



Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik

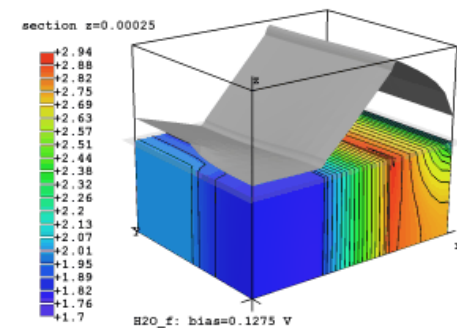
Simulation elektrochemischer Abläufe in Direkt-Methanolbrennstoffzellen

Torsten Köhler



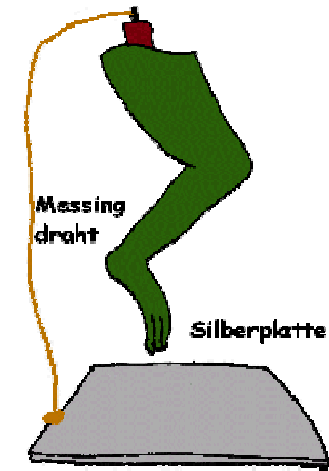
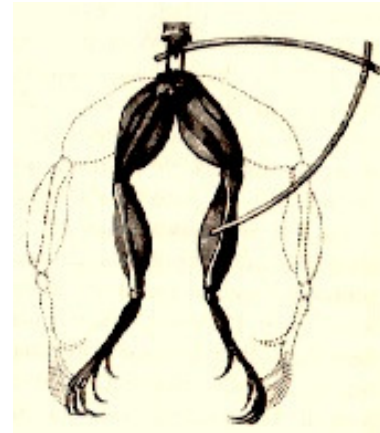


1. Elektrochemische Grundlagen und Historisches
2. Aufbau und Funktion einer Brennstoffzelle
3. Typen von Brennstoffzellen
4. Computersimulation für Direkt-Methanolbrennstoffzellen

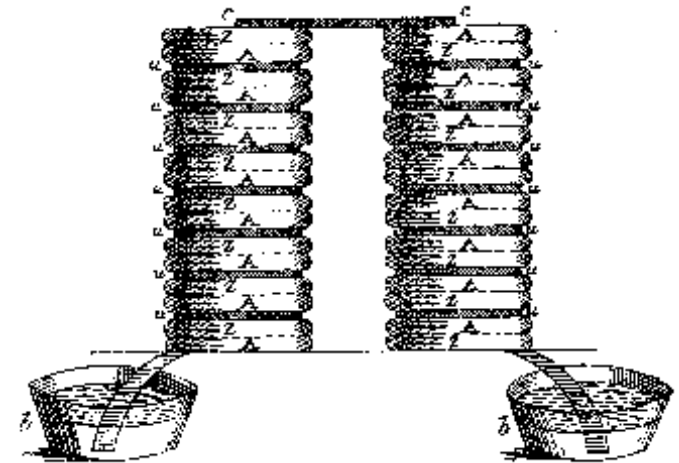
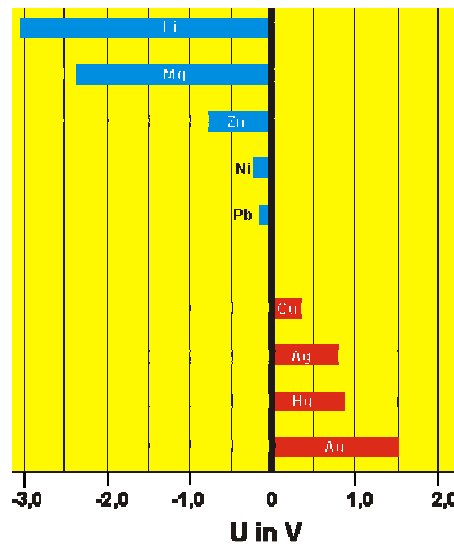


1. Elektrochemische Grundlagen und Historisches

- Luigi Galvani und seine Frösche (1789)



- Alessandro Volta:



elektrochemische Spannungsreihe (1793), Batterie (Voltasche Säule)

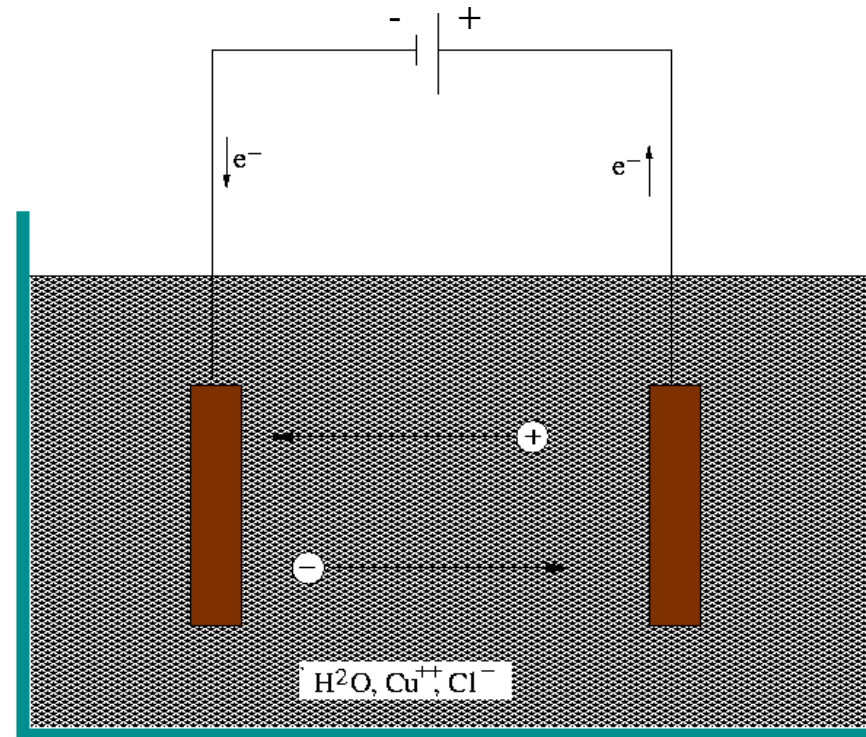
Elektrolyse

- Ionenbindung in Festkörperkristallen
- Grundlage: elektrostatische Kräfte gemäß Coulombschen Gesetz:

$$\vec{F} = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2}$$

- Dissoziation wg.

$$\epsilon_{\text{Vakuum}} \ll \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$$



Elektrochemische Zelle zur Elektrolyse einer wässrigen CuCl_2 -Lösung

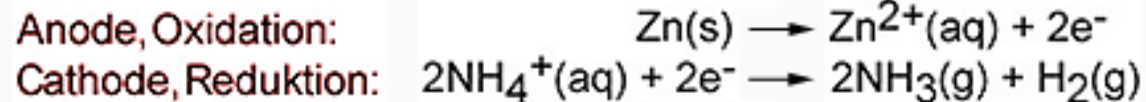
Galvanische Elemente

elektrochemische Halbzellen, in denen die freie Energie eines chemischen Vorgangs in freie elektrische Energie umgewandelt wird.

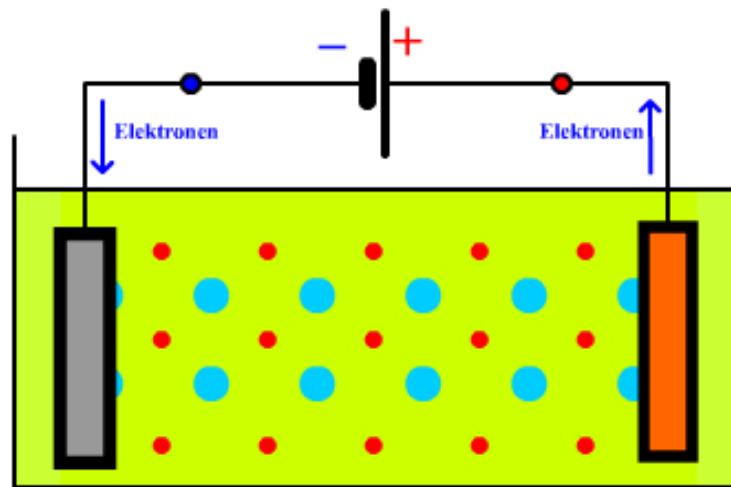
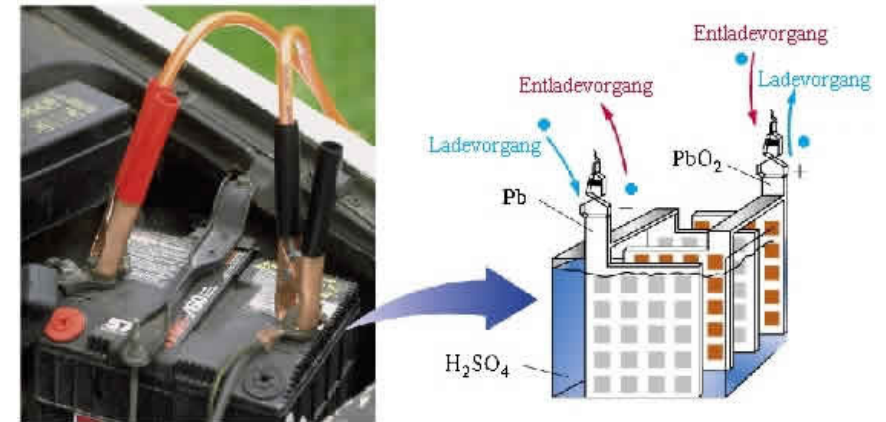
I. Primärelemente:

Elektrodenreaktionen lassen sich nicht umkehren

Bsp.: Leclanche-Element (Trockenelement)

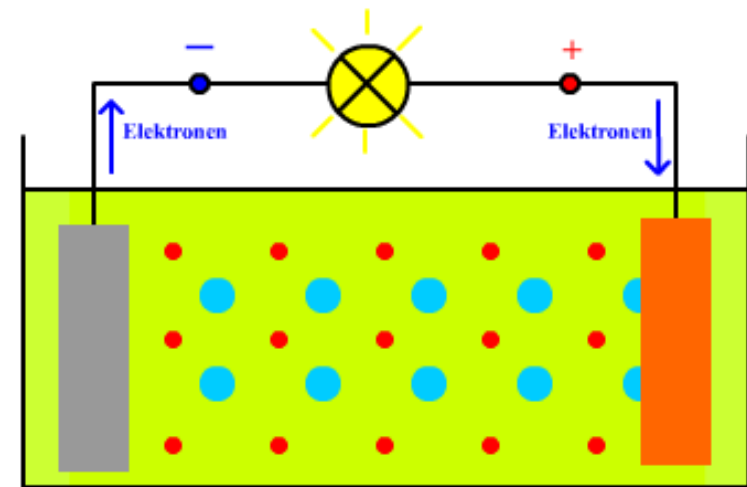


Galvanische Elemente II: Sekundärelemente



- Bleisulfat
- Blei
- Wasserstoffion
- verd. Schwefelsäure
- Bleioxid
- Bleisulfation

a) Entladen



- Bleisulfat
- Blei
- Wasserstoffion
- verd. Schwefelsäure
- Bleioxid
- Bleisulfation

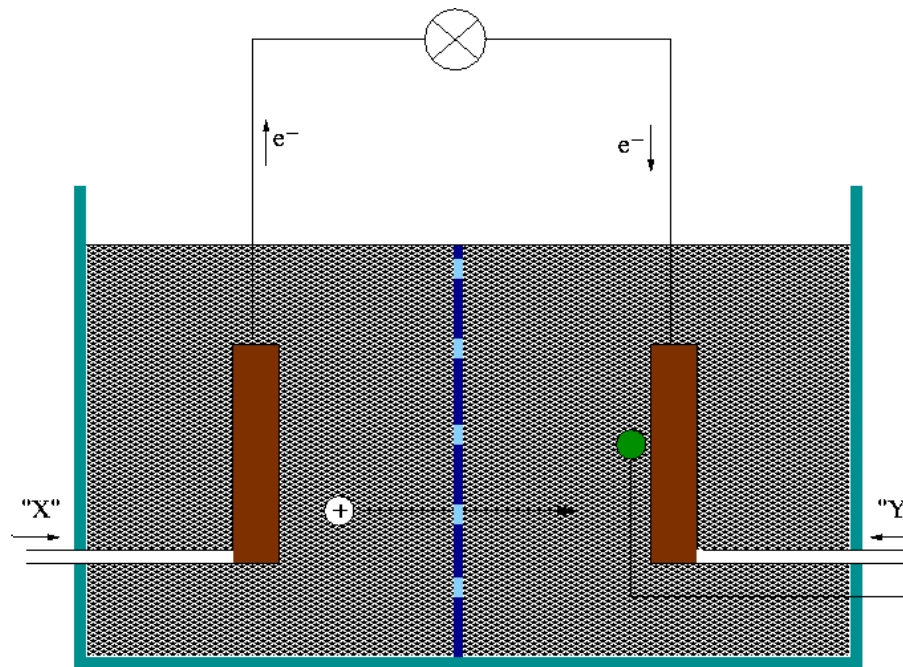
b) Laden

Galvanische Elemente III: Brennstoffzellen

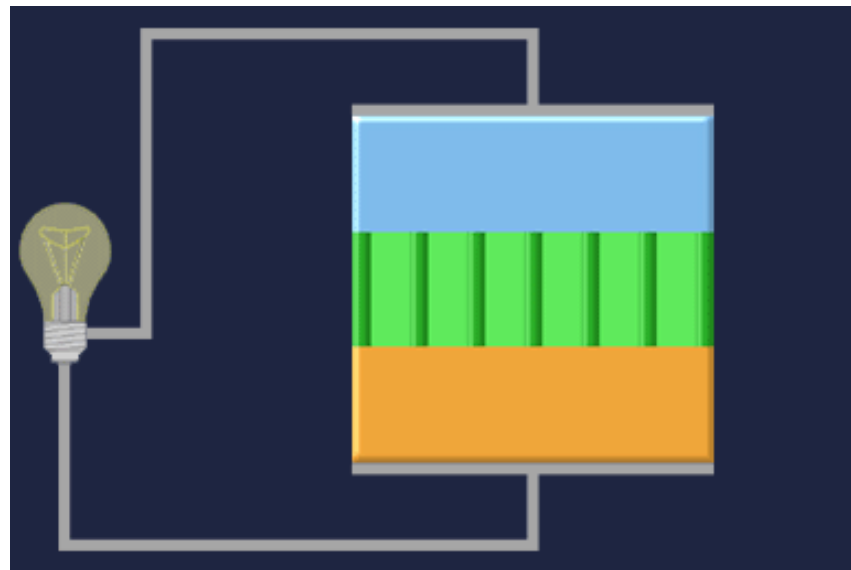
3. Brennstoffzelle: galvanisches System, dessen Elektroden die umzusetzenden Stoffe von außen kontinuierlich zugeführt werden



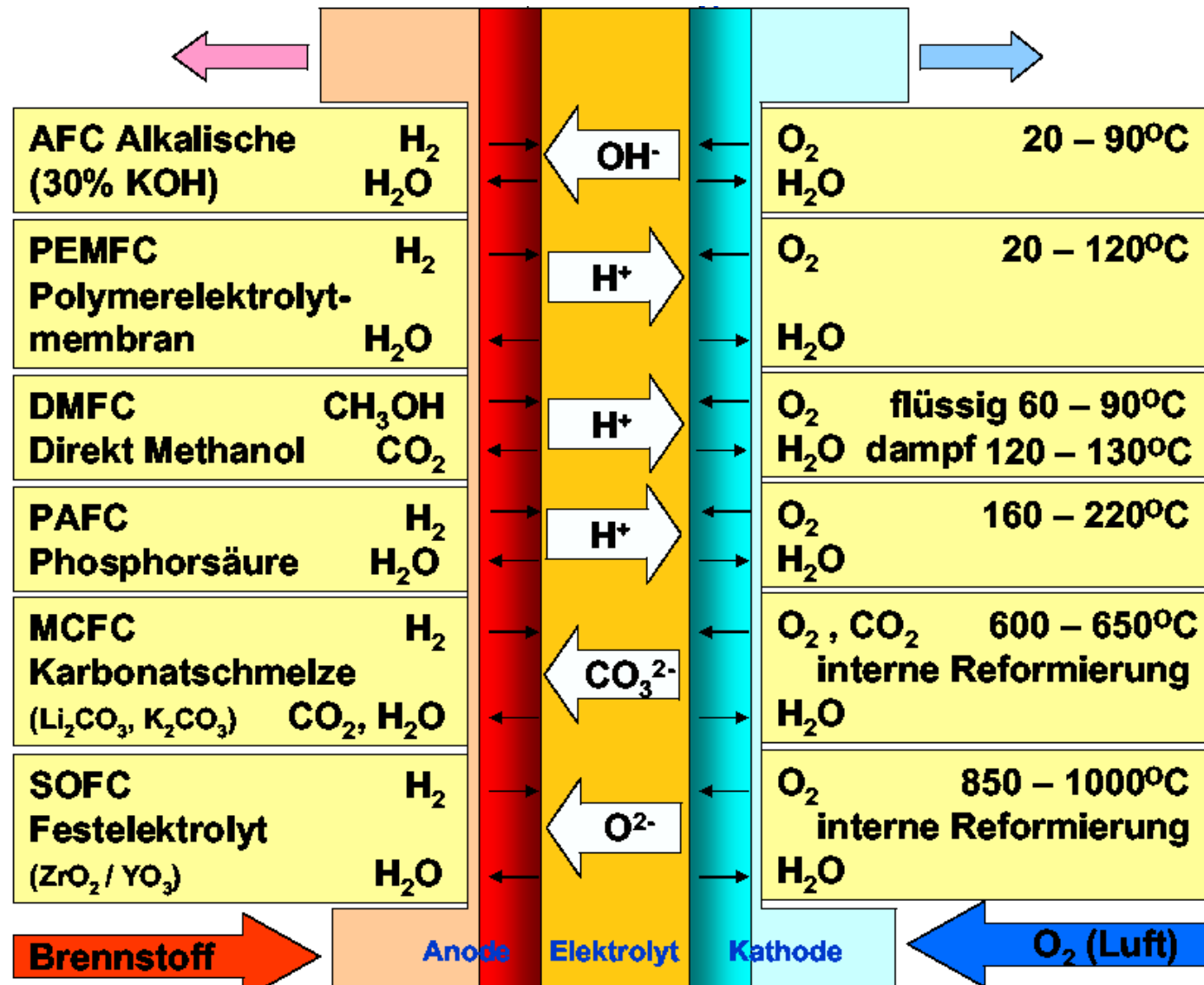
Bspk: Spezialfall Gaszelle
„einseitige Sperrschicht“;
durchlässig nur für
Anionen oder Kationen



2. Aufbau und Funktion einer Brennstoffzelle

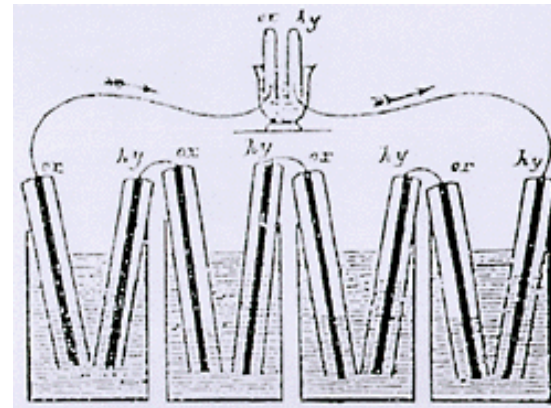


Brennstoffzellen, verschiedene Typen I



Geschichte der Brennstoffzelle

- 1839 bereits erster Prototyp durch walisischen Physiker und Juristen Sir William Robert Grove



jedoch: kein öffentliches Interesse an dieser Entwicklung (Dampfmaschine, 1866 Entdeckung des dynamoelektrischen Prinzips)

- Idee in 1950er Jahren zu militärischen Zwecken aufgegriffen (Raumfahrzeuge, U-Boote)
- Zivile Nutzung seit den 90er Jahren

Brennstoffzellen, verschiedene Typen II



MTU: Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle

- Brennstoff: Erdgas
- $\approx 600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- stationäre Anwendungen
- Elektrolyt: Schmelzkarbonat, Katalysator: Ni



DaimlerChrysler + Ballard: Nercar 5

- Brennstoff: H_2 aus On-Board-Methanol-Reformer
- $\approx 80\text{ }^{\circ}\text{C}$
- mobile Anwendungen
- Elektrolyt: Polymermembran, Katalysator: Pt



Ballard: DMFC

- Brennstoff: Methanol in wässriger Lösung
- $\approx 80\text{ }^{\circ}\text{C}$
- mobile Anwendungen mit kleiner Leistung
- Elektrolyt: Polymermembran, Katalysator: Pt, Ru

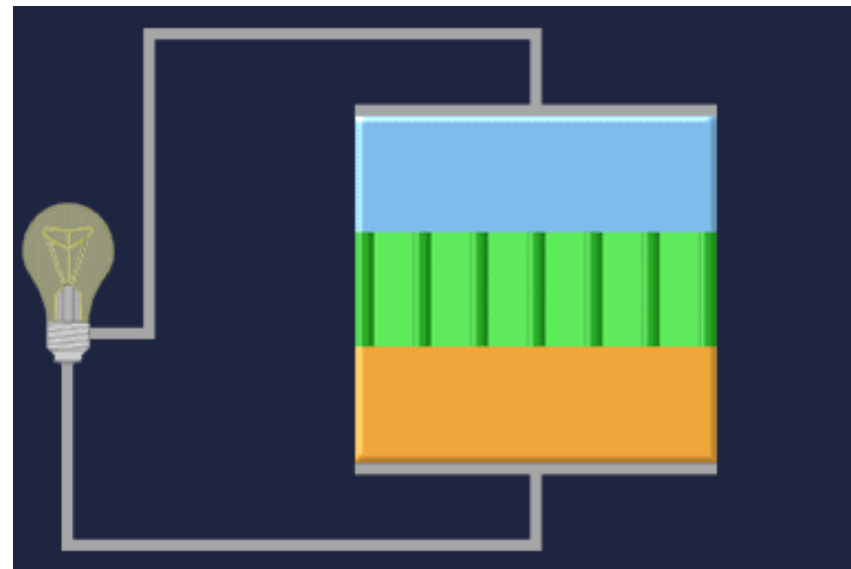
Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC)



Firma Smart Fuel Cell (Brunnthal) mit DMFC-Modell SFC A50 (für Caravans, 4.800 €, links) und MFC-100 (für Yachten)

Funktionsweise:

- Methanol-Oxidation wird aufgespalten in Anodenreaktion und Kathodenreaktion
- beide Schritte räumlich separiert durch Polymermembran

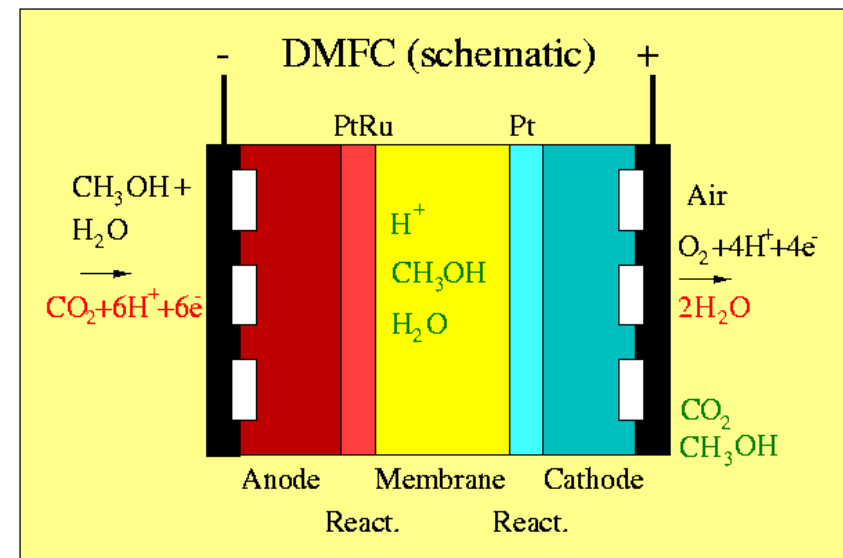


Ziel:

Besseres Verständnis des Zusammenspiels der verschiedenen Prozesse (Methanolpermeation, Reaktionskinetik, Temperaturregime, Wasserregime)

Prozesse in Membran-Elektroden-Einheit:

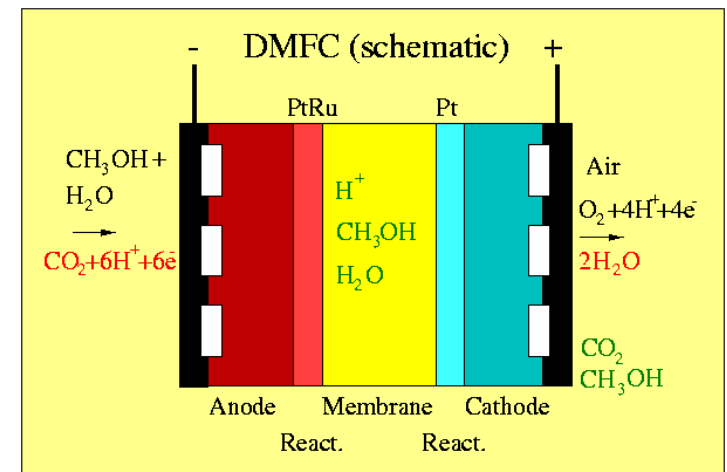
- Zweiphasenströmung (Wasser-Gasgemisch)
- Ladungsträgertransport
- Katalytische Reaktion
- Diffusion eines Gasgemisches
- Transport gelöster Stoffe (Methanol, CO_2 in H_2O)
- Stofftransport in Polymermembran
- Verdampfung, Kondensation, Lösung
- Energiebilanz



Modellvariablen

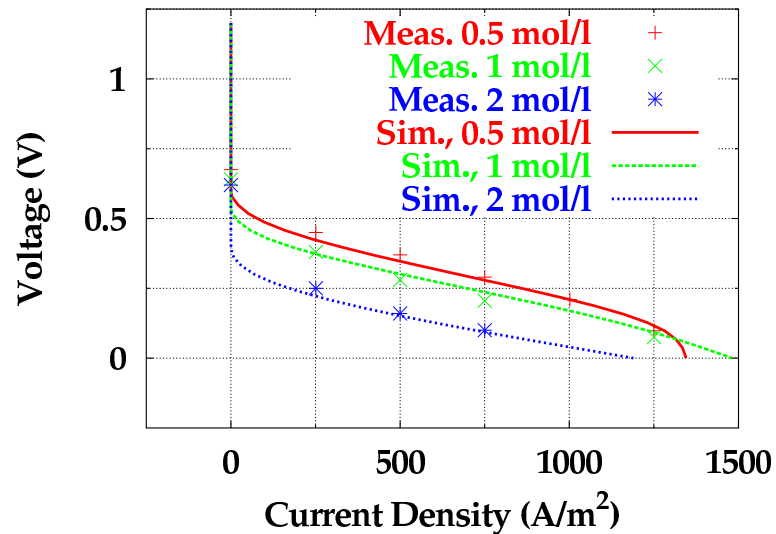
Schicht	Modellvariablen	Zus.setzung
Anodische Diffusion	$H_2O, CO_2, CH_3OH, H_2O, CO_2$ CH_3OH, e, T	Graphit, Teflon
Anodische Reaktion	$H_2O, CO_2, CH_3OH, H_2O, CO_2$ $CH_3OH, e, H^+; T$	Graphit, Teflon, PtRu
Membran	$H_2O, CO_2, CH_3OH, H^+; T$	Nafion
Katodische Reaktion	$H_2O, CO_2, CH_3OH, H_2O, N_2, O_2$ $e, H^+; T$	Grafit, Teflon, Nafion, Pt
Katodische Diffusion	$H_2O, CO_2, CH_3OH, H_2O, N_2, O_2$ $e; T$	Grafit, Teflon

- Gase
- Flüssigkeiten
- Gase in Lösung
- elektrochemisches Potential
- Temperatur

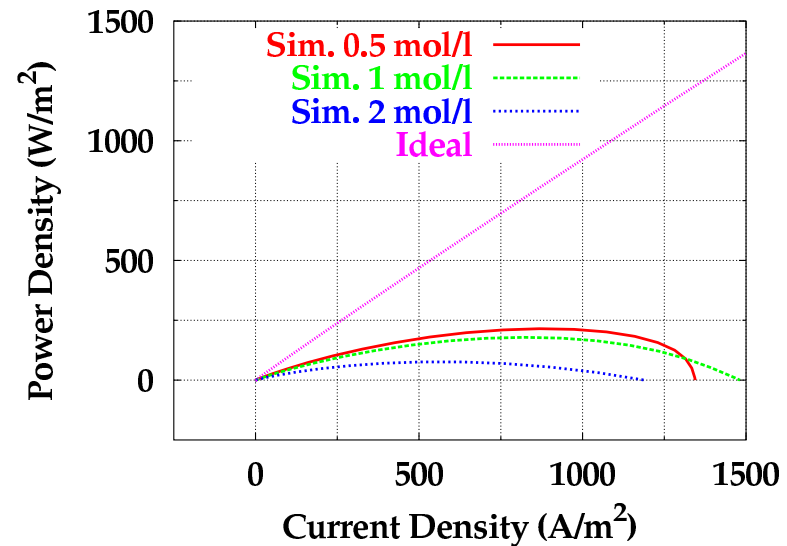


Numerisches Modell: 11 nichtlinear gekoppelte Reaktions-Diffusions-Konvektionsgleichungen, bis zu 12 nichtlineare algebraische Gleichungen

DMFC: Vergleich mit Experiment



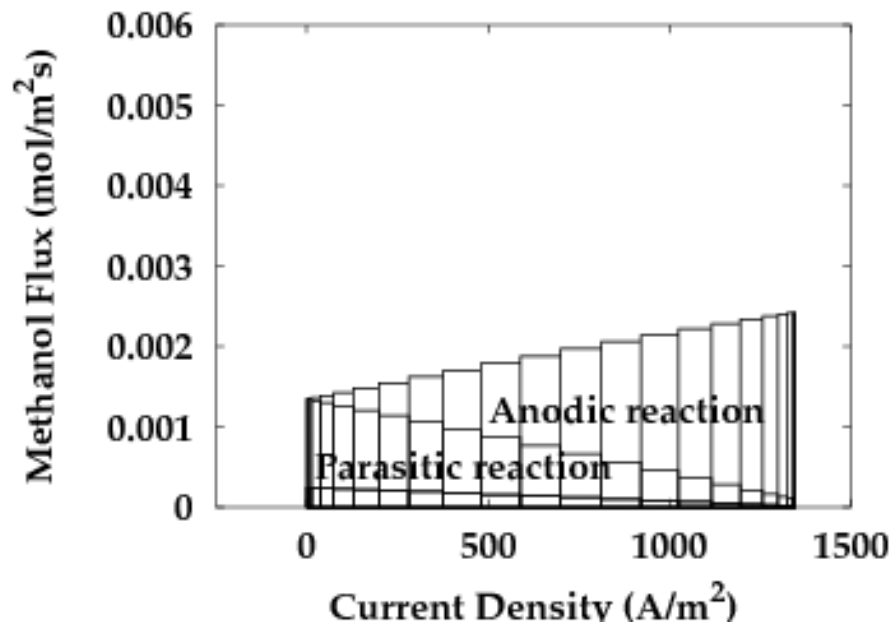
Gemessene und berechnete Strom-Spannungs-Kurven bei 60°C.
Modell reproduziert parasitäre Reaktion.



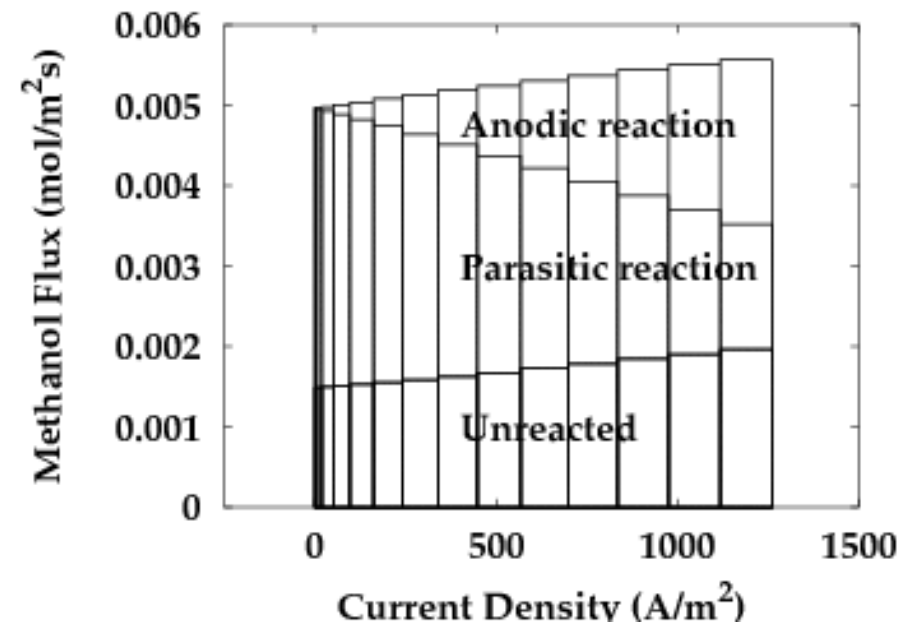
Leistungsdichte bei 60°C.
Vergleich mit der „idealen Zelle“ ohne Transport-hemmungen und parasitäre Reaktion.

Methanolpermeation

Problem: Durchtritt von Methanol durch Membran führt zu parasitärer Reaktion auf Katodenseite. Dadurch geringere Leistung bei erhöhter Methanolkonzentration.



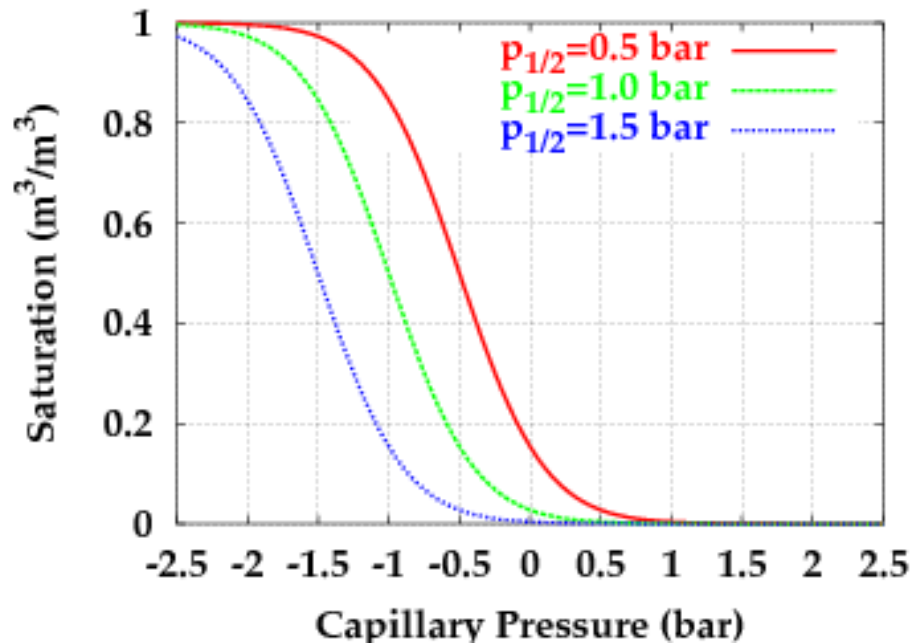
Methanolbilanz, 0.5 mol/l, 60°C



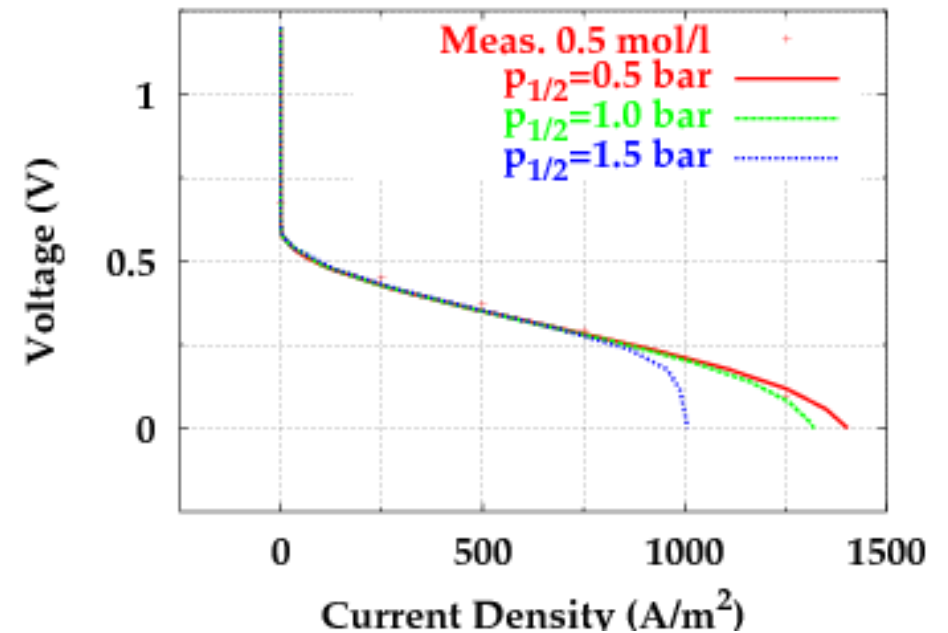
Methanolbilanz, 2 mol/l, 60°C

Hydrophobe Poren

Um den Gegenstrom von Gasen und Wasser zu ermöglichen, wird den Diffusionsschichten Teflon beigemischt.

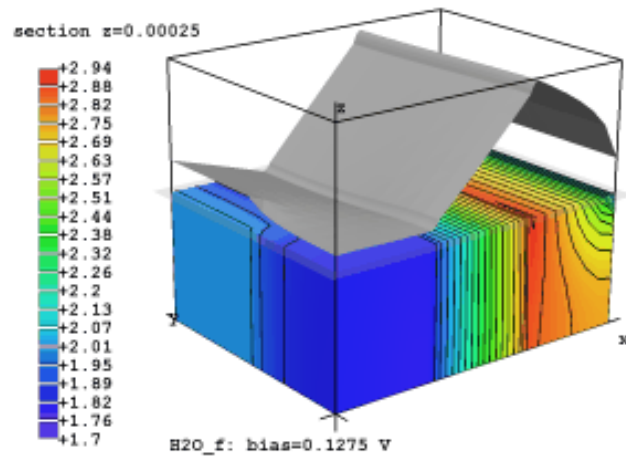


Sättigung vs. Kappillardruck

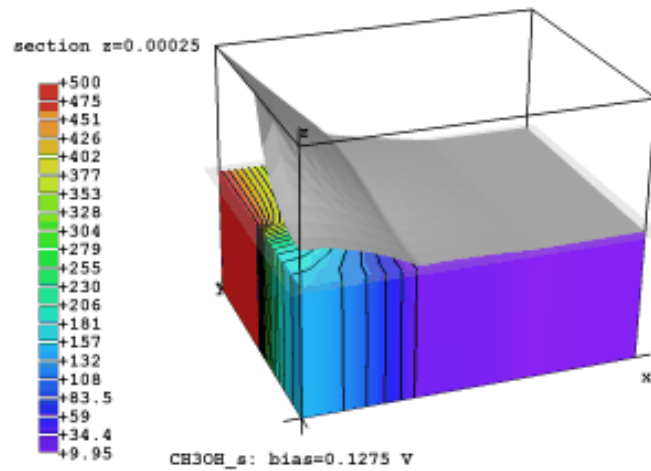
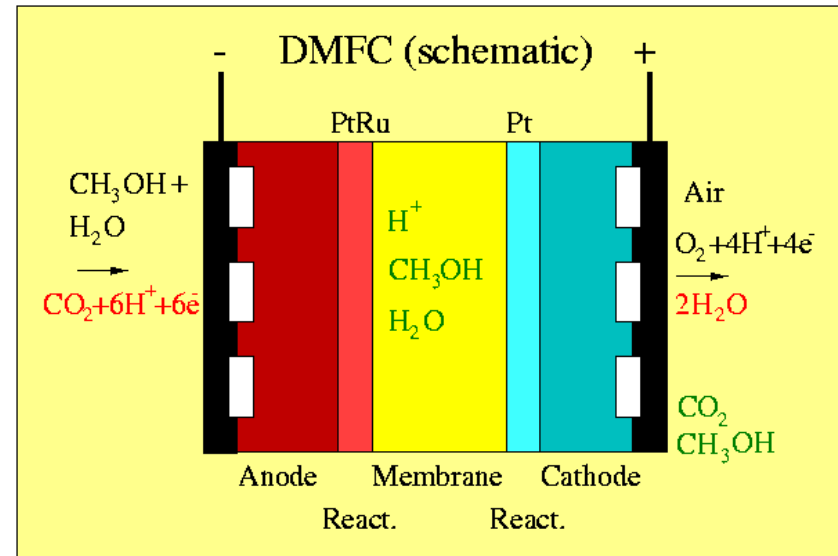


Einfluß auf Polarisationskurven

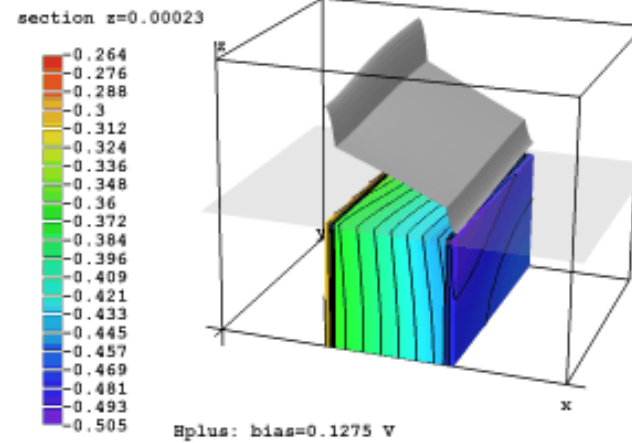
3D-Simulationen



Wasserdruck



Methanolkonzentration



Protonenpotential

Probleme / Fazit

- Pt und Ru extrem teuer
 - Membran (Methanolpermeation)
 - Gasblasenmanagement
- ↳ Herstellung zu marktfähigen Preisen noch in recht weiter Ferne
- ↳ weitere Grundlagenforschung notwendig!!

Vision (Statoil, Norwegen):

