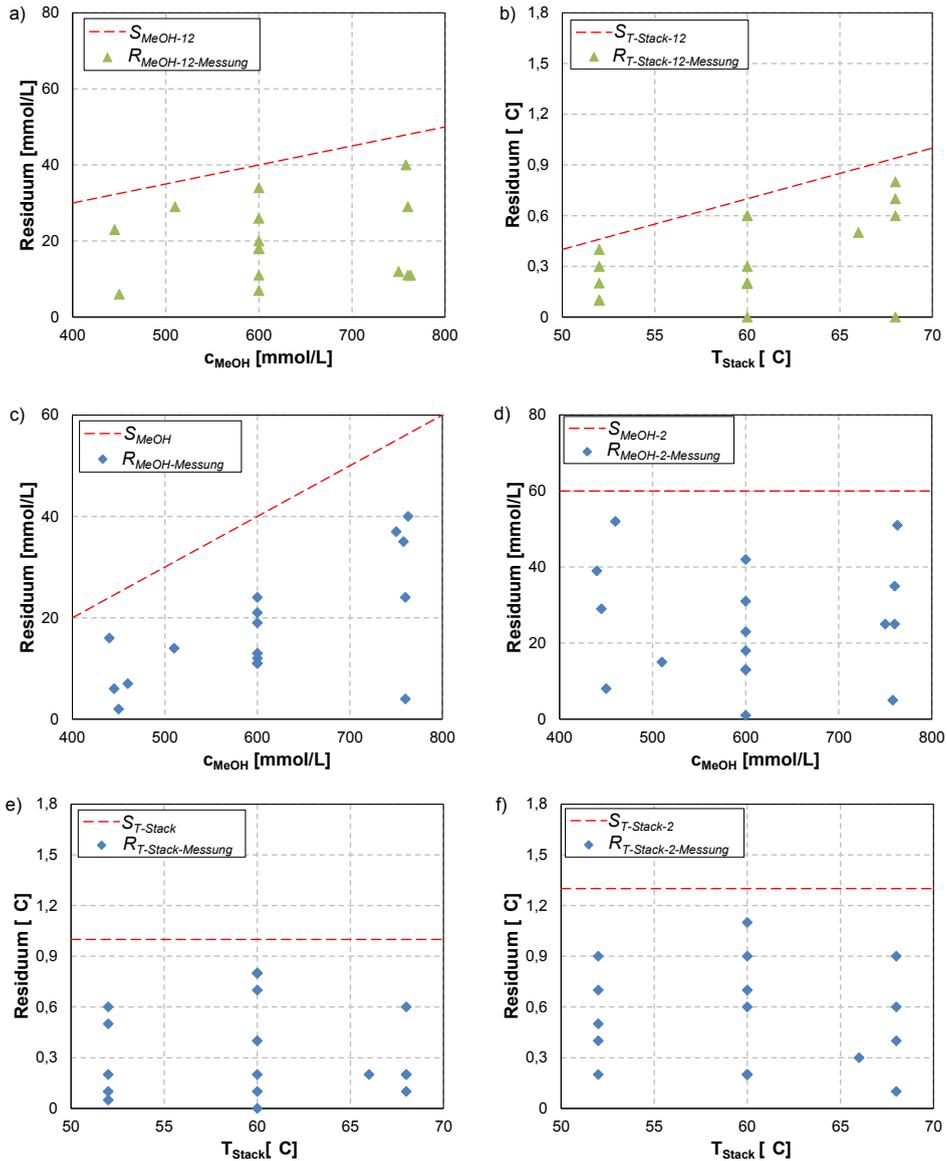


Abbildung 6.25 Abschätzen der Schwellwerte von Methanolkonzentration und Stacktemperatur

Es lässt sich direkt erkennen, dass die virtuellen Sensoren der Stacktemperatur (6.6) in Abbildung 6.25f und der Methanolkonzentration (6.7) in Abbildung 6.25d (geschätzt über den Methanolvolumenstrom) wesentlich höhere Messresiduen aufweisen als die virtuellen Sensoren (6.4) in Abbildung 6.25e und (6.3) in Abbildung 6.25c die über die Zellspannung geschätzt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt in der Zudosierung des Methanols. Anders als bei der Zellspannung, die direkt erfasst werden kann, wird die Zudosierung nicht gemessen, sondern durch die Stellgröße der MPR und eine Kalibrierkurve (einzusehen in Anhang A.5) bestimmt. Des Weiteren kommt hinzu, dass der Gegendruck auf der Anodenseite des DMFC-Systems, sowie Änderungen in Umgebungsbedingungen

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

(Temperatur, Druck) nicht in die Kalibrierung einfließen und somit nicht berücksichtigt werden. Die Abweichung unter Laborbedingungen ist vertretbar, was sich jedoch unter realen Testbedingungen ändern kann und je nach konkretem Anwendungsfall einer Validierung bedarf. Zusätzlich illustrieren Abbildung 6.25a, b und c, dass die Messresiduen mit steigenden Betriebsparametern ansteigen. Abbildung 6.26 zeigt den Schwellwert der Zellspannung. Die Messresiduen verteilen sich dabei über den kompletten Messbereich, wodurch ein konstanter Schwellwert definiert wird.

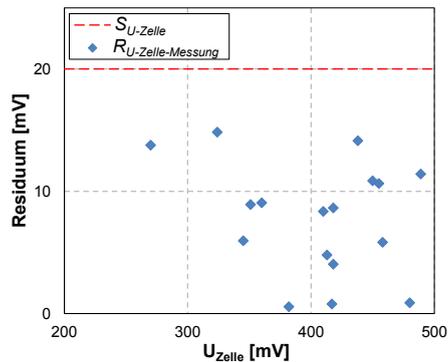


Abbildung 6.26 Schwellwert der Zellspannung

Um definierte Schwellwerte zu generieren und dabei Fehlalarme durch Modellungenauigkeiten zu vermeiden, werden die definierten Schwellen zur Fehlererkennung der einzelnen Betriebsparameter nur geringfügig oberhalb der gezeigten Abweichungen gesetzt. Die Schwellwerte der einzelnen Betriebsparameter lassen sich Abbildung 6.25 und Abbildung 6.26 (rote Linie) entnehmen und werden wie folgt definiert:

$$S_{U-Zelle} := 20, \quad (6.16)$$

$$S_{T-Stack} := 1, \quad (6.17)$$

$$S_{T-Stack-2} := 1,2, \quad (6.18)$$

$$S_{MeOH} := 0,1 \cdot c_{MeOH} - 20, \quad (6.19)$$

$$S_{MeOH-2} := 60. \quad (6.20)$$

Neben den Residuen der virtuellen Sensoren werden zusätzlich redundante virtuelle Sensoren der Stacktemperatur und Methanolkonzentration verglichen und Residuen gebildet. Die Schwellwerte werden den Gleichungen (6.21) und (6.22) entnommen. Für jeden definierten Arbeitspunkt wird die maximale Abweichung beider virtueller Sensoren als Schwellwert bestimmt. Liegen die Residuen unter diesem Schwellwert, ist das Signal der virtuellen Sensoren korrekt. Abbildung 6.25a und b zeigen die daraus resultierenden Schwellwerte, die durch die Gleichungen

$$S_{T\text{-Stack-12}} := \max(|R_{T\text{-Stack}} - R_{T\text{-Stack-2}}|) = 0,03 \cdot T_{\text{Stack}} - 1,1 \text{ und} \quad (6.21)$$

$$S_{\text{MeOH-12}} := \max(|R_{\text{MeOH}} - R_{\text{MeOH-2}}|) = 0,05 \cdot c_{\text{MeOH}} + 10 \quad (6.22)$$

beschrieben werden. Durch Sensorrauschen und Störungen im Prozesssignal kommt es zu minimalen temporären Abweichungen zwischen Soll- und Istwerten. Diese werden durch die MPR zwar bedingt ausgegletzt, lassen sich jedoch nicht gänzlich vermeiden. Zur Bestimmung des stationären Zustands wird der Schwellwert so definiert, dass er dem Istwert des Sensorsignals nicht mehr als ein Prozent vom Maximum des Wertebereichs vom Sollwert abweichen darf. Die Gleichungen

$$S_{U\text{-Zelle,Soll}} := \max(U_{\text{Zelle,Soll}}) \cdot 0,01, \quad (6.23)$$

$$S_{T\text{-Stack,Soll}} := \max(T_{\text{Stack,Soll}}) \cdot 0,01 \text{ und} \quad (6.24)$$

$$S_{\text{MeOH,Soll}} := \max(c_{\text{MeOH,Soll}}) \cdot 0,01 \quad (6.25)$$

stellen die jeweiligen Schwellwerte zur Detektion des eingeregelteten Zustands dar. Durch die erstellten Schwellwerte kann keine eindeutige Aussage über den fehlerhaften Sensor und die Größe des Fehlers getroffen werden; eine eindeutige Bestimmung des Fehlers findet erst bei der Fehleridentifikation statt.

### 6.2.3.5 Residuenfilterung

Wie in Kapitel 6.2.3.4 angemerkt, werden die Messsignale innerhalb des DMFC-Systems durch Sensorrauschen und Umwelteinflüsse überlagert. Durch die Berechnung der virtuellen Sensoren wird der vorliegende Rauschanteil verstärkt, was aus dem Quadrieren und Multiplizieren der einzelnen dem virtuellen Sensor zugeführten Messsignale resultiert. Um Fehlinterpretationen von Sensorfehlern durch verstärktes Sensorrauschen innerhalb der Residuen zu vermeiden und gleichzeitig die Schwellwerte zu verringern, werden diese durch einen Tiefpassfilter zweiter Ordnung mit einer Grenzfrequenz von  $f_G = 100$  mHz gefiltert. Hier basiert die Grenzfrequenz auf der maximalen Frequenz des größten Messrauschens der Methanolkonzentration. Die genaue Bewertung der Messsignale zur Bestimmung der Grenzfrequenz kann Anhang A.6 entnommen werden. Die dadurch entstehenden Residuen werden im Folgenden durch ein –Filter in der Indizierung gekennzeichnet.

### 6.2.3.6 Fehleridentifikation und Auswertlogik

Als Voraussetzung der Fehleridentifikation muss ein eingeregelter Zustand der Betriebsparameter vorherrschen. Im normalen Betrieb werden die Sollwerte nur mit einer durchgeführten Optimierung geändert, sodass die Sollwerte über einen definierten Zeitraum konstant bleiben. In Kapitel 4.3.3 wurde die Zykluszeit einer Optimierung auf  $T_{\text{Zyklus}} = 1000$  s festgelegt. Damit gelten für einen eingeregelteten Zustand in diesem Zeitraum die Gleichungen

$$R_{\text{MeOH,Soll}} < S_{\text{MeOH,Soll}}, \quad (6.26)$$

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

$$R_{T\text{-Stack,Soll}} < S_{T\text{-Stack,Soll}} \quad \text{und} \quad (6.27)$$

$$R_{U\text{-Zelle,Soll}} < S_{U\text{-Zelle,Soll}} \quad (6.28)$$

Werden die drei Residuen aus den Gleichungen (6.26), (6.27) und (6.28) zusammengefasst, ergibt sich daraus folgende logische Verknüpfung:

$$P_{\text{Soll}} = (R_{\text{MeOH,Soll}} < S_{\text{MeOH,Soll}}) \wedge (R_{T\text{-Stack,Soll}} < S_{T\text{-Stack,Soll}}) \wedge (R_{U\text{-Zelle,Soll}} < S_{U\text{-Zelle,Soll}}) \quad (6.29)$$

Der eingeregelte Zustand gilt als grundlegende Bedingung der Fehlerdiagnose und muss bei jedem Fehler stets vorhanden sein. Ist diese Bedingung gegeben, wird für die Identifikation von Sensorfehlern ein Zustand definiert, in dem sich vorhandene Fehler klar voneinander abspalten. Durch die redundant-diversitären virtuellen Sensoren der Methanolkonzentration ( $\hat{c}_{\text{MeOH}}$ ,  $\hat{c}_{\text{MeOH}-2}$ ) und der Stacktemperatur ( $\hat{T}_{\text{Stack}}$ ,  $\hat{T}_{\text{Stack}-2}$ ) wird eine Abgrenzung derer untereinander geschaffen. Liegt ein Sensorfehler bei der Methanolkonzentration vor, gilt als hinreichende Bedingung

$$|R_{\text{MeOH-Filter}}| \geq S_{\text{MeOH}} \quad (6.30)$$

zur Detektion des Fehlers. In diesem Kontext wird der Absolutwert des Residuums  $R_{\text{MeOH-Filter}}$  genutzt, da auch negative Fehler möglich sind. Für eine klare Isolation zu anderen Sensorfehlern wird der zweite redundant-diversitäre virtuelle Sensor zur Schätzung der Methanolkonzentration  $\hat{c}_{\text{MeOH}-2}$  herangezogen. Bei Eintritt eines Fehlers im Methanolkonzentrationssensor muss die durch den Methanolvolumenstrom geschätzte Konzentration  $\hat{c}_{\text{MeOH}-2}$  annähernd den gleichen fehlerhaften Wert besitzen wie die Funktion  $\hat{c}_{\text{MeOH}}$  zur Schätzung der Methanolkonzentration durch die Zellspannung. Dieser annähernd gleiche Wert beider virtueller Sensoren  $\hat{c}_{\text{MeOH}}$  und  $\hat{c}_{\text{MeOH}-2}$  wird durch das Kontrollresiduum  $R_{\text{MeOH-12-Filter}}$  bewertet. Ist das Kontrollresiduum in Gleichung

$$R_{\text{MeOH-12-Filter}} < S_{\text{MeOH-12}} \quad (6.31)$$

kleiner als der Schwellwert  $S_{\text{MeOH-12}}$ , dann findet damit eine ausreichende Abgrenzung zu anderen Sensorfehlern statt. Liegt ein Fehler im Sensor der Methanolkonzentration vor, müssen die Bedingungen (6.29), (6.30) und (6.31) gemäß

$$F_{\text{MeOH}} = P_{\text{Soll}} \wedge (|R_{\text{MeOH-Filter}}| \geq S_{\text{MeOH}}) \wedge (R_{\text{MeOH-12-Filter}} < S_{\text{MeOH-12}}) \quad (6.32)$$

erfüllt sein. Dasselbe gilt für einen Fehler im Sensor der Stacktemperatur. Auch hier findet eine Detektion des Sensorfehlers mittels Überschreiten des Schwellwertes  $S_{T\text{-Stack}}$  durch

$$|R_{T\text{-Stack-Filter}}| \geq S_{T\text{-Stack}} \quad (6.33)$$

mit dem Absolutwert von  $R_{T\text{-Stack-Filter}}$  statt. Da ein zweiter redundant-diversitärer virtueller Sensor  $\hat{T}_{\text{Stack}-2}$  zur Schätzung der Stacktemperatur vorhanden ist, findet ebenfalls durch den Vergleich beider virtueller Sensoren  $\hat{T}_{\text{Stack}}$  und  $\hat{T}_{\text{Stack}-2}$  untereinander eine klare Abgrenzung zu anderen Fehlern statt. Besitzen beide virtuelle Sensoren der Stacktemperatur,  $\hat{T}_{\text{Stack}}$  und  $\hat{T}_{\text{Stack}-2}$  (gegeben durch das Kontrollresiduum  $R_{T\text{-Stack-12-Filter}}$ ), bis auf den Schwellwert

$S_{T-Stack-12}$  die gleiche Temperatur, so erfolgt auch hier eine ausreichende Abgrenzung zu anderen Fehlern, und ein Sensorfehler der Stacktemperatur kann durch die Bedingung

$$R_{T-Stack-12-Filter} < S_{T-Stack-12} \quad (6.34)$$

isoliert werden. Ein Sensorfehler in der Stacktemperatur kann somit durch

$$F_{T-Stack} = P_{Soll} \wedge (|R_{T-Stack-Filter}| \geq S_{T-Stack}) \wedge (R_{T-Stack-12-Filter} < S_{T-Stack-12}) \quad (6.35)$$

eindeutig identifiziert werden. Tritt ein weiterer Fehler im Sensor der Zellspannung auf, muss auch hier eine neue klare Abgrenzung zu den Sensorfehlern der Methanolkonzentration und der Stacktemperatur erfolgen. Wird der Schwellwert der Zellspannung  $S_{U-Zelle}$  durch das Residuum  $R_{U-Zelle-Filter}$  überschritten, liegt nur eine hinreichende Detektion des Sensorfehlers der Zellspannung durch die Bedingung

$$|R_{U-Zelle-Filter}| \geq S_{U-Zelle} \quad (6.36)$$

vor. Somit kann der Sensorfehler nicht eindeutig bestimmt werden. Im Gegensatz zu Sensorfehlern der Methanolkonzentration und der Stacktemperatur, besteht bei der Zellspannung keine redundante Möglichkeit, diese zu schätzen. Für eine klare Identifikation eines Sensorfehlers der Zellspannung wird deshalb davon ausgegangen, dass ein Fehler dieser immer nur dann vorliegen kann, wenn kein Sensorfehler der Methanolkonzentration und der Stacktemperatur vorliegt. Aus diesem Grund wird der Vergleich der redundant-diversitären virtuellen Sensoren genutzt. Sind die Kontrollresiduen der Stacktemperatur  $R_{T-Stack-12-Filter}$  und Methanolkonzentration  $R_{MeOH-12-Filter}$  größer als die Schwellwerte  $S_{T-Stack-12}$  und  $S_{MeOH-12}$ , gegeben durch die Gleichungen

$$R_{MeOH-12-Filter} \geq S_{MeOH-12} \quad \text{und} \quad (6.37)$$

$$R_{T-Stack-12-Filter} \geq S_{T-Stack-12}, \quad (6.38)$$

kann kein Fehler der beiden Sensoren vorliegen. Auch hier werden die einzelnen Bedingungen für einen Sensorfehler der Zellspannung in einer logischen Verknüpfung der Form

$$F_{U-Zelle} = P_{Soll} \wedge (|R_{U-Zelle-Filter}| \geq S_{U-Zelle}) \wedge (R_{MeOH-12-Filter} \geq S_{MeOH-12}) \wedge (R_{T-Stack-12-Filter} \geq S_{T-Stack-12}) \quad (6.39)$$

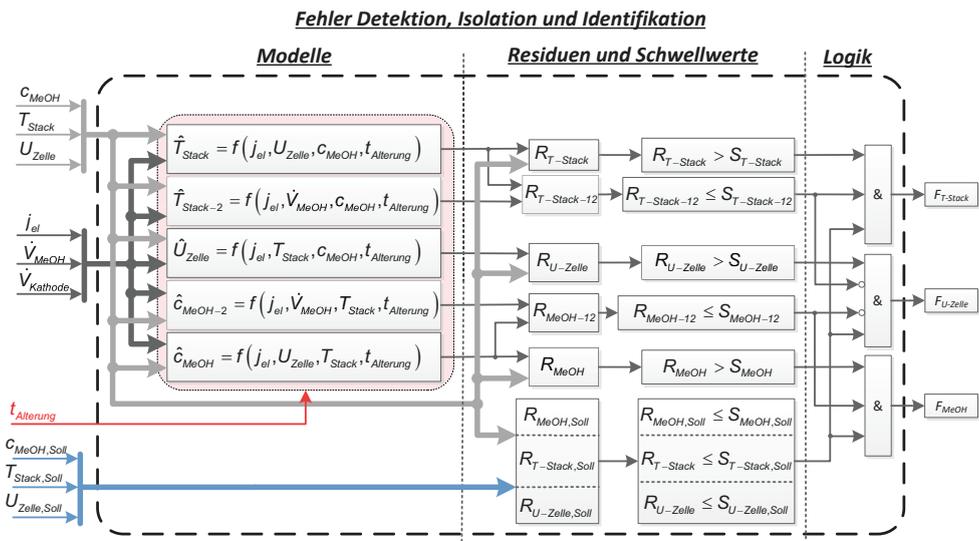
zusammengefasst. Durch die Gleichungen (6.32), (6.35) und (6.39) lassen sich die Fehler aller drei Sensoren Methanolkonzentration, Stacktemperatur und Zellspannung eindeutig identifizieren. Um eine fehlerhafte Detektion durch überlappende Betriebsbereiche und Restdynamik auszuschließen, muss der detektierte Fehlerzustand mindestens  $t_{Halte} = 200$  s vorliegen, bis der vorhandene Fehler indiziert wird. In der Fehlersignaturmatrix in Tabelle 6.1 wird die Logik der Abhängigkeiten einzelner Sensorfehler zu den generierten Residuen und den dazugehörigen Schwellwerten ersichtlich.

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

Tabelle 6.1 Fehlersignaturmatrix der Sensorfehler

	$P_{Soll}$	$R_{MeOH}$ $> S_{MeOH}$	$R_{T-Stack}$ $> S_{T-Stack}$	$R_{U-Zelle}$ $> S_{U-Zelle}$	$R_{MeOH-12}$ $\leq S_{MeOH-12}$	$R_{T-Stack-12}$ $\leq S_{T-Stack-12}$
$F_{T-Stack}$	1	0	1	0	0	1
$F_{U-Zelle}$	1	0	0	1	0	0
$F_{MeOH}$	1	1	0	0	1	0

Abbildung 6.27 fasst den Sachverhalt der FDI aller drei Sensoren in Modelle, Residuen und Schwellwerte und anschließender Logik zusammen.



Die FDI ist somit in der Lage, alle drei im System befindlichen Sensoren im Fehlerfall eindeutig zu identifizieren und die Fehlergröße der AFT-MPR quantitativ bereitzustellen. Die damit entstehenden Daten werden im Algorithmus weitergegeben, um mit Hilfe des vorliegenden Expertenwissens aus Kapitel 6.1.2 Änderungen an der Betriebsführung vorzunehmen. In Kapitel 6.2.5 wird darauf näher eingegangen.

### 6.2.4 Fehlerdiagnose Systemfehler Alterung

Um die Alterung des DMFC-Stacks zu detektieren, wird das DMFC-System ähnlich wie bei Sensorfehlern untersucht. Anders als bei der Fehlerdiagnose der Sensoren, bei denen der Alterungsgrad fest vorgegeben ist, wird hier der Alterungsgrad als Auswertkriterium verwendet. Wie bei den Sensorfehlern auch, prägen sich unterschiedliche Verhaltensmuster der Stellgrößen durch den Integralanteil der MPR aus, die für die jeweilige Alterung charakteristisch sind. Im Folgenden wird die FDI vorgestellt, die den Alterungsgrad des DMFC-Stacks identifiziert.

### 6.2.4.1 Entwurf virtueller Sensoren

Zur Diagnose des Alterungsgrads werden die Modelle (6.2) und (6.5) genutzt. Im Gegensatz zur Auslegung der FDI durch Sensorfehler, bei denen die Alterungsgrade fest vorgegeben wurden, wird bei der Alterungserkennung zusätzlich der Eingang  $t_{\text{Alterung}}$  beider Modelle zur Identifikation der Alterung herangezogen. Hinsichtlich der FDI von Sensorfehlern wurde dieser Eingang als konstant definiert, um Sensorfehler für einen fest definierten Alterungsgrad zu identifizieren. Die virtuellen Sensoren der Zellspannung (6.2) und des Methanolvolumenstroms (6.5) werden zur Identifikation des Alterungsgrads mathematisch so umgestellt, dass der Alterungsgrad nicht mehr als Eingang dient, sondern als bewertender Ausgang. Damit liegt ebenfalls eine redundant-diversitäre Schätzung der Alterung durch die Gleichungen

$$\hat{t}_{\text{Alterung-1}} = f(T_{\text{Stack}}, j_{\text{el}}, c_{\text{MeOH}}, U_{\text{Zelle}}) = -p + \sqrt{p^2 - q}$$

$$p = \frac{y_1 + y_3 j_{\text{el}} + y_4 T_{\text{Stack}} + y_5 c_{\text{MeOH}}}{2 \cdot y_2};$$

$$q = \frac{j_{\text{el}}(c_1 + c_{11} j_{\text{el}} + c_{12} T_{\text{Stack}} + c_{13} c_{\text{MeOH}}) + T_{\text{Stack}}(c_2 + c_{22} T_{\text{Stack}} + c_{23} c_{\text{MeOH}})}{y_2} + \frac{c_0 + c_{\text{MeOH}}(c_3 + c_{33} c_{\text{MeOH}}) - U_{\text{Zelle}}}{y_2}$$
(6.40)

und

$$\hat{t}_{\text{Alterung-2}} = f(T_{\text{Stack}}, j_{\text{el}}, c_{\text{MeOH}}, \dot{V}_{\text{MeOH}}) = -p_2 + \sqrt{p_2^2 - q_2}$$

$$p_2 = \frac{z_1 + z_3 j_{\text{el}} + z_4 T_{\text{Stack}} + z_5 c_{\text{MeOH}}}{2 \cdot z_2};$$

$$q_2 = \frac{j_{\text{el}}(1 + a_1 + a_{11} j_{\text{el}} + a_{12} T_{\text{Stack}} + a_{13} c_{\text{MeOH}}) + T_{\text{Stack}}(a_2 + a_{22} T_{\text{Stack}} + a_{23} c_{\text{MeOH}})}{z_2} + \frac{a_0 + c_{\text{MeOH}}(a_3 + a_{33} c_{\text{MeOH}}) - \left( \dot{V}_{\text{MeOH}} \cdot \frac{\delta_{\text{MeOH}} \cdot F}{M_{\text{MeOH}} \cdot A_{\text{Zelle}} \cdot 10} \right)}{z_2}$$
(6.41)

vor. Die vorgegebenen Prozessgrößen und die daraus resultierenden Stellgrößen des DMFC-Systems werden den Alterungsmodellen zugeführt.

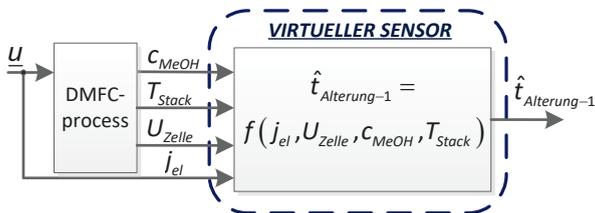


Abbildung 6.28 Virtueller Sensor des Alterungsgrads  $\hat{t}_{\text{Alterung-1}}$

Charakteristisch für Methanolvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{MeOH}}$  und Stromdichte  $j_{\text{el}}$  bildet sich ein Muster der Alterung für diesen Betriebspunkt durch Gleichung (6.41) aus. Gleichung (6.40) zeigt den Alterungsgrad repräsentiert durch die Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$ . Die Eingänge des virtuellen Sensors des Alterungsgrads  $\hat{t}_{\text{Alterung-1}}$  können Abbildung 6.28 entnommen werden.

### 6.2.4.2 Residuengenerierung

Ähnlich wie bei der Fehlererkennung durch Sensorfehler, bedarf es auch bei der Alterung einer Residuengeneration. Beide Ausgangsgrößen der virtuellen Sensoren (6.40) und (6.41) sind charakteristisch für den Alterungsgrad. Findet eine Alterung statt, die sich entsprechend dem Alterungsmodell verhält, werden die beiden Alterungsvariablen annähernd den gleichen Wert indizieren. Zur Alterungsbewertung werden die beiden Werte  $\hat{t}_{\text{Alterung-1}}$  und  $\hat{t}_{\text{Alterung-2}}$  mit einander verglichen und das Kontrollresiduum

$$R_{\text{Alterung}} = |\hat{t}_{\text{Alterung-1}} - \hat{t}_{\text{Alterung-2}}| \quad (6.42)$$

gebildet. Wie bei Sensorfehlern auch, dient dieses Residuum als Kontrolle, da nur eine Alterung vorliegen kann, wenn beide Alterungsgrade  $\hat{t}_{\text{Alterung-1}}$  und  $\hat{t}_{\text{Alterung-2}}$  nahe beieinander liegen. Anders als bei der Residuengenerierung der Sensorfehler, bedarf es bei der Alterung allerdings keiner Residuenfilterung. Die durch die Residuengenerierung berechneten Schätzwerte liegen weit über den Werten von  $t_{\text{Alterung}} > 1.000$ . Damit sind die Rauschabstände für eine eindeutige Detektion nicht mehr kritisch, sodass auf eine Filterung verzichtet wird.

### 6.2.4.3 Schwellwerte

In Kapitel 5.1 wurde ausführlich thematisiert, dass durch Prozesseinflüsse wie Ausgangsleistung und Stacktemperatur die Alterungsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Dieser Eigenschaft geschuldet, wird der geschätzte Alterungsgrad zur Alterungserkennung nicht mit der momentanen Betriebszeit, sondern mit einer definierten Schwelle verglichen. Durch die Bewertung von Einflüssen der Alterung auf die optimale Betriebsführung in Kapitel 6.1.1 wird deutlich, dass sich nach 1.000 Betriebsstunden bei aktiver statisch-ökonomischer Optimierung ohne Anpassung des internen Alterungsmodells eine Verschlechterung des Wirkungsgrads um  $\Delta\eta = 0,36$  %-Punkte einstellt. Für die optimale Betriebsführung muss bei diesem Alterungsgrad eine Detektion stattfinden, um weiterhin den damit einhergehenden maximalen Wirkungsgrad gewährleisten zu können. Die Schwelle des Alterungsgrads wird damit auf ein Vielfaches des Werts 1.000 gesetzt. Gleichung

$$S_{\text{Alterung}} := n \cdot 1000 \quad (6.43)$$

mit  $n \in \mathbb{N}^*$

zeigt den definierten Schwellwert  $S_{\text{Alterung}}$ . Dies hat den Vorteil, dass bei fortgeschrittener Alterung auch Werte über 1.000 Betriebsstunden direkt identifiziert werden können. Überschreitet der geschätzte Alterungsgrad die Schwelle  $S_{\text{Alterung}}$ , so liegt ein erstes Indiz der Alterung vor. Zur Bewertung des Kontrollresiduums  $R_{\text{Alterung}}$  wird die Schwelle

$$S_{th,Alterung} := 500 \tag{6.44}$$

eingeführt und der Wert aufgrund von Modellungenauigkeiten mit 500 Betriebsstunden definiert.

### 6.2.4.4 Fehleridentifikation und Auswertelogik

Wird durch die Schätzung der Alterung mit  $\hat{t}_{Alterung-1}$  eine Alterung diagnostiziert, muss diese größer sein als der Schwellwert  $S_{Alterung}$ . Die Bedingung

$$\hat{t}_{Alterung-1} > S_{Alterung} \tag{6.45}$$

zeigt diesen Sachverhalt. Für eine klare Abgrenzung der Alterung zu Sensorfehlern muss die Differenz beider redundant-diversitärer Alterungsschätzungen, gegeben durch das Kontrollresiduum  $R_{Alterung}$ , kleiner als der vorgegebene Schwellwert durch  $S_{th,Alterung}$  sein. Daraus resultiert eine ausreichende Bedingung zur Isolation der Alterung gemäß

$$R_{Alterung} < S_{th,Alterung} \tag{6.46}$$

Wie auch bei den Sensoren, wird der eingeregelte Zustand für eine eindeutige Alterungserkennung vorausgesetzt. Daraus ergibt sich eine eindeutige Identifizierung der Alterung zu

$$F_{Alterung} = P_{Soll} \wedge (\hat{t}_{Alterung-1} > S_{Alterung}) \wedge (R_{Alterung} < S_{th,Alterung}) \tag{6.47}$$

Zusätzlich zur Alterungsidentifikation kann eine Fehlererkennung bei den Sensoren auftreten.

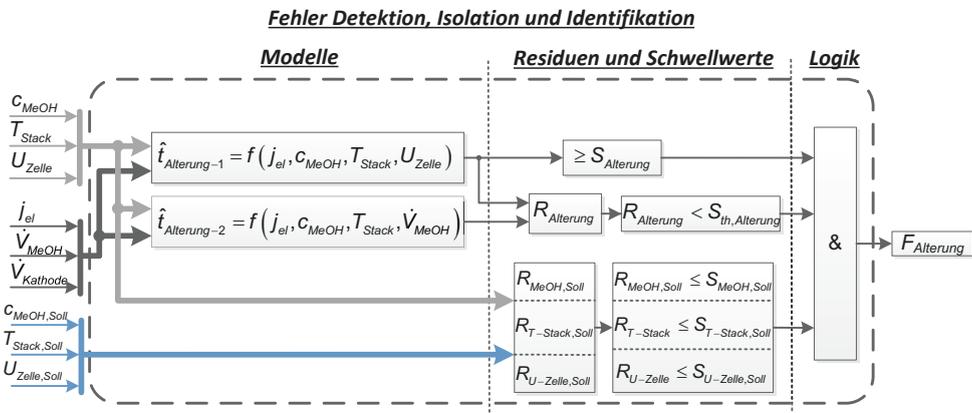


Abbildung 6.29: Schematische Darstellung FDI Alterung

Durch die virtuellen Sensoren (6.40) und (6.41) sowie die damit eingeführten Alterungsgrade  $\hat{t}_{Alterung-1}$  und  $\hat{t}_{Alterung-2}$  wird ein neuer Zustand eingeführt, womit sich die Alterung klar von Sensorfehlern abgrenzt. Das Fehlverhalten durch Alterung kann somit identifiziert und der Alterungsgrad des DMFC-Stacks eindeutig bestimmt werden. Abbildung 6.29

veranschaulicht die FDI der Alterungserkennung. Die Fehlersignaturmatrix in Tabelle 6.2 weist die Logik der Abhängigkeiten der Alterung zu den generierten Residuen und den dazugehörigen Schwellwerten auf.

Tabelle 6.2 Fehlersignaturmatrix des Alterungsgrads

	$P_{\text{Soll}}$	$\hat{t}_{\text{Alterung}-1} > S_{\text{Alterung}}$	$R_{\text{Alterung}} < S_{\text{th,Alterung}}$
$F_{\text{Alterung}}$	1	1	1

Die damit entstehenden Daten der Sensorfehler und der Alterung werden im folgenden Kapitel zur Rekonfiguration der Betriebsführung genutzt.

### 6.2.5 Rekonfiguration der optimalen Betriebsführung

Wie in Kapitel 6.2.2 in Abbildung 6.15 gezeigt, bietet die fehler- und alterungstolerante Betriebsführung eine Vielzahl an Eingriffsmöglichkeiten. Die erzielten Erkenntnisse aus Kapitel 6.1 fließen nun mit in die Betriebsführung ein. Dabei werden die aus Kapitel 4 entwickelten Betriebsführungskonzepte bei Sensorfehlern oder einem bestimmten Alterungsgrad durch die Möglichkeit der Rekonfiguration erweitert, sodass sich die geforderten Aspekte hinsichtlich des maximalen Wirkungsgrads und der Langzeitstabilität weiterhin erfüllen lassen. Im Folgenden wird als erstes auf die Rekonfiguration bei Sensorfehlern eingegangen.

#### Rekonfiguration bei Sensorfehlern

Durch die robuste MPR aus Kapitel 4.2.5 werden Fehler von Sensoren durch den vorhandenen Integralanteil ausgeregelt. Fällt der Sensorfehler gering aus, so bleibt das DMFC-System weiterhin stabil. Zur Findung des maximalen Wirkungsgrads wird aber das fehlerhafte Sensorsignal der statisch-ökonomischen Optimierung zugeführt, um die optimalen Betriebsparameter des maximalen Wirkungsgrads zu detektieren. In Kapitel 6.1.2 wurden die Einflüsse von Sensorfehlern auf die geforderten Betriebsführungskonzepte aufgezeigt, wobei deutlich wurde, dass keiner der Sensorfehler den maximalen Wirkungsgrad weiter aufrechterhalten konnte. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich die statisch-ökonomische Optimierung nachteilig auf den maximalen Wirkungsgrad im Fehlerfall auswirkt. Im Folgenden wird nun die Rekonfiguration der fehlertoleranten Betriebsführung hinsichtlich der Sensorfehler für alle drei Sensoren dargestellt.

Wird ein Sensorfehler der drei Sensoren mittels FDI identifiziert, wird durch die unterschiedlich erzielten Residuen  $R_{\text{T-Stack}}$ ,  $R_{\text{MeOH}}$  und  $R_{\text{u-Zelle}}$  die Differenz des Sensorfehlers zu den fehlerfreien Messwerten  $T_{\text{Stack}}$ ,  $c_{\text{MeOH}}$  und  $U_{\text{Zelle}}$  bereitgestellt. Durch die FDI aus Kapitel 6.2.3 wird garantiert, dass immer nur ein Fehler vorhandener Sensoren vorliegt. Um eine Fehlertoleranz der Betriebsführung zu erreichen, wird die entsprechende Differenz im Einzelfall zum fehlerbehafteten Messwert hinzuaddiert. Die folgenden Gleichungen zeigen die jeweilige Rekonfiguration der drei einzelnen Sensorfehler auf:

## 6.2 Konzept der fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung

$$T_{\text{Stack}} = \begin{cases} T_{\text{Stack-FEHLER}} + R_{T\text{-Stack-FILTER}} & \Rightarrow \text{Sensorfehler} \\ T_{\text{Stack}} & \Rightarrow \text{Fehlerfrei} \end{cases}, \quad (6.48)$$

$$c_{\text{MeOH}} = \begin{cases} c_{\text{MeOH-FEHLER}} + R_{c\text{-MeOH-FILTER}} & \Rightarrow \text{Sensorfehler} \\ c_{\text{MeOH}} & \Rightarrow \text{Fehlerfrei} \end{cases}, \quad (6.49)$$

$$U_{\text{Zelle}} = \begin{cases} U_{\text{Zelle-FEHLER}} + R_{U\text{-Zelle-FILTER}} & \Rightarrow \text{Sensorfehler} \\ U_{\text{Zelle}} & \Rightarrow \text{Fehlerfrei} \end{cases}. \quad (6.50)$$

Damit wird der MPR und der statisch-ökonomischen Optimierung im jeweiligen Fehlerfall ein fehlerfreies Signal des Betriebsparameters zu Verfügung gestellt. Mit Hilfe dieses fehlertoleranten Signals erfolgt zum einen eine Korrektur der fehlerhaften Stellgrößen durch die MPR und zum anderen erhält die statisch-ökonomische Optimierung das korrigierte Sensorsignal. Das DMFC-System wird mittels dieser Rekonfiguration wieder in eine optimale Ausgangslage zurückgeführt. Durch die in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Beschränkungen der fehlertoleranten Betriebsführung findet eine Fehlerdetektion innerhalb von Sensoren nur einmal statt. Um die nachteiligen Auswirkungen der statisch-ökonomischen Optimierung im Fehlerfall ausschließen zu können, wird diese zusätzlich deaktiviert. Die Beziehung

$$\text{statisch - ökonomische Optimierung} = \begin{cases} \text{deaktiviert} & \Rightarrow \text{Sensorfehler} \\ \text{aktiv} & \Rightarrow \text{Fehlerfrei} \end{cases} \quad (6.51)$$

beschreibt diesen Sachverhalt.

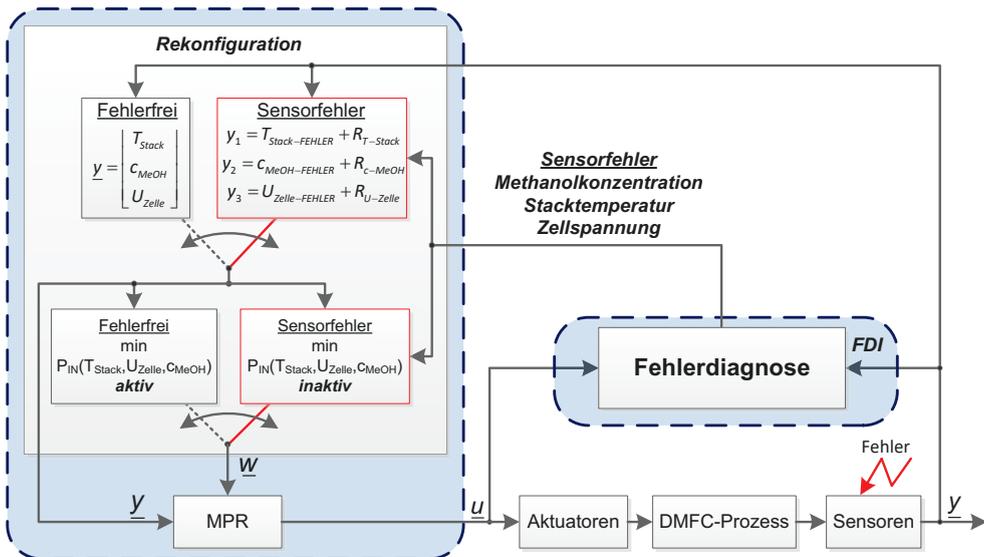


Abbildung 6.30 Rekonfiguration bei Sensorfehlern

Bei der Deaktivierung der statisch-ökonomischen Optimierung, verweilen die gefundenen optimalen Sollwerte der Betriebsparameter auf ihren momentanen Werten. Aufgrund der Tatsache, dass die statisch-ökonomische Optimierung nur alle  $T_{\text{Zyklus}} = 1000$  s durchgeführt wird, bleibt diese von Sensorfehlern unbeeinflusst und findet in allen drei Fällen der Sensorfehler statt. Damit wird sichergestellt, dass auch im Fehlerfall der optimale Wirkungsgrad bei einem stabilen DMFC-System besteht. Hinzu kommt, dass bei einem

schleichenden Sensorfehler im weiteren Verlauf der bestmögliche Wirkungsgrad erreicht wird. Abbildung 6.30 stellt die komplette Rekonfiguration im Fehlerfall dar. Eine Gegenüberstellung der fehlerbehafteten und fehlerfreien Betriebsführung findet im späteren Kapitel 6.3 mittels experimenteller Versuche statt. Bei der Rekonfiguration bleiben die Grenzwerte, die durch die MPR definiert werden, unbeeinflusst. Durch die Abschätzung der Schwellwerte zur Identifikation von Sensorfehlern in Kapitel 6.2.3.4 zeigte sich, dass diese weit unter den kritischen Werten von Fehlern auf Sensoren liegen, die bei der Bewertung der Einflüsse auf die Betriebsführungskonzepte gezeigt wurden. Folglich entstehen keine kritischen Betriebszuständen.

### Rekonfiguration bei Systemfehler Alterung der DMFC

In Kapitel 6.2.4 wurden die Detektion und Isolation des Alterungsgrads der DMFC gezeigt. Wird die Alterung durch die FDI identifiziert, erfolgt dabei keine Korrektur der Betriebsparameter, sondern eine Anpassung der internen Modelle an den identifizierten Alterungsgrad des DMFC-Stacks. Anders als bei einem Sensorfehler, wird eine Fehlertoleranz nicht mittels Addition von Residuen auf das fehlerbehaftete Sensorsignal erreicht. Bei der Bewertung der Einflüsse auf optimale Betriebsführungskonzepte durch Alterung wurde offensichtlich, dass eine optimale Betriebsführung nur dann möglich ist, wenn die internen Modelle der statisch-ökonomischen Optimierung und der MPR dem identifizierten Alterungsgrad des DMFC-Stacks angepasst werden. Ohne eine Anpassung kommt es sonst in Verbindung der statisch-ökonomischen Optimierung zu schlechteren Wirkungsgraden als ohne Optimierung sowie zu kritischen Betriebszuständen. Hierbei kommen die wesentlichen Vorteile der erweiterten fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung zum Tragen. Bedingt durch die Alterung werden die alterungsabhängigen Modelle, die sich in der MPR, der statisch-ökonomischen Optimierung und der FDI befinden, dem detektierten Alterungsgrad angepasst. Die Rekonfigurationen

$$f(\underline{x}, \underline{u}, t_{\text{Alterung}}) = \begin{cases} f(\underline{x}, \underline{u}, t_{\text{Alterung-neu}}) & \Rightarrow & \text{Alterung} \\ f(\underline{x}, \underline{u}, t_{\text{Alterung}}) & \Rightarrow & \text{Alterungsfrei} \end{cases} \quad \text{und} \quad (6.52)$$

$$g(\underline{x}, \underline{u}, t_{\text{Alterung}}) = \begin{cases} g(\underline{x}, \underline{u}, t_{\text{Alterung-neu}}) & \Rightarrow & \text{Alterung} \\ g(\underline{x}, \underline{u}, t_{\text{Alterung}}) & \Rightarrow & \text{Alterungsfrei} \end{cases} \quad (6.53)$$

beschreiben die Anpassung durch den detektierten Alterungsgrad  $t_{\text{Alterung-neu}}$ . Da die Alterung der DMFC kontinuierlich fortschreitet, findet eine adäquate langzeitstabile Betriebsführung nur dann statt, wenn die Betriebsführung dem Alterungsgrad zu bestimmten Zeitpunkten angepasst wird und die Alterungsanpassung in einem rekursiven Ablauf schrittweise fortgesetzt wird. Wie bereits in Kapitel 6.2.4.3 angemerkt, kann keine zeitliche Alterungsangabe erfolgen, da die Alterung diversen Mechanismen unterliegt. Der Alterungsgrad muss somit detektiert werden. Das Intervall, in dem solch eine Detektion stattfindet, wurde im ersten Schritt der FDI auf 1.000 Betriebsstunden festgesetzt. Dabei ist es zwingend notwendig, die Identifikation und Rekonfiguration des Alterungsgrads in einer Ablaufstruktur zu instanzieren, die den Alterungsgrad identifiziert, Änderungen in den Modellen vornimmt und zu guter Letzt die vorhandenen Schwellwerte der FDI für eine fortlaufende Alterungsdetektion ändert. Die Rekonfiguration besteht damit aus zwei wesentlichen Komponenten, zum einen aus der Anpassung des vorhandenen internen

Modells an den Alterungsgrad des DMFC-Stacks und zum anderen aus der Anpassung des Schwellwertes  $S_{\text{Alterung}}$ , der eine nachfolgende Fehlerbetrachtung der Sensorfehler sicherstellt.

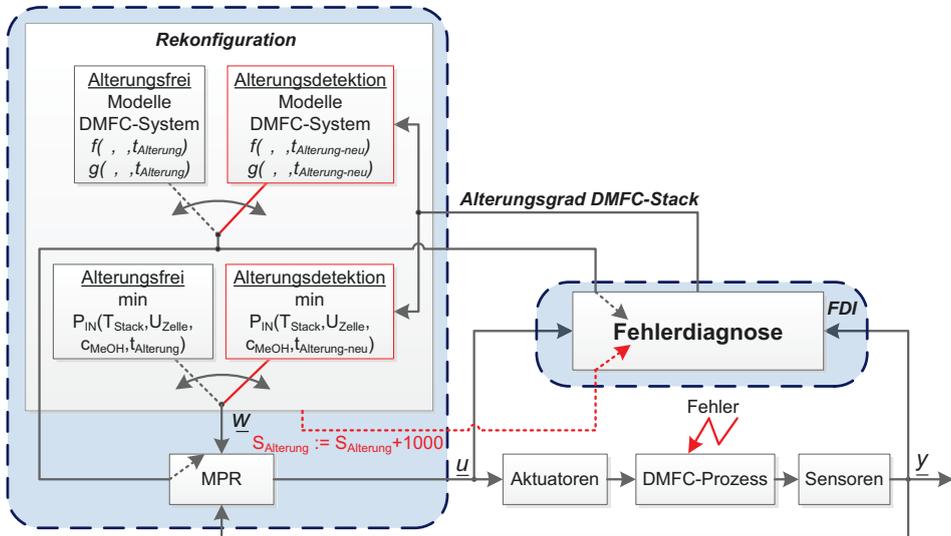


Abbildung 6.31 Rekonfiguration bei Alterung

Die durchgeführte Änderung mittels

$$S_{\text{Alterung}} := \begin{cases} S_{\text{Alterung}} + 1000 & \Rightarrow & \text{Alterung} \\ S_{\text{Alterung}} & \Rightarrow & \text{Alterungsfrei} \end{cases} \quad (6.54)$$

zeigt die Anpassung des Schwellwertes  $S_{\text{Alterung}}$  und Abbildung 6.31 die Rekonfiguration im Fall der Alterung. Anders als bei Fehlern von Sensoren, wird das Modell innerhalb der FDI ebenfalls an den Alterungsgrad angepasst. Die in Kapitel 6.2.3 zur Sensorfehlerdetektion genutzten Modelle existieren über einen Eingang des Alterungsgrads (siehe Abbildung 6.22) und können der Alterung angepasst werden. Damit besteht auch nach der Anpassung des Alterungsgrad die Möglichkeit, Sensorfehler zu detektieren und das DMFC-System entsprechend zu modifizieren. Das Gleiche gilt für die Anpassung einer erneuten Alterung. Diese kann dank der alterungsmodifizierten Modelle innerhalb der FDI erneut erfolgen. Abbildung 6.32 veranschaulicht das schematische Vorgehen.

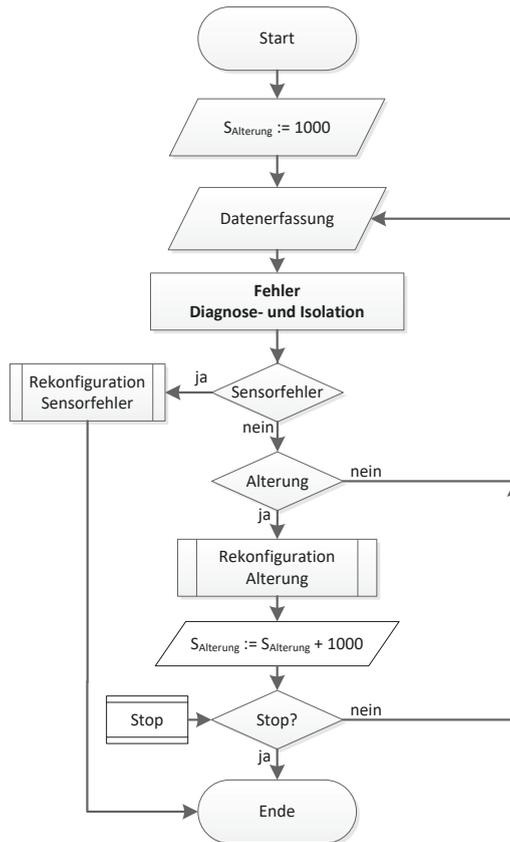


Abbildung 6.32 Ablauf der Rekonfiguration der optimalen Betriebsführung

Der dargestellte Ablauf ist durch eine Rekursion so aufgebaut, dass nach Anpassung der AFT-MPR – durch einen detektierten Alterungsgrad – im Anschluss Folgefehler von Sensoren weiterhin detektiert werden können, was für eine zusätzliche Langzeitstabilität des Systems sorgt. Ferner wird durch diese rekursive Schleife des vorhandenen Ablaufs eine erneute Alterungsdetektion realisiert, wodurch eine schrittweise Alterungsanpassung bei fortschreitender Alterung ermöglicht wird.

Ebenfalls werden, wie bei Sensorfehlern, im Zusammenhang des Alterungsgrads keine Grenzwerte der MPR verschoben. Bedingt durch die Robustheit dieser werden zu jedem Betriebszeitpunkt der Alterung kritische Betriebszustände vermieden, woraufhin keine Notwendigkeit besteht Grenzen innerhalb des Regelungsalgorithmus zu verschieben. Erreicht werden Grenzen jedoch durch die Detektion von Sensorfehlern und deren Rekonfiguration. Da somit aktiv Werte im Algorithmus geändert werden, sind eine fortschreitende Alterungsdetektion und Rekonfiguration nicht mehr möglich. Gerade hier offenbart der entworfene Algorithmus seine Grenzen.

## 6.3 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel findet eine Validierung und Bewertung der erstellten fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung unter praktischen Laborbedingungen statt. Zur praktischen Versuchsdurchführung findet der 5-Zellen-DMFC-Stack aus Kapitel 3.2 Verwendung, der zunächst unter realen Bedingungen auf den Alterungszustand untersucht wird. Bedingt durch die statistische Versuchsplanung sowie die durchgeführten Messungen zur robusten modellbasierten prädiktiven Regelung und zur Findung des maximalen Wirkungsgrads unterliegt der genutzte 5-Zellen-DMFC-Stack einer bereits vorangeschrittenen Alterung. Durch die fehler- und alterungstolerante Betriebsführung findet an diesem gealterten DMFC-Stack als erstes eine Bewertung der Alterung statt. Dabei wird auf alle wesentlichen Aspekte der generierten Betriebsführung eingegangen. Der Alterungsgrad wird durch die vorhandene Fehlerdiagnose ermittelt und die Betriebsführung dementsprechend rekonfiguriert. Die praktische Versuchsdurchführung findet unter den Laborbedingungen in Kapitel 3 statt, wobei die alterungs- der fehlertoleranten Betriebsführung vorgezogen wird, da durch die entwickelten Methoden der Betriebsführung eine Fehlertoleranz auch bei schrittweiser Auslegung des DMFC-Systems auf Alterung durchgeführt werden kann (siehe Abbildung 6.32).

Im Anschluss an die Alterungsauslegung der Betriebsführung erfolgt eine Validierung und anschließende Bewertung möglicher Sensorfehler innerhalb des DMFC-Systems. Dabei wird das DMFC-System mit den in Kapitel 7.2.3 möglichen Sensorfehlern beaufschlagt. Die entstehenden Fehler werden durch einen Offset-Fehler des Sensorsignals dem DMFC-System zugeführt. Auch hier sollen die Effektivität der Fehlerdiagnose und der anschließenden Rekonfiguration der Betriebsführung aufgezeigt werden.

### 6.3.1 Experimentelle Untersuchung der Alterung als Systemfehler

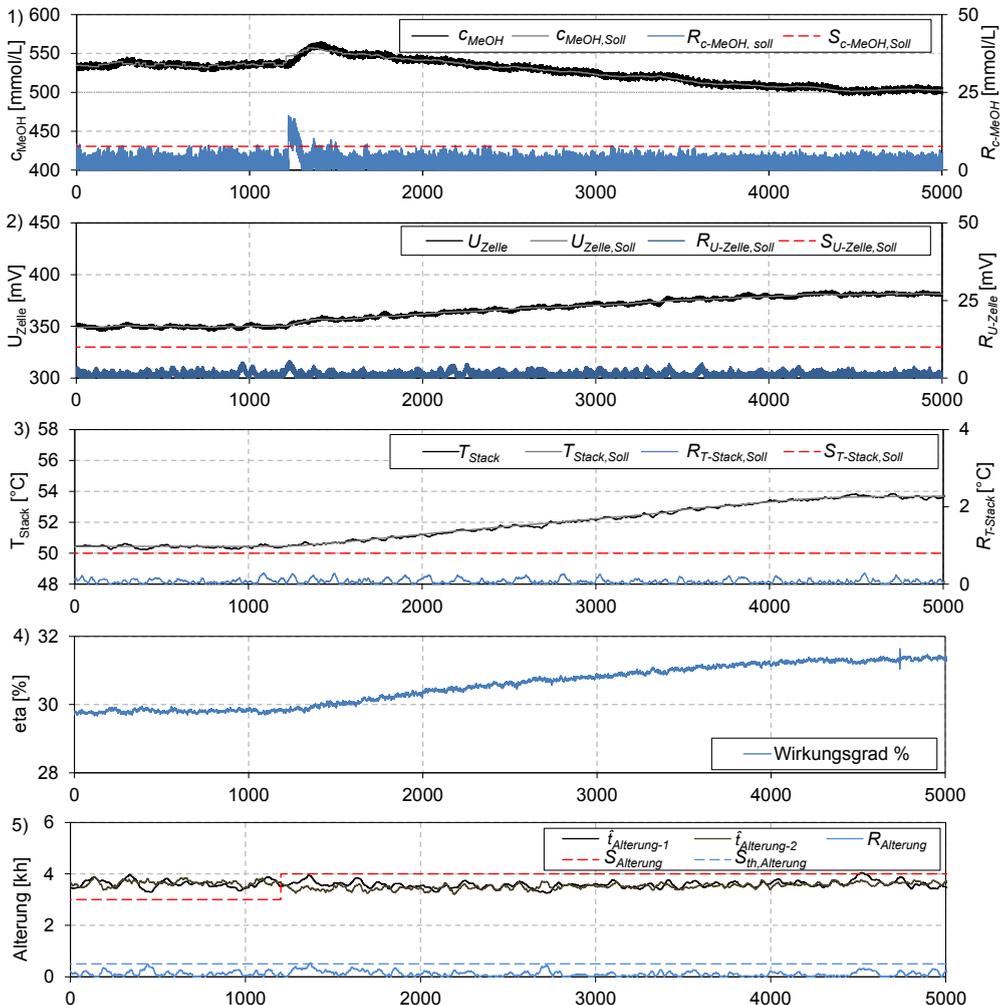
Die nominale Ausgangsleistung von  $P_{\text{out}} = 44,4 \text{ mW/cm}^2$  wird bei der praktischen Durchführung weiterhin beibehalten und die Ausgangswerte der Betriebsparameter vor Beginn der FDI werden durch die statisch-ökonomische Optimierung mit dem maximalen Wirkungsgrad gegeben. In der hier veranschaulichten Praxisuntersuchung hat bereits unweigerlich eine Alterung des DMFC-Stacks stattgefunden, die im Zusammenhang des Stackwirkungsgrads bereits erwähnt, aber quantitativ noch nicht beurteilt wurde. Da die Alterung jenseits der 1.000 Betriebsstunden liegt, wird bei deren Identifikation nicht um jeweils 1.000 Betriebsstunden erweitert; vielmehr gilt es, den aktuellen Alterungsgrad zu identifizieren und die Betriebsführung dahingehend zu rekonfigurieren. Bei der Rekonfiguration erfolgt der Sprung des Schwellwertes  $S_{\text{Alterung}}$  zum nächsten Vielfachen  $n$  von 1.000 Betriebsstunden oberhalb der Alterung.

Im Folgenden werden die experimentell erzielten Daten hinsichtlich der fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung dargestellt. Abbildung 6.33 zeigt die Alterungsidentifikation und Rekonfiguration des DMFC-Stacks. Die Diagramme 1 bis 4 enthalten jeweils alle zur Alterungsdetektion relevanten Betriebsparameter Methanolkonzentration, Zellspannung, Wirkungsgrad und Stacktemperatur des DMFC-Stacks in chronologischer Reihenfolge. Überdies sind in den Diagrammen 1 bis 3 die Residuen der Betriebsparameter zu den vorhandenen Sollwerten  $R_{\text{MeOH,Soll}}$ ,  $R_{\text{U-Zelle,Soll}}$  und  $R_{\text{T-Stack,Soll}}$  mit den dazugehörigen Schwellwerten  $S_{\text{MeOH,Soll}}$ ,  $S_{\text{U-Zelle,Soll}}$  und  $S_{\text{T-Stack,Soll}}$  zu

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

erkennen. Die Folgediagramme bilden die zur Identifikation erforderlichen Residuen und Schwellwerte der virtuellen Sensoren zu realen Prozesswerten ab. Das letzte Diagramm veranschaulicht die Pegel der Entscheidungslogik, die dabei ein Vielfaches von 1 einnehmen. Bei den unterschiedlichen Fehleridentifikationen werden jeweils nur die logischen Pegel angezeigt, die explizit für diesen Fehler sind. Auf die Darstellung logischer Zusammenhänge, wie zum Beispiel die Abweichung von Soll- zu Istwert, wird verzichtet, um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Diese können direkt in den Diagrammen 1 bis 3 eingesehen werden. Der größte Wert dieser Logik zeigt den Fehler an, wobei die Wartezeit von  $t = 200$  s bis zur eindeutigen Identifikation unberücksichtigt bleibt, um das zeitliche Verhalten zu visualisieren. Die Alterungsdetektion erfolgt ab  $t = 1000$  s.

Wesentlich für die optimale Betriebsführung ist der Wirkungsgrad des DMFC-Stacks, der als Betriebsparameter in Diagramm 4 dargestellt wird. Bedingt durch das lange Zeitintervall der statisch-ökonomischen Optimierung von  $T_{\text{Zyklus}} = 1000$  s wird im Fall der Alterungsidentifikation und anschließenden Rekonfiguration diese Zykluszeit auf  $T_{\text{Zyklus}} = 20$  s herabgesetzt, um eine schnelle Konvergenz des stationären Betriebszustands zu erreichen.



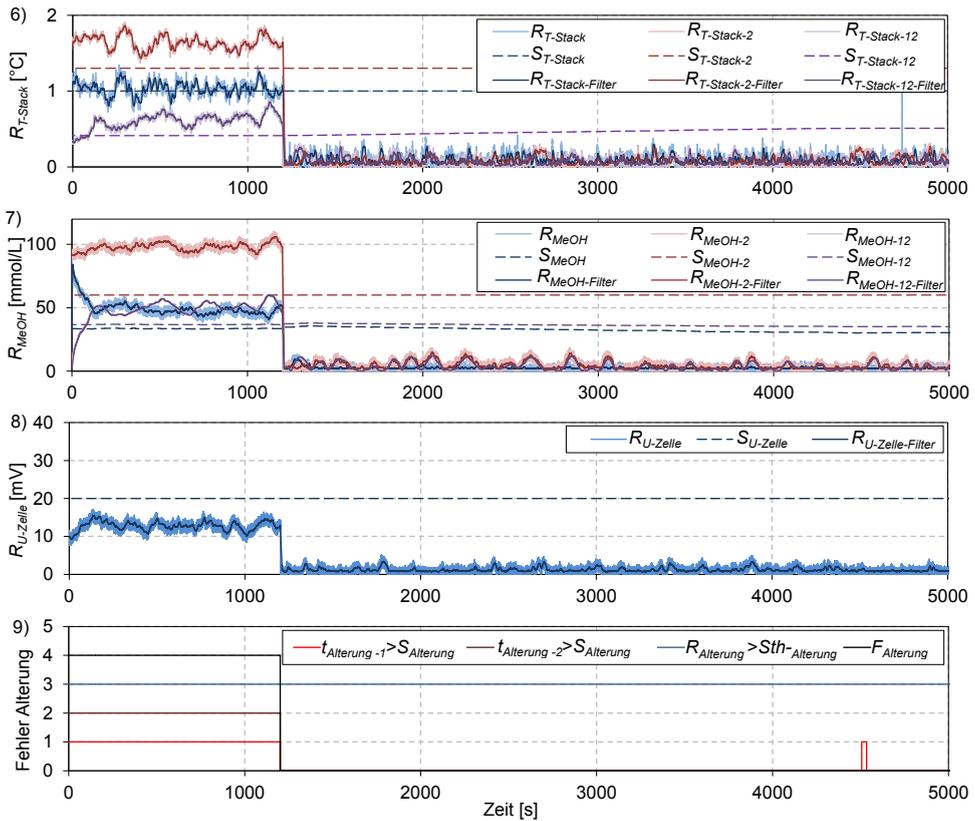


Abbildung 6.33 Alterungserkennung und Rekonfiguration

Aus den Diagrammen 1 bis 3 in Abbildung 6.33 geht hervor, dass alle Betriebsparameter den vorgegebenen Sollwerten entsprechen und somit ein eingeregelter Zustand vorliegt. Die FDI startet bei  $t = 1000$  s. Diagramm 5 zeigt die Alterungsgrade der virtuellen Sensoren  $\hat{t}_{\text{Alterung}-1}$  und  $\hat{t}_{\text{Alterung}-2}$ . Beide redundant-diversitären Signale zeigen annähernd einen Alterungsgrad mit einer Betriebszeit von  $t_{\text{Alterung-neu}} \sim 3660$  Betriebsstunden. Im unteren Teil des Diagramms ist das Kontrollresiduum  $R_{\text{Alterung}}$  beider Signale zu sehen, das sich unterhalb der Schwelle  $S_{\text{th,Alterung}} = 500$  s befindet. Den Diagrammen 6 bis 8 kann entnommen werden, dass keine Sensorfehler vorliegen. Der Systemfehler der Alterung ist damit eindeutig identifiziert (siehe Diagramm 9).

Die eindeutige Alterungsidentifikation findet bei einer Zeit von  $t = 1200$  s statt. Unmittelbar nach diesem Zeitpunkt erfolgt die Rekonfiguration der optimalen Betriebsführung. Damit finden die in Kapitel 6.2.5 beschriebenen Änderungen der Betriebsführung statt. Durch das alterungsangepasste Modell innerhalb der statisch-ökonomischen Optimierung wird eine neue Detektion des maximalen Wirkungsgrades durchgeführt, wobei alle drei Betriebsparameter ihre Werte variieren. Diagramm 1 ist zu entnehmen, dass die Methanolkonzentration um  $\Delta c_{\text{MeOH}} = 50$  mmol/L absinkt, während die Diagramme 2 bis 3 einen Anstieg der Zellspannung um  $\Delta U_{\text{Zelle}} = 25$  mV und der Stacktemperatur um  $\Delta T_{\text{Stack}} = 2$  °C offenbaren. Der Anstieg der Zellspannung sorgt zusätzlich für einen stabileren Betrieb des DMFC-Systems. Die Ausgangssituation des Wirkungsgrades liegt bei  $\eta = 29,8$  %.

Durch die Rekonfiguration und sich ändernde Betriebsparameter steigt dieser um  $\Delta\eta = 1,47$  %-Punkte auf 31,27 % an, wodurch die geforderten Aspekte der alterungsbedingten optimalen Betriebsführung erfüllt sind. Durch die in Kapitel 6.1.1 beschriebene Alterung und deren Einflüsse auf optimale Betriebsführungskonzepte zeigt sich, dass mit zunehmender Alterung ohne Anpassung der Wirkungsgrad wesentlich schlechter ausfällt. Rückwirkend kann auch der in Kapitel 4.3.5 erzeugte Stackwirkungsgrad als gealtert angesehen werden. Dies zeigt auch die praktische Versuchsreihe in Kapitel 4.3.5 in Verbindung mit dem maximalen Wirkungsgrad, bei der der Wirkungsgrad mit  $\eta = 31,7$  % bei  $P_{\text{out}} = 44,4$  mW/cm<sup>2</sup> um 0,43 %-Punkte höher lag als bei der jetzigen. Daran lässt sich erkennen, dass die Alterung dort noch nicht so weit vorangeschritten war und durch die Versuchsreihen der hier vorliegenden Arbeit weiter vorangetrieben wurde.

Zusätzlich zum maximalen Wirkungsgrad fallen durch die alterungsangepassten Modelle innerhalb der FDI die Residuen der Zellspannung  $R_{U\text{-Zelle}}$ , Stacktemperatur  $R_{T\text{-Stack}}$  und Methanolkonzentration  $R_{\text{MeOH}}$  auf einen Mindestlevel ab. Die Diagramme 6 bis 8 zeigen den Sachverhalt ab  $t = 1200$  s. Einzige Ausnahme bilden die Residuen der Alterungsgrade  $\hat{t}_{\text{Alterung-1}}$  und  $\hat{t}_{\text{Alterung-2}}$ , die als Ausgänge deklariert sind und von der Rekonfiguration unberührt bleiben. In Diagramm 5 ist deren unveränderter Verlauf nach  $t = 1200$  s dargestellt. Des Weiteren ist die Erhöhung des Schwellwerts  $S_{\text{Alterung}} = 4000$  Betriebsstunden zu sehen, sodass eine neue Identifikation der Alterung stattfinden kann. Die damit einhergehenden logischen Verknüpfungen in Diagramm 9 nehmen den Wert null an, während die logische Verknüpfung, die die Differenz beider Alterungsgrade aufzeigt, hingegen auf ihrem Wert verharrt. Damit ist sichergestellt, dass eine weitere Alterungsbeziehungswise Fehleridentifikation stattfinden kann. Durch die gefallen Residuen können Sensorfehler weiterhin identifiziert werden.

Aufgrund der Tatsache, dass die Betriebsparameter neue Werte für den optimalen Wirkungsgrad angenommen haben, ändern sich die Ausgangsvoraussetzungen für die nachfolgende Betrachtung der Sensorfehler.

### 6.3.2 Experimentelle Untersuchung von Sensorfehlern

Wie beim Alterungsgrad, findet auch eine experimentelle Untersuchung der Sensorfehler statt, für die der in der Alterungsuntersuchung gefundene optimale Wirkungsgrad den Ausgangspunkt bildet. Die daraus resultierenden Betriebsparameter der Zellspannung, Methanolkonzentration und Stacktemperatur fungieren ebenfalls als Initialwerte der experimentellen Untersuchung. Die statisch-ökonomische Optimierung wird auf ihren prozessüblichen Wert von  $T_{\text{Zyklus}} = 1000$  s zurückgesetzt.

Unter der gegebenen Alterung werden zusätzlich Sensorfehler generiert, wobei alle drei in Kapitel 6.1.2 vorgestellten Sensoren mit Fehlern beaufschlagt werden. Die Größe der Fehler wird jeweils so gewählt, dass die in Kapitel 7.2.3.3 bestimmten Schwellwerte  $S_{\text{MeOH}}$ ,  $S_{T\text{-Stack}}$  und  $S_{U\text{-Zelle}}$  überschritten werden, damit eine eindeutige Fehleridentifikation stattfinden kann. Dabei werden entstehende Fehler durch einen Offset des Sensorsignals simuliert und fließen anschließend additiv in die Bewertung ein. Um unnötiges Überschwingen der erzeugten Residuen zu vermeiden werden die applizierten Offset-Signale nicht abrupt sondern über eine zeitliche Rampe dem DMFC-Prozess zugeführt. Die Steigung der genutzten Rampen kann den anschließenden, definierten Offset-Signalen entnommen werden. Zur

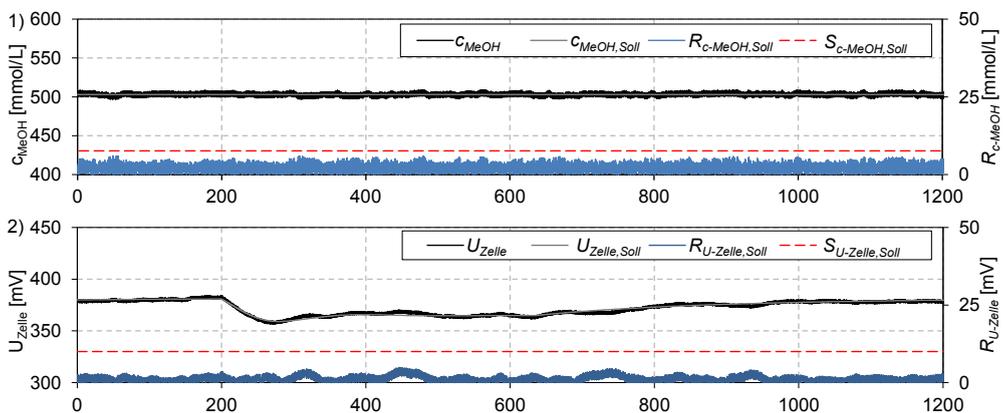
Veranschaulichung einer abrupten Fehlerapplizierung und der daraus resultierenden Residuen wird das Offset-Signal der Zellspannung genutzt und mit keiner zeitlichen Verzögerung versehen.

Darüber hinaus ist es wesentlich, Sensorfehler in Richtung kritischer Betriebszustände zu definieren. Aus diesem Grund wird ein negativer Fehler der Zellspannung definiert, um auch bei kritischen Betriebszuständen eine optimale Betriebsführung zu demonstrieren. Der Fehler der Methanolkonzentration wird ebenfalls negativ appliziert. Bei diesem Betriebsparameter ist jedoch die Richtung des Fehlers von geringfügiger Bedeutung, da sich durch die Bewertung der Einflüsse von Sensorfehlern in Kapitel 7.1.1 beide Richtungen qualitativ gleich zeigten. Anders verhält es sich bei der Stacktemperatur. Hier wird ein positiver Wert von  $1,5\text{ °C}$  appliziert, da sich durch positive Fehler des Stacktemperatursensors ein wesentlich schlechterer Betriebszustand einstellt als bei negativen Fehlern der Stacktemperatur. Die einzelnen additiven Komponenten werden wie folgt definiert:

- Offset Stacktemperatur:  $\Delta T_{\text{Stack-Fehler}} := 1,5\text{ °C}$      Steigung:  $\pm 0,1\text{ (°C)/s}$
- Offset Methanolkonzentration:  $\Delta c_{\text{MeOH-Fehler}} := -75\text{ mmol/L}$      Steigung:  $\pm 5\text{ (mmol/L)/s}$
- Offset Zellspannung:  $\Delta U_{\text{Zelle-Fehler}} := -25\text{ mV}$

### Stacktemperatur

Die Validierung der dadurch entstehenden Sensorfehler geht auf folgende Weise vorstatten. Als erstes fließt der Sensorfehler in die Stacktemperatur ein, wobei der entstehende Sensorfehler der Stacktemperatur mit  $\Delta T_{\text{Stack}} = 1,5\text{ °C}$  zum Zeitpunkt  $t = 200\text{ s}$  erfolgt. Die Hierarchie der dargestellten Diagramme in Abbildung 6.34 wird der der Alterungsbewertung beibehalten.



## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

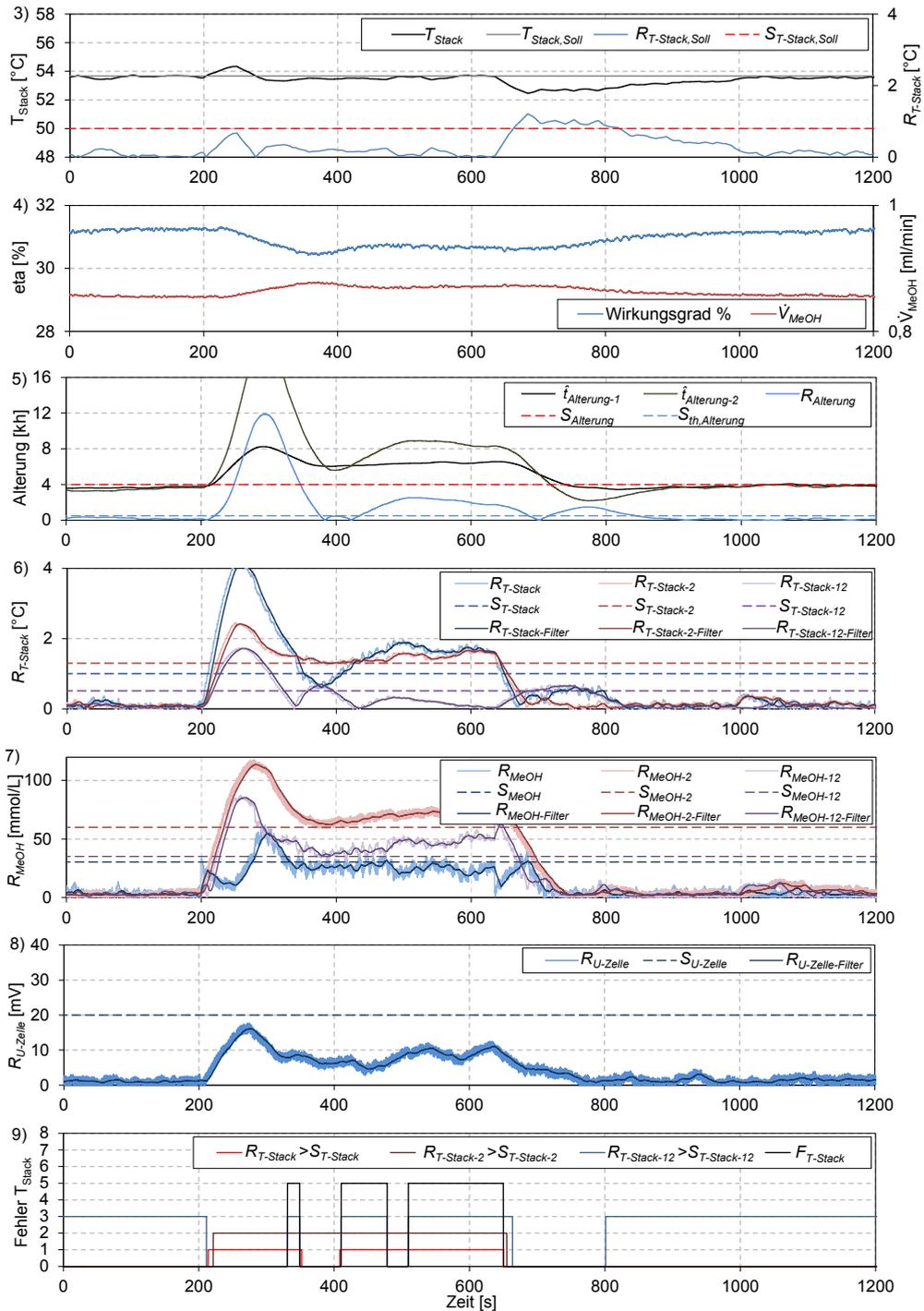


Abbildung 6.34 Sensorfehler der Stacktemperatur  $\Delta T_{Stack} = 1,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

Unmittelbar nach der Fehlerapplizierung weicht der Istwert der Stacktemperatur vom Sollwert minimal ab, verletzt jedoch nicht den Schwellwert  $S_{T\text{-Stack,Soll}}$  (siehe Diagramm 3). Der Wert der Zellspannung sinkt um  $\Delta U_{\text{Zelle}} = -15 \text{ mV}$  auf  $U_{\text{Zelle}} = 365 \text{ mV}$  ab. Dies resultiert aus dem sich ändernden Betriebspunkt bei konstant geforderter Ausgangsleistung und sorgt damit für geringere Stabilitätsreserven (siehe Diagramm 2). Zudem verschlechtert sich der Wirkungsgrad des DMFC-Stacks um  $\Delta\eta = -0,57 \text{ \%-Punkte}$  auf  $\eta = 30,7 \text{ \%}$  (siehe Diagramm 4). Würde die statisch-ökonomische Optimierung eine höhere Zykluszeit als  $T_{\text{Zyklus}} = 1000 \text{ s}$  aufweisen und aktiv im Fehlerfall eingreifen, wäre die Spreizung wesentlich höher, wie in Kapitel 6.1.2 veranschaulicht wurde. Die Schätzwerte der Alterungsgrade  $\hat{t}_{\text{Alterung-1}}$  und  $\hat{t}_{\text{Alterung-2}}$  in Diagramm 5 reagieren ebenfalls auf den Sensorfehler und erfahren durch diesen einen hohen Anstieg. Die Differenz beider Alterungsgrade in Diagramm 5 lässt jedoch erkennen, dass keine Alterung vorliegt. Die Residuen in Diagrammen 7 und 8 veranschaulichen, dass ebenfalls ein Sensorfehler der Zellspannung und der Methanolkonzentration ausgeschlossen werden kann. Ganz anders hingegen zeigen sich die Residuen der Stacktemperatur (siehe Diagramm 6). Hier überschreiten beide Residuen  $R_{T\text{-Stack}}$  und  $R_{T\text{-Stack-2}}$  die Schwellwerte  $S_{T\text{-Stack}}$  und  $S_{T\text{-Stack-2}}$ , wobei das Kontrollresiduum  $R_{T\text{-Stack-12}}$  unterhalb des Schwellwertes  $S_{T\text{-Stack-12}}$  liegt. Diagramm 9 macht deutlich, dass damit eine eindeutige Identifikation vorliegt, verzögert durch das Einschwingverhalten der Fehlerapplizierung.

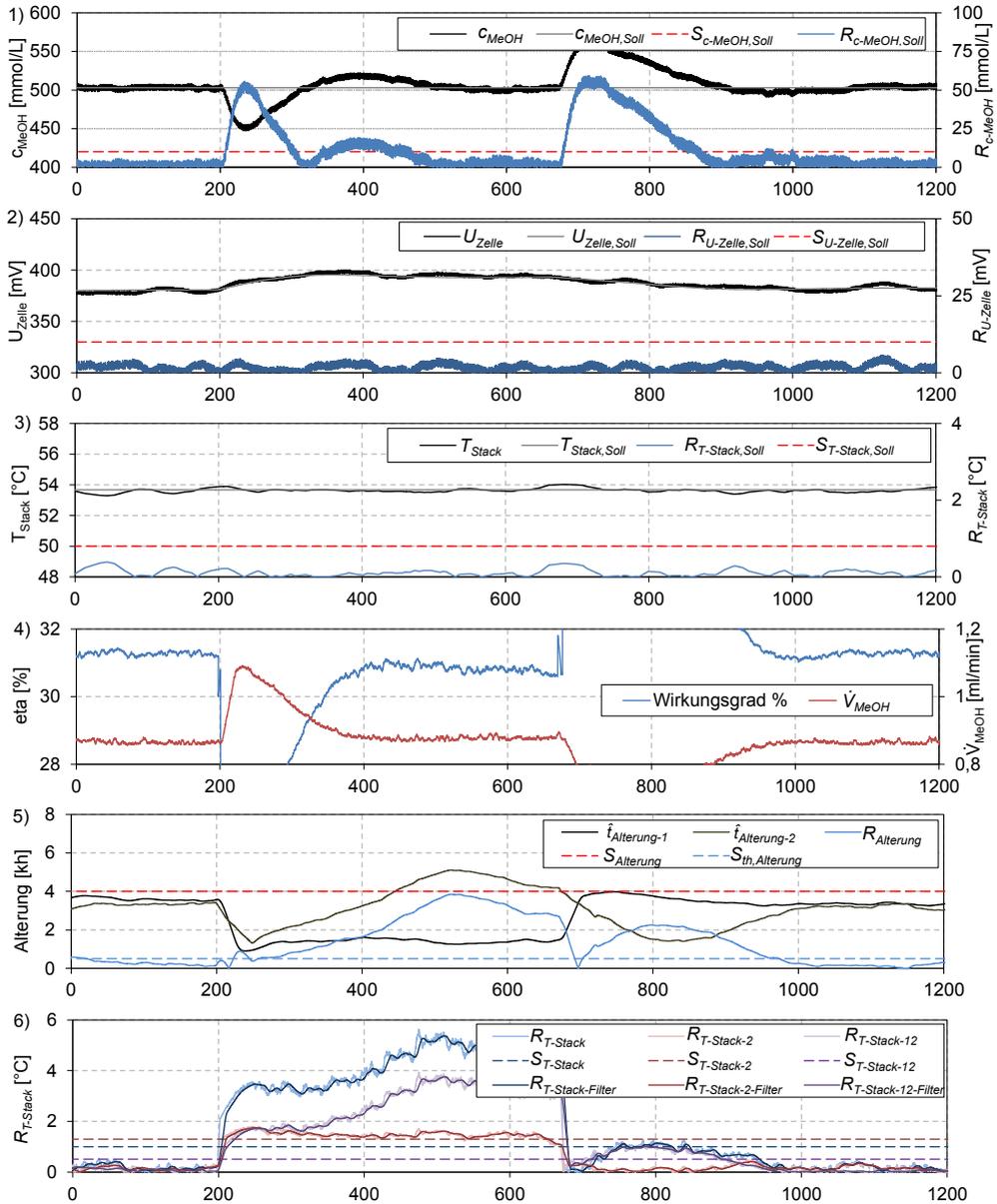
Unmittelbar nach der Fehleridentifikation erfolgt die Rekonfiguration bei  $t = 648 \text{ s}$ . Im Gegensatz zur Rekonfiguration bei vorliegender Alterung, wird im Falle eines Sensorfehlers die statisch-ökonomische Optimierung deaktiviert und das detektierte Residuum des fehlerhaften Sensors der Stacktemperatur zum Sensorsignal hinzuaddiert. Dabei weicht der erfasste Wert mit  $R_{T\text{-Stack}} = 1,6 \text{ °C}$  durch Modell- und Messungenauigkeiten vom applizierten Fehlerwert  $\Delta T_{\text{Stack-Fehler}} = 1,5 \text{ °C}$  ab, wodurch der Wirkungsgrad um  $\Delta\eta = 0,49 \text{ \%-Punkte}$  auf  $\eta = 31,19 \text{ \%}$  ansteigt und sich eine Differenz von  $\Delta\eta = -0,08 \text{ \%-Punkte}$  zum fehlerfreien Fall einstellt. Diese Differenz ist um den Faktor fünf kleiner als die Abweichung des Wirkungsgrads im Fehlerfall und somit vertretbar. Überdies steigt durch die Rekonfiguration die Zellspannung auf  $U_{\text{Zelle}} = 378 \text{ mV}$  an und sorgt für eine zusätzliche Stabilität des DMFC-Systems.

Die FDI und anschließende Rekonfiguration erfüllen somit die an die optimale Betriebsführung gestellten Anforderungen und das DMFC-System wird im Falle eines Sensorfehlers der Stacktemperatur adäquat verfahren.

## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

### Methanolkonzentration

Bei der Methanolkonzentration gelten die gleichen Ausgangsvoraussetzungen wie bei der experimentellen Untersuchung von Fehlern der Stacktemperatur. Der Fehler der Methanolkonzentration  $\Delta c_{\text{MeOH}} = -75 \text{ mmol/L}$  wird zum Zeitpunkt  $t = 200 \text{ s}$  appliziert.



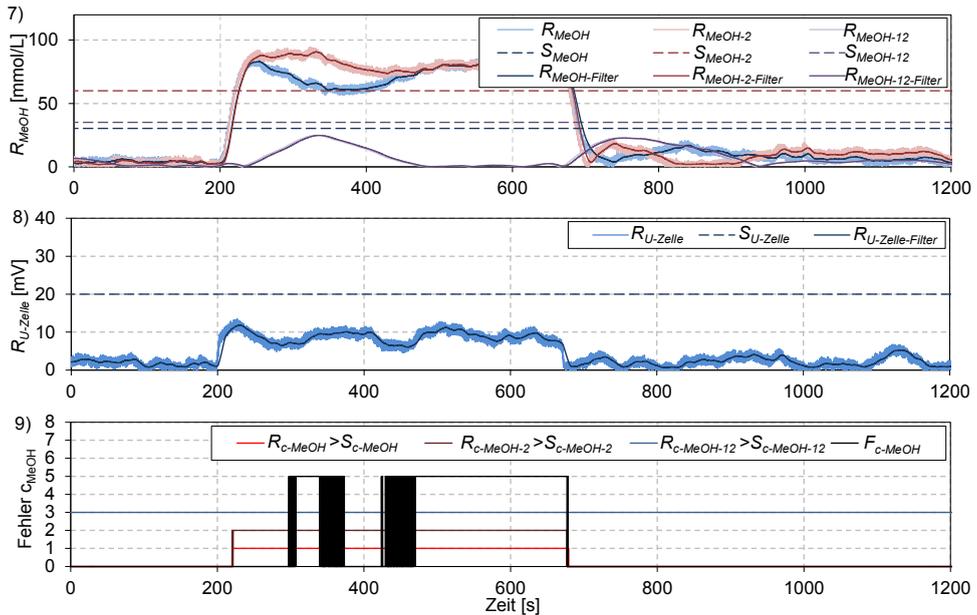
Abbildung 6.35 Sensorfehler der Methanolkonzentration  $\Delta c_{\text{MeOH}} = -75$  mmol/L

Abbildung 6.35 stellt den Sensorfehler der Methanolkonzentration dar. Durch den applizierten Fehler der Methanolkonzentration tritt auch hier eine Abweichung von Soll- und Istwert der Methanolkonzentration in Diagramm 1 auf, woraus ein temporärer Anstieg der Methanolzudosierung  $\dot{V}_{\text{MeOH}}$  (siehe Diagramm 4) resultiert, sodass ein eingeregelter Zustand erst nach  $\sim 270$  s bei  $t = 470$  s vorliegt. Zudem ist in Diagramm 4 unmittelbar die starke Abhängigkeit des Wirkungsgrads zur zudosierten Methanolmenge ersichtlich. Im eingeregulierten Zustand fällt der Einfluss des Sensorfehlers auf den Wirkungsgrad jedoch relativ gering aus, was sich durch die Bewertung der Einflüsse auf Betriebsführungskonzepte in Kapitel 6.1.2 bereits vermuten ließ. Der Wirkungsgrad sinkt dabei um  $\Delta\eta = -0,39$  %-Punkte auf  $\eta = 30,88$  % ab. Anders als beim Sensorfehler der Stacktemperatur steigt der Wert der Zellspannung im Fehlerfall um  $\Delta U_{\text{Zelle}} = 21$  mV auf  $U_{\text{Zelle}} = 398$  mV an, um der Ausgangsleistung zu genügen. Den Diagrammen 5, 6 und 8 ist zu entnehmen, dass weder eine Alterung vorliegt noch Sensorfehler der Stacktemperatur und Zellspannung identifiziert werden. Diagramm 7 zeigt jedoch, dass die Residuen der Methanolkonzentration  $R_{\text{MeOH}}$  und  $R_{\text{MeOH-2}}$  die vorgegebenen Schwellen  $S_{\text{MeOH}}$  und  $S_{\text{MeOH-2}}$  überschreiten. Ergänzend dazu wird das Kontrollresiduum  $R_{\text{MeOH-12}}$  bei circa 220 s nach Fehlereintritt ( $t = 420$  s) vernachlässigbar klein. In Diagramm 9 wird deutlich, dass bedingt durch die Abweichungen der Methanolkonzentration vom Sollwert eine definitive Fehleridentifikation verzögert erst bei  $t = 677$  s stattfindet.

Wie auch bei der Stacktemperatur, finden die Detektion und die Rekonfiguration innerhalb von  $T_{\text{Zyklus}} = 1000$  s statt, sodass die statisch-ökonomische Optimierung im Fehlerfall nicht eingreift und im Zuge der Rekonfiguration deaktiviert wird. Das erzeugte Residuum  $R_{\text{MeOH}}$  wird dem Sensorsignal der Methanolkonzentration aufaddiert. Auch hier kommt es durch Mess- und Modellgenauigkeiten zu Abweichungen des Residuums  $R_{\text{MeOH}} = 80$  mmol/L zum eigentlichen Sensorfehler  $\Delta c_{\text{MeOH-Fehler}} = 75$  mmol/L. Der Zugewinn des Wirkungsgrads kann Diagramm 4 entnommen werden und beträgt nach der Rekonfiguration 31,25 %. Die

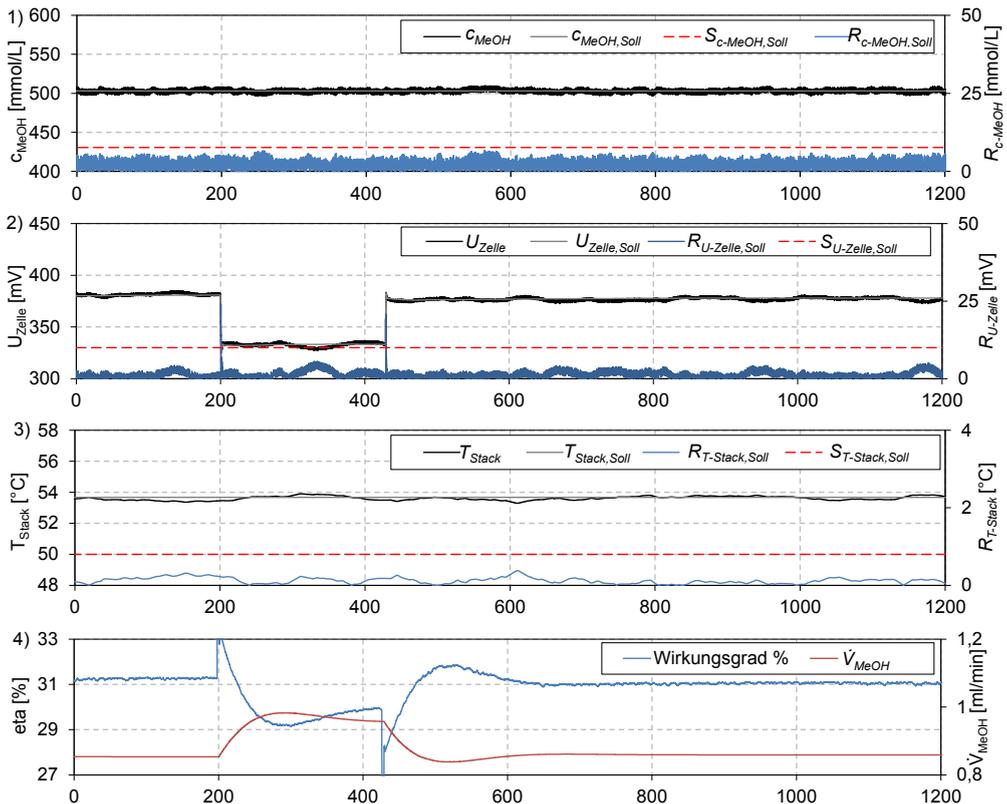
## 6 Langzeitstabilität von Betriebsführungskonzepten

Differenz des Wirkungsgrads zum fehlerfreien Fall ist visuell kaum wahrzunehmen und spielt mit  $\Delta\eta = -0,02\%$ -Punkte eine vernachlässigbare Rolle. Die Abweichung zum Wirkungsgrad im Fehlerfall ist jedoch um ein Vielfaches kleiner. Zusätzlich sinkt die Zellspannung nach Rekonfiguration annähernd auf ihren Wert im fehlerfreien Fall zurück. Infolgedessen wirkt sich die Rekonfiguration nicht nachteilig auf Stabilitätskriterien aus, sondern behält die vor der Fehlerapplikation vorhandene Stabilität bei.

Der im Praxisfall gezeigte Fehlerfall des Methanolkonzentrationsensors weist ein gutes Ergebnis vor. Es findet eine eindeutige Identifikation des Sensorfehlers statt. Nach Rekonfiguration wird der Wirkungsgrad wieder angehoben und die geforderten Gesichtspunkte hinsichtlich der optimalen Betriebsführung werden auch hier erfüllt.

### Zellspannung

Analog zur praktischen Versuchsdurchführung der Methanolkonzentration und Stacktemperatur, gelten bei der Zellspannung die gleichen Ausgangsvoraussetzungen. In diesem Praxisfall wird der Fehler der Zellspannung  $\Delta U_{Zelle} = -25\text{ mV}$  zum Zeitpunkt  $t = 200\text{ s}$  appliziert. Der Zellspannungssensor bildet dabei die kritischste Komponente hinsichtlich der optimalen Betriebsführung. In Kapitel 6.1.2 wurde vermittelt, dass bei einem Sensorfehler der Zellspannung diese, bedingt durch die geforderte Ausgangsleistung wesentlich weiter absinkt als der Wert des eigentlichen Fehlers.



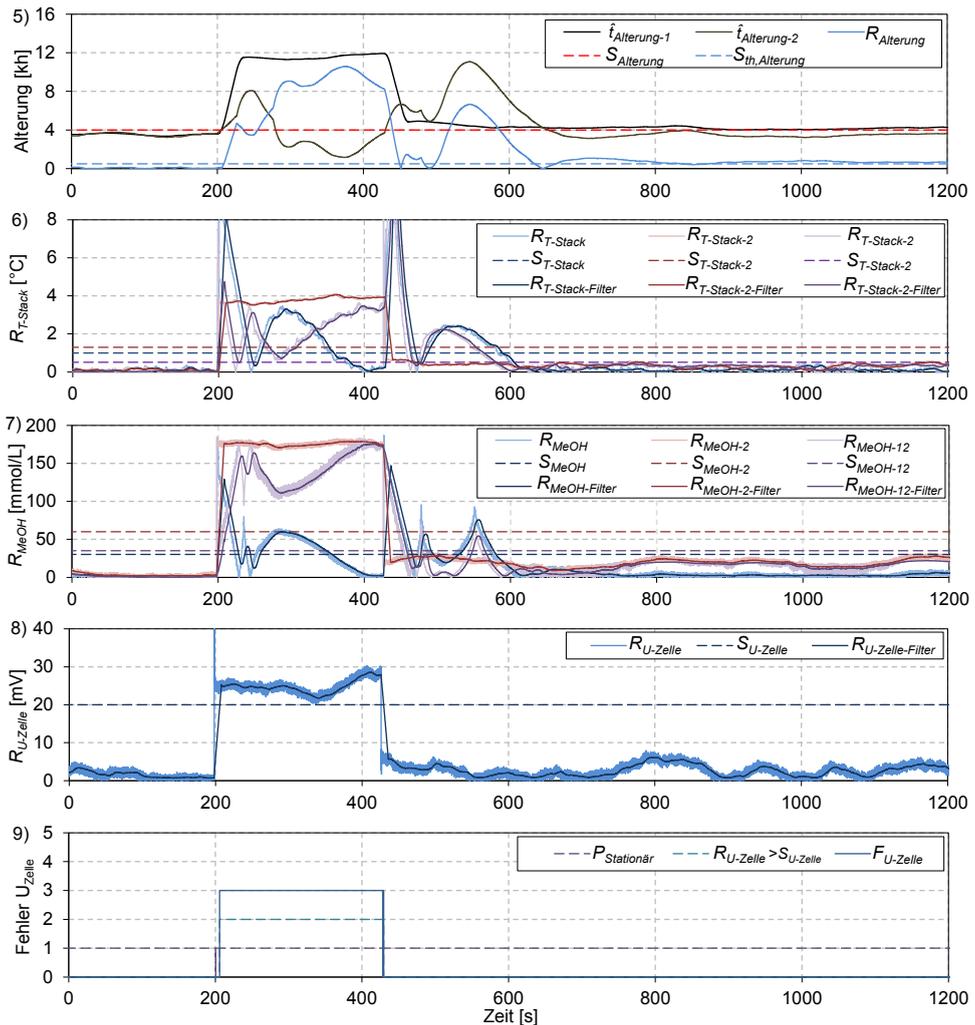


Abbildung 6.36 Sensorfehler der Zellspannung  $\Delta U_{Zelle} = -25 \text{ mV}$

Diagramm 2 in Abbildung 6.36 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Bei Eintritt des Sensorfehlers der Zellspannung, der mit  $\Delta U_{Zelle} = -25 \text{ mV}$  definiert ist, sinkt diese um  $\Delta U_{Zelle} = -67 \text{ mV}$  auf  $U_{Zelle} = 328 \text{ mV}$  ab, um die geforderte Ausgangsleistung weiterhin bereitzustellen. Anders als bei Sensorfehlern der Stacktemperatur und der Methanolkonzentration, ist die robuste MPR nicht in der Lage, den Prozesswert der Zellspannung auf den Ausgangswert vor der Fehlerapplizierung zurück zu regeln. Der Sachverhalt dieser Mitkopplung wurde detailliert in Kapitel 6.1 beschrieben. Damit sinkt die Zellspannung in diesem Fehlerszenario am stärksten ab, was eine geringe Stabilitätsreserve zur Folge hat. Der abrupt applizierte Fehler der Zellspannung bewirkt dabei nur eine kurzzeitige Abweichung von Soll- und Istwert. Da die Betriebsparameter Stacktemperatur und Methanolkonzentration ihre Werte beibehalten, liegt fast unverzüglich ein eingeregelter Zustand vor. Diagramm 4 zeigt, dass durch die höhere Stromdichte, der Volumenstrom an Methanol in das DMFC-System steigt. Demzufolge sinkt der Wirkungsgrad um

$\Delta\eta = -1,27$  %-Punkte auf  $\eta = 30$  % ab. Anhand der Diagramme 5 bis 7 wird ersichtlich, dass eine Alterung sowie Sensorfehler der Methanolkonzentration und Stacktemperatur ausgeschlossen werden können. Direkt erkennbar in Diagramm 8 ist außerdem, dass das Residuum der Zellspannung  $R_{U-Zelle}$  oberhalb der Schwelle  $S_{U-Zelle}$  liegt. Damit wird der Fehler des Zellspannungssensors eindeutig identifiziert. Durch die starke Dynamik der Residuen  $R_{T-Stack}$  und  $R_{MeOH}$  findet die Identifikation nach 220 s bei  $t = 420$  s statt.

Bei der FDI wird ein Fehler der Zellspannung von  $R_{U-Zelle} = 27$  mV identifiziert. Dementsprechend weicht auch hier der detektierte Wert vom applizierten Fehlerwert von  $\Delta U_{Zelle-Fehler} = 25$  mV um  $\Delta U_{Zelle} = 2$  mV ab und der daraus resultierende Wirkungsgrad nach Rekonfiguration unterscheidet sich um  $\Delta\eta = 0,2$  %-Punkte vom Wirkungsgrad im fehlerfreien Fall. Im Vergleich zum Fehlerfall ohne Eingriff ist die Abweichung sechs Größenordnungen kleiner und bezeichnet somit eine signifikante Verbesserung. Klar zu erkennen ist neben dem Wirkungsgrad auch der Zugewinn an Stabilität durch die Rekonfiguration. Der tatsächliche Wert der gesunkenen Zellspannung wurde am Anfang des Abschnitts mit  $\Delta U_{Zelle} = -67$  mV gezeigt. Da die Zellspannung bei der Rekonfiguration um diesen Wert wieder ansteigt, wird dieser in Verbindung mit dem Zugewinn an Stabilität nochmals erwähnt. Neben der Stabilität der Zellspannung wird durch die Rekonfiguration auch der real geforderte Sollwert der Ausgangsleistung wieder bereitgestellt, wodurch zusätzlich die Langzeitstabilität weiterhin gegeben ist.

Die fehlertolerante optimale Betriebsführung hinsichtlich Fehler im Zellspannungssensor erweist sich damit auch im Praxisfall als effektiv. Kritisch zu betrachten ist allerdings die starke Dynamik durch die abrupte Fehlerapplizierung der Zellspannung, da die Residuen dadurch hohe Anfangswerte besitzen. Trotzdem ist auch hier eine eindeutige Identifikation des Sensorfehlers gegeben. Nach Rekonfiguration werden der Wirkungsgrad und die Zellspannung wieder angehoben, sodass die geforderten Gesichtspunkte hinsichtlich Stabilität und Effizienz auch hier erfüllt werden.

### 6.3.3 Grenzen der optimalen Betriebsführung

Die optimalen fehler- und alterungstoleranten Betriebsführungskonzepte wurden in Kapitel 6.2 detailliert vorgestellt. Zur Bewertung der Alterung wurde dabei jeweils der gleiche Zelltyp zur Alterungsidentifikation und zur anschließenden Validierung verwendet. Die  $y$ - und  $z$ -Parameter der Modellierung aus Kapitel 5.1 zur Bestimmung des Alterungsgrads wurden mittels derselben Zelltypen erzielt. Werden andere Zelltypen eingesetzt, kann die Effektivität der hier vorgestellten Betriebsführung nicht mehr gewährleistet sein, da grundlegende Materialeigenschaften die damit einhergehenden Betriebsparameter durch ihre Charakteristik ändern. Aus diesem Grund begrenzen sich die durchgeführten Arbeiten auf den hier verwendeten MEA-Typ.

Des Weiteren kommt es durch die Detektion und Rekonfiguration von Sensorfehlern innerhalb der Betriebsführung zu einer weiteren Begrenzung dieser. Durch die Rekonfiguration von Sensorfehler werden vorhandenen Residuen den Prozesswerten aufaddiert und somit aktiv Werte für eine weitere Detektion von Sensorfehlern und der Alterung geändert. Innerhalb der experimentellen Untersuchung konnte gezeigt werden, dass die gewonnen Residuen der einzelnen Betriebsparameter minimal von eigentlichen Fehlerwerten abweichen, was im gegebenen Fall für eine Optimierung der Betriebsführung

sorgte, aber durch diese Abweichung eine spätere Fehler- oder Alterungsdetektion somit nicht mehr genau möglich macht. Aus diesem Grund wird von einer erneuten Fehlerdiagnose bei Sensorfehler oder dem Alterungsgrad abgesehen, wodurch auch hier die vorhandene Betriebsführung ihre Grenzen aufzeigt. Auf diesen Sachverhalt wurde bereits in Kapitel 6.2.5 initial eingegangen, wird aber der Vollständigkeit halber hier nochmals erwähnt.

### 6.3.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der experimentellen Untersuchung wurden die in Kapitel 6.2 entwickelten Konzepte der fehler- und alterungstoleranten Betriebsführung praktisch umgesetzt, validiert und bewertet. Bei der experimentellen Analyse des Alterungsgrads wurde festgestellt, dass der DMFC-Stack aus Kapitel 3.1 bereits einer gewissen Alterung unterlag. Diese konnte anhand der FDI eindeutig von vorhandenen Sensorfehlern identifiziert werden und betrug  $t_{\text{Alterung-neu}} \sim 3662$  Betriebsstunden. Durch die anschließende Rekonfiguration konnte der Wirkungsgrad wesentlich gesteigert werden. Des Weiteren erfolgte durch die Rekonfiguration eine Erhöhung der Zellspannung. Damit wurde neben der Steigerung des Wirkungsgrads zugleich ein Zugewinn an Stabilität des DMFC-Systems erreicht.

Mit der durch den Alterungsgrad identifizierten und rekonfigurierten Betriebsführung fand anschließend die experimentelle Untersuchung der Sensorfehler statt. Das DMFC-System wurde mit drei Sensorfehlern der Betriebsparameter Methanolkonzentration, Stacktemperatur und Zellspannung beaufschlagt. Alle drei Sensorfehler konnten durch die erstellte FDI in Kapitel 6.2.3 erkannt und eindeutig identifiziert werden. Durch die in Kapitel 6.2.5 erstellte Rekonfiguration wurde in jedem Fall der Sensorfehler das DMFC-System effizient verfahren, wodurch stets eine Steigerung des Wirkungsgrads unter der Rekonfiguration nachgewiesen werden konnte. Durch die Rekonfiguration kam es zwar zu minimalen Abweichungen des Wirkungsgrads im Gegensatz zum fehlerfreien DMFC-System, dieser Verlust war aber angesichts des fehlerbehafteten DMFC-System vertretbar und betrug in allen drei Fehlerfällen nicht mehr als  $\Delta\eta = 0,2$  %-Punkte. Wesentlich war auch der Zugewinn an Stabilität, der gerade bei Sensorfehlern der Stacktemperatur- und Zellspannungsmessung eminent ist, da bei diesen Sensorfehlern die Zellspannung absinkt und die Stabilität des DMFC-Systems gefährdet wird.

Demzufolge erweist sich die fehler- und alterungstolerante optimale Betriebsführung auch im Praxisfall als zuverlässig und effektiv. Die Kriterien der optimalen Betriebsführung aus Kapitel 4 konnten auch im Falle der Alterung und Sensorfehlern effizient umgesetzt und gezeigt werden.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Betriebsführungsstrategien heutiger DMFC-Systeme zielen in erster Linie auf die Bereitstellung der geforderten Ausgangsleistung. Dabei werden die benötigten Mengen an Reaktionsstoffen meist über Kennfelder der DMFC zugeführt. Betriebsführungsstrategien, die die wesentlichen Aspekte von DMFC-Systemen hinsichtlich Wirkungsgradmaximierung, Fehler- und Alterungstoleranz zur Langzeitstabilität aufgreifen, sind bisher nicht bekannt. Gerade hier liegt neben der Materialforschung ein großes Potenzial für die Weiterentwicklung von DMFC-Systemen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung optimaler Betriebsführungskonzepte für DMFC-Systeme, die die oben geforderten Aspekte aufgreifen. Die Kernpunkte lagen damit zum einen in der Identifizierung optimaler Betriebspunkte, die zu einem maximalen Wirkungsgrad führen und zum anderen in der Analyse vorhandener Alterungsprozesse und möglicher Fehler innerhalb der DMFC sowie deren Auswirkung auf die Langzeitstabilität und den Stackwirkungsgrad.

Ausgehend von der Erstellung eines DMFC-Modells konnten neben den Bilanzräumen der Stoffmengen und der Energieflüsse materialabhängige Prozessgrößen durch empirische Modelle beschrieben werden, die einen wesentlichen Einfluss auf den Wirkungsgrad und die Alterung der DMFC besitzen. Diese umfassten die Zellspannung, die Methanolpermeation und die Wasserpermeation. Dabei zeigte sich der wesentliche Zusammenhang zu den materialunabhängigen Betriebsparametern Methankonzentration, Stacktemperatur und Stromdichte.

Basierend auf diesem Modell wurde eine robuste modellbasierte prädiktive Regelung entworfen, die die geforderte Begrenzung vorhandener Betriebsparameter wie Zellspannung oder Stacktemperatur und Fehlertoleranz beinhaltet. In einer experimentellen Untersuchung konnten alle im System befindlichen messbaren Betriebsparameter auf vorgegebene Sollwerte eingeregelt und die geforderten Stabilitätskriterien nachgewiesen werden.

Aufbauend auf dieser Regelungsmethode wurde ein Konzept zur Findung des maximalen Wirkungsgrads entwickelt, wobei auf die Methode der statisch-ökonomischen Optimierung zurückgegriffen wurde. Durch die charakteristischen, empirischen Teilmodelle der DMFC konnte eine Zielfunktion definiert werden, die mittels statisch-ökonomischer Optimierung optimale Betriebsbereiche zur Wirkungsgradmaximierung identifiziert und die dadurch entstehenden optimalen Betriebsparameter an die MPR weiterleitet. Zusätzlich konnte mit Hilfe des modularen Aufbaus der Betriebsführung von MPR sowie statistisch-ökonomische Optimierung gezeigt werden, dass im Fehlerfall und bei Alterung ein Eingriff auf Betriebsparameter weiterhin möglich ist. Anschließend wurden kritische Betriebszustände hinsichtlich der Betriebsführung identifiziert und bewertet, wobei der Fokus vor allem auf der Versorgung der Anoden- und Kathodenseite mit den benötigten Reaktanden lag. Es zeigte sich eine Abhängigkeit der Zellspannung zur Stromdichte und Medienzufuhr. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wurde ein funktionaler unterer Grenzwert der Volumenströme  $\dot{V}_{K-\min}$  und  $\dot{V}_{A-\min}$  in die MPR implementiert. Damit wurde zugleich eine optimale Versorgung von Anode und Kathode sichergestellt als auch eine qualitative, minimale Leistungsaufnahme der Peripherieaggregate erreicht. Bei der Simulation wurde deutlich, dass durch die entwickelte Betriebsführung der Stackwirkungsgrad auf bis zu  $\eta = 32,6\%$  angehoben wird und über den

kompletten Leistungsbereich den maximalen Wirkungsgrad garantiert. Durch die Grenzwerte der Volumenströme entstand jedoch eine Reduzierung des maximalen Wirkungsgrads um  $\Delta\eta = 0,3$  %-Punkte, was aufgrund des Stabilitätswachses vertretbar ist. Bei der experimentellen Versuchsdurchführung visualisierten sich nur minimale Abweichungen zur Simulation. Mit einem weiterhin maximalen Stackwirkungsgrad von  $\eta = 32,04$  % konnte die Effizienz der entwickelten Betriebsführung nachgewiesen und gegenüber konventionellen DMFC-Systemen mit 25 % eine Wirkungsgradsteigerung um 7 %-Punkte erreicht werden.

Da gerade die Alterung der DMFC und die damit verbundene Betriebsführung in Bezug auf die Langzeitstabilität eine essentielle Rolle spielen, wurde im Anschluss der entwickelten Betriebsführung ein 25.000-Stunden-DMFC-Dauerversuch analysiert, um darauf aufbauend die optimale Betriebsführung hinsichtlich Alterungs- und Fehlertoleranz zu erweitern. Zur Bewertung der Betriebsführungskonzepte hinsichtlich der Alterung der DMFC, wurden die Messdaten des DMFC-Versuchs über 25.000 Stunden ausgewertet. Ziel dieser Auswertung war es, vorhandene Modelle der DMFC um charakteristische Merkmale der Alterung zu erweitern. Hierzu wurde ein Analysetool entwickelt, das die vorhandenen Messdaten in einem Intervall von zwei Wochen analysierte und eine Alterungsabhängigkeit identifizierte. Dabei konnten alterungsabhängige Modelle der Zellspannungsentwicklung und der Methanolpermeationsänderung abgeleitet und auf die vorhandenen empirischen Modelle der MPR und der statisch-ökonomischen Optimierung adaptiert werden. Die erzielten Modelle zeigten mit Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,8$  eine gute Annäherung an die Realität. Aus der Beobachtung, dass die Zellspannung und Methanolpermeation bei zunehmender Alterung und Ausgangsleistung sinken, konnte einerseits abgeleitet werden, dass der Wirkungsgrad mit zunehmender Alterung durch eine geringe Zellspannung und die daraus resultierende höhere Stromdichte fällt, und andererseits, dass der Wirkungsgrad durch sinkende Methanolpermeation ansteigt.

Die bis dahin entwickelten Betriebsführungskonzepte wurden anschließend auf die Langzeitstabilität erweitert, wobei vor allem die Fehlertoleranz der Betriebsführung und die Alterung der DMFC im Vordergrund standen. Mögliche Fehler, die im DMFC-System auftreten können, wurden zuerst diskutiert, bevor anschließend eine Bewertung dieser und der Alterung sowie deren Einflüsse auf die optimalen Betriebsführungskonzepte stattfanden. Simulativ konnte gezeigt werden, dass mit Eingriff der Betriebsführung der maximale Systemwirkungsgrad über den Zeitraum der 25.000 Betriebsstunden lediglich um 9 %-Punkte absank. Ohne Eingriff ergab sich ein negativer Einfluss auf den Wirkungsgrad und die Stabilität. Dabei wurde ersichtlich, dass die minimale Zellspannung  $U_{\text{Zelle-min}} = 200$  mV nicht mehr erfüllt werden konnte und der Wirkungsgrad um weitere 8,8 %-Punkte gegenüber der aktiven statisch-ökonomischen Optimierung diminuierte. Fand keine Detektion des Alterungsgrads und somit keine Substitution innerhalb der aktiven statisch-ökonomischen Optimierung statt, entstanden mit einem Abfall des Wirkungsgrads um 12 %-Punkt weitaus schlechtere Wirkungsgrade als bei einer Betriebsführung ohne Optimierung. Bei Sensorfehlern der drei Sensoren stellte sich ebenfalls ein negativer Einfluss auf den DMFC-Stackwirkungsgrad mit einem  $\Delta\eta$  von maximal 4 %-Punkten heraus. Durch die zusätzliche statisch-ökonomische Optimierung sank der Wirkungsgrad bei Sensorfehlern auf maximal  $\Delta\eta = 6$  %-Punkte weiter ab. Als besonders kritisch galt der Sensor der Zellspannung, da durch ihn Stabilitätskriterien wie Bereitstellung der Ausgangsleistung im Fehlerfall nicht mehr gegeben waren. Zusätzlich zeigte ein Sensorfehler der Stacktemperatur durch Erreichen der minimalen Zellspannung  $U_{\text{Zelle-min}} = 200$  mV kritische Betriebszustände

auf. Resultierend konnte durch die Bewertung der Szenarien dargelegt werden, dass es ohne aktiven Eingriff zu einer wesentlichen Verschlechterung der Betriebsbedingungen insbesondere des Wirkungsgrads kommt.

Um die vorhandenen Betriebsführungskonzepte, die die Wirkungsgradmaximierung und Stabilitätskriterien erfüllen, auf die alterungs- und fehlerbedingten Änderungen der DMFC auszulegen, mussten diese vorab identifiziert werden. Basierend auf den Erkenntnissen der Einflussnahme des Alterungsgrads und vorhandener Sensorfehler auf die Betriebsführung wurde eine modellbasierte Fehlererkennung entwickelt. Diese FDI wurde mit den erweiterten Modellen der Alterung modifiziert und die Alterung als Systemfehler integriert. Dabei wurden „virtuelle Sensoren“ entwickelt, die Betriebsparameter schätzen konnten, und diese innerhalb der FDI zur Fehleridentifikation genutzt. Mittels der FDI konnten Sensorfehler und der Alterungsgrad der DMFC eindeutig bestimmt werden. Bedingt durch den modularen Aufbau der Betriebsführung wurden im Alterungs- oder Fehlerfall Rekonfigurationen innerhalb der bestehenden Betriebsführung durchgeführt, die die negativen Einflüsse der Alterung und Sensorfehler kompensierten. In diesem Kontext wurden die bestehenden Modelle der statistisch-ökonomischen Optimierung, der FDI und der MPR dem Alterungsgrad angepasst. Bei Sensorfehlern wurden die fehlerhaften Betriebsparameter des DMFC-Systems dahingehend verändert, dass auch im Fehlerfall eine optimale Betriebsführung garantiert werden konnte.

Um die Anwendbarkeit im praktischen Einsatz zu demonstrieren, wurde ein experimenteller Aufbau mit Shortstack genutzt. Im Praxisfall konnte gezeigt werden, dass die charakteristischen Merkmale der Alterung des DMFC-Stacks detektierbar sind und die darauf aufbauende optimale Betriebsführungsstrategie eine Steigerung um  $\Delta\eta = 1,47$  %-Punkte im Stackwirkungsgrad aufweist. Die Fehlertoleranz der Betriebsführung hinsichtlich vorgestellter Sensorfehler konnte im realen Anwendungsfall ebenfalls nachgewiesen werden. Auch hier wurden alle drei Sensorfehler eindeutig identifiziert und die erweiterte Betriebsführung sorgte bei allen drei Sensorfehlern für den größtmöglichen Wirkungsgrad im Fehlerfall. Die Wirkungsgraddifferenz zu nicht behandelten Sensorfehlern betrug maximal  $\Delta\eta = 1,27$  %-Punkte im Fehlerfall des Zellspannungssensors. Durch die Rekonfiguration wurde ebenfalls deutlich, dass im Fehlerfall die geforderten Stabilitätskriterien hinsichtlich der minimalen Zellspannung erfüllt werden. In allen drei Sensorfehlern wurde die Zellspannung durch die Rekonfiguration entweder beibehalten oder um maximal  $\Delta U_{\text{Zelle}} = 67$  mV angehoben. Auch die geforderte Ausgangsleistung konnte durch die Rekonfiguration im Fehlerfall des Zellspannungssensors wieder bereitgestellt werden.

## 7.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten optimalen Betriebsführungsstrategien basieren auf alterungsabhängigen empirischen Modellen der DMFC. Die Generierung dieser empirischen Modelle ist jedoch mit einem hohen Zeitaufwand verbunden und bildet damit den größten Arbeitsanteil. Folglich wäre es interessant, im Rahmen weiterer Forschungsaktivitäten alternative Ansätze zu untersuchen. Im Gegensatz zur aufwändigen statistischen Versuchsplanung bestünde ein vielversprechender Ansatz im Einsatz von „Maschinen-Lernen“, um fortschreitende Alterung innerhalb der DMFC zu detektieren und darauf zu reagieren. Vorteilhaft in Bezug auf diesen Ansatz ist, dass kein empirisches Modell des DMFC-Prozesses über die Zeit vorliegen muss. Damit entfällt der Aufwand, der zur

Generierung dieses zeitabhängigen Modells nötig ist. Dies hat wiederum den Vorteil, dass vor allem die Detektion des Alterungsgrads entfällt und die Betriebsführung dem Alterungsgrad somit zu jeder Zeit angepasst werden kann. Der Stackwirkungsgrad sowie die Stabilitätskriterien könnten so noch effizienter und schneller umgesetzt werden. Kritisch muss in diesem Zusammenhang jedoch die Identifikation von Sensorfehlern betrachtet werden, da diese die gleichen Charakteristika wie eine voranschreitende Alterung aufweisen.

Im Zusammenhang dieser Arbeit wurde eine qualitative Bewertung der Verlustleistung durch Peripherieaggregate durchgeführt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit den Wirkungsgrad des gesamten Systems quantitativ zu erfassen und zu maximieren. Ziel wäre der maximale Wirkungsgrad, der nicht nur die Eingangsleistung des DMFC-Stacks beinhaltet, sondern zusätzlich die Verlustleistung der Peripherieaggregate. Kritisch muss jedoch der Aufwand gegenüber dem Nutzen betrachtet werden. Die größte Leistungsaufnahme innerhalb des DMFC-Systems fällt auf den Kathodenlüfter und die Anodenpumpe. Die Eingangsleistungen dieser Peripherieaggregate weisen einerseits durch die Volumenströme eine hohe Abhängigkeit von der Stromdichte des DMFC-Stacks auf. Andererseits steigt mit der Stromdichte der Gegendruck auf beiden Seiten an, was anodenseitig durch entstehendes  $\text{CO}_2$  und kathodenseitig durch vorhandenes Reaktions- und Permeationswasser verursacht wird und in einer zusätzlich erhöhten Eingangsleistung der Peripherieaggregate resultiert. Folglich ergibt sich eine maximale Eingangsleistung der Peripherieaggregate bei hohen Stromdichten. Da die Stromdichte in der vorliegenden Arbeit bereits minimiert wurde, ist eine Verbesserung fraglich.

Neben der Verwendung der optimalen Betriebsführungskonzepte innerhalb eines DMFC-Systems besteht weiterhin die Möglichkeit, diese Betriebsführungskonzepte auf andere galvanische Elemente zu adaptieren und somit zukünftige Einsatzfelder zu generieren. Ein hohes Potenzial bietet dabei die Elektrolyse. Mittels der Charakterisierung von Elektrolysezellen lassen sich auch dort empirische Modelle erzeugen, die es ermöglichen, auch Elektrolysesysteme mit einem maximalen Wirkungsgrad langzeitstabil zu betreiben.

Zusätzlich werden durch virtuelle Sensoren innerhalb des DMFC-Systems physikalische Größen bereitgestellt, woraus sich die Möglichkeit ergibt, Hardware-Sensoren durch virtuelle Sensoren zu ersetzen. Hier läge der Fokus vor allem auf kostenintensiven Sensoren, wie zum Beispiel dem Methanolkonzentrationsensor. Dadurch könnten Systemkosten vorhandener DMFC-Systeme weiter reduziert werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] J. O. C. P. Luis Perez-Lombard, „A review on buildings energy consumption information,“ *Energy and Buildings, Volume 40, Issue 3*, pp. 394-398, 2008.
- [2] T. Crosbie, „Household energy consumption and consumer electronics: The case of television,“ *Energy Policy 36*, p. 2191–2199, 2008.
- [3] M. Nölke, Entwicklung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems der Leistungsklasse kleiner 5 kW, Jülich Forschungszentrum: Rheinisch-Technische Universität Aachen, 2006.
- [4] J. Zhang und H. Liu, *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells*, New York: Wiley, 2009.
- [5] „EFOY Brennstoffzellen – netzferne Stromversorgung, volle Batterien,“ SFC Energy AG, 09 August 2017. [Online]. Available: <http://www.efoy.com/de>. [Zugriff am 08 August 2017].
- [6] C. S. L. Sang Hern Seo, „A study on the overall efficiency of direct methanol fuel cell by methanol crossover current,“ *Applied Energy 87*, p. 2597–2604, 2010.
- [7] A. Löhmer, Untersuchung kritischer Betriebszustände einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, Jülich Forschungszentrum: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2014.
- [8] J. Wilhem, H. Janßen, J. Mergel und D. Stolten, „Energy Management for a Fuel Cell/Battery Hybrid System,“ in *Emobility - Electrical Power Train*, Leipzig, Germany, 2010.
- [9] A. Arico, V. Baglio und V. Antonucci, *Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives*, New York: Wiley, 2009.
- [10] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella und F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, New York: Wiley, 2016.
- [11] S. Basu, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, New York: Springer Science & Business Media, 2007.
- [12] U. D. o. Energy, *Fuel Cell Handbook*, Morgantown, West Virginia 26507-0880: National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [13] V. Gogel, T. Frey, Z. Yongsheng, K. Friedrich, L. Jörissen und J. Garche, „Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure,“ *Journal of Power Sources 127*, p. 172–180, 2004.
- [14] H. J. J. M. D. S. J. Wilhelm, „Horizontal Order Picker Driven by a Direct Methanol Fuel Cell,“ in *Symposium on Power Electronics Electrical Drives, Automation & Motion*, Ischia, Italien, 2008.
- [15] A. Schulze Lohoff, Modellierung eines 1,3 kW DMFC-Systems mit Matlab/Simulink, Masterarbeit, Jülich Forschungszentrum, 2013.
- [16] J.-M. Kwon, „High-Efficiency Active DMFC System for Portable Applications,“ *IEEE TRANSACTIONS ON POWER ELECTRONICS, VOL. 26, NO. 8.*, pp. 2201-2209, 2011.

- [17] J. C. Wilhelm, Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems, Dissertation, Jülich Forschungszentrum: Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2010.
- [18] M. Behrent, N. Bajcinca, F. Zenith und U. Krewer, „Model predictive control of a hybrid fuel cell & battery power system,“ in *8th IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes, The International Federation of Automatic Control*, Furama Riverfront, Singapore, July 10-13, 2012.
- [19] J. Wilhelm, L. Blum, H. Janßen, J. Mergel und D. Stolten, „Hybridization and Control of Direct Methanol Fuel Cell Systems for Material Handling Applications,“ V. 7. Schriften des Forschungszentrums Jülich / Energy & Environment, Hrsg., Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, 2010.
- [20] F. Zenith und U. Krewer, „Modelling, dynamics and control of a portable DMFC system,“ *Journal of Process Control*, Vol. 20, pp. 630-642, 2010.
- [21] S. N. Pofahl, Modeling the Direct Methanol Fuel Cell, Saarbrücken: Universität Ulm, 2011.
- [22] S. Patrabanish, M. Y. El-Sharkh und M. Alam, „Dynamic Modeling of Transient Response of Direct Methanol Fuel Cell,“ in *Industry Applications Society Annual Meeting (IAS)*, Las Vegas, NV, USA, 2012.
- [23] J. Schlake, C. Preusse, J. Winkehake und U. Konigorski, „State space model of the direct methanol fuel cell,“ *Journal of Power Sources* 153, p. 100–107, 2005.
- [24] A. Simoglou, P. Argyropoulos, E. Martin, K. Scott, A. Morris und W. Taama, „Dynamic modelling of the voltage response of direct methanol fuel cells and stacks Part I: Model development and validation,“ *Chemical Engineering Science* 56, p. 6761–6772, 2001.
- [25] K. Scott und P. K. Argyropoulos, „A model for the liquid feed direct methanol fuel cell,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry* 477, p. 97–110, 1999.
- [26] K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scoot, M. Ginkel und E. Gilles, „Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis,“ *Chemical Engineering Science* 56, pp. 333-341, 2001.
- [27] U. Krewer, F. Zenith und Y. Na, „Increasing Fuel Efficiency of Direct Methanol Fuel Cell Systems with Feedforward Control of the Operating Concentration,“ *Energies*, 8, pp. 10410-10429, 2015.
- [28] W. Wu und Y.-T. Lin, „Fuzzy-based multi-objective optimization of DMFC system efficiencies,“ *International journal of hydrogen energy* 35, pp. 9701-9708, 2010.
- [29] Z. Mingbo, Y. Ting und G. Jinguang, „Maximum Power Point Tracking Control of Direct Methanol Fuel Cell,“ *TELKOMNIKA*, Vol. 11, No. 12, pp. 7453-7461, 2013.
- [30] M. Rezanezhad und S. St. Babol, „Using Maximum Power Capability of Fuel Cell in Direct Methanol Fuel Cell / Battery Hybrid Power System,“ *Modern Applied Science*, Vol. 3, No. 8, pp. 45-55, 2009.
- [31] G.-R. Zhu, K. Loo, Y. Lai und C. K. Tse, „Quasi-Maximum Efficiency Point Tracking for Direct Methanol Fuel Cell in DMFC/Supercapacitor Hybrid Energy System,“ *IEEE TRANSACTIONS ON ENERGY CONVERSION*, VOL. 27, NO. 3, pp. 561-571, 2012.
- [32] W. Yang, G. Feng und T. Zhang, „Quasi-min-max fuzzy model predictive control of direct methanol fuel cells,“ *Fuzzy Sets and Systems*, Vol. 248, pp. 39-60, 2014.

- [33] W. J. Harrington, Investigation of Direct Methanol Fuel Cell voltage response for methanol concentration sensing, Master Thesis, Florida: UNIVERSITY OF FLORIDA, 2012.
- [34] R. Keller, S. Ding, M. Müller und D. Stolten, „Fault-tolerant model predictive control of a direct methanol-fuel cell system with actuator faults,“ *Control Engineering Practice* 66, pp. 99-115, 2017.
- [35] F.-C. Wang, H.-T. Chen, Y.-P. Yang und J.-Y. Yen, „Multivariable robust control of a proton exchange membrane fuel cell system,“ *Journal of Power Sources* 177, p. 393–403, 2008.
- [36] K. Glover und J. C. Doyle, „State-space formulae for all stabilizing controllers that satisfy an H<sub>∞</sub>-norm bound and relations to risk sensitivity,“ *Systems & Control Letters* 11, pp. 167-172, 1988.
- [37] A. G. P. H. J. C. P. D.-R. H. & D. A. Cardoso, „Experiments with a fault tolerant adaptive controller on a solar power plant,“ in *Sixth Portuguese Conference on Automatic Control*, Fargo, Portugal, 2004.
- [38] S. X. Ding, Data-driven design of fault diagnosis and fault-tolerant control systems, Vol.1, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- [39] R. K. M. J. & V. R. Ebrahimi Bavili, „Active fault tolerant controller design using model predictive control,“ *Journal of Control Engineering and Applied Informatics*, 17(3), p. 68–76, 2015.
- [40] S. Q. D. L. L. & G. S. S. Sun, „Fault-tolerant control for constrained linear systems based on MPC and FDI,“ *International Journal of Information & Systems Sciences*, 4 (4), p. 512–523, 2008.
- [41] A. Y. Q. & B. B. O. Aitouche, „Fault detection and isolation of PEM fuel cell system based on non-linear analytical redundancy,“ *European Physical Journal of Applied Physics*, 54, p. 2, 2011.
- [42] S. X. Ding, Model-based fault diagnosis techniques, Vol. 1., Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [43] E. D. B. A. B. O. Frappé, „Fault detection and identification using simple and non-intrusive on-line monitoring techniques for PEM fuel cell,“ in *IEEE international symposium on industrial electronics*, (pp. 2029–2034), 2010.
- [44] S. Fröhlich, Model-based Fault-detection and Diagnose in Real-Time of a Fuel-Cell, Dissertation, Kassel: University Kassel, 2009.
- [45] Y. Vengerskiy, Model-based development of a diagnostic and condition monitoring methodology on example of a PEM fuel cell system, Bachelor Thesis, Hamburg: Hamburg University of Applied Science, 2015.
- [46] Y. Tsujioku, M. Iwase und S. Hatakeyama, „Diagnosis, Analysis and modeling of a Direct Methanol Fuel Cell for Failure,“ in *The 30th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, Busan, Korea, 2004.
- [47] E. Frappé, A. De Bernardinis, O. Bethoux und C. D., „PEM fuel cell fault detection and identification using differential method: simulation and experimental validation,“ in *Industrial Electronics (ISIE), IEEE International Symposium on*, Bari, Italy, 2010.
- [48] C. Lebreton, M. Benne, C. Damour, N. Yousfi-Steiner, B. Grondin-Perez, D. Hissel und J. Chabriat, „Fault Tolerant Control Strategy applied to PEMFC water

- management," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, Issue 33, pp. 10636-10646, 2015.
- [49] L. Xu, J. Li, M. Ouyang, J. Hua und X. Li, „Active fault tolerance control system of fuel cell hybrid city bus," *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, Issue 22, pp. 12510-12520, 2010.
- [50] A. Sorce, A. Greco und L. Magistri, „SOLID OXIDE FUEL CELL SYSTEMS FAULT DETECTION AND IDENTIFICATION THROUGH HYBRID MODEL AND EXPLICIT RULES," in *5th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells*, 2013.
- [51] V. Puig, D. Feroldi, M. Serra, J. Quevedo und J. Riera, „Fault-Tolerant MPC Control of PEM Fuel Cells," in *Proceedings of the 17th World Congress, The International Federation of Automatic Control*, Seoul, Korea, 2008.
- [52] R. Quan, S. Quan, L. Huang und C. Xie, „Fault Diagnosis and Fault-Tolerant Control for Multi-Sensor of Fuel Cell System Using Two-level Neural Networks," *Journal of Computational Information Systems* 6:11, pp. 3703-3711, 2010.
- [53] T. Escobet, D. Feroldi, S. de Lira, V. Puig, J. Quevedo, J. Riera und M. Serra, „Model-based fault diagnosis in PEM fuel cell systems," *Journal of Power Sources* 192, p. 216–223, 2009.
- [54] F. Bresciani, C. Rabissi, M. Zago, P. Gazdzicki, M. Schulze, L. Guetaz, S. Escibano, J. Bonde, R. Marchesi und A. Casalegno, „A combined in-situ and post-mortem investigation on local permanent degradation in a direct methanol fuel cell," *Journal of Power Sources* 306, pp. 49-61, 2016.
- [55] T. Valdez, S. Firdosy, B. Koel und S. Narayanan, „INVESTIGATION OF RUTHENIUM DISSOLUTION IN ADVANCED MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLIES FOR DIRECT METHANOL BASED FUEL CELL STACKS," *ECS Transactions*, 1 (6), pp. 293-303, 2006.
- [56] H. Cha, C. Chen und J. Shiu, „Investigation on the durability of direct methanol fuel cells," *Journal of Power Sources* 192, p. 451–456, 2009.
- [57] R. Escudero-Cid, C. Perez-Flores, E. Fatas und P. Ocon, „Degradation of DMFC using a New Long-Term Stability Cycle," *International Journal of Green Energy*, 12:6, pp. 641-653, 2014.
- [58] T. Arlt, *Methodische Untersuchung von Alterungseffekten an Brennstoffzellen mittels Synchrotronradiografie und -tomografie*, Berlin: Technischen Universität Berlin, 2012.
- [59] D. Dixon, *Spatially resolved studies in direct methanol fuel cells*, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [60] S. Knights, K. Colbow, J. St-Pierre und D. Wilkinson, „Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC," *Journal of Power Sources* 127, p. 127–134, 2004.
- [61] J. Liu, C. Liu, L. Zhao und Z. Wang, „Highly Durable Direct Methanol Fuel Cell with Double-Layered Catalyst Cathode," *Journal of Nanomaterials*, Volume 2015, Article ID 963173, 8 pages, 2015.
- [62] N. Kimiaie, K. Wedlich, M. Hehemann, R. Lambertz, M. Müller, C. Korte und D. Stolten, „Results of a 20 000 h lifetime test of a 7 kW direct methanol fuel cell (DMFC) hybrid system – degradation of the DMFC stack and the energy storage," *Energy and Environmental Science*, 7, p. 3013–3025, 2014.

- [63] J. Mergel, H. Janßen, M. Müller, J. Wilhelm und D. Stolten, „Development of Direct Methanol Fuel Cell Systems for Material Handling Applications,“ *Journal Fuel Cell Science Technology* 9(3), 10 Seiten, 2012.
- [64] A. Casalegno, „experimental and modelling analysis of DMFC degradation,“ in *Workshop on fuel cell degradation*, OSLO, 2013.
- [65] N. Dandekar, *Electrochemical Characterization and Aging in PEM Fuel Cells*, France: WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2012.
- [66] J. Liu, Z. Zhou, X. Zhao, Q. Xin, G. Sun und B. Yi, „Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test,“ *Physical Chemistry Chemical Physics, Issue 1*, pp. 134-137, 2004.
- [67] P. Beckhaus, „Influence of operation strategies on the life time of PEM fuel cells,“ in *F-Cell*, Stuttgart, 2013.
- [68] Z. Wang, T. Kotake und Y. Takagi, „Characteristics of Performance Degradation and CO<sub>2</sub> Emissions in Starved Operation of DMFC,“ in *The Electrochemical Society, 212th Meeting*, Washington, 2007.
- [69] X. Zhang und P. Pisu, „Prognostic-oriented Fuel Cell Catalyst Aging Modeling and Its Application to Health-Monitoring and Prognostics of a PEM Fuel Cell,“ *International Journal of Prognostics and Health Management*, p. 16, 2014.
- [70] M. Müller, *Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellstapeln*, Jülich: Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2006.
- [71] C. P. Ortlieb, v. D. C., I. Gasser und S. Günzel, *Mathematische Modellierung*, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- [72] R. Nollau, *Modellierung und Simulation technischer Systeme*, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [73] E. Scheffler, *Statistische Versuchsplanung und Auswertung*, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1997.
- [74] n. Draper und H. Smith, *Applied Regression Analysis*, New York: Wiley, 1998.
- [75] L. Fahrmeir, T. Kneib und S. Lang, *Regression - Modelle, Methoden und Anwendungen*, Zweite Auflage, Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [76] L. Christof, „Lösung des Kleinste-Quadrate-Problems - Computergestützte Statistik,“ TU-Dortmund, Dortmund, 2009.
- [77] S. Funken, „Numerische Optimierung, Skript,“ Universität Ulm, Ulm, 2011.
- [78] G. Watson, *Numerical Analysis*, New York: Springer Verlag, 1977.
- [79] M. Hanke-Bourgeois, *Grundlagen der Numerischen Mathematik und des Wissenschaftlichen Rechnens*, 2. Auflage, Wiesbaden: Teubner, 2006.
- [80] M. Verhülsdonk, *Charakterisierung und Vergleich von DMFC-Shortstacks*, Studienarbeit, Jülich Forschungszentrum, 2015.
- [81] A. Schulze Lohoff, *Charakterisierung von Systemkomponenten eines 1,3 kW DMFC-Systems*, Studienarbeit, Jülich Forschungszentrum, 2013.
- [82] E. Schmidt, *Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf in SI-Einheiten*, Springer Verlag, 1988.
- [83] E. Camacho und C. Bordons, *Model Predictive Control*, London: Springer Verlag, 2007.

- [84] C. Cutler und R. B.L., „Dynamic Matrix Control - A computer control algorithm,“ in *The National Meeting of The American Institute of Chemical Engineers*, Houston, Texas, 1979.
- [85] S. Qin und T. Badgwell, „An Overview of Industrial Model Predictive Control Technology,“ *Fifth International Conference on Chemical Process Control, Vol.93, No.316*, pp. 232-256, 1997.
- [86] R. Dittmar und B. Pfeiffer, „Industrial Application of Model Predictive Control,“ *Automation Technology, Vol. 54, No. 12*, Bd. 54, Nr. 12, pp. 590-601, 2006.
- [87] R. Dittmar und B. Pfeiffer, *Model Predictive Control*, Oldenbourg: De Gruyter Publisher, 2004.
- [88] P. Suryawanshi, S. Jadhav, M. Patil und M. Sarode, „LabVIEW based MPC for Level Control of a Laboratory Setup,“ in *International Conference on Communication, Information & Computing Technology*, Mumbai, India, 2015.
- [89] F. Häberlein, *MPC Toolbox in Matlab*, Seminararbeit, Universität Bayreuth, 2006.
- [90] M. Gerds, *Optimale Steuerung*, Vorlesungsskript, Würzburg, 2010.
- [91] A. Bamimore, O. Taiwo und R. King, „Comparison of Two Nonlinear Model Predictive Control Methods and Implementation on a Laboratory Three Tank System,“ Orlando, FL, USA, 2011.
- [92] M. Cannon, D. Ng und B. Kouvaritakis, „Successive linearization NMPC for a class of stochastic nonlinear systems,“ Italy, September 5-9, 2008.
- [93] M. Mahmood und P. Mhaskar, „Lyapunov-based model predictive control of stochastic nonlinear systems,“ *Automatica, No. 48(9)*, pp. 2271-2276, 2012.
- [94] J. Rawlings, D. Angeli und C. Bates, „Fundamentals of Economic Model Predictive Control,“ in *Proceedings of 2012 Conference on Decision and Control*, Maui, Hawaii, 2012.
- [95] M. Ellis, H. Durand und P. Christofides, „A tutorial review of economic model predictive control methods,“ *Journal of Process Control 24*, pp. 1156-1178, 2014.
- [96] T. Tran, K. Ling und J. Maciejowski, „Economic Model Predictive Control - A Review,“ in *31st International Symposium on Automation and Robotics in Construction and Mining*, 2014.
- [97] J. V. Kadam und W. Marquardt, „Integration of economical optimization and control for intentionally transient process operation - Assessment and future directions of nonlinear model predictive control,“ *Lecture Notes in Control and Information Science, 358*, p. 419-434, 2007.
- [98] D. Leonard und N. van Long, *Optimal control theory and static optimization in economics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [99] S. Qin und T. Badgwell, „A survey of industrial model predictive control technology,“ *Control Engineering Practice*, pp. 733-764, 2003.
- [100] W. Marvin, L. Schmidt, S. Bennjaafar, D. Tiffany und P. Daoutidis, „Economic Optimization of a Lignocellulosic Biomass-to-Ethanol Supply Chain,“ *Chemical Engineering Science, Volume 67, Issue 1*, pp. 68-79, 2012.
- [101] J. Schirmer, R. Reissner, J. Zabold, K. Krajinovic, T. Häring, S. Nettesheim, J. Kopf und K. Steinhart, „BZ-BattExt – DMFC as Battery-Extender in solar-boat application,“ in *European Fuel Cell Forum*, Luzern, Schweiz, 2011.

- [102] M. Batzer, Layer impregnation method - ein neues Verfahren zur Herstellung von Katalysatorschichten für Brennstoffzellen, Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 2012.
- [103] M. Verhülsdonk, Characterization of the dynamics of a DMFC shortstack, Bachelor Thesis, Zuyd Hogeschool, 2016.
- [104] C. Kühnert, Data-driven Methods for Fault Localization in Process Technology, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [105] R. Iserman, Fault-Diagnosis Systems, Berlin: Springer Verlag, 2006.
- [106] N. Meskin und K. Khorasani, Fault Detection and Isolation, Heidelberg: Springer Verlag, 2011.
- [107] H. Alwi, C. Edwards und C. Tan, Fault Detection and Fault-Tolerant Control Using Sliding Modes, London: Springer Verlag, 2011.
- [108] R. Isermann, Fault-Diagnosis, Berlin: Springer Verlag, 2011.
- [109] M. Fick, Modellbasierter Entwurf virtueller Sensoren zur Regelung von PKW-Dieselmotoren, Stuttgart, 2012.
- [110] L. Fortuna, S. Graziani, A. Rizzo und X. M.G., Soft Sensors for Monitoring and Control of Industrial Processes, London: Springer Verlag, 2007.
- [111] K. Otto, „Modellierung eines virtuellen Kraftsensors mit neuronalen Netzen,“ in *10. Workshop Fuzzy Control*, Dortmund, 2000.
- [112] U. Holmberg und M. Hellring, „A Simple Virtual Sensor for Combustion Timing,“ *Journal Dynamic Systems and Measurement Control*, pp. 462-467, 2003.
- [113] U. Holmberg, „Virtual Sensing for Control,“ Halmstad University, 2003.
- [114] Dementyev, Verbesserung der Performance von virtuellen Sensoren in totzeitbehafteten Prozessen, Technische Universität Dresden, 2014.
- [115] J. Lunze, Regelungstechnik 2: Mehrgrößensysteme, Digitale Regelungen, Berlin: Springer Verlag, 2010.
- [116] Z. Serge und M. Reuter, Regelungstechnik für Ingenieure: Analyse, Simulation und Entwurf von Regelkreisen, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011.
- [117] E. Samal, Grundriss der praktischen Regelungstechnik, Oldenburg: Oldenburg Verlag, 2004.
- [118] J. Garriga und M. Soroush, „Model Predictive Control Tuning Methods: A Review,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, p. 3505–3515, 2010.
- [119] R. Mishra, R. Khalkho und B. D. T. Kumar, „Effect of Tuning Parameters of a Model Predictive Binary Distillation Column,“ in *IEEE International Conference on Emerging Trends in Computing, Communication and Nanotechnology*, 2013.
- [120] P. Banerjee und S. Shah, „TUNING GUIDELINES FOR ROBUST GENERALIZED PREDICTIVE CONTROL,“ in *Proceedings of the 31st Conference on Decision and Control*, Tuson, Arizona, 1992.
- [121] M. Wallace, P. Mhaskar, J. House und T. Salsbury, „Offset-free Model Predictive Controller of a Heat Pump,“ Portland, Oregon, USA, June 4-6, 2014.



## Anhang

### A.1 Sukzessive Linearisierung

Bedingt durch die nichtlinearen Prozesse innerhalb der DMFC müssen die geforderten Matrizen  $A$ ,  $B$ , und  $C$  des zeitdiskreten linearen Zustandsraummodells bestimmt werden. Dazu findet eine Linearisierung um den jeweiligen Betriebspunkt des DMFC-Systems, gegeben durch die nichtlineare Differentialgleichung (4.36) in Kapitel 4.1.5 statt. In diesem Zusammenhang gilt die Annahme, dass sich das System mit  $\underline{x}_R$  und  $\underline{u}_R$  in einer Ruhelage

$$\dot{\underline{x}} = f(\underline{x}_R, \underline{u}_R) \quad (\text{A.1})$$

befindet und somit für die zeitliche Ableitung

$$\underline{\dot{x}} = 0 \quad \Rightarrow \quad f(\underline{x}_R, \underline{u}_R) = 0 \quad (\text{A.2})$$

gilt. Zur Linearisierung wird die Steigung um die jeweilige Ruhelage

$$\begin{aligned} \underline{x} &= \underline{x}_R + \Delta \underline{x}, \\ \underline{u} &= \underline{u}_R + \Delta \underline{u} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

ermittelt. Die simpelste Art der Linearisierung lässt sich mit Hilfe der Taylorreihenentwicklung und Abbruch nach den ersten beiden Gliedern durch die Form

$$y = f(z_R) + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z=z_R} \cdot \frac{(z - z_R)}{\Delta z} \quad (\text{A.4})$$

realisieren. Werden minimale Abweichungen  $\Delta z$  um die Ruhelage  $z_R$  und deren Auswirkungen auf den Funktionswert  $\Delta y$  betrachtet, ergibt sich daraus:

$$\Delta y \approx \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z=z_R} \cdot \Delta z. \quad (\text{A.5})$$

Übertragen auf die Zustandsraumdarstellung durch die nichtlineare Differentialgleichung (4.36), wird diese durch die Linearisierung in die Form

$$\begin{aligned} \Delta \underline{\dot{x}} &\approx \underbrace{\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{\substack{x=x_R \\ u=u_R}}}_{A_k} \Delta \underline{x} + \underbrace{\left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{\substack{x=x_R \\ u=u_R}}}_{B_k} \Delta \underline{u} \\ \Delta \underline{y} &\approx \underbrace{\left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{\substack{x=x_R \\ u=u_R}}}_{C_k} \Delta \underline{x} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

überführt. Da vorwiegend mit Abweichungen vom Arbeitspunkt an Stelle der absoluten Werte von Prozessgrößen kalkuliert wird, entfällt das Delta.

## A.2 Abtastzeit der Messgrößen im DMFC-System

Demzufolge lässt sich (A.6) durch die Normalform des linearen Zustandsraums mit

$$\begin{aligned}\dot{\underline{x}} &= \underbrace{\frac{\partial f}{\partial \underline{x}} \bigg|_{\substack{x=x_R \\ u=u_R}}}_{\mathbf{A}_k} \underline{x} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial \underline{u}} \bigg|_{\substack{x=x_R \\ u=u_R}}}_{\mathbf{B}_k} \underline{u} \\ \underline{y} &= \underbrace{\frac{\partial g}{\partial \underline{x}} \bigg|_{\substack{x=x_R \\ u=u_R}}}_{\mathbf{C}_k} \underline{x}\end{aligned}\tag{A.7}$$

beschreiben. Wird die Linearisierung auf die zeitdiskrete Darstellung in Kapitel 4.2.1 zu den Zeitpunkten  $\underline{x}(k)$  und  $\underline{u}(k-1)$  übertragen, entstehen die Matrizen

$$\mathbf{A}_k = \frac{\partial f}{\partial \underline{x}} \bigg|_{\substack{\underline{x}=\underline{x}(k) \\ \underline{u}=\underline{u}(k-1)}}, \quad \mathbf{B}_k = \frac{\partial f}{\partial \underline{u}} \bigg|_{\substack{\underline{x}=\underline{x}(k) \\ \underline{u}=\underline{u}(k-1)}} \quad \text{und} \quad \mathbf{C}_k = \frac{\partial g}{\partial \underline{x}} \bigg|_{\substack{\underline{x}=\underline{x}(k) \\ \underline{u}=\underline{u}(k-1)}}\tag{A.8}$$

mit der Abhängigkeit zum jeweiligen diskreten Zeitpunkt  $k$ . Diese Matrizen bilden die Grundlage der arbeitspunktabhängigen MPR und werden in Kapitel 4.2.3 durch Gleichung (4.61) aufgeführt.

## A.2 Abtastzeit der Messgrößen im DMFC-System

Um eine probate Regelung realisieren zu können, muss die Abtastzeit der MPR so gewählt werden, dass diese das schnellste Signal innerhalb der Regelung adäquat darstellt. Die Abtastzeit der MPR basiert dementsprechend auf der Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$  des DMFC-Systems, da Stacktemperatur und Methanolkonzentration nur eine langsame Dynamik ausbilden. Als grundsätzliche Abtastung des Signals der Zellspannung wird das Abtasttheorem der Signalverarbeitung genutzt. Dieses Abtasttheorem besagt, dass die Abtastfrequenz des Signals mindestens doppelt so groß sein muss, wie die maximale Frequenz  $f_{\text{max}}$ , die vom Signal ausgeht [115]. Daraus lässt sich die Abtastzeit  $T_A$  zu

$$T_A \leq \frac{1}{2f_{\text{max}}}\tag{A.9}$$

ermitteln. In der Regelungstechnik wird die maximale Frequenz durch die Grenzfrequenz des Regelkreises  $f_{\text{Grenz}}$  bestimmt. Dabei beschreibt die Grenzfrequenz das Verhalten des Regelkreises bis zu der Frequenz an der der Sollwerte der Führungsgröße nicht mehr folgt. In [115, S. 421] wird gemäß

$$T_A \leq \frac{1}{20f_{\text{Grenz}}}\tag{A.10}$$

gezeigt, dass die Abtastzeit mindestens 20-mal kleiner sein muss als die sich aus der Grenzfrequenz ergebende Zeit um eine hohe Regelgüte zu erreichen.

Neben der Grenzfrequenz des Regelkreises stehen in der Literatur auch andere Methoden zu Verfügung. So wird in [116, S. 327, 117, S. 566] gezeigt, dass die Regelstrecke und die sich daraus ergebenden Sprungantwort zur Findung der Abtastfrequenz genutzt werden kann. Dabei wird der Wert der Zeit  $T_{95}$  genutzt.  $T_{95}$  ist der Zeitprozentwert, die die Sprungantwort benötigt um 95 % des Beharrungszustands zu erreichen. Als Richtwert für die Abtastung innerhalb der Zeitperiode  $T_{95}$  gilt

$$T_A = 0,05 \dots 0,1T_{95} . \quad (\text{A.11})$$

Zur Ermittlung der maximalen Abtastzeit  $T_A$  wurde innerhalb des Arbeitsumfelds aus Kapitel 3 eine Sprungantwort des Zellspannungssignals aufgenommen und anhand dieser eine Bewertung durchgeführt. Entscheidend ist der jeweilige Betriebspunkt, da sich die Dynamik der Zellspannung in Abhängigkeit der Betriebsparameter unterschiedlich stark ausprägt. Die größte Dynamik der Zellspannung ist bei kleinen Stromdichte und hohen Methanolkonzentrationen zu erwarten. Kleine Stromdichten und hohe Methanolkonzentrationen sorgen dafür, dass eine Vielzahl Ladungsträger vorhanden ist, auf die die Zellspannung bei Änderung der Stromdichte aufbaut. Dabei wurde bei einer Stromdichte von  $j_{el} = 115 \text{ mA/cm}^2$ , diese um  $\Delta j_{el} = -50 \text{ mA/cm}^2$  variiert. Die Methanolkonzentration beträgt werden dessen  $c_{\text{MeOH}} = 700 \text{ mmol/L}$  und die Stacktemperatur  $T_{\text{Stack}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Abbildung A.1a zeigt die aus dem Stromdichtesprung  $\Delta j_{el}$  resultierende Zellspannung  $U_{\text{Zelle}}$ . Abbildung A.1b zeigt die Bestimmung des Zeitprozentwerts  $T_{95}$ .

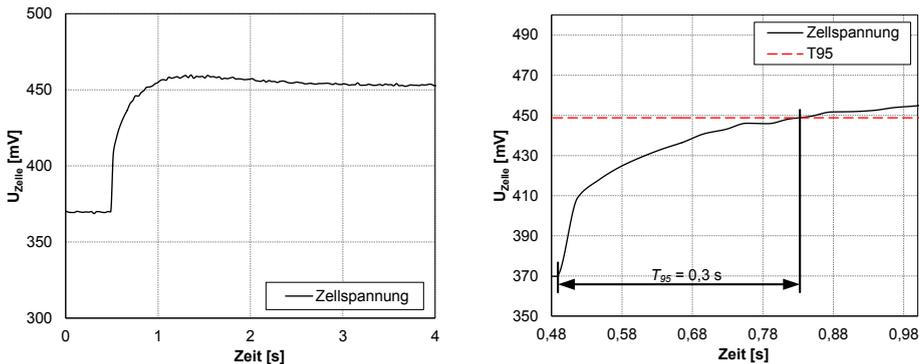


Abbildung A.1 Bestimmung Zeitprozentwerts  $T_{95}$  der Zellspannung

Dieser wird mit  $T_{95} = 0,3 \text{ s}$  bemessen. Damit wird die Abtastzeit laut Gleichung (A.11) zu

$$T_A = 30 \text{ ms}$$

bestimmt. Dieser Wert hat sich innerhalb der praktischen Versuche dieser Arbeit als effektiv gezeigt.

### A.3 Parameter der MPR

Die Gewichtungsmatrizen  $Q$  und  $R$  der MPR wurden im Zusammenhang der praktischen Versuchsdurchführung in Kapitel 4.2.6 angewandt. Dabei haben sich diese in der Praxis durch

$$Q := \begin{bmatrix} 10000 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1000 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 20000 \end{bmatrix} \text{ und} \quad (\text{A.12})$$

$$R := \begin{bmatrix} 10 & 0 & 0 \\ 0 & 100 & 0 \\ 0 & 0 & 100 \end{bmatrix} \quad (\text{A.13})$$

als geeignet erwiesen. Das Zeitintervall  $T_{\text{MPR}}$  ist die Zeitspanne in der der MPR-Algorithmus die optimalen Stellgrößen  $\underline{u}_{\text{optimal}}$  berechnet und ausgibt. Auf der einen Seite ist das Zeitintervall zur Echtzeitberechnung relativ groß zu wählen, damit die Optimierung während dieser Zeit durchgeführt werden kann. Auf der anderen Seite muss das Zeitintervall klein sein, um den dynamischen Prozesseigenschaften zu genügen. Dabei spielt die Abtastzeit  $T_A$  eine zentrale Rolle, da diese die Dynamik des DMFC-Systems effektiv abbildet. Kleinere Zeitintervalle der MPR als die Abtastzeit  $T_A$  sind nicht zielführend. Folglich wird das Zeitintervall  $T_{\text{MPR}}$  der MPR mit der Abtastzeit des DMFC-Systems definiert. Die Gleichung

$$T_{\text{MPR}} = T_A = 30 \text{ ms} \quad (\text{A.14})$$

zeigt den Sachverhalt. In [118, 119] werden verschiedene Methoden zur Parameterfindung vorgestellt. Dabei ist es erheblich das dynamische Verhalten zu erfassen und in den Prädiktionshorizont einfließen zu lassen. Um das dynamische Verhalten zu spezifizieren wird auch hier der Zeitprozentwert  $T_{95}$  zur Bestimmung des Parameters  $N_p$  genutzt. Dabei wird mittels [118, 120], ausgehend vom Zeitintervall  $T_{\text{MPR}}$  und Zeitprozentwertes  $T_{95}$ , der Prädiktionshorizont nach

$$N_p = T_{95} / T_{\text{MPR}} = 10 \quad (\text{A.15})$$

bestimmt. In Kapitel 4.2.1 wird definiert, dass der Kontrollhorizont  $N_u$  immer kleiner gleich dem Prädiktionshorizont  $N_p$  ist. Ebenfalls spielt die Dynamik auch hier wieder eine wesentliche Rolle. In [118] wird der Kontrollhorizont  $N_u$  durch den Zeitprozentwert  $T_{60}$  nach Gleichung

$$N_p \geq N_u > T_{60} / T_{\text{MPR}} \quad (\text{A.16})$$

bestimmt.

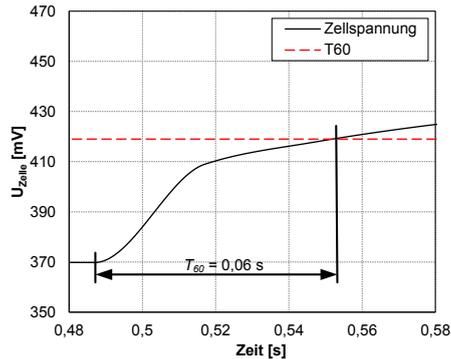


Abbildung A.2 Bestimmung Zeitprozentwert  $T_{60}$  der Zellspannung

Dabei ist  $T_{60}$  der Zeitprozentwert, die die Sprungantwort benötigt um 60 % des Beharrungszustands zu erreichen. Durch den Spannungssprung gemäß Abbildung A.1a wird  $T_{60}$  in Abbildung A.2 bestimmt. Der Zeitprozentwert beträgt dabei  $T_{60} = 0,06$  s. Der daraus resultierende Kontrollhorizont  $N_u$  wird durch

$$N_u = 4 \quad (\text{A.17})$$

definiert. Die hier bestimmten Parameter der MPR (Prädiktionshorizont  $N_p$ , Kontrollhorizont  $N_u$  und Zeitintervall  $T_{\text{MPR}}$ ) finden bei allen praktischen Versuchsdurchführungen Verwendung.

## A.4 Parameter der statisch-ökonomischen Optimierung

In Kapitel 4.3.3 wurden die Gleich- und Ungleichheitsbedingungen der Statisch-Ökonomischen Optimierung an die Begrenzungen der MPR angelehnt und werden hier nicht mehr explizit aufgelistet. Zur Suche des minimalen Funktionswerts der Funktion (4.73) aus Kapitel 4.3.3 werden die Stoppkriterien parametrisiert, die zum Abbruch der Minimumsuche führen. Diese werden durch folgende Parameter bestimmt:

$$\begin{aligned}
 \text{Funktionstoleranz} &= 1e^{-2}, \\
 \text{Parametertoleranz} &= 1e^{-2}, \\
 \text{Gradiententoleranz} &= 1e^{-4}, \\
 \text{Max. Iterationen} &= 200, \\
 \text{Max. Funktionsaufrufe} &= 1000, \\
 \text{Max. Zeit(s)} &= 10.
 \end{aligned}
 \quad (\text{A.18})$$

Die ersten drei Toleranzwerte geben jeweils die relative Änderung der Funktion, der Parameter und des Gradienten an. Fallen alle drei Toleranzwerte unterhalb der Vorgabe aus Gleichung (A.18), wird die Optimierung abgebrochen. Werden die vorgegebenen Toleranzen jedoch nicht erreicht, kommt es bei der Überschreitung der maximalen Iterationen der Hauptschleife oder bei einem Maximum der Funktionsaufrufe zum Abbruch.

## A.5 Kalibrierkurve der Methanolpumpe

---

Werden alle diese Grenzen innerhalb der maximalen Zeit von 10 Sekunden nicht erreicht kommt es zum Abbruch ohne Optimum. In der praktischen Versuchsdurchführung als auch unter simultanen Bedingungen wurden jedes Mal die definierten Toleranzwerte der Funktion, der Parameter und des Gradienten unterschritten und somit das Optimum der Zielfunktion (4.73) gefunden.

### A.5 Kalibrierkurve der Methanolpumpe

Für eine genaue Bewertung des Wirkungsgrads, wird die jeweilige Menge an zudosiertem Methanol benötigt. Um geringere Volumenströme zu vermeiden wurden die Teststände mit einer 6-molarigen Methanollösung ausgestattet und kein reines Methanol verwendet. Dabei bewegt sich der Stellbereich der MPR seitens dieser Methanollösung bei  $\dot{V}_{\text{MeOH}} = 0 \dots 5 \text{ ml/min}$ . Messverfahren die solch kleine Volumenströme messen sind aufwendig und kostenintensiv. Im Zusammenhang dieser Arbeit wurde deshalb die benötigte an Methanol über Auslitern der eingesetzten Schlauchpumpen der Firma Ismatec bestimmt. Dabei wurde eine Kalibrierung der Schlauchpumpe durchgeführt. Über das zeitliche Mittel und die dabei geförderte Menge an Methanol in Abhängigkeit der durchgeführten Umdrehungen ergab sich das geförderte Volumen an Methanol. Dabei wurde im Kalibriermodus das Volumen der Methanollösung für  $n = 25, 50, 75, 100 \text{ U}$  ermittelt. Die Gleichung

$$50 \text{ U} \Rightarrow 25 \text{ ml} \Rightarrow 0,5 \text{ ml/U} \quad (\text{A.19})$$

zeigt den funktionalen Zusammenhang. Eine eingestellte Drehzahl wäre in diesem Zusammenhang nicht zielführend, da eine genaue Bestimmung des geförderten Volumens im Ein- und Abschaltvorgang der Förderpumpe das Messergebnis verfälschen könnte. Die Schlauchpumpe von Ismatec verfügt über einen Modus bei dem die gewünschte Anzahl von Umdrehungen eingestellt werden kann. Dadurch kann ein genaues Volumen der Methanollösung für die definierten Umdrehungen erfolgen. Darüber hinaus wurde jede Messung drei Mal durchgeführt und der Mittelwert der Volumina gebildet. Durch die ermittelten Volumina bei gegebener Umdrehungszahl wird eine Regressionsanalyse der Form

$$\dot{V}_{\text{MeOH}} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right] = \text{Kalibrierfaktor}(X) \left[ \frac{\text{ml}}{\text{U}} \right] \cdot \text{Drehzahl}(N) \left[ \frac{\text{U}}{\text{min}} \right] \quad (\text{A.20})$$

durchgeführt. Abbildung A.3 zeigt die ermittelte Gradengleichung (A.20) und die vorhandenen Messwerte der Kalibrierung auf.

## A.6 Grenzfrequenz berechneter Residuen aus den Messwerten

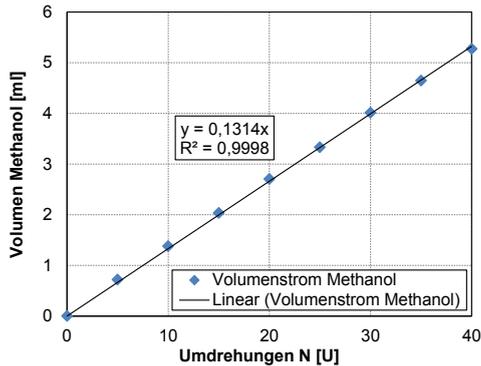


Abbildung A.3 Kalibriergerade Methanolpumpe Ismatec

Der Kalibrierfaktor  $X = 0,1314 \text{ ml/U}$  wird mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9998$  bestimmt. Dadurch liegt eine hohe Genauigkeit in der Zudosierung des Methanols mittels Drehzahl und der damit vorhandenen Energiemenge vor. Innerhalb der praktischen Versuchsdurchführung wurde vor jeder Messung eine Kalibrierung der Schlauchpumpe durchgeführt, um den genauen Volumenstrom an Methanol zu erhalten.

## A.6 Grenzfrequenz berechneter Residuen aus den Messwerten

In Kapitel 6.2.3.5 wird in Zusammenhang der Residuen darauf eingegangen, dass die Rauschanteile dieser durch virtuelle Sensoren verstärkt werden. An dieser Stelle findet durch eine Frequenzanalyse (FFT) eine Abschätzung der Rauschanteile statt. Anschließend wird ein Filter bestimmt, der diese Rauschanteile aussondert und damit zu einer Optimierung der FDI und einer schnellen Fehleridentifikation beiträgt.

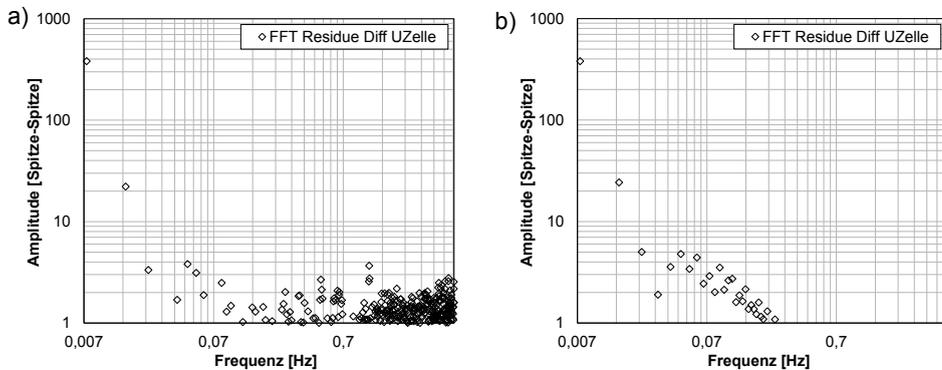


Abbildung A.4 Frequenzanalyse des Residuums  $R_{U-Zelle}$

Bei der Frequenzanalyse des Residuums  $R_{U-Zelle}$  besteht eine hohe Anzahl an Frequenzanteilen oberhalb von  $f = 0,7 \text{ Hz}$  mit einer Amplitude Spitze-Spitze von 2 mV, zu sehen in Abbildung A.4a.

## A.6 Grenzfrequenz berechneter Residuen aus den Messwerten

Diese Frequenzanteile äußern sich im Residuum als Rauschen und tragen nicht zum Nutzsignal bei. Zur Filterung des Residuums kommt ein Tiefpassfilter zweiter Ordnung mit einer Grenzfrequenz von  $f_G = 100$  mHz zum Einsatz. Dadurch ergibt sich eine Filterung der Störsignale (siehe Abbildung A.4b).

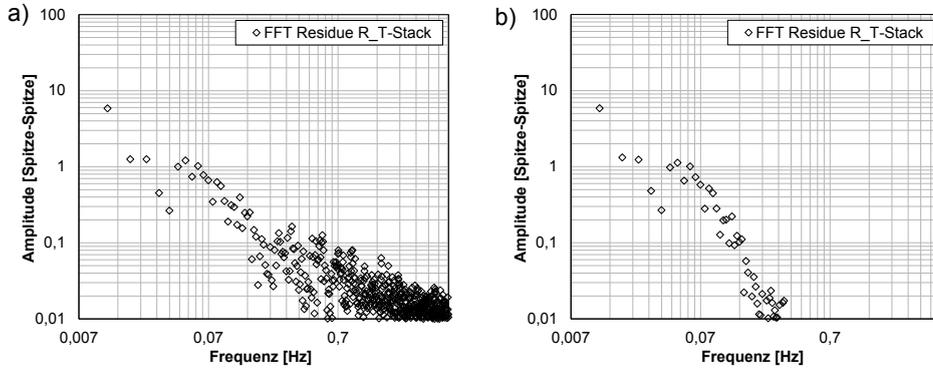


Abbildung A.5 Frequenzanalyse des Residuums  $R_{T-Stack}$

Bei den Residuen der Stacktemperatur sind höhere Frequenzen als Störsignal ab einer Frequenz von  $f = 0,1$  Hz deutlich erkennbar (siehe Abbildung A.5a). Anders als bei der Zellspannung fällt der Spitze-Spitze-Wert der Amplitude dieser Störsignale mit  $0,1$  °C wesentlich geringer aus. Der Tiefpassfilter zweiter Ordnung wird auch hier mit einer Grenzfrequenz von  $f_G = 0,1$  Hz beaufschlagt. Dadurch ergibt sich eine Filterung der Störsignale in Abbildung A.5b.

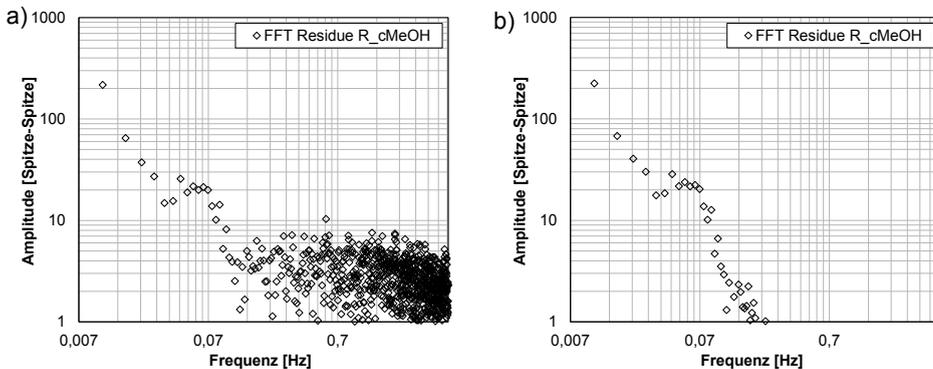


Abbildung A.6 Frequenzanalyse des Residuums  $R_{MeOH}$

Analog zum Residuum der Stacktemperatur verhält sich auch das Residuum der Methanolkonzentration. Der einzige Unterschied liegt in dem Spitze-Spitze-Wert der Amplitude dieser Störsignale. Auch hier fallen mit  $7$  mmol/L wesentlich höhere Werte auf. Des Weiteren ist der Rauschabstand zum Nutzsignal wesentlich geringer. Dies spiegeln auch die Abbildung 6.34, Abbildung 6.35 und Abbildung 6.36 der Residuen bei der experimentellen Untersuchung in Kapitel 6.3.2 wieder. Trotzdem lassen sich auch hier ab einer Frequenz von  $f = 0,7$  Hz ein Anstieg verschiedener Amplitudenhöhe innerhalb des Nutzsignals erkennen, so dass wie im Zusammenhang der Zellspannung und der

Stacktemperatur die Grenzfrequenz auf  $f_G = 100$  mHz definiert wird. Abbildung A.6b zeigt das daraus erzielte Nutzsignal des Residuums der Methanolkonzentration. Bei allen drei Residuen kann ab circa 0,7 Hz ein Anstieg verschiedener Amplitudenhöhen von Störsignalen beobachtet werden. Dies ist nicht verwunderlich, da alle drei Residuen durch virtuelle Sensoren auf Basis der gleichen Messsignale und den darin enthaltenen Störsignalen beruhen. In Folge dessen kommt bei allen Residuen innerhalb der FDI ein Tiefpass zweiter Ordnung mit einer Grenzfrequenz definiert mit

$$f_G = 100 \text{ mHz} \quad (\text{A.21})$$

zum Einsatz. Die Filterung erfolgt nur innerhalb der FDI und der zur Fehlersuche benötigten Residuen. Im Zusammenhang der MPR werden die Signale nicht gefiltert.

### A.7 Grenzfrequenz Stationarität des 25.000-Stunden-Versuchs

Anders der Grenzfrequenz im Bereich der virtuellen Sensoren und den damit einhergehenden Messsignalen liegt im Zusammenhang des 25.000-Stunden-Dauerversuch das Abtastintervall bei  $T_A = 2$  s. Die damit verbundene maximal detektierbare Frequenz liegt mittels Abtasttheorem bei  $f_A = 250$  mHz. Störsignale wie sie in Messwerten der experimentellen Untersuchung auftreten, wurden damit im Vorhinein weitestgehend unterdrückt. Dennoch kam es zu Störeinflüssen der vorhandenen Messdaten im 25.000-Stunden-Dauerversuch. Wie in Kapitel 5.1 erwähnt limitiert das langsamste sich ändernde Signal innerhalb des DMFC-Systems die Suche nach stationären Zuständen. Dies wurde im 25.000-Stunden-Dauerversuch durch die Stacktemperatur bestimmt. Höhere Frequenzanteile mit starken Amplituden gilt es zu filtern. Zur Bestimmung der maximalen Frequenz der Stacktemperatur wird die Anstiegszeit  $T_r$  bestimmt und gleichzeitig eine Frequenzanalyse durchgeführt, zu sehen in Abbildung A.7.

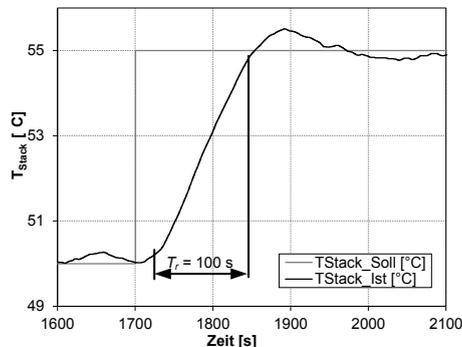


Abbildung A.7 Bestimmung Anstiegszeit  $T_r$  der Stacktemperatur

## A.7 Grenzfrequenz Stationarität des 25.000-Stunden-Versuchs

Mit der Anstiegszeit lässt sich maximale Frequenz mit Gleichung

$$f_{\max} = 2,2 / 2\pi T_r = 0,35 / T_r \approx 2 \text{ mHz} \quad (\text{A.22})$$

bestimmen. Die Frequenzanalyse zeigt in Abbildung A.8a vergleichbare Ergebnisse. Zusätzlich lässt sich der Einfluss hoher Frequenzanteile mit hohen Amplituden erkennen.

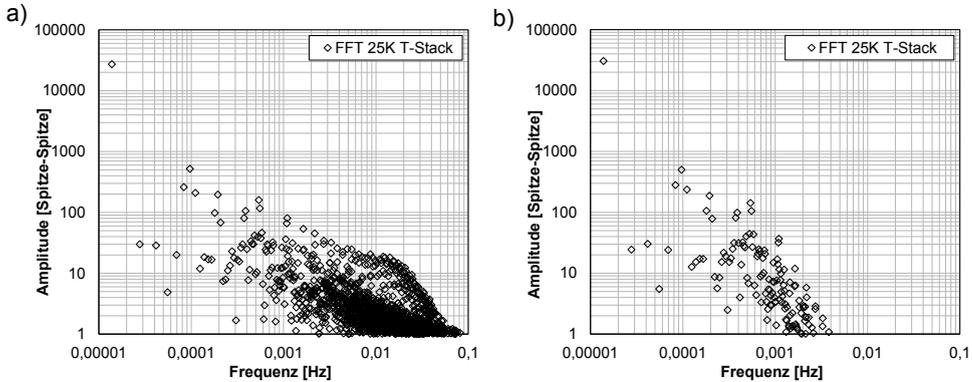


Abbildung A.8 Frequenzanalyse der Stacktemperatur im 25.000 Stunden Dauerversuch

Bedingt durch die hohen Amplituden (auch noch bei  $f = 2 \text{ mHz}$ ) wird die Grenzfrequenz der Messwerte mit

$$f_G = 1 \text{ mHz} \quad (\text{A.23})$$

definiert. Abbildung A.8b zeigt die Filterung hoher Amplituden bei Frequenzen größer als 1 mHz.

## A.8 Verwendete Messstellen im Fließbild

In der nachfolgenden Tabelle werden die Messstellen 1 bis 11 aus Abbildung 3.3 (Kapitel 3.2) und die Erläuterung der Abkürzung dieser aufgelistet.

Messstelle	Abkürzung	Erläuterung erster Buchstabe	Erläuterung Folgebuchstaben
1, 2	FIR	F: Volumenstrom	I: Anzeige, R: Aufzeichnung
3, 9	FIRC	F: Volumenstrom	I: Anzeige, R: Erfassung, C: Regelung
4	LSL	L: Füllstand	S: Schaltung, L: bei niedrigem Niveau
5	LSLA	L: Füllstand	S: Schaltung, L: bei niedrigem Niveau, A: mit Alarm
6	XIRC	X: Methanolkonz.	I: Anzeige, R: Erfassung, C: Regelung
7	IIRC	I: Stromstärke	I: Anzeige, R: Erfassung, C: Regelung
8	TIRC	T: Temperatur	I: Anzeige, R: Erfassung, C: Regelung
10	TDRC	T: Temperatur	D: Differenz, R: Erfassung, C: Regelung
11	TIR	T: Temperatur	I: Anzeige, R: Aufzeichnung

### A.9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer DMFC.....	7
Abbildung 2.2:	UI-Kennlinie des DMFC-Stacks.....	10
Abbildung 2.3:	Schematischer Aufbau eines DMFC-Systems.....	13
Abbildung 2.4:	Grundlegende Betriebsführung eines DMFC-Systems.....	14
Abbildung 2.5:	Generelle Struktur der aktiven fehlertoleranten Regelung.....	18
Abbildung 3.1:	5-Zellen-DMFC-Stack.....	23
Abbildung 3.2:	DMFC-Teststand.....	25
Abbildung 3.3:	R&I-Fließbild des DMFC-Teststands mit vorhandenen Messstellen.....	26
Abbildung 4.1:	Methanolpermeation JM-RW86.....	32
Abbildung 4.2:	Wasserpermeation JM-RW86.....	34
Abbildung 4.3:	Zellspannung JM-RW86.....	35
Abbildung 4.4:	Bilanzraum Stoffmengen.....	36
Abbildung 4.5:	Bilanzraum Energie.....	39
Abbildung 4.6:	Generelle Struktur MPR.....	46
Abbildung 4.7:	Ablauf der modellbasierten prädiktiven Regelung nach [87].....	47
Abbildung 4.8:	Schematische Darstellung der robusten MPR-Struktur.....	53
Abbildung 4.9:	Variation der Ausgangsleistung.....	54
Abbildung 4.10:	Variation der Stacktemperatur bei konstanter Ausgangsleistung.....	55
Abbildung 4.11:	Variation der Methanolkonzentration bei konstanter Ausgangsleistung.....	56
Abbildung 4.12:	Untere Grenze der Zellspannung.....	57
Abbildung 4.13:	Fehler Methanolkonzentration $\Delta c_{\text{MeOH}}$ um 75 mmol/L.....	58
Abbildung 4.14:	Struktur der statisch-ökonomischen Optimierung.....	61
Abbildung 4.15:	Zielfunktion der statisch-ökonomischen Optimierung.....	63
Abbildung 4.16:	Minimum der spezifischen Eingangsleistung bei $P_{\text{out}} = 53,97 \text{ mW/cm}^2$ .....	65
Abbildung 4.17:	Variation der Betriebsparameter $c_{\text{MeOH}}$ und $T_{\text{Stack}}$ bei maximalem Wirkungsgrad.....	66
Abbildung 4.18:	Kopplung der statisch-ökonomischen Optimierung zur MPR.....	67
Abbildung 4.19:	Schematische Darstellung der Betriebsführung des maximalen Wirkungsgrads.....	67
Abbildung 4.20:	UI-Kennlinie des 5-Zellen-DMFC-Stacks unter Variation des Anoden- und Kathodenvolumenstroms.....	68
Abbildung 4.21:	UI-Kennlinien des 5-Zellen-DMFC-Stacks unter Variation des Kathodenvolumenstroms.....	69

Abbildung 4.22: Zellspannung in Abhängigkeit des Kathodenvolumenstroms.....	70
Abbildung 4.23: Minimaler Volumenstrom der Kathode bei Lambda 3 vs. Sättigung.....	71
Abbildung 4.24: Zellspannung in Abhängigkeit des Anodenvolumenstroms.....	72
Abbildung 4.25: Minimaler Volumenstrom der Anode bei $\dot{V}_{A-\min} = 0,15 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ vs. Sättigung.....	73
Abbildung 4.26: Zellspannung und Wirkungsgrad unter Variation der Methanolkonzentration .....	74
Abbildung 4.27: Zellspannung und Wirkungsgrad unter Variation der Stacktemperatur .....	75
Abbildung 4.28: Vergleich des maximalen Wirkungsgrads mittels des Betriebsparameters Variation.....	76
Abbildung 4.29: Stackwirkungsgrad ohne Begrenzung des Kathoden- und Anodenvolumenstroms .....	77
Abbildung 4.30: Stackwirkungsgrad mit Begrenzung des Kathoden- und Anodenvolumenstroms .....	78
Abbildung 4.31: Untere Begrenzung des Kathodenvolumenstroms .....	79
Abbildung 4.32: Messung des Stackwirkungsgrads .....	80
Abbildung 5.1: Zellspannung bei drei verschiedenen Lastpunkten über 20.000 Stunden (Grafik adaptiert von [62]).....	84
Abbildung 5.2: Zielgrößen zur Regressionsanalyse .....	86
Abbildung 5.3: Schematischer Ablauf des Analysetools zur Parameterfindung.....	87
Abbildung 5.4: Filterung der Messdaten anhand der Stromdichte .....	87
Abbildung 5.5: Falsche Alterungsgradinterpretation.....	89
Abbildung 5.6: Richtige Alterungsgradinterpretation .....	89
Abbildung 5.7: Stationärer Zustand über 300 Sekunden.....	90
Abbildung 5.8: Suche des stationären Zustands.....	91
Abbildung 5.9: Verifikation der Stationarität aller Prozessgrößen.....	91
Abbildung 5.10: Aussortieren der Messdateien ohne Lastbetrieb .....	92
Abbildung 5.11: Gegenüberstellung des Zellspannungsmodells durch statistische Versuchsplanung und Analysetool .....	93
Abbildung 5.12: Gegenüberstellung des Methanolpermeationsmodells durch statistische Versuchsplanung und Analysetool .....	94
Abbildung 5.13: Zellspannungsmodell nach 0 und 25.000 Betriebsstunden ( $T_{\text{Stack}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).. ..	95
Abbildung 5.14: Methanolpermeationsmodell nach 0 und 25.000 Betriebsstunden ( $T_{\text{Stack}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	95
Abbildung 5.15: Spezifische Eingangsleistung nach 0 und 25.000 Betriebsstunden ( $U_{\text{Zelle}} = 400,4 \text{ mV}$ ).....	96

## A.9 Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 6.1:	Optimale Betriebsführung mit alterungsabhängigen Modellen.....	100
Abbildung 6.2:	Wirkungsgrad des DMFC-Stacks über 25.000 Stunden .....	101
Abbildung 6.3:	Zellspannung und Methanolkonzentration des DMFC-Stack über 25.000 Stunden .....	101
Abbildung 6.4:	Stacktemperatur und Kathodenvolumenstrom des DMFC-Stacks über 25.000 Stunden.....	102
Abbildung 6.5:	Wirkungsgrad des DMFC-Stacks mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta T_{\text{Stack}} = \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	104
Abbildung 6.6:	Stacktemperatur mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta T_{\text{Stack}} = \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	105
Abbildung 6.7:	Zellspannung und Methanolkonzentration mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta T_{\text{Stack}} = \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	105
Abbildung 6.8:	Wirkungsgrad des DMFC-Stacks mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100 \text{ mmol/L}$ .....	106
Abbildung 6.9:	Methanolkonzentration und Zellspannung mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100 \text{ mmol/L}$ .....	107
Abbildung 6.10:	Stacktemperatur mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta c_{\text{MeOH}} = \pm 100 \text{ mmol/L}$ .....	108
Abbildung 6.11:	Zellspannung und Stromdichte mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta U_{\text{Zelle}} = \pm 80 \text{ mV}$ .....	109
Abbildung 6.12:	Spezifische Ausgangsleistung und Methanolkonzentration mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta U_{\text{Zelle}} = \pm 80 \text{ mV}$ .....	109
Abbildung 6.13:	Wirkungsgrad des DMFC-Stacks mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta U_{\text{Zelle}} = \pm 80 \text{ mV}$ .....	110
Abbildung 6.14:	Stacktemperatur mit und ohne statisch-ökonomische Optimierung bei $\Delta U_{\text{Zelle}} = \pm 80 \text{ mV}$ .....	111
Abbildung 6.15:	Möglichkeit des Eingriffs bei der fehler- und alterungstoleranten optimalen Betriebsführung.....	114
Abbildung 6.16:	Ablauf und Aufgaben der Fehlerdiagnose .....	115
Abbildung 6.17:	Arten der Fehlererkennung .....	116
Abbildung 6.18:	Genereller Aufbau eines virtuellen Sensors.....	117
Abbildung 6.19:	Arten der Fehlerisolation .....	118
Abbildung 6.20:	Kausale Netzwerke .....	118
Abbildung 6.21:	Modellbasierte FDI .....	119
Abbildung 6.22:	Virtueller Sensor $\hat{U}_{\text{Zelle}}$ mit Alterungsgrad.....	120
Abbildung 6.23:	Volumenstrom von Methanol bei Änderung der Methanolkonzentration ..	121
Abbildung 6.24:	Virtueller Sensor $\hat{T}_{\text{Stack}-2}$ mit Alterungsgrad .....	122

Abbildung 6.25: Abschätzen der Schwellwerte von Methanolkonzentration und Stacktemperatur.....	125
Abbildung 6.26: Schwellwert der Zellspannung.....	126
Abbildung 6.27: FDI Sensorfehler.....	130
Abbildung 6.28: Virtueller Sensor des Alterungsgrads $\hat{t}_{\text{Alterung}-1}$ .....	131
Abbildung 6.29: Schematische Darstellung FDI Alterung.....	133
Abbildung 6.30: Rekonfiguration bei Sensorfehlern.....	135
Abbildung 6.31: Rekonfiguration bei Alterung.....	137
Abbildung 6.32: Ablauf der Rekonfiguration der optimalen Betriebsführung.....	138
Abbildung 6.33: Alterungserkennung und Rekonfiguration.....	141
Abbildung 6.34: Sensorfehler der Stacktemperatur $\Delta T_{\text{Stack}} = 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	144
Abbildung 6.35: Sensorfehler der Methanolkonzentration $\Delta c_{\text{MeOH}} = -75 \text{ mmol/L}$ .....	147
Abbildung 6.36: Sensorfehler der Zellspannung $\Delta U_{\text{Zelle}} = -25 \text{ mV}$ .....	149
Abbildung A.1: Bestimmung Zeitprozentwerts $T_{95}$ der Zellspannung.....	167
Abbildung A.2: Bestimmung Zeitprozentwerts $T_{60}$ der Zellspannung.....	169
Abbildung A.3: Kalibriergerade Methanolpumpe Ismatec.....	171
Abbildung A.4: Frequenzanalyse des Residuums $R_{\text{U-Zelle}}$ .....	171
Abbildung A.5: Frequenzanalyse des Residuums $R_{\text{T-Stack}}$ .....	172
Abbildung A.6: Frequenzanalyse des Residuums $R_{\text{MeOH}}$ .....	17172
Abbildung A.7: Bestimmung Anstiegszeit $T_r$ der Stacktemperatur.....	173
Abbildung A.8: Frequenzanalyse der Stacktemperatur im 25.000 Stunden Dauerversuch.....	174

## **A.10 Tabellenverzeichnis**

Tabelle 4.1 Messwertfehler vorhandener Messeinrichtungen .....	24
Tabelle 6.1 Datenvolumen des 25.000-Stunden-DMFC-Dauerversuchs.....	85
Tabelle 6.2 Betriebsbereich Statistische Versuchsplanung und Analysetool.....	94
Tabelle 7.1 Fehlersignaturmatrix der Sensorfehler .....	130
Tabelle 7.2 Fehlersignaturmatrix des Alterungsgrads .....	134

## A.11 Akronyme

<b>Abkürzungen</b>	<b>Bezeichnung</b>
AFTR	aktive Fehlertolerante Regelung
BZ	Brennstoffzelle
CV	Regelgröße
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle
EIS	elektrische Impedanzspektroskopie
EI	Eingebundener Integrierer
FDI	Fehlererkennung und Isolation
FTR	Fehlertolerante Regelung
FZJ	Jülich Forschungszentrum
IEK-3	Institut für Energie- und Klimaforschung (Elektrochemische Verfahrenstechnik)
LMPR	lineare Modellbasierte Prädiktive Regelung
MPR	Modellbasierte Prädiktive Regelung
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MFC	Durchflussregler
MeOH	Methanol
MV	Stellgröße
NMPR	nichtlineare Modellbasierte Prädiktive Regelung
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential Regler
PI-Regler	Proportional-Integral Regler
PEM	Polymerelektrolytmembran
PFTR	passive Fehlertolerante Regelung
R&I	verfahrenstechnisches Fließbild
SoC	aktueller Ladezustand
SQP	Sequentiellen-Quadratische-Programmierung
UI-Kennlinie	Spannungs-Strom-Kennlinie

## A.12 Symbolverzeichnis

### Lateinisch

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$\wedge, \vee$		Logisches "und", "oder"
$a_0 \dots a_{33}$		Parameter Regressionsanalyse der Methanolpermeation
$A_{AK}$	[m <sup>2</sup> ]	Konvektionsoberfläche 5-Zellen-DMFC-Stack
$A_{Mag}$	[Pa]	Magnusparameter
$A_{Zelle}$	[cm <sup>2</sup> ]	aktive Zellfläche der DMFC
$A$		Systemmatrix Zustandsraum zeitdiskret
$A_k$		Systemmatrix Zustandsraum zeitkontinuierlich
$b_0 \dots b_{33}$		Parameter Regressionsanalyse der Wasserpermeation
$B_{MeOH}$	[J/g]	Brennwert Methanol
$B$		Eingangsmatrix Zustandsraum zeitdiskret
$B_k$		Eingangsmatrix Zustandsraum zeitkontinuierlich
$c_0 \dots c_{33}$		Parameter Regressionsanalyse der Zellspannung
$c_{p\_Luft}$	[J/(g·K)]	spezifische Wärmekapazität Luft
$c_{MeOH}$	[mmol/L]	Methanolkonzentration in Anodenkreis
$c_{MeOH\_Start}$	[mmol/L]	Anfangsmethanolkonzentration im Anodenkreis
$C_{Stack-therm}$	[J/K]	Wärmekapazität 5-Zellen DMFC-Stack
$C$		Ausgangsmatrix Zustandsraum zeitdiskret
$C_k$		Ausgangsmatrix Zustandsraum zeitkontinuierlich
$d_0 \dots d_{33}$		Parameter Analysetool der Methanolpermeation
$\eta$	[%]	Wirkungsgrad
$e_0 \dots e_{33}$		Parameter Analysetool der Zellspannung
$f_{Grenz}$	[Hz]	Grenzfrequenz
$f_{max}$	[Hz]	maximale Frequenz des Signals
$F$	[C/mol]	Faradaykonstante
$F_{T-Stack}$		Sensorfehler Stacktemperatur
$F_{MeOH}$		Sensorfehler Methanolkonzentration
$F_{U-Zelle}$		Sensorfehler Zellspannung
$F_{Alterung}$		Systemfehler Alterung
$\Delta G$	[J/mol]	Reaktionsenthalpie, Gibbs-Energie

$\Delta H_{V,H_2O}$	[J/g]	Verdampfungsenthalpie Wasser
$H_{MeOH}$	[J/g]	Heizwert Methanol
$I_{el}$	[A]	elektrischer Strom DMFC
$j_{el}$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	elektrische Stromdichte der DMFC
$j_{perm}$	[mA/cm <sup>2</sup> ]	Permeationsstromdichte der DMFC
$J$		Gütefunktion MPR
$k$	[s]	diskrete Zeit (Abtastpunkt)
$K$		Eingangsgrößen statisch-ökonomische Optimierung
$\Delta \dot{m}_{K,ab,el}$	[g/s]	verminderter Massenstrom Kathode Sauerstoff elektrochemische Reaktion
$\Delta \dot{m}_{K,ab,jperm}$	[g/s]	verminderter Massenstrom Kathode Sauerstoff Reaktion Methanolpermeation
$\Delta \dot{m}_{K,ab,O_2}$	[g/s]	gesamter verminderter Massenstrom Sauerstoff Kathode
$\dot{m}_{A,ab,trocken}$	[g/s]	trockener Massenstrom Kohlenstoffdioxid Anode
$\dot{m}_{CO_2-A}$	[g/s]	Massenstrom Kohlenstoffdioxid Anode
$\dot{m}_{MeOH,el}$	[g/s]	elektrisch umgesetzte Methanolvmenge
$\dot{m}_{MeOH}$	[g/s]	zudosierte Methanolvmenge
$\dot{m}_{MeOH,ab}$	[g/s]	durch Permeation und Reaktion umgesetzte Methanolvmenge
$\dot{m}_{MeOH,perm}$	[g/s]	Massenstrom Methanolpermeation
$\dot{m}_{H_2O,perm}$	[g/s]	Massenstrom Wasserpermeation
$\dot{m}_{H_2O,el}$	[g/s]	Massenstrom Reaktionswasser
$\dot{m}_{H_2O,K,ab}$	[g/s]	Gesamtmassenstrom Wasseraustrag Kathode
$\dot{m}_{K,zu,trocken}$	[g/s]	Massenstrom Luft in die Kathode
$\dot{m}_{Dampf,K,ab}$	[g/s]	Wasserdampfstrom Kathode
$\dot{m}_{Dampf,K,max}$	[g/s]	maximaler Wasserdampfstrom Kathode
$\dot{m}_{Dampf,A,ab}$	[g/s]	Wasserdampfstrom Anode
$\dot{m}_{Dampf,AK,ab}$	[g/s]	Wasserdampfstrom Anode und Kathode
$m_{Mag}$		Magnusparameter
$M_{MeOH}$	[g/mol]	Molare Masse Methanol
$M_{H_2O}$	[g/mol]	Molare Masse Wasser
$M_{O_2}$	[g/mol]	Molare Masse Sauerstoff
$M_{CO_2}$	[g/mol]	Molare Masse Kohlenstoffdioxid
$M_{Luft}$	[g/mol]	Molare Masse Luft
$M$		Messpunkte Analysetool

## A.12 Symbolverzeichnis

---

$\dot{n}_{H^+}$	[mol/s]	Stoffmenge Wasserstoffprotonen
$N$		Iterationszähler Analysetool
$N_u$		Zeitschritte Stellhorizont
$N_p$		Zeitschritte Prädiktionshorizont
$o_i$		Regressionsparameter der Regressionsanalyse
$p_{el}$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	spezifische Zelleistung der DMFC
$p_{umg}$	[Pa]	Luftdruck Umgebung
$p_{Dampf}$	[Pa]	Wasserdampfpartialdruck
$P_{el}$	[W/cm <sup>2</sup> ]	Zelleistung der DMFC
$P_{out}$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	spezifische Ausgangsleistung 5-Zellen DMFC-Stack
$P_{in}$	[mW/cm <sup>2</sup> ]	spezifische Eingangsleistung 5-Zellen DMFC-Stack
$q$		skalare Gewichtung Sollwertabweichung
$Q$		Gewichtungsmatrix Sollwertabweichung
$\dot{Q}_{Zuluft}$	[W]	zugeführte Wärmeenergie Zuluft
$\dot{Q}_{Lufterw}$	[W]	Wärmeenergie um Zuluft auf Stacktemperatur anzuheben
$\dot{Q}_{MeOH}$	[W]	zugeführte Wärmeenergie Methanol
$\dot{Q}_{Konv}$	[W]	abgeführter Wärmestrom durch Konvektion
$\dot{Q}_{System}$	[W]	Wärmeenergiestrom des Bilanzraums
$r$		skalare Gewichtung Änderungsgeschwindigkeit
$R$	[J/(mol·K)]	ideale Gaskonstante
$R^2$		Bestimmtheitsmaß
$R_{T-Stack}$	[°C]	Residuum Stacktemperatur über Zellspannung
$R_{T-Stack-2}$	[°C]	Residuum Stacktemperatur über Methanolvolumenstrom
$R_{T-Stack-12}$	[°C]	Kontrollresiduum Stacktemperatur
$R_{T-Stack,Soll}$	[°C]	Residuum Sollwert Stacktemperatur
$R_{MeOH}$	[mmol/L]	Residuum Methanolkonzentration über Zellspannung
$R_{MeOH-2}$	[mmol/L]	Residuum Methanolkonzentration über Methanolvolumenstrom
$R_{MeOH-12}$	[mmol/L]	Kontrollresiduum Methanolkonzentration
$R_{MeOH,Soll}$	[mmol/L]	Residuum Sollwert Methanolkonzentration
$R_{U-Zelle}$	[mV]	Residuum Zellspannung
$R_{U-Zelle,Soll}$	[mV]	Residuum Sollwert Zellspannung
$R_{Alterung}$	[h]	Kontrollresiduum Alterungsgrad
$R_{Filter}$		Indizierung gefilterter Residuum-Wert

<b>R</b>		Gewichtungsmatrix Änderungsgeschwindigkeit
$S_{\text{stationär}}$		Standardabweichung Messpunkt Analysetool
$s_{\text{stationär}}$		Schwellwert Standardabweichung Analysetool
$S_{\text{T-Stack}}$	[°C]	Schwellwert Stacktemperatur über Zellspannung
$S_{\text{T-Stack-2}}$	[°C]	Schwellwert Stacktemperatur über Methanolvolumenstrom
$S_{\text{T-Stack-12}}$	[°C]	Kontrollresiduum Schwellwert Stacktemperatur
$S_{\text{T-Stack,Soll}}$	[°C]	Schwellwert Sollwert Stacktemperatur
$S_{\text{MeOH}}$	[mmol/L]	Schwellwert Methanolkonzentration über Zellspannung
$S_{\text{MeOH-2}}$	[mmol/L]	Schwellwert Methanolkonzentration über Methanolvolumenstrom
$S_{\text{MeOH-12}}$	[mmol/L]	Kontrollresiduum Schwellwert Methanolkonzentration
$S_{\text{MeOH,Soll}}$	[mmol/L]	Schwellwert Sollwert Methanolkonzentration
$S_{\text{U-Zelle}}$	[mV]	Schwellwert Zellspannung
$S_{\text{U-Zelle,Soll}}$	[mV]	Schwellwert Sollwert Zellspannung
$S_{\text{Alterung}}$	[h]	Schwellwert Alterungsgrad
$S_{\text{th,Alterung}}$	[h]	Kontrollresiduum Schwellwert Alterungsgrad
$t_{\text{Alterung}}$	[h]	Alterungsgrad des DMFC-Stacks
$t_{\text{Alterung-neu}}$	[h]	neu detektierter Alterungsgrad des DMFC-Stacks
$t_{\text{Betrieb}}$	[h]	Betriebsstunden
$t_{\text{Halte}}$	[s]	Zeit bis zur eindeutigen Fehleridentifikation
$T_{\text{Stack}}$	[°C]	relative Stacktemperatur
$T_{\text{Stack_ABS}}$	[K]	absolute Stacktemperatur
$T_{\text{Stack-Start}}$	[K]	absolute Ausgangs-Stacktemperatur
$T_{\text{Mag}}$	[K]	Magnusparameter
$T_{\text{umg}}$	[°C]	Umgebungstemperatur
$T_{\text{Zyklus}}$	[s]	Zykluszeit statisch-ökonomische Optimierung
$T_{\text{A}}$	[ms]	Samplerate MPR
$u$		Stellgröße / Eingangsgröße
$u_{1\text{-Zelle}}$	[mV]	Zustandsgröße dynamische Zellspannung
$u_{2\text{-Zelle}}$	[mV]	Zustandsgröße dynamische Zellspannung
$u_{\text{Zelle-dyn}}$	[mV]	dynamischer Zellspannungsteil
$u_{\text{min,max}}$		minimale und maximale Begrenzung der Stellgrößen
$U_{\text{Stack}}$	[V]	Stackspannung

## A.12 Symbolverzeichnis

---

$U_N$	[V]	verminderte Zellspannung
$U_{Zelle}$	[mV]	Einzelzellspannung
$U_{Zelle-min}$	[mV]	minimale Einzelzellspannung
$U_{rev}$	[V]	reversible Zellspannung
$U_{B\_MeOH}$	[V]	Brennwertspannung
$U_H$	[V]	Heizwertspannung
$\dot{V}_{K\_ab\_trocken}$	[L/s]	trockener Volumenstrom Sauerstoff am Kathodenausgang
$\dot{V}_{A\_ab\_trocken}$	[L/s]	trockener Volumenstrom Kohlenstoffdioxid Anode
$\dot{V}_{Anode}$	[ml/(cm <sup>2</sup> ·min)]	spezifischer Anodenvolumenstrom
$\dot{V}_{Anode-min}$	[ml/(cm <sup>2</sup> ·min)]	minimaler spezifischer Anodenvolumenstrom
$\dot{V}_{MeOH}$	[ml/min]	Methanolvolumenstrom
$V_{Anode}$	[L]	Anodenvolumen
$\dot{V}_{Kathode}$	[ml/(cm <sup>2</sup> ·min)]	spezifischer Kathodenvolumenstrom
$\dot{V}_{Kathode-min}$	[ml/(cm <sup>2</sup> ·min)]	minimaler spezifischer Kathodenvolumenstrom
$w$		Führungsgröße / Sollwert
$x$		Zustandsgröße
$X_{AK\_ab\_max}$	[g <sub>H2O</sub> /g <sub>Luft</sub> ]	maximale Wasserbeladung Anode und Kathode
$y$		Regelgröße / Prozessausgangsgröße
$y_{real}$		Regelgröße des realen Systems
$y_{MOD}$		Regelgröße des Modells
$y_{min,max}$		minimale und maximale Begrenzung der Regelgrößen

### Griechisch

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$\alpha_{AK}$	[W/(m <sup>2</sup> ·K)]	Wärmeübertragen DMFC-Stack
$\eta_{DMFC}$	[%]	Wirkungsgrad der DMFC
$\eta_{MeOH}$	[%]	Methanolnutzungsgrad
$\eta_u$	[%]	Zellspannungsnutzungsgrad
$\eta$	[%]	Wirkungsgrad des DMFC-Stacks
$\lambda$		Stöchiometrisches Verhältnis der Luft
$\lambda_{MeOH}$		Stöchiometrisches Verhältnis Methanol
$\rho_{CO2}$	[g/L]	Dichte Kohlenstoffdioxid
$\rho_{Luft}$	[g/L]	Dichte Luft
$\rho_{MeOH}$	[g/L]	Dichte Methanol

**Konventionen**

geschätzte Größe	gekennzeichnet mit Dach $\hat{\phantom{x}}$	z.B. $\hat{y}$
zeitliche Ableitung	gekennzeichnet mit $\dot{\phantom{x}}$	z.B. $\dot{m}_{\text{MeOH}}$
Vektor	Kleinbuchstaben unterstrichen	z.B. $\underline{u}$
Mittelwert	physikalische Größe mit $\bar{\phantom{x}}$	z.B. $\bar{y}$
Matrix	Großbuchstabe fettgedruckt	z.B. $\mathbf{A}$
zeitkontinuierlicher Wert	gekennzeichnet durch (t)	z.B. $y(t)$
zeitdiskreter Wert	gekennzeichnet durch (k)	z.B. $y(k)$
Absolutwert	gekennzeichnet durch $ \phantom{x} $	z.B. $ R_{\text{T-Stack}} $
korrigierter Wert	gekennzeichnet durch Tilde $\tilde{\phantom{x}}$	z.B. $\tilde{y}$
optimaler Wert	physikalische Größe mit Stern $\ast$	z.B. $y^\ast$



Band / Volume 422

**Selbsteilende plasmagespritzte  $Mn_{1,0}Co_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ -Schutzschichten  
in Festoxidbrennstoffzellen**

N. Grünwald (2018), x, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-327-3

Band / Volume 423

**Sonochemical Synthesis of Silicon Hydride Polymers  
and Silicon Nanoparticles from Liquid Silanes**

A. P. Cádiz Bedini (2018), viii, 132, XVIII pp

ISBN: 978-3-95806-329-7

Band / Volume 424

**Synthesis and Stability Assessment of Uranium Microparticles:  
Providing Reference Materials for Nuclear Verification Purposes**

R. Middendorp (2018), X, 145 pp

ISBN: 978-3-95806-330-3

Band / Volume 425

**Herstellung und Charakterisierung von Lithiumlanthanzirkonat-  
Funktionsschichten für Lithium-Festkörperbatterien**

T. Reppert (2018), vii, 187 pp

ISBN: 978-3-95806-331-0

Band / Volume 426

**Proton Conduction and Gas Permeation through Polymer Electrolyte  
Membranes during Water Electrolysis**

M. Schalenbach (2018), VI, 212 pp

ISBN: 978-3-95806-333-4

Band / Volume 427

**Improved characterization of root zone soil moisture by assimilating  
groundwater level and surface soil moisture data in an integrated  
terrestrial system model**

H. Zhang (2018), x, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-335-8

*Band / Volume 428*

Band / Volume 429

**Characterization of spatial-temporal varying riverbed hydraulic conductivity and its role on the estimation of river-aquifer exchange fluxes with data assimilation**

Q. Tang (2018), xv, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-339-6

Band / Volume 430

**Der Einfluss von Wasserdampf auf den Sauerstofftransport in keramischen Hochtemperaturmembranen**

F. Thaler (2018), ii, 93, XXXI pp

ISBN: 978-3-95806-340-2

Band / Volume 431

**Analysis & modeling of metastable photovoltaic technologies: towards dynamic photovoltaic performance models**

M. Görig (2018), 246 pp

ISBN: 978-3-95806-342-6

Band / Volume 432

**Laser Treatment of Silicon Thin-Films for Photovoltaic Applications**

C. Maurer (2018), vii, 165 pp

ISBN: 978-3-95806-347-1

Band / Volume 433

**Mentalitäten und Verhaltensmuster im Kontext der Energiewende in NRW**

K. Schürmann & D. Schumann (Hrsg.) (2018), 236 pp

ISBN: 978-3-95806-349-5

Band / Volume 434

**Adhäsionsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Phasengrenzen**

A. Schulz (2018), xv, 130 pp

ISBN: 978-3-95806-354-9

Band / Volume 435

**Alterungs- und fehlertolerante optimale Betriebsführung eines Direktmethanol-Brennstoffzellensystems**



Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 435  
ISBN 978-3-95806-355-6