



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 3: Energieverfahrenstechnik

Massenströme und Stromdichte- verteilung in flüssig gespeisten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Thomas Bewer

***Massenströme und Stromdichte-
verteilung in flüssig gespeisten
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen***

Thomas Bewer

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4029

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 3: Energieverfahrenstechnik Jül-4029

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Massenströme und Stromdichteverteilung in flüssig gespeisten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der strömungs- und verfahrenstechnischen Untersuchung von flüssiggespeisten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC). Es wird der Einfluß von Betriebs- und Designparametern auf die Leistung und den Stoff- und Wärmehaushalt betrachtet. Dazu werden experimentelle Untersuchungen und Modellrechnungen miteinander kombiniert. Aus den Ergebnissen werden Anhaltspunkte für ein optimiertes Zell- und Stackdesign abgeleitet.

Experimentell wird die einphasige Strömungsverteilung auf Anode und Kathode in Abhängigkeit unterschiedlicher Strömungsstrukturen und Manifolddesigns betrachtet. Mit Hilfe eines neu entwickelten Verfahrens auf Basis der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 wird die Untersuchung auf die zweiphasige Strömungssituation auf der Anode erweitert. Eine für die Strömungsverteilung in der Zelle entwickelte Modellvorstellung beschreibt das experimentell beobachtete Verhalten sehr gut.

Um eine Zelle im Realbetrieb abzubilden, müssen neben der Strömung auch die Wärmeverteilung und die elektrochemischen Potentiale von Anode und Kathode bestimmt werden. Messungen der Wärmeverteilung mit einer Infrarot-Kamera bestätigen die für das thermische Management getroffenen Modellannahmen. Die elektrochemischen Potentiale und die Methanolpermeation werden in Abhängigkeit der Betriebsparameter bestimmt und anschließend in das bestehende Modell integriert. Damit steht ein verifiziertes Modell zur Verfügung, das die Vorgänge in einer DMFC dreidimensional beschreibt. Mit diesem Modellierungswerkzeug erfolgt eine Analyse des Einflusses von Betriebs- und Designparametern auf die Strömungs-, Temperatur- und Stromdichteverteilung. Es wird eine Einzelzelle mit einer aktiven Fläche von 20cm^2 und ein fünfzelliger Short-Stacks gleicher Einzelzellfläche untersucht.

Die Analyse zeigt, daß die Stromdichteverteilung stark an die Temperaturverteilung gekoppelt ist. Für eine gleichmäßige Strömungs- und Stromdichteverteilung ist weiterhin eine sorgsame Abstimmung von Manifold und Strömungsstruktur notwendig. Abgeschrägte Manifolds zeigen eine gleichmäßige Strömungsverteilung auf der Anode, da sie sich sehr gut zum Abtransport der CO_2 -Blasen eignen.

Mass fluxes and current density distribution in liquid feed Direct Methanol Fuel Cells

Summary

The present study is concerned with the process-related and fluid dynamic analysis of liquid feed Direct-Methanol-Fuel-Cells (DMFC). The influence of operating and design parameters on the performance and the mass and heat balance is investigated. For this purpose experimental studies and modelling are combined. The results give hints to an optimised cell and stack design.

Dependent on the flow field and manifold design experimental studies analyse the single-phase flow behaviour in the anode and cathode compartment. The single-phase studies on the anode are extended to two-phase flow analysis by a new experimental method based on the catalytic decomposition of H_2O_2 . A model is presented that is in very good agreement with the experimental data.

In order to describe a cell in operation the heat distribution and the electrochemical potentials of anode and cathode have to be known. Heat distribution is measured with an IR-camera. Experiments agree with the developed model. The electrochemical potentials and the methanol permeation are investigated in dependence of operating parameters and implemented in the existing model. Hence this verified model describes the DMFC three dimensionally. With this modelling tool the impact of operating and design parameters on the distribution of flow, temperature and current density is analysed. A single cell with an active area of 20cm^2 and a five cell short-stack with the same single cell area are investigated.

The analysis shows that the current density distribution is strongly coupled with the temperature distribution. In order to achieve a homogenous flow distribution and a homogeneous current density, flow field and manifold design have to be balanced properly. Splayed manifolds give a homogeneous flow distribution on the anode, as they guarantee good CO_2 -bubble discharge.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

1.1	ELEKTROCHEMISCHE ENERGIEWANDLUNG IN BRENNSTOFFZELLEN	1
1.2	BRENNSTOFFZELLENTYPEN	3
1.3	DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLEN (DMFC)	4
1.3.1	FUNKTIONSWEISE	5
1.3.2	BESONDERHEITEN	6
1.4	AUFBAU UND STRÖMUNGSFÜHRUNG VON DMFC ZELLEN UND STACKS	9
1.5	EINORDNUNG UND ZIELSETZUNG DER ARBEIT	13

2 MODELLIERUNG DER DMFC

2.1	LITERATURÜBERSICHT UND ZIELSETZUNG	15
2.2	GRUNDLEGENDE MODELLANNAHMEN	17
2.3	BESCHREIBUNG DER VERTEILERSTRUKTUREN	24
2.3.1	BESCHREIBUNG DER STRÖMUNG IN DEN VERTEILERSTRUKTUREN	24
2.3.2	MASSENBILANZ	26
2.3.3	ENERGIEBILANZ	28
2.4	BESCHREIBUNG DES MEMBRAN-ELEKTRODEN-ELEMENTS	30
2.4.1	BESTIMMUNG DER ELEKTRODENPOTENTIALE	30
2.4.2	ENERGIEBILANZ	32
2.5	PROGRAMMTECHNISCHE UMSETZUNG DER MODELLIERUNG	34
2.5.1	RECHENVORGÄNGE	35
2.5.2	BESCHREIBUNG DER STRÖMUNG	37

3 VERWENDETE MEßAUFBAUTEN UND MEßMETHODEN

3.1	TESTSTAND ZUR UNTERSUCHUNG DER KATHODENSTRÖMUNG	41
3.1.1	VERSUCHSAUFBAU UND MEßMETHODE	41
3.1.2	STRÖMUNGSZELLE	41
3.1.3	UNTERSUCHTE STRUKTUREN	43
3.2	MESSEINRICHTUNG ZUR UNTERSUCHUNG DER ANODENSTRÖMUNG	44
3.2.1	VERSUCHSAUFBAU UND MEßMETHODE	44

3.2.2	STRÖMUNGSZELLE	45
3.2.3	UNTERSUCHTE STRUKTUREN	45
3.2.4	AUSWERTUNGSMETHODEN	48
3.3	MEßEINRICHTUNG ZUR UNTERSUCHUNG DER TEMPERATURVERTEILUNG	49
3.3.1	VERSUCHSAUFBAU UND MEßSYSTEM	49
3.3.2	INFRAROT-MEßZELLE	50
3.3.3	REALE MEßSITUATION	52
3.3.4	AUFBAU ZUR UNTERSUCHUNG VON WÄRMEPHÄNOMENEN IN DER DMFC	53

4 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND VERIFIKATION DES MODELLS 55

4.1	STRÖMUNGSVERTEILUNG IN DMFC ZELLEN	55
4.1.1	EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	55
4.1.2	MODELLVORSTELLUNG ZUM EXPERIMENT	57
4.1.3	ERGEBNISSE UND VERIFIKATION DER EINPHASIGEN STRÖMUNGSUNTERSUCHUNG	59
4.1.4	ERGEBNISSE DER ZWEIPHASIGEN STRÖMUNGSUNTERSUCHUNG	69
4.1.5	VERIFIKATION DER MODELLVORSTELLUNG DER ZWEIPHASIGEN STRÖMUNG	78
4.1.6	ALTERNATIVE ZELLKONZEPTE AUS STRÖMUNGSTECHNISCHER SICHT	80
4.2	TEMPERATURVERTEILUNG IN DMFC ZELLEN	83
4.2.1	EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	84
4.2.2	MODELLVORSTELLUNG ZUM EXPERIMENT	84
4.2.3	TEMPERATURVERTEILUNG BEI REINER WASSERSTRÖMUNG	85
4.2.4	TEMPERATURVERTEILUNG BEI REINER LUFTSTRÖMUNG	88
4.2.5	TEMPERATURVERTEILUNG BEI LUFTSTRÖMUNG UND WASSERPERMEATION	90
4.3	BESTIMMUNG UND BESCHREIBUNG DER ELEKTRODENPOTENTIALE	92
4.3.1	EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	92
4.3.2	METHODIK	92
4.3.3	ANODENPOTENTIAL	94
4.3.4	KATHODENPOTENTIAL	96
4.3.5	STROM-SPANNUNGSKENNLINIE	99
4.4	ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE	100

5 ERGEBNISSE DER ZELLMODELLIERUNG 102

5.1	BETRIEBSPARAMETER	102
5.1.1	BASISDESIGN	102
5.1.2	AUSWERTUNGSMETHODE	103
5.1.3	VARIATION DER BETRIEBSPARAMETER	104
5.1.4	AUSWAHL UND BESCHREIBUNG EINES BASISFALLS	109
5.1.5	VARIATION DER ZELLSPANNUNG	113
5.1.6	SÄTTIGUNG DER EINTRETENDEN LUFT	115
5.1.7	EINFLUß DER GASBLASEN AUF DIE LEISTUNG DER ZELLE	117

Inhaltsverzeichnis	III
5.1.8 VERHALTEN BEI REDUZIERTER METHANOLPERMEATION	118
5.2 DESIGNPARAMETER	121
5.2.1 ANSTRÖMVarianten	121
5.2.2 PLATTENSTRUKTUR	123
5.2.3 MANIFOLDDESIGN	127
5.2.4 TIEFE DER VERTEILERSTRUKTUR	129
5.3 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER ZELLMODELLIERUNG	132
 6 ERGEBNISSE DER STACKMODELLIERUNG	 134
 6.1 ERGÄNZENDE MODELLANNAHMEN	 134
6.2 RANDBEDINGUNGEN DES STACKBETRIEBS	135
6.2.1 STROMFÜHRUNG	135
6.2.2 WÄRMEÜBERGANG AN DEN ENDPLATTEN	137
6.2.3 EINTRITTSBEDINGUNGEN AUF DER ANODE	138
6.2.4 SÄTTIGUNG IN EINEM SHORT-STACK	141
6.2.5 PLATTENMATERIAL	142
6.3 DESIGNPARAMETER	144
6.3.1 ANORDNUNG VON STACKVERTEILER UND SAMMLER	144
6.3.2 PLATTENTIEFE UND DURCHMESSER DER ZUFÜHRROHRE	147
6.3.3 PLATTENSTRUKTUR	150
6.4 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER STACKMODELLIERUNG	153
 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	 155
 8 LITERATURVERZEICHNIS	 159
 ANHANG A –NOMENKLATUR	 164
 ANHANG B – ERGÄNZENDE GLEICHUNGEN UND ABBILDUNGEN	 168

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der weltweite Energiebedarf wird heute zu etwa 90% durch fossile Energieträger gedeckt. Diese massive Nutzung führt zu Umweltbelastungen durch Stickoxid- und Schwefeloxidemissionen. Negativ wirkt sich dabei auch der erhöhte CO_2 Ausstoß in die Atmosphäre aus, der für eine Veränderung des Weltklimas verantwortlich gemacht wird. Eine weitere Herausforderung stellt die zunehmende Verknappung der fossilen Energieträger bei gleichzeitig drastisch steigendem weltweiten Energiebedarf dar. Dieses wird mittel- oder langfristig zu einer Verteuerung und Verknappung von Energie führen.

Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, die vorhandenen Ressourcen zu schonen und Emissionen zu reduzieren. Dieses kann zum einen durch eine Steigerung der Effizienz und Umweltverträglichkeit vorhandener oder zum anderen durch die Entwicklung neuer Energiewandlungs- und Versorgungssysteme geschehen.

Ein Beispiel für einen umweltschonenden und effektiven Energiewandler stellt die Brennstoffzelle dar. Sie emittiert sehr geringe Mengen an Stick- und Schwefeloxiden und erreicht hohe Wirkungsgrade, das heißt einen verringerten CO_2 Ausstoß. Des Weiteren ist es möglich, die in Brennstoffzellen verwendeten Energieträger regenerativ herzustellen. Als Beispiel sind hier die Wasserelektrolyse zur Wasserstoffherstellung unter Einsatz regenerativer Energien oder die Umsetzung von Biomasse zu Methanol zu nennen.

1.1 Elektrochemische Energiewandlung in Brennstoffzellen

Das Prinzip der Brennstoffzelle, die direkte Wandlung chemischer Energie in elektrische Energie, wurde bereits 1839 durch William Grove entdeckt. Brennstoffzellen besitzen räumlich voneinander getrennte Elektrodenräume. An der Anode erfolgt die Umsetzung des Brennstoffs, während an der Kathode das Oxidationsmittel zugeführt wird. Durch einen ionenleitenden Elektrolyten sind die beiden Bereiche räumlich voneinander getrennt. Die Energieabkopplung geschieht durch einen äußeren Leiterkreis, der die an der Anode freigesetzten Elektronen zur Kathode führt.

Da sich in Brennstoffzellen eine direkte Prozeßführung verwirklichen läßt, ist der erreichbare Wirkungsgrad bei niedrigen Prozeßtemperaturen höher als bei Verbrennungsprozessen, deren Wirkungsgrad durch den Carnot-Faktor bestimmt ist. Wie aus Bild 1.1 zu entnehmen ist, erreicht ein idealer Carnotscher Kreisprozeß erst ab etwa 900°C höhere theoretische Wirkungsgrade als eine wasserstoffbetriebene Brennstoffzelle. Bei diesen hohen Temperaturen und gleichzeitig tiefen Abgastemperaturen erweist sich der Verbrennungsprozeß als konkurrenzfähig. Diese hohen Verbrennungstemperaturen bedingen hohe Stickoxidemissionen und Materialprobleme.

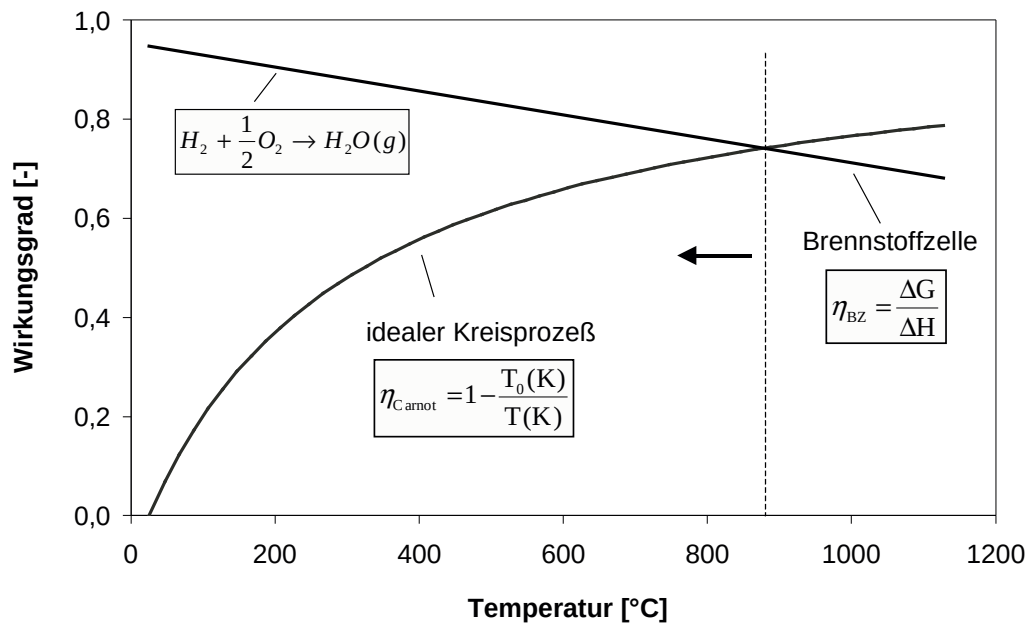


Bild 1.1: Temperaturabhängigkeit der theoretischen Wirkungsgrade von Carnot-Prozeß und wasserstoffbetriebener Brennstoffzelle

Der thermodynamische Wirkungsgrad (η_{th}) der Brennstoffzelle wird durch die Freie Reaktionsenthalpie ΔG und die Enthalpie der Verbrennungsreaktion ΔH bestimmt.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (1.1)$$

Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG ist ein Maß für das Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichts und gibt die Richtung eines spontan ablaufenden Prozesses an. Analog dazu gibt die reversible Zellspannung U_{rev} , die sich aus der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bei unterbrochenem Stromfluß ergibt, Auskunft über das Vorliegen eines elektrochemischen Gleichgewichts. Aus ΔG läßt sich daher die theoretisch erreichbare reversible Zellspannung U_{rev} ermitteln.

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (1.2)$$

Als Anhaltswert für die im Brennstoff enthaltene Energie wird die thermoneutrale oder Heizwertspannung (U_{th}) definiert, die sich analog aus ΔH errechnet.

$$U_{th} = -\frac{\Delta H}{n \cdot F} \quad (1.3)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist damit auch als Verhältnis von reversibler und thermoneutraler Spannung definiert.

Der Lastwirkungsgrad oder auch elektrochemische Wirkungsgrad (η_L) wird als Verhältnis von Klemmspannung U_Z zu thermoneutraler Spannung definiert:

$$\eta_L = \frac{U_z}{U_{th}} = \frac{U_{th} - \Delta U}{U_{th}} \quad (1.4)$$

Die Abweichung der Betriebsspannung von der thermoneutralen Spannung bei Stromlosigkeit entspricht dem Anteil der zugeführten chemischen Energie, die in Wärme umgesetzt wird. Sie ist auf ohmsche Verluste, Überspannungen an den Elektroden und bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellen auch auf eine Mischpotentialbildung zurückzuführen, wie in Kapitel 1.3 näher erläutert wird.

Des weiteren kann es zu Brennstoffverlusten kommen. Zu deren Berücksichtigung wird der Massenwirkungsgrad (η_M) als Verhältnis der zur Stromerzeugung umgesetzten Brennstoffmenge zur gesamten umgesetzten Brennstoffmenge definiert.

$$\eta_M = \frac{\dot{n}_{el}}{\dot{n}_{ges}} \quad (1.5)$$

Der effektive Wirkungsgrad (η_{eff}) der Brennstoffzelle ergibt sich zu:

$$\eta_{eff} = \eta_M \cdot \eta_L \quad (1.6)$$

1.2 Brennstoffzellentypen

Die bislang entwickelten Brennstoffzellentypen unterscheiden sich durch die benötigte Brennstoffqualität, den Elektrolyten und die Betriebstemperatur. Eine Einteilung soll hier nach dem letzten Kriterium in Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen vorgenommen werden.

Hochtemperaturbrennstoffzellen, wie die SOFC (Solid-Oxide-Fuel-Cell) und die MCFC (Molten-Carbonate-Fuel-Cell), werden bei Betriebstemperaturen von 600-1000°C eingesetzt. Aufgrund der hohen Abgastemperaturen ist eine Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades durch eine nachgeschaltete Dampferzeugung oder eine Gasturbine möglich. Die langen Aufwärmzeiten und die Empfindlichkeit gegenüber Temperaturwechseln lassen einen diskontinuierlichen Betrieb der Zellen nicht zu. Ihr Einsatzbereich ist demnach in der dezentralen Stromversorgung in Mehrfamilienhäusern oder in der zentralen Stromerzeugung von Kraftwerken zu sehen. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, Erdgas als Brennstoff direkt einzusetzen.

Niedertemperaturbrennstoffzellen werden bei Temperaturen kleiner 200°C eingesetzt. Zu ihrer Gruppe gehören die AFC (Alkaline-Fuel-Cell), die PAFC (Phosphoric-Acid-Fuel-Cell), die mit Wasserstoff betriebene PEFC (Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell) und die DMFC (Direct-Methanol-Fuel-Cell).

Die AFC (Betriebstemperatur 80°C) und die PAFC (Betriebstemperatur 200°C) eignen sich vor allem für den stationären Einsatz, wobei die AFC aufgrund der CO₂-Anfälligkeit (Karbonatbildung) hochreines H₂ und O₂ als Versorgungsgase benötigt. Die PAFC kann auch mit reformiertem Erdgas betrieben werden, arbeitet jedoch mit einem kleineren Wirkungsgrad als die AFC.

Der PEFC dient H_2 als Brennstoff. Die niedrige Betriebstemperatur von 50-80°C und das sehr gute Lastwechselverhalten machen einen instationären, diskontinuierlichen Betrieb möglich. Durch die hohen Zellwirkungsgrade von bis zu 55% wird sie in Verbindung mit einem Elektromotor bei einem Systemwirkungsgrad von 47% zu einer interessanten Alternative zum Verbrennungsmotor im Kfz-Bereich [1]. Nachteilig ist die Handhabung, Speicherung und die Verteilung des gasförmigen Treibstoffs. Als ein alternativer Wasserstofflieferant wird das bei Umgebungstemperatur und -druck flüssige Methanol (CH_3OH) diskutiert. Durch einen Reformierungsprozeß ist es möglich, aus Methanol ein wasserstoffreiches Gas zu erzeugen, welches als Brennstoff für die PEFC tauglich ist. Dieses geschieht in einer separaten Reformierungseinheit, die in einem Temperaturbereich von 250 bis zu 550°C arbeitet [2, 3, 4]. Allerdings ist eine Gasreinigung notwendig, die CO Gehalte unter 100ppm garantiert. Dieses in Verbindung mit der relativ zur Brennstoffzelle hohen Arbeitstemperatur des Reformers senkt den Systemwirkungsgrad auf etwa 40% [1].

Die DMFC umgeht die Methanolreformierung und setzt das Methanol direkt in der Zelle um. Sie basiert grundsätzlich auf dem gleichen Aufbau und den gleichen Werkstoffen wie die PEFC, wobei lediglich Feinanpassungen vorgenommen werden. Allerdings erreichen DMFC Zellen mit 40% geringere Wirkungsgrade als wasserstoffbetriebene PEFC Zellen [5]. Der Wirkungsgrad des DMFC-Systems kann mit 25% noch nicht mit dem System der indirekten Wasserstofferzeugung aus Methanol konkurrieren [6]. Ab Systemwirkungsgraden von über 40% wird die DMFC aufgrund des unkomplizierten und kompakten Aufbaus des Systems interessant für Fahrzeuganwendungen [1]. Bei den bisher erreichten Leistungsdichten liegt das Anwendungsspektrum der DMFC vorwiegend bei Kleinanwendungen und im Campingbereich.

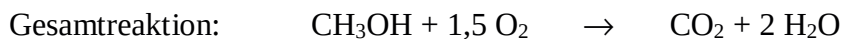
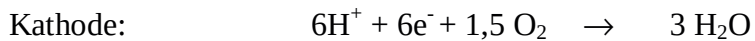
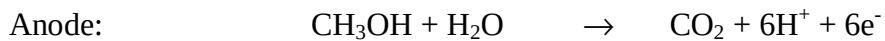
Auf die Funktionsweise der DMFC und ihre Besonderheiten soll im folgenden näher eingegangen werden.

1.3 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC)

Im Gegensatz zur Wasserstoff betriebenen PEFC wird die DMFC auf der Anode mit einer flüssigen oder gasförmigen Methanol-Wasser-Lösung versorgt. Wird das Gemisch flüssig zugeführt, spricht man von einer flüssiggespeisten DMFC (L-DMFC). Eine gasförmig versorgte Zelle wird als G-DMFC bezeichnet. Die Kathode wird sowohl im flüssigen als auch gasförmigen Betrieb mit Sauerstoff oder Luft versorgt. Kathode und Anode sind durch eine protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membran räumlich und elektrisch voneinander getrennt. Die thermische Stabilität der üblicherweise verwendeten Polymermembranen liegt bei etwa 130°C. Membranen mit einer thermischen Stabilitätsgrenze von über 200°C weisen wesentlich geringere Protonenleitfähigkeiten auf. Da ein gasförmiger Betrieb bei den üblichen Betriebsdrücken von unter 3bar Zelltemperaturen von über 130°C erfordert, werden G-DMFC in der Praxis selten verwendet.

1.3.1 Funktionsweise

An der Anode wird die Methanol-Wasser-Lösung katalytisch unter Einsatz des binären Katalysators Platin-Ruthenium oxidiert. Die dabei freigesetzten Elektronen fließen über einen äußeren Leiterkreis und treiben die elektrischen Verbraucher an. Die entstandenen Protonen (H^+) wandern durch die protonenleitende Membran zur Kathode und rekombinieren dort mit Sauerstoff an Platinkatalysatoren zu Wasser. In der Zelle finden folgende katalytisch aktivierte Reaktionen an den räumlich getrennten Elektroden statt:



Die durch die Membran transportierten Protonen bilden zur Kompensation ihrer Ladung eine Solvathülle, die durch die Dipole Methanol und Wasser gleichermaßen ausgebildet wird. Somit werden bei Stromfluß Methanol und Wasser von der Anode zur Kathode transportiert. Dieser Effekt wird als elektroosmotischer Drag bezeichnet. Der Methanol- und Wassertransport von Anode zu Kathode wird durch eine von einem Konzentrationsgradienten getriebene Diffusion verstärkt.

Das durch die Membran permeierte Methanol wird auf der Kathode gemäß der Gesamtreaktionsgleichung zu Wasser und CO_2 umgesetzt. Das produzierte Wasser und CO_2 wird mit der Kathodenluft aus der Zelle ausgetragen. Die Methanolpermeation durch die Membran verkleinert den Anteil des zur elektrochemischen Reaktion nutzbaren Methanols. Dadurch sinkt der Massenwirkungsgrad und der effektive Wirkungsgrad. Die beschriebenen, prinzipiellen Vorgänge in einer DMFC sind in Bild 1.2 zusammengefaßt.

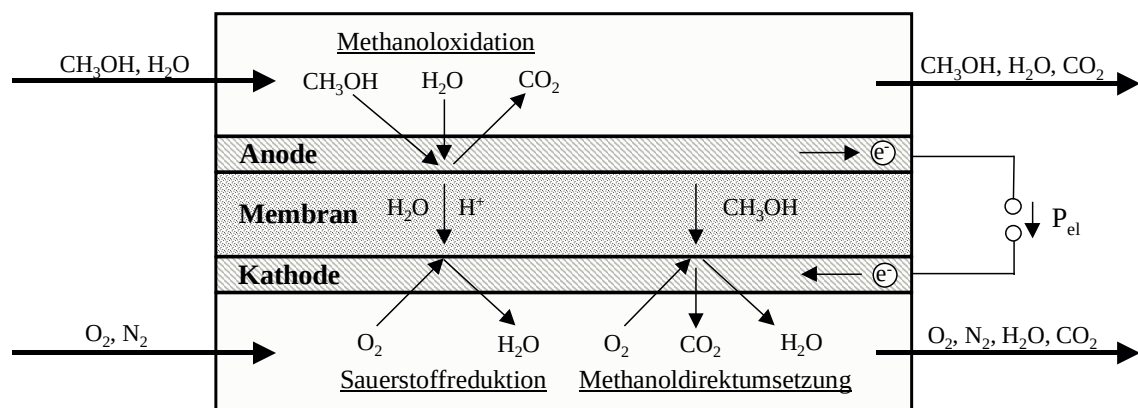


Bild 1.2 Funktionsprinzip der DMFC

Die thermoneutrale Zellspannung einer DMFC beträgt bei Normalbedingungen im stromlosen Betrieb ähnlich einer PEFC 1,21 V. In der realen Zelle werden im stromlosen Betrieb je nach Methanolkonzentration Werte zwischen 0,8 und 0,6 V erreicht. Auch bei Stromentnahme erreicht die DMFC nicht die theoretisch möglichen Spann-

gen. Hauptursachen der Verluste sind eine Mischpotentialbildung an der Kathode durch permeierendes Methanol und Hemmungen der Elektrodenreaktionen.

Die Irreversibilitäten an den Elektroden führen zu einer Wärmeproduktion in der Zelle. Somit ist es prinzipiell möglich, durch Bestimmung der Wärmeproduktion in der Zelle Rückschlüsse auf die produzierte Strommenge zu ziehen. Es muß allerdings beachtet werden, daß zusätzlich Wärme durch die Direktumsetzung von permeiertem Methanol erzeugt wird. Diese Wärmeproduktion übersteigt bei kleinen Stromdichten und großen Methanolkonzentrationen die Wärmeproduktion durch Irreversibilitäten an den Elektroden.

1.3.2 Besonderheiten

Im folgenden werden die oben beschriebenen Hauptursachen für die Verluste in der DMFC und mögliche Ansätze zu ihrer Beseitigung diskutiert.

Zum Verständnis des Einflusses der Mischpotentialbildung auf die elektrische Leistung der Zelle müssen zuerst die in Bild 1.3 dargestellten Verläufe der Einzelpotentiale der Sauerstoff- und der Methanoltteilreaktion in Abhängigkeit des Stroms, die sogenannten UI-Kennlinien, erläutert werden. Der negative Ast der UI-Kennlinie repräsentiert eine ablaufende Reduktion (Elektrodenaufnahme), der positive eine ablaufende Oxidation (Elektrodenabgabe). Die Zellspannung der DMFC ergibt sich dabei aus der Differenz der Einzelpotentiale von Methanoloxidation und Sauerstoffreduktion.

Wird die Zelle mit geringen Strömen belastet, sinkt das Kathodenpotential, während das Anodenpotential zu positiven Werten verschoben wird. Dieses ist gleichbedeutend mit einer stark sinkenden Zellspannung. Die Verschiebung auf der Anode und Kathode ohne Stromfluß ist auf Hemmungen der Elektrodenreaktionen (Durchtritts- oder auch Aktivierungsüberspannung) zurückzuführen. Diese Aktivierungsüberspannung ist auf der Kathode weniger stark ausgeprägt als auf der Anode. Bei weiterer Entnahme von Strom verändern sich die Potentiale von Anode und Kathode nahezu linear. Die Zellspannung nimmt ebenfalls einen nahezu lineareren Verlauf. Dieser Bereich wird durch ohmsche Verluste in den Zellkomponenten, wie Elektroden, Elektrolyt und Bipolarplatten, sowie durch Übergangswiderstände hervorgerufen (Ohmsche Überspannung). Bei hoher Strombelastung verschiebt sich das Anodenpotential zu positiven Werten und das Kathodenpotential sinkt ab. Gründe für dieses Verhalten sind in der Verarmung von Edukten an den Elektroden aufgrund von Massendiffusionshemmungen (Diffusionsüberspannung) oder in geschwindigkeitslimitierenden Reaktionen an den Elektroden (Reaktionsüberspannungen) zu sehen.

Neben den Potentialverläufen beschreibt Bild 1.3 auch den Einfluß der Methanolpermeation auf die Zellspannung. Die Zellspannung ohne Einfluß der Methanolpermeation $\Delta U_{\text{ohne Permeation}}$ läßt sich bei einem vorgegebenen Strom der Zelle i_{Zelle} als Differenz der Potentiale der Einzelelektroden bestimmen. Gelangt Methanol von der Anode auf die Kathode, findet neben der Sauerstoffreduktion auch eine Direktumsetzung des permeierten Methanol mit Sauerstoff an der Kathode statt. Da bei der Direktumsetzung

kein äußerer Strom fließt, verschiebt sich das Einzelpotential der Sauerstoffreaktion zu kleineren Spannungen. Damit reduziert sich die bei i_{Zelle} erreichbare Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode auf $\Delta U_{\text{mit Permeation}}$. Das Ausmaß der Reduktion der Zellspannung wird durch die permeierende Methanolmenge bestimmt. Je mehr Methanol permeiert, desto höher ist die kathodische Methanolkonzentration, desto weniger gehemmt ist die Elektrodenreaktion und desto steiler verläuft die Methanoloxidskurve auf der Kathode. Dieses bedeutet eine weitere Verschiebung des Sauerstoffpotentials zu niedrigeren Potentialen und eine sinkende Zelleistung.

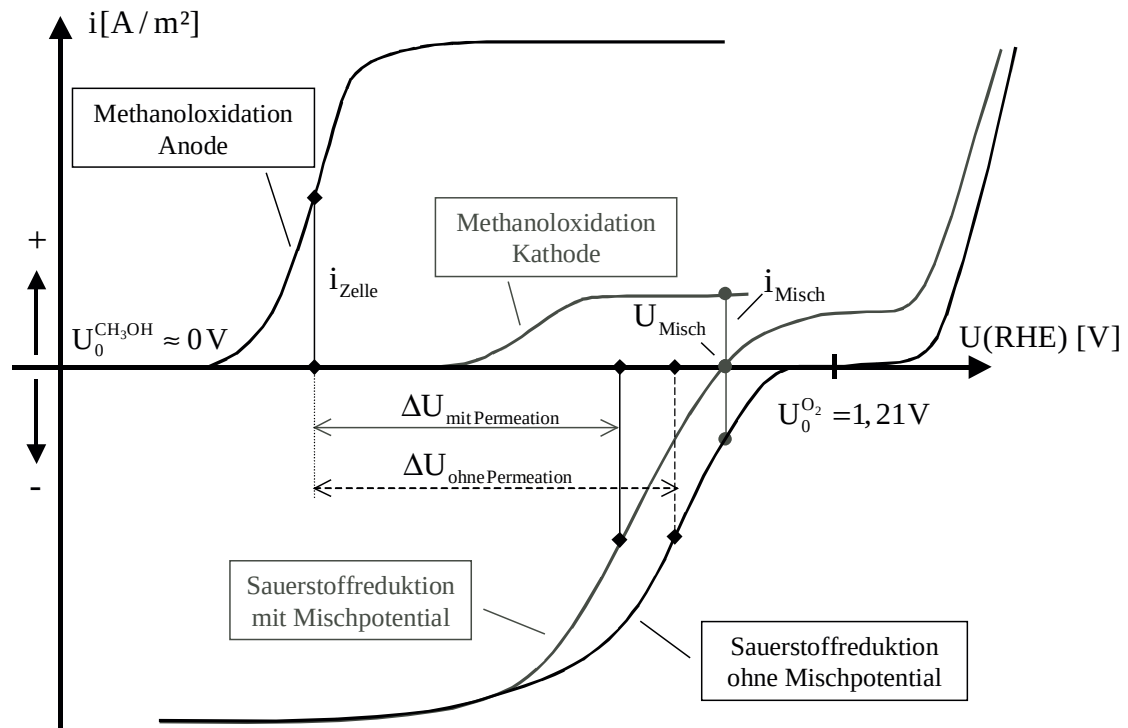


Bild 1.3: Einzelpotentiale und Mischpotentialbildung in der DMFC

Um die Leistung einer DMFC zu steigern, muß die Mischpotentialbildung somit reduziert oder idealerweise beseitigt werden. Dazu werden zwei prinzipielle Strategien verfolgt.

Ein erster Ansatz besteht im Einsatz methanoltoleranter Kathodenkatalysatoren auf der Kathode. Diese katalysieren lediglich die Sauerstoffoxidation, so daß sich kein Mischpotential ausbildet. Im Bereich methanoltoleranter Kathodenkatalysatoren werden Metallsulfide und -selenide diskutiert, wie beispielsweise $\text{RhRu}_{5,9}\text{S}_{4,7}$ [7]. Diese besitzen allerdings eine geringere Aktivität als das üblicherweise verwendete Platin.

Die zweite Strategie, um die Mischpotentialbildung zu reduzieren, ist die Verringerung der Methanolpermeation. Diese kann durch neuartige Membranen mit geringeren Permeationsraten und durch eine Optimierung der Betriebsbedingungen erfolgen. Unter der Optimierung der Betriebsbedingungen ist dabei eine Prozeßführung zu verstehen, die die Methankonzentration an der Grenzfläche von Membran und anodischer Katalysatorschicht minimiert und damit zu einer verringerten Permeation führt. Neu entwickelte

Membranen müssen vergleichbare Leitfähigkeiten sowie thermische und chemische Beständigkeiten wie zur Zeit eingesetzte perfluorierte Protonenleiter, beispielsweise Nafion, aufweisen. Dazu werden der Quellungsgrad der Membranen systematisch variiert und in Bezug auf große Verhältnisse von Protonenleitfähigkeit zu Methanolpermeation optimale Membranen identifiziert. Die Membranen werden aus thermisch- und oxidationsstabilen aromatischen Basispolymeren, beispielsweise Polyetherketonen, hergestellt. Die zur Einstellung des Quellungsgrades notwendige Vernetzung erfolgt über die Einbringung anorganischer Füllstoffe oder Vliesstoffe, sowie über chemische kovalente Bindungen [8].

Der Einsatz methanoltoleranter Kathodenkatalysatoren reduziert zwar die Mischpotentialbildung, verringert die Methanolpermeation allerdings nicht. Dadurch treten stets Verluste im Massenwirkungsgrad auf. Des weiteren befindet sich Methanol im Kathodenabgas. Dieses muß durch geeignete Maßnahmen beseitigt werden, was einen zusätzlichen Systemaufwand bedeutet. Eine verringerte Methanolpermeation reduziert die Mischpotentialbildung und steigert den Massenwirkungsgrad. Da die Permeation auch bei Einsatz neuartiger Membranen und einer optimierten Betriebsführung beim heutigen Stand der Entwicklung nicht vollständig zu unterdrücken ist, erscheint ein Einsatz methanolresistenter Kathodenkatalysatoren in Verbindung mit neuartigen Membranen bei gleichzeitiger Optimierung der Betriebsbedingungen sinnvoll. Im Einzelfall muß geprüft werden, ob die Aktivität der eingesetzten Kathodenkatalysatoren ausreicht, um eine tatsächliche Verbesserung im Vergleich zum Einsatz von Platin unter Inkaufnahme einer Spannungsreduktion durch Mischpotentialbildung zu erreichen.

Neben der Mischpotentialbildung reduziert auch die Hemmung der Kinetik der Methanoloxidation die Leistung der DMFC. Diese ist vor allem auf eine Vergiftung der Katalysatoren durch adsorbiertes CO beziehungsweise COH zurückzuführen, die in der DMFC als stabile Zwischenstufen auftreten [9]. Höhere Arbeitstemperaturen verbessern die Methanoloxidation. Die Arbeitstemperatur ist in einer L-DMFC aufgrund der verminderten Leitfähigkeit und der thermischen Stabilität der Polymerelektrolytmembran auf Temperaturen von bis zu 130°C begrenzt. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Oxidation besteht in der Erhöhung der Katalysatoraktivität. Diese kann durch eine veränderte Katalysatorzusammensetzung und optimierte Katalysatorstrukturen erreicht werden. Die Entwicklung spezieller Platinlegierungskatalysatoren zielt dabei auf die Beschleunigung der Oxidation von CO und der Desorption von CO₂ von der Katalysatoroberfläche ab. Beispiele für Modifizierungen sind Pt/Rh, Pt/Ru, Pt/Sn [10] und Pt/Pd [11]. Aufgrund seiner hohen Aktivität, seiner thermischen und chemischen Stabilität wird vor allem Pt/Ru verwendet [12]. Im Bereich der Katalysatornanostruktur wurden Untersuchungen zum Einfluß von Teilchendurchmesser und Agglomerationsverhalten auf die Aktivität durchgeführt [13]. Durch ein verbessertes Gefüge kann eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Dreiphasenzone auf Anode und Kathode erreicht werden [14, 15].

1.4 Aufbau und Strömungsführung von DMFC Zellen und Stacks

Nachdem die Funktionsweise und die Merkmale der DMFC erläutert wurden, wird im folgenden der in Bild 1.4 gezeigte Aufbau von Zellen und Stacks beschrieben. Kernstück der Brennstoffzelle ist der Membran-Elektrolyt. Er trennt Anoden- und Kathodenraum. Als Elektrolyt wird meist das kommerziell verfügbare Polymer Nafion in Dicken von 50 bis 200 μm verwendet. Nafion besitzt ein teflonartiges Fluorkohlenstoff-Polymergerüst mit ionisierten Sulfonsäuregruppen als Ionenleiter. An den Elektrolyten grenzen die beiden Elektroden, die Anode und die Kathode. Diese bestehen jeweils aus einer Mischung von elektrisch leitender Kohle, ionenleitendem Nafionelektrolyt und Katalysatorpartikeln. Auf den Elektroden werden poröse Diffusionsschichten aus teflonisiertem Kohlefasergewebe aufgebracht, die zur Stromableitung und zur Verteilung der Edukte an die Elektroden dienen.

Die Einheit von Elektrolyt, Elektroden und Diffusionsschichten wird als Membran-Elektroden-Einheit oder auch als Membrane-Electrode-Assembly (MEA) bezeichnet. Sie ist zwischen zwei Bipolarplatten angeordnet. In den Bipolarplatten sind Verteilerstrukturen eingearbeitet, die für die Verteilung der Edukte auf die aktive Fläche sorgen. Außerdem dienen Bipolarplatten zur Stromableitung und gewährleisten eine dichte Trennung von Anoden- und Kathodenraum.

Materialien für Bipolarplatten müssen daher eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, korrosionsbeständig, mechanisch und chemisch stabil sein. Im Hinblick auf eine Vermarktung sind ein günstiger Materialpreis und eine einfache Bearbeitbarkeit entscheidend. In der DMFC wird daher meist höherwertiger Edelstahl eingesetzt. Edelstahlplatten lassen sich durch eine Vielzahl von Verfahren einfach und kostengünstig fertigen. Gleichzeitig sind sie mechanisch und chemisch sehr stabil. Eine Alternative hinsichtlich einer Gewichtsersparnis bieten die im Vergleich zu Edelstahl teureren Platten aus Titan, die ähnliche Stabilitäten aufweisen und einfach bearbeitet werden können. Beide Materialien zeigen geringe Korrosions- und Alterungserscheinungen und bieten die Möglichkeit einer sehr kompakten Bauweise [16]. Zu einer weiteren Minimierung der Korrosionsanfälligkeit und der Übergangswiderstände werden Beschichtungen im μm Bereich aus Gold und Titannitrid verwendet.

Eine Einzelzelle kann wie vorher beschrieben nur geringe Spannungen liefern. Daher werden zur Erhöhung der Spannung einzelne Zellen zu einem Brennstoffzellenstapel (Fuel Cell Stack) seriell angeordnet. Der Brennstoffzellenstack besitzt je eine Versorgung für Anode und Kathode. Der eintretende Eduktstrom wird im Stackverteiler auf die Einzelzellen verteilt, wie Bild 1.4 beispielhaft für die Anode zeigt. Der Stacksammler sammelt die überschüssigen Edukte und die Produkte und führt sie aus dem Stapel heraus. Stackverteiler und Sammler müssen so konstruiert sein, daß sie eine Gleichverteilung des Eduktstromes auf die Einzelzellen gewährleisten. Sammler und Verteiler werden auch als Eintritts- und Austrittsmanifold bezeichnet. Je nach relativer Anordnung der Manifolds zueinander spricht man von einer U- oder Z-Anordnung. Eine Ausführung von Verteiler und Sammler auf der gleichen Seite nennt man U-Anordnung.

Eine versetzte Positionierung wird als Z-Anordnung bezeichnet. Sowohl bei einer Z- als auch bei einer U-Anordnung können die Edukte von Anode und Kathode im Gegen- oder Gleichstrom zueinander geführt werden. Die Anoden- und Kathodenräume sind im Bereich der Verteiler und Sammler durch Dichtungen voneinander getrennt. Bild 1.4 zeigt zusammenfassend den Aufbau eines DMFC-Stacks in U-Anordnung.

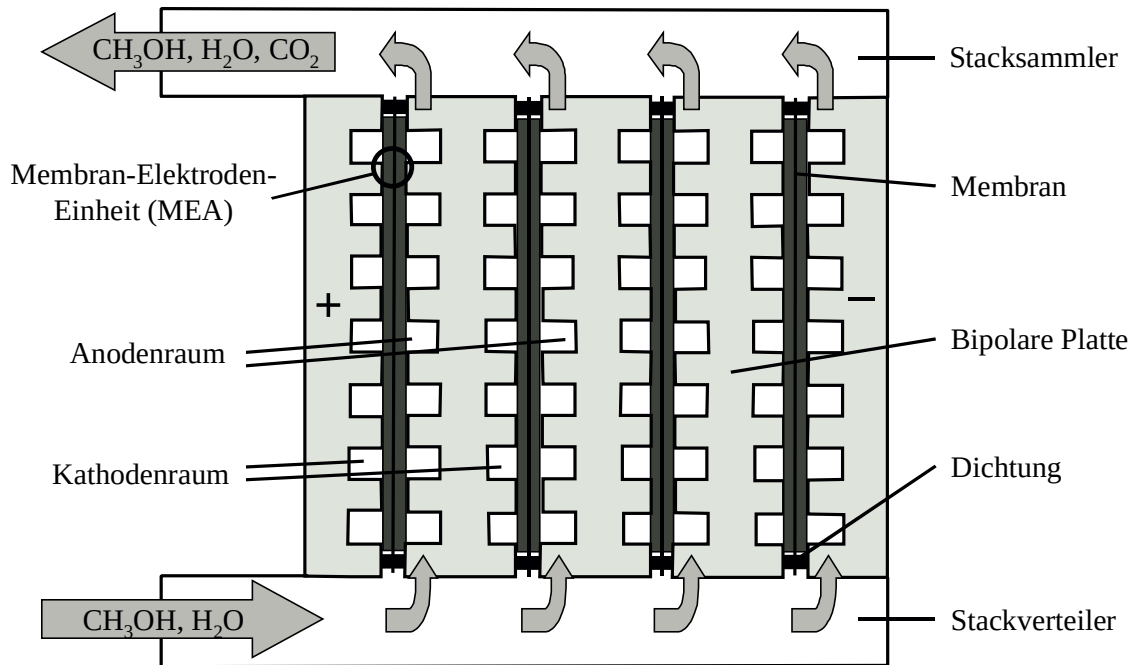


Bild 1.4 Aufbauprinzip eines DMFC-Stacks; Strömung des Anodenedukts; Stack in U-Anordnung

In der Einzelzelle sorgt ein Zellverteiler in Kombination mit einer in die Bipolarplatten eingebrachten Verteilerstrukturen für die Gleichverteilung auf der aktiven Zellfläche wie beispielhaft mit Kanälen als Verteilerstruktur in Bild 1.5 dargestellt. Der Zellsammler sammelt die aus der Verteilerstruktur kommenden Ströme und führt sie dem Stacksammler zu.

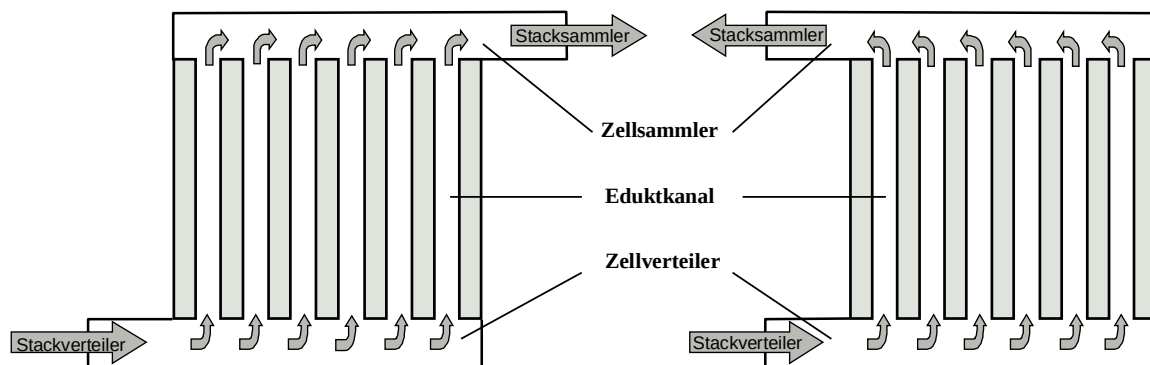


Bild 1.5 Strömung in der Zelle bei Verwendung von parallelen Kanälen als Verteilerstruktur
links: Z-Anordnung
rechts: U-Anordnung

Die in die Bipolarplatten eingebrachten Strukturen müssen eine gleichmäßige Verteilung der Edukte bei gleichzeitig geringem Druckverlust im Bereich von wenigen Milli-

bar gewährleisten. Ein geringer Druckverlust reduziert die notwendige Pumpen- und Verdichterleistung und damit den parasitären Verbrauch des Systems. Ungleichmäßig verteilte Edukte können zu einer Unterversorgung einzelner Zellbereiche und damit zu einer Reduzierung der Leistung führen.

Bei L-DMFC's liegt der Brennstoff als Methanol-Wasser Gemisch in flüssiger Form vor. Es kommt im Anodenraum zu einer zweiphasigen Strömungssituation aufgrund der Bildung von gasförmigem CO_2 . Die Verteilerstrukturen auf der Anodenseite müssen daher derart gestaltet sein, daß eine gute Abführung der Gase aus der Zelle und dem Stack gewährleistet ist. Auf der Kathodenseite liegen Teile des von der Anode zur Kathode permeierten und bei der Sauerstoffreduktion produzierten Wassers flüssig vor. Daher kann es zu einer Leistungsabnahme durch Flutung der unteren Zellbereiche kommen, wie sie auch in wasserstoffbetriebenen PEFC Zellen beobachtet wird [17]. Daher muß die eingesetzte Verteilerstruktur eine Ableitung des angesammelten Wassers ermöglichen.

Üblicherweise werden Füßchenstrukturen, Kanalstrukturen, Netze, Mäander und Fingerstrukturen in DMFC und PEFC Zellen eingesetzt, deren Aufbau in Bild 1.6 dargestellt ist. Kanalstrukturen bestehen aus parallelen Kanälen, die durch Stege getrennt sind. Diese Stege gewährleisten die elektrische Kontaktierung. Die Strömung wird in den Kanälen geführt. Füßchenstrukturen weisen zusätzlich noch Querkanäle auf, die eine Verteilung der Edukte quer zur Hauptströmungsrichtung ermöglichen. Die Strömung in Gitternetzen und Streckmetallen ähnelt der Strömung durch ein poröses Medium oder eine Schüttung. Bei Mäanderstrukturen handelt es sich um mäanderförmig über die Verteilerfläche geführte parallele Kanäle. In Fingerstrukturen sind Kanäle so angeordnet, daß das Medium durch die Diffusionsschicht strömen muß, um zum Austritt zu gelangen.

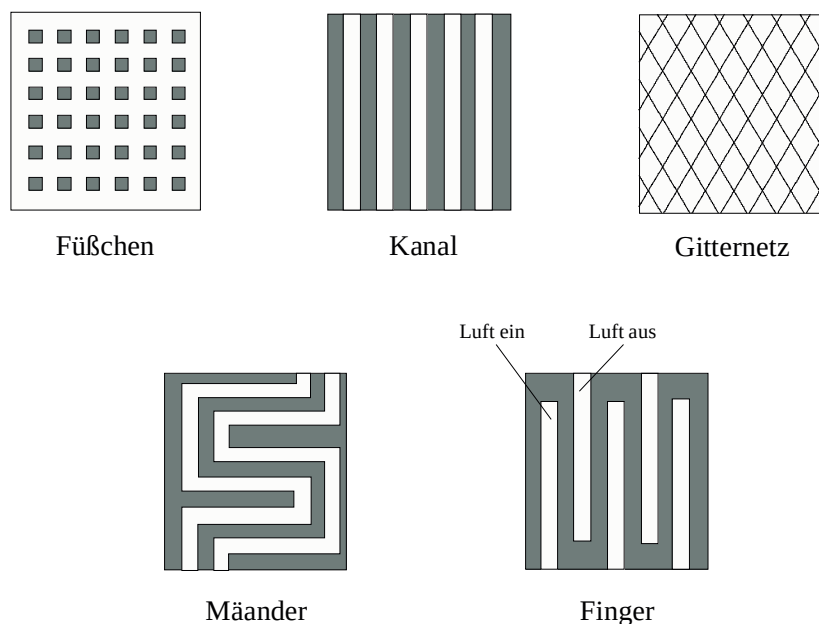


Bild 1.6 Beispiele von in Brennstoffzellen verwendeten Verteilerstrukturen

Die beschriebenen Strukturen weisen dabei folgende, in der Literatur beschriebene Eigenschaften auf:

- Parallele Kanalstrukturen haben den Vorteil, in den Kanälen an jeder Stelle die gleichen Strömungsbedingungen zu bieten. Die Gleichverteilung der Edukte ist allerdings stark von der Geometrie der verwendeten Verteiler auf die Einzelkanäle, den Manifolds, abhängig. Kanalstrukturen können durch akkumulierende Blasen verstopfen. Bei höheren Volumenströmen neigen die Kanäle aufgrund der höheren Strömungsgeschwindigkeiten weniger zum Verstopfen [18].
- Parallele Kanäle, die mäanderförmig über die Platte geführt werden [19], gewährleisten eine gute Gleichverteilung der Edukte und sorgen für eine effektive Wasserentfernung auf der Kathodenseite. Mäanderstrukturen haben allerdings den Nachteil wegen der langen Kanäle und Umlenkungen wesentlich größere Druckverluste als Kanalstrukturen zu verursachen.
- Füßchenstrukturen gewährleisten potentiell eine gute Gleichverteilung bei ähnlichen Druckverlusten wie Kanalstrukturen. Sie eignen sich sehr gut zum Entfernen der Blasen aus dem Anodenraum. Werden Strukturen mit großen Verhältnissen von „freier Fläche“ zu Füßchenfläche verwendet, sind hohe Zellwiderstände aufgrund schlechter Kontaktierung zu erwarten.
- Gitter aus Streckmetallen, wie beispielsweise Edelstahl, weisen sehr geringe elektrische Kontaktwiderstände auf. Scott hat systematische Untersuchungen zum Einfluß der Maschenweite auf den Abtransport von Gasblasen durchgeführt und eine gute Eignung bestimmter Streckmetallgitter gefunden [20]. Untersuchungen zur Langzeitstabilität liegen nicht vor. Nachteilig kann sich eine Alterung aufgrund von Korrosion erweisen.
- Auf der Kathodenseite kann die bipolare Platte eine Fingerstruktur besitzen, das heißt die Edukte müssen, um die Zelle zu verlassen, durch die Diffusionsschicht strömen. Dieses hat den Vorteil, daß die Reaktanden durch Konvektion, nicht wie bei den anderen Verteilerstrukturen durch Diffusion, an die katalytische Schicht herangeführt werden und dadurch eine bessere Versorgung der aktiven Zonen gewährleistet ist. Außerdem wird flüssiges Wasser effektiver entfernt [21]. Durch die Zwangskonvektion treten hohe Druckverluste auf. Dieses gilt vor allem bei Einsatz auf der Anode aufgrund der hohen Massenströme und der zweiphasigen Strömung.

Tabelle 1.1 stellt die Charakteristika der vorgestellten Strukturen hinsichtlich Verteilungseigenschaften, Druckverlust und Abfuhr der Gasblasen gegenüber. Um einen optimalen Systemwirkungsgrad zu erreichen, sollten Strukturen mit geringen Druckverlusten und gleichzeitig guten Gleichverteilungseigenschaften verwendet werden. Hier scheint vor allem das Gitternetz geeignet zu sein. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus versprechen auch Füßchenstrukturen gute Gleichverteilungen und eine zuverlässige Abfuhr der CO_2 Blasen. Die Eignung von Kanalstrukturen hängt hingegen stark von den gewählten Betriebsbedingungen ab.

	Füßchen	Kanäle	Gitternetz	Mäander	Finger
Verteilung	nicht untersucht	abhängig vom Betriebspunkt	gut	sehr gut	sehr gut
Druckverlust	gering	sehr gering	gering	sehr hoch	sehr hoch
CO ₂ Abfuhr	nicht untersucht	abhängig vom Betriebspunkt	gut	gut	nicht untersucht

Tabelle 1.1: Bewertung der in Brennstoffzellen verwendeten Verteilerstrukturen; basierend auf Literaturangaben [18], [19], [20], [21]

1.5 Einordnung und Zielsetzung der Arbeit

Zur Optimierung eines DMFC-Stacks ist eine Vielzahl von Parametern zu beachten. In Bild 1.7 sind wichtige Aspekte der Optimierung zusammengestellt, die im folgenden erläutert werden.

Die verwendeten Materialien müssen langzeitstabil und gleichzeitig kostengünstig sein. Dieses gilt außer für die bereits diskutierten Bipolarplattenmaterialien auch für Dichtungen, Katalysator- und Membranmaterialien. Auf dem Gebiet der Membran- und der Katalysatorforschung gelten die in Kapitel 1.3 diskutierten Randbedingungen. Ein weiterer Aspekt ist die Herstellung von Stackkomponenten. Die gewählten Herstellungsverfahren müssen zum einen reproduzierbare Komponenten liefern und zum anderen eine Kostenreduktion herbeiführen. Für das Gesamtsystem sind vor allem zuverlässige und energiesparende Pumpen und Verdichter von Bedeutung.

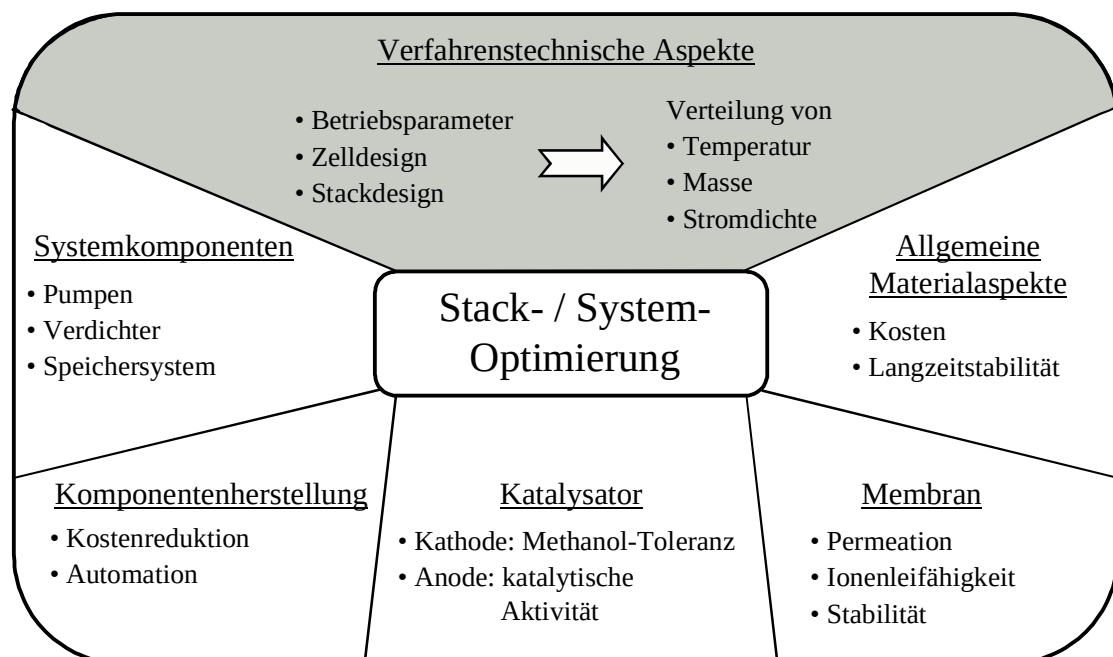


Bild 1.7: Aspekte der Optimierung von DMFC Zellen und Stacks

Mitentscheidende Bedeutung für den Betrieb und die Optimierung einer Brennstoffzelle haben die Verteilungen von Masse und Wärme auf der aktiven Fläche der Zelle, da sie die Stromdichte und damit die Leistung des Stacks bestimmen. Die Verteilungen werden durch Betriebsparameter wie Eintrittstemperaturen und Druck, aber auch durch Designparameter wie Zellaufbau, Stackaufbau und Strömungsführung beeinflusst. Ziel der Arbeit ist daher die Untersuchung einer L-DMFC Einzelzelle und eines fünfzelligen Short-Stacks aus strömungstechnischer und verfahrenstechnischer Sicht. Es wird der Einfluß von Betriebs- und Designparametern auf die Leistung und den Stoff- und Wärmehaushalt von DMFC-Zellen und Stacks betrachtet. Dazu werden experimentelle Untersuchungen und Modellrechnungen miteinander kombiniert. Aus den erhaltenen Ergebnissen sollen Anhaltspunkte für ein optimiertes Zell- und Stackdesign gewonnen werden.

Im Bereich experimenteller Untersuchungen werden unterschiedliche Verteilerstrukturen und Manifoldgeometrien auf ihre Gleichverteilungseigenschaften für den Einsatz auf Anode und Kathode bewertet. Dazu müssen neuartige Versuchsstände und Versuchsmethoden konzipiert und aufgebaut werden, die eine Untersuchung unterschiedlicher Kombinationen von Strömungsstrukturen und Verteilerkanälen ermöglichen. Aufgrund ihrer geringen Druckverluste konzentriert sich das Interesse vorwiegend auf die bisher wenig untersuchten Kanal- und Füßchenstrukturen.

Zur Untersuchung grundsätzlicher Vorgänge des Wärmehaushalts der DMFC erfolgt die Konzeption und der Aufbau eines weiteren Teststandes. Es werden entscheidende Transportmechanismen identifiziert und ihr Einfluß auf die Temperaturverteilung in einer Einzelzelle untersucht. Dazu muß ein geeignetes Meßverfahren zur Bestimmung der lokalen Temperaturverteilung entwickelt und umgesetzt werden.

Die experimentellen Daten dienen in einem weiteren Schritt zur Verifikation eines dreidimensionalen Rechenmodells, das die Berechnung der lokalen Verteilung von Stoffmengen, Geschwindigkeit, Temperatur und Stromdichte in Abhängigkeit von Betriebs- und Designparametern ermittelt. Dazu ist es notwendig, das reale Betriebsverhalten der Brennstoffzelle bei Änderung wichtiger Betriebsparameter zu beschreiben. In einem bestehenden Teststand wird ein Kennfeld für Kathoden- und Anodenpotentiale in Abhängigkeit von Betriebstemperatur, Druck und Methanolkonzentration ermittelt und unter physikalisch basierten Annahmen in das Modell aufgenommen.

Mit diesem Rechenmodell werden Betriebs- und Designparameter von DMFC-Zellen und Stacks hinsichtlich ihres Einflusses auf die Temperatur-, Massen- und Stromdichteverteilung untersucht und bewertet. Die dazu verwendete Modellvorstellung wird im folgenden Kapitel beschrieben.

2 Modellierung der DMFC

2.1 Literaturübersicht und Zielsetzung

Im Bereich der Brennstoffzellenentwicklung haben sich Rechenmodelle als wirksames Werkzeug zum Verständnis der elektrochemischen Vorgänge und zur verfahrenstechnischen Auslegung von Zellen, Stacks und Systemen erwiesen [5, 6, 22, 23]. Die Arbeiten zur DMFC beschränken sich dabei bisher auf eindimensionale Modellierungen. Ein großer Teil der Modelle beschreibt die Vorgänge in der Membran-Elektroden-Einheit. Weitere Modelle wurden zur Beschreibung der Strömungs- und Temperaturverteilung in Zellen und Stacks entwickelt. Im Anschluß soll auf die Charakteristika der unterschiedlichen Modellansätze und ihre Vor- und Nachteile eingegangen werden.

Die Modellrechnungen zur Beschreibung der Vorgänge in der MEA basieren auf Arbeiten zur wasserstoffbetriebenen PEFC. Wang [24] befaßt sich schwerpunktmäßig mit den Stofftransportvorgängen in der anodischen Katalysatorschicht und stellt Voraussagen bezüglich der Methanolpermeation in Abhängigkeit der Dicke der Katalysatorschicht an. Scott [25] und Dohle [5] haben die Vorgänge in der MEA unter Berücksichtigung der Transportvorgänge in den Diffusions- und Katalysatorschichten modelliert. Des weiteren berücksichtigen beide Arbeiten die Mischpotentialbildung an der Kathode. Scott konzentriert sich dabei auf den Flüssigbetrieb, während Dohle auch gasförmig betriebene Zellen modelliert. Scott erweitert sein Modell um die rechnerische Bestimmung der Leerlaufspannung [26] und den Stofftransport auf der Anodenseite unter Berücksichtigung der Zweiphasigkeit [27].

Die vorgestellten Modelle beschreiben die isothermen Stofftransportvorgänge in den einzelnen Bereichen der Membran-Elektroden-Einheit. Sie erfassen detailliert die Potentialverteilung in den Katalysatorschichten und den Einfluß der Mischpotentialbildung auf die Potentiallage der Kathode. Ziel dieser Modelle ist das Verständnis und die Analyse der Vorgänge in der MEA. Sie dienen somit zur Optimierung der Struktur und des Aufbaus der Membran-Elektroden-Einheit. Weiterhin lassen sich die für die Leistung entscheidenden Betriebsparameter identifizieren. Da die Modelle eindimensional und isotherm sind, gelten die getroffenen Aussagen allerdings nur für die vorgegebenen Temperaturen und Konzentrationen. Sie sind daher nicht geeignet, die Verteilung der Stoffströme und der Wärme in einer Zelle oder einem Stack zu beschreiben.

Modelle von Zellen und Stacks sind in der Literatur nur sehr begrenzt vorhanden. Scott stellt ein eindimensionales Modell einer Zelle mit einer speziellen Geometrie vor [28]. Die Zelle weist Füßchenstrukturen im Bereich der Manifolds und Kanäle als Verteilerstruktur auf. Scott bestimmt die lokalen und Gesamtdruckverluste auf der Anoden- und Kathodenseite über der Zelle in Abhängigkeit der Stromdichte, der Eintrittsgrößen und eines vorgegebenen Temperaturgradienten. Dieser Temperaturgradient wird als linear

ansteigend vom Ein- zum Austritt angenommen. Die Stromdichte wird als gleichmäßig über der Zellfläche verteilt angesetzt. Aufgrund dieser Annahmen ist das Modell nicht geeignet, die Wechselwirkungen zwischen Temperatur und Stromdichte darzustellen. Das Modell berücksichtigt allerdings detailliert den Einfluß der Zweiphasigkeit der Strömung auf Anode und Kathode. Daher eignet es sich gut zu einer Analyse unterschiedlicher Betriebspunkte der Zelle hinsichtlich CO_2 - und Wasserentfernung auf Anode und Kathode. Diese Analyse bleibt allerdings auf die spezielle Geometrie der Zelle beschränkt. Effekte einer ungleichmäßigen Eduktverteilung auf die Stromdichte, die Temperatur und die Leistung werden nicht berücksichtigt.

Das Zellmodell wird anodenseitig auf ein Stackmodell erweitert [29]. Dazu werden die Druckverluste in den Stackmanifolds berechnet. Zusammen mit den Ergebnissen aus dem oben beschriebenen Zellmodell ergibt sich die Verteilung der Massen auf die Einzelzellen. Mit dem Modell lassen sich die Geometrie der Stackmanifolds und ihre Anordnung zueinander aus strömungstechnischer Sicht optimieren. Auch in diesem Modell wird keine Wechselwirkung zwischen der Massenverteilung und der Leistung berücksichtigt.

Ferner wird von Scott ein eindimensionales Modell beschrieben, das die Verteilung der Wärme in einem Stack beschreibt [30]. Bei diesem Modell wird von einer gleichmäßigen Verteilung der Edukte auf die Einzelzellen ausgegangen. Die Wärmeproduktion an den Elektroden wird durch Meßdaten temperatur- und konzentrationsabhängig bestimmt. Damit ermöglicht das Modell Untersuchungen zur Leistung des Stacks in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, der Zellenzahl und der verwendeten Materialien. Außerdem können Aussagen über die Optimierung der Isolierung und der peripheren Komponenten wie beispielsweise Kühlern getroffen werden. Da integrale Aussagen für jede Einzelzelle getroffen werden, kann die Temperaturverteilung auf der Zelle nicht bestimmt werden. Des weiteren wird nicht deutlich, welchen Einfluß die Verteilung der Masse auf die Einzelzellen auf das thermische Stackmanagement hat.

Mehrdimensionale Modelle zur Beschreibung der PEFC haben gezeigt, daß die Temperaturverteilung und die Massenverteilung auf einer Zelle und im Stack sehr wichtig für die Leistung des Stacks ist [31, 32]. So kann eine Verarmung von Edukten in gewissen Zellbereichen die Leistung eines Stacks stark beeinträchtigen. Auch die Temperaturverteilung über der Zelle beeinflusst die Leistung des Stacks. Für die DMFC erscheint ein mehrdimensionales Modell, das die lokale Verteilung der Temperatur und der Konzentration bestimmt, noch weitaus interessanter als für die PEFC, da die Leistung der DMFC sehr stark durch die lokale Methanolkonzentration beeinflusst ist [5]. Auch reagieren die Kinetiken der Einzelelektroden im Vergleich zur PEFC wesentlich sensibler auf Konzentrations- und Temperaturänderungen.

Mehrdimensionale Modelle, die die Vorgänge in der MEA mit der Verteilung von Masse und Temperatur in Zelle und Stack verknüpfen und damit die Berechnung der lokalen Temperatur und Konzentration ermöglichen, existieren bisher für die DMFC nicht. Ziel der Modellierung im Rahmen der Arbeit ist es daher, ein Werkzeug zu entwickeln, das

die dreidimensionale Beschreibung der Verteilung von Temperatur, Masse und Stromdichte in Einzelzellen und Stacks unterschiedlichen Designs erlaubt. So müssen im Modell die Art der Verteilerstruktur, die Anordnung und das Design der Zell- und Stackmanifolds variiert werden können. Dazu ist es notwendig, ein flexibles und vielseitiges Modellierungswerkzeug zu erstellen, das unterschiedliche Manifold- und Verteilerstrukturen abbilden kann.

Belmonte und Kaskimis haben bei der Modellierung einer SOFC und einer PEFC gezeigt, daß die Verwendung eines kommerziellen CFD-Programms (Computational Fluid Dynamics) dafür ein geeignetes Mittel ist. Belmonte [33] beschreibt die Modellierung der Geschwindigkeitsverteilung in einer SOFC-Zelle durch Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen unter Zuhilfenahme kommerzieller CFD-Software. Kaskimis [34] beschreibt die Strömungsverteilung auf der Kathode bei Verwendung unterschiedlicher Verteilerstrukturen mit einem kommerziellen Programm.

Neben dieser Flexibilität bei der Geometrieerzeugung reduziert ein kommerzielles Programm den Arbeitsaufwand und die Fehleranfälligkeit der Modellumsetzung, da vorimplementierte Lösungsalgorithmen vorhanden sind und diese nicht mehr programmiert werden müssen. Daher wird zur Modellierung das auf der Finite-Volumenelemente-Methode basierende kommerzielle CFD Programm FLUENT verwendet. Dieses bietet eine schnelle und flexible Gittererzeugung, sowie bereits implementierte Lösungsalgorithmen. Der kommerzielle Teil wird um brennstoffzellen-spezifische Subroutinen erweitert. Diese Subroutinen beschreiben die komplexen elektrochemischen Zusammenhänge und die Transportvorgänge durch geeignete Gleichungen in Abhängigkeit der lokalen Konzentrations- und Temperaturverhältnisse. Die dazu verwendeten Grundlagen, Annahmen und Gleichungen werden im folgenden Kapitel dargestellt. Mit diesem Modell werden anschließend Untersuchungen hinsichtlich optimaler Strukturen der bipolaren Platte und optimaler Betriebsbedingungen, wie beispielsweise Art der Strömungsführung, Druck und Temperatur durchgeführt.

2.2 Grundlegende Modellannahmen

Ziel der Modellierung ist die dreidimensionale Beschreibung der Vorgänge in DMFC-Zellen und Stacks. Dazu wird die DMFC in drei Bereiche eingeteilt, wie Bild 2.1 anhand eines Volumenelementes i zeigt. Im Anodenverteiler strömt das Wasser-Methanol-Gemisch. Der Kathodenverteiler führt die Luft. Die Membran, die Katalysatorschichten und die Diffusionsschichten werden im Volumenelement zu einem integralen MEA-Element mit einer für die Komponenten der MEA einheitlichen Temperatur T_F zusammengefaßt. Dieses ist zulässig, da die Temperaturdifferenz von anodischer zu kathodischer Diffusionschicht bei Stacks mit weniger als fünf Zellen geringer als ein Grad ist, wie Rechnungen von Scott [30] zeigen und die zu erwartenden Temperaturdifferenzen entlang der Verteiler größer sind. Die berechneten geringen Temperaturdifferenzen über der MEA gelten bei den im Rahmen der Modellierung verwendeten Methanolkonzentrationen und Methanoleintrittstemperaturen.

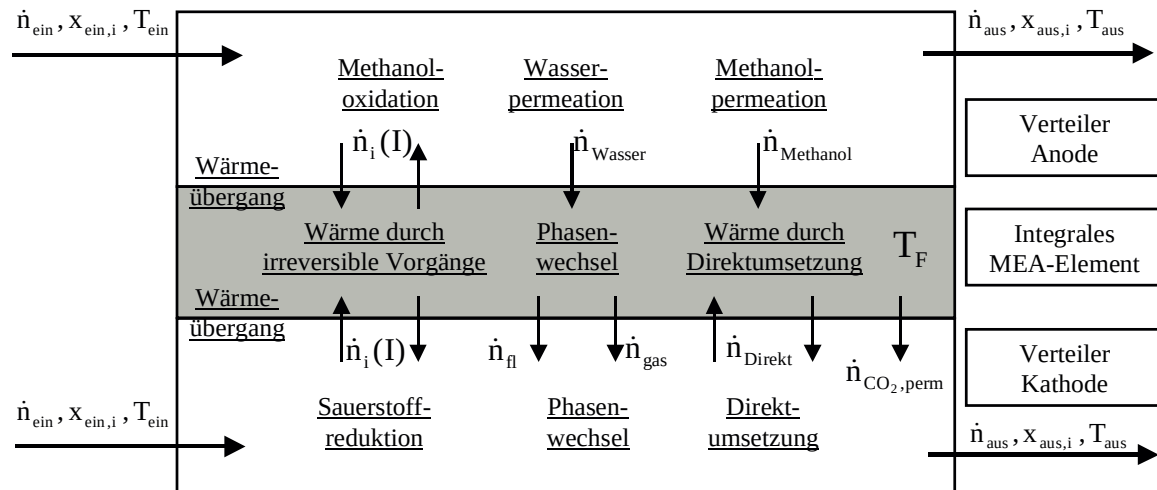


Bild 2.1: Prinzipielle Vorgänge im Volumenelement mit den diffundierenden und reagierenden Molenströmen $\dot{n}_i$

Ferner sind in Bild 2.1 die prinzipiellen Vorgänge im Volumenelement i dargestellt. Im MEA-Element werden die zur Stromproduktion benötigten Reaktanden umgesetzt. Methanol und Wasser permeieren durch die Membran. Permeiertes Methanol wird an der Kathode mit Sauerstoff zu CO_2 und Wasser umgesetzt. An der Grenzfläche von Kathodenverteiler und MEA-Element wird Wasser bis zur Sättigung des Luftstroms verdampft oder kondensiert. Es wird weiterhin angenommen, daß CO_2 durch die Membran diffundiert. Im MEA-Element wird die Leistung P erzeugt. Irreversible Vorgänge und die Direktumsetzung von permeiertem Methanol in der kathodischen Katalysatorschicht führen zu einer Erwärmung des MEA-Elements. Es findet ein Wärmeübergang an den Randgebieten des Feststoffes zum Anoden- und Kathodenverteiler statt.

Die Berechnung der Massen- Temperatur- und Strömungsverteilung erfolgt unter Lösung der untereinander gekoppelten Massen-, Momenten- und Energiebilanzen in den einzelnen Rechengebieten. Die beschreibenden Gleichungen für die Verteiler und das integrale MEA-Element werden in den Kapiteln 2.3 und 2.4 vorgestellt. Im folgenden werden die bei den beschriebenen Phänomenen auftretenden Stoffströme und die zu ihrer Bestimmung verwendeten Gleichungen diskutiert.

Elektrochemische Stromproduktion

In das integrale MEA-Element treten die elektrochemisch benötigten Molenströme an Methanol ($\dot{n}_{\text{MeOH}}$), Wasser ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$) und Sauerstoff ($\dot{n}_{\text{O}_2}$) aus den Anoden- und Kathodenverteilern ein und die produzierten Molenströme an Wasser und CO_2 ($\dot{n}_{\text{CO}_2}$) in die Anoden- und Kathodenverteiler aus. Die Beträge der von der lokal produzierten Stromstärke I abhängigen Molenströme lassen sich nach dem Faraday-Gesetz - Gleichung (2.1) - mit der Faradaykonstante F und der Zahl der umgesetzten Elektronen z bestimmen.

$$\dot{n} = \frac{I}{zF} \quad (2.1)$$

Die Anzahl der Elektronen ergibt sich dabei aus der Stöchiometrie der Einzelreaktionen an Anode und Kathode. Die Molenströme werden damit wie folgt ermittelt:

$$\dot{n}_{\text{MeOH}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{I}{6F} \quad (2.2)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{I}{4F} \quad (2.3)$$

Methanolpermeation und Direktumsetzung

Des weiteren verläßt ein Permeationsmolenstrom an Methanol den Anodenkanal ($\dot{n}_{\text{MeOH,perm}}$) und wird an der Kathode unter Verbrauch von Sauerstoff ($\dot{n}_{\text{O}_2,\text{direkt}}$) zu CO_2 ($\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{direkt}}$) und Wasser ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,direkt}}$) umgesetzt. Die umgesetzten Molenströme ergeben sich in Abhängigkeit der permeierten Methanolmenge gemäß der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung für die Direktumsetzung von Methanol und Sauerstoff zu CO_2 und Wasser.

$$\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{direkt}} = \frac{1}{2} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,direkt}} = \dot{n}_{\text{MeOH,perm}} \quad (2.4)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{direkt}} = \frac{3}{2} \dot{n}_{\text{MeOH,perm}} \quad (2.5)$$

Die Methanolpermeation wird durch einen rein empirischen Ansatz an Meßwerte angepasst. Dieser beschreibt den Zusammenhang zwischen dem permeierten Methanolmolenstrom $\dot{n}_{\text{MeOH,perm}}$ und der Stromdichte wie folgt:

$$\dot{n}_{\text{MeOH,perm}} = P_1 \cdot \exp\left(P_2 - \frac{I}{P_3}\right) \quad (2.6)$$

Die Konstanten P_1 und P_2 werden lokal einem Kennfeld temperatur-, konzentrations- und druckabhängig entnommen.

CO_2 Bilanz

Die in der anodischen Katalysatorschicht produzierte CO_2 Menge teilt sich in einen durch die Membran diffundierenden $\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{perm}}$ und einen in den Anodenverteiler eintretenden Anteil $\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{Verteil}}$ auf:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{I}{6F} = \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{Verteil}} + \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{perm}} \quad (2.7)$$

Der CO₂ Transport durch die Membran erfolgt durch Diffusion und durch in permeiertem Wasser gelöstes CO₂. Eine physikalische Berechnung dieser Anteile ist nur bei Kenntnis der Konzentrationen und Temperaturen an den Membrangrenzflächen möglich, die im Modell nicht einzeln erfaßt werden. Daher erfolgt wie im Fall der Methanolpermeation eine rein empirische Anpassung auf der Basis von Gleichung (2.8).

$$\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{perm}} = a + \frac{b}{1 + \exp(-c \cdot I)} \quad (2.8)$$

Darin sind a, b, c von der Konzentration, der Temperatur und dem Druck abhängige Konstanten. Die Abhängigkeit wird durch die Bestimmung dieser Konstanten aus Meßdaten bei den betrachteten Konzentrationen, Temperaturen und Drücken berücksichtigt.

Ein Teil des in den Anodenverteiler eintretenden CO₂ löst sich gemäß des Henry'schen Gesetzes [Gleichung (2.9)] in Abhängigkeit vom Systemdruck p und dem Löslichkeitskoeffizienten β. Es ist bis zu CO₂ Partialdrücken von 5bar näherungsweise erfüllt [35] .

$$c_{\text{spez}} = p \cdot \beta \quad \left[\frac{\text{m}^3_{\text{CO}_2}}{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (2.9)$$

Da eine stark verdünnte Methanollösung verwendet wird, werden die Daten für die Löslichkeit von CO₂ in reinem Wasser verwendet. Für die Temperaturabhängigkeit des technischen Löslichkeitskoeffizienten β läßt sich die in Anhang B angegebene Näherungsgleichung verwenden. Aus der spezifischen Löslichkeit c_{spez} läßt sich bei Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes mit Hilfe des durch den Anodenverteiler strömenden Wassermolenstroms $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Anode}}$, der Molmasse von Wasser M_{H₂O}, des Anodendrucks p_{Anode} und der Anodentemperatur T_{Anode} der gelöste CO₂ Molenstrom $\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{gelöst}}$ ermitteln.

$$\Delta \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{gelöst}} = c_{\text{spez}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Anode}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{p_{\text{Anode}}}{R \cdot T_{\text{Anode}}} \quad (2.10)$$

Wasserbilanz

Wasser wird von der Anode durch die Membran zur Kathode transportiert ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{perm}}$). Dieser Transport erfolgt durch elektroosmotischen Drag von Wasser beim Protonentransport in der Membran. Hinzu kommt eine Diffusion von Wasser durch die Membran. Darüber hinaus muß der Einfluß eines äußeren Druckgradienten Δp berücksichtigt werden.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{perm}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Drag}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Diffusion}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}, \text{Druck}} \quad (2.11)$$

Man nimmt dabei an, daß der Wasserdrag proportional zum ionischen Strom ist. Die Protonenleitung durch die Membran und damit der Wasserdrag hängen weiterhin vom Wassergehalt der Membran ψ ab, da die Protonenleitung von der in der Membran vorhandenen Zahl der Wassermoleküle bestimmt wird [36]. Der Wassergehalt ist dabei als Verhältnis der Zahl der Wassermoleküle und der Zahl der SO_3^- -Gruppen ($\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$) in der Membran definiert. Ist die Membran vollständig gesättigt, wird für Nafion 117 ein Wert von 22 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$ gemessen [37]. Niedrigere Wassergehalte reduzieren den Drag proportional. Der Draganteil an der Wasserpermeation wird somit wie folgt berechnet.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{Drag}} = r_{\text{Drag}} \frac{I}{F} \frac{\psi}{22} \quad (2.12)$$

Der Proportionalitätsfaktor, der sogenannte Dragkoeffizient r_{Drag} , ist eine Funktion der Temperatur. Membranen, die im Gleichgewicht mit flüssigem Wasser sind, haben einen Dragkoeffizienten von 2 (bei 20 °C) bis zu 5 (bei 125°C) [37]. Für die Modellierung wird daher aus den in [37] gemessenen Einzelwerten folgende lineare Abhängigkeit für den Dragkoeffizienten von Wasser ermittelt:

$$r_{\text{Drag}} = 2 + 0,0286(T - 293) \quad (2.13)$$

Es wird angenommen, daß die Membran im realen L-DMFC Betrieb immer mit Wasser gesättigt ist und Nafion an der Anoden- und der Kathodengrenzfläche im Gleichgewicht mit flüssigem Wasser steht. Daher ist für ψ in Gleichung (2.12) ein Wert von 22 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$ anzusetzen. Die Diffusion wird durch das Wasserkonzentrationsgefälle an der anodischen ψ_{An} und kathodischen ψ_{Kat} Membrangrenzfläche getrieben. Da beide Grenzflächen wie angenommen im Gleichgewicht mit Wasser stehen und damit einen Wassergehalt von 22 $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$ aufweisen, verschwindet der Diffusionsanteil.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{Diffusion}} \sim \psi_{\text{An}} - \psi_{\text{Kat}} = 0 \quad (2.14)$$

Der Einfluß des Druckgradienten wird durch eine Serienschaltung von Permeationswiderständen von Anode, Membran und Kathode dargestellt. Die einzelnen Widerstände hängen von der lokalen Wasserkonzentration c in mol/m^3 , der dynamischen Viskosität des Porenwassers μ , der Schichtdicke δ und dem Permeabilitätskoeffizienten k_p ab. Der Permeationswiderstand der Anode wird vernachlässigt, da dort eine große Wasserkonzentration vorliegt und der Widerstand somit gering ist [38]. Der durch die Fläche A aufgrund des Druckgradienten permeierende Wassermolenstrom ergibt sich wie folgt.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{Druck}} = c_{\text{fl,eff}} \cdot \frac{k_{p,\text{eff}}}{\mu} \frac{\Delta p}{\Delta z} \cdot A = \frac{p_K - p_A}{\frac{\delta_{\text{Kat}} \cdot \mu}{c_{\text{fl,K}} k_{p,\text{Kat}}} + \frac{\delta_{\text{Membran}} \cdot \mu}{c_{\text{fl,Membran}} k_{p,\text{Membran}}}} \cdot A \quad (2.15)$$

Für die Permeabilitätskoeffizienten werden die von Bernadi und Verbrügge ermittelten Werte von $k_{p,\text{Kat}} = 4,73 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$ und $k_{p,\text{Membran}} = 1,8 \cdot 10^{-18} \text{m}^2$ für Nafion 117 verwendet [39]. Andere Permeabilitätswerte für reale Membranen und Elektroden existieren in der

Literatur nicht. Messungen der Permeabilität von Zirfon, einem der kathodischen Diffusionschicht hinsichtlich Porosität und Porenradienverteilung sehr ähnlichen Material aus der Elektrolysetechnik, bestätigen mit $k_{P,Zirfon} = 4,51 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ die von Bernadi und Verbrügge bestimmten Werte für die Kathode [40].

Das permeierte Wasser verdampft auf der Kathode bis zur durch die lokale MEA-Temperatur vorgegebenen Sättigung ($\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas,MEA}}$). Das durch die Membran transportierte und das in der kathodischen Katalysatorschicht erzeugte Wasser (Reaktion und Umsetzung von permeiertem Methanol) tritt somit als Gemisch aus flüssigem und gasförmigem Wasser in den Kathodenverteiler ein.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,Kat}} = \frac{I}{2F} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,perm}} + 2\dot{n}_{\text{MeOH,perm}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas,MEA}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,fl}} \quad (2.16)$$

Da die Stoffaustauschgeschwindigkeit für den Kondensations- und Verdampfungsvorgang nicht exakt bestimmbar ist, wird angenommen, daß sich das Dampf-Flüssiggleichgewicht sofort einstellt. Damit ergibt sich die auskondensierende beziehungsweise verdampfende Menge daraus, daß die Gasströmung beim Austritt aus dem betrachteten Volumenelement i gerade Sättigungszustand hat.

$$x_{\text{H}_2\text{O,gas},i,\text{aus}} = x_{\text{H}_2\text{O,sat},i} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O,sat}}}{p_{\text{Kat},i}} \quad (2.17)$$

Der im Verteilervolumenelement verdampfbare Wasserstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas},i}$ ergibt sich aus der Differenz der in das Volumenelement ein- und austretenden Wasserdampfströme. Der austretende Wasserdampfstrom wird über den Sättigungszustand und den aus dem Verteilervolumenelement tretenden Gasstrom $\dot{n}_{\text{Kat},i+1}$ bestimmt.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas},i} = x_{\text{H}_2\text{O,gas},i,\text{aus}} \cdot \dot{n}_{\text{Kat},i,\text{aus}} - x_{\text{H}_2\text{O,gas},i,\text{ein}} \cdot \dot{n}_{\text{Kat},i,\text{ein}} \quad (2.18)$$

Dabei ist zu beachten, daß die Verdampfung auf die tatsächlich vorhandene Wassermenge begrenzt ist. Der Sättigungsdampfdruck wird durch eine in Anhang B dargestellte Ausgleichsfunktion temperaturabhängig beschrieben.

Bei Eintritt des Wassers in den Kathodenverteiler kommt es bei einer im Vergleich zur Temperatur der MEA veränderten Verteilertemperatur zu einer Kondensation oder Verdampfung. Zur Betrachtung der lokal in der Verteilerstruktur und der MEA durch die Verdampfung erzeugten Energien ist es notwendig, den im Verteiler verdampfbaren Massenstrom in einen in der MEA und einen im Verteiler verdampften oder kondensierten Teil aufzuspalten. Dieses geschieht über das Verhältnis der Sättigungsdampfdrücke in Verteiler und integrelem MEA-Element.

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas}} &= \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas,MEA}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas,Verteil}} \\ &= \frac{p_{\text{H}_2\text{O,sat,MEA}}}{p_{\text{H}_2\text{O,sat,Verteil}}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas}} + \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O,sat,MEA}}}{p_{\text{H}_2\text{O,sat,Verteil}}} \right) \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Stoffwerte

Die mittleren Dichten und Molmassen der Stoffmischungen im anodischen und kathodischen Verteiler werden über die Molanteile x_i errechnet. Die effektiven Wärmeleitfähigkeiten und Wärmekapazitäten ergeben sich aus der Gewichtung der lokalen Massenanteile ζ_i . Die Stoffwerte der einzelnen Spezies werden durch geeignete Anpassungsfunktionen temperaturabhängig berücksichtigt.

$$\bar{y} = \sum_i x_i y_i \quad \text{beziehungsweise} \quad \bar{y} = \sum_i \zeta_i y_i \quad (2.20)$$

Um den Einfluß des Gases auf der Anode zu berücksichtigen, wird eine effektive Gemischdichte aus den Volumenanteilen von Gas z_{gas} und Flüssigkeit z_{fl} mit der Dichte der Flüssigkeitsmischung $\bar{\rho}_{\text{fl}}$ bestimmt:

$$\rho_{\text{eff}} = z_{\text{gas}} \rho_{\text{CO}_2} + z_{\text{fl}} \bar{\rho}_{\text{fl}} \quad (2.21)$$

Dabei lassen sich die Volumenanteile aus den Molanteilen unter Annahme eines idealen Gases aus der Temperatur T , dem Druck auf der Anode p_{An} , der mittleren Molmasse der Flüssigkeit $\bar{M}_{\text{fl}}$ und der allgemeinen Gaskonstante R errechnen. Die mittleren Größen im Volumenelement werden dabei unter Verwendung von z_{gas} berechnet, da die Kanäle als ideal durchmischt angenommen werden. Für den Volumenanteil des Gases gilt somit:

$$z_{\text{gas}} = \frac{\frac{x_{\text{gas}} \cdot R \cdot T}{p_{\text{An}}}}{\frac{\sum x_{i,\text{fl}} \cdot \bar{M}_{\text{fl}}}{\bar{\rho}_{\text{fl}}} + \frac{x_{\text{gas}} \cdot R \cdot T}{p_{\text{An}}}} \quad (2.22)$$

Der Molanteil des Gases x_{gas} entspricht dabei dem Molanteil des nicht gelösten CO_2 im Anodenverteiler. Er bestimmt sich aus dem Verhältnis des Gasmolenstroms $\dot{n}_{\text{gas}}$ zum Gesamtstrom $\dot{n}_{\text{gesamt}}$:

$$x_{\text{gas}} = \frac{\dot{n}_{\text{gas}}}{\dot{n}_{\text{gesamt}}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{Verteil}} - \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{gelöst}}}{\dot{n}_{\text{gesamt}}} \quad (2.23)$$

Bei Kenntnis des Volumenanteils des Gases ergibt sich der Volumenanteil der Flüssigkeit gemäß:

$$z_{\text{fl}} = 1 - z_{\text{gas}} \quad (2.24)$$

Die Bestimmung der lokalen Stoffwerte des MEA-Elements erfolgt in Kapitel 2.4.2.

Damit wurden die zur Berechnung der Stoffströme im Volumenelement i verwendeten Gleichungen vorgestellt. Bild 2.2 faßt abschließend die auftretenden Stoffströme und ihre Flußrichtungen zusammen. Im folgenden Kapitel werden die die Strömung in den Verteilerstrukturen kennzeichnenden Gleichungen und die in den Verteilern gültigen Erhaltungsgleichungen beschrieben.

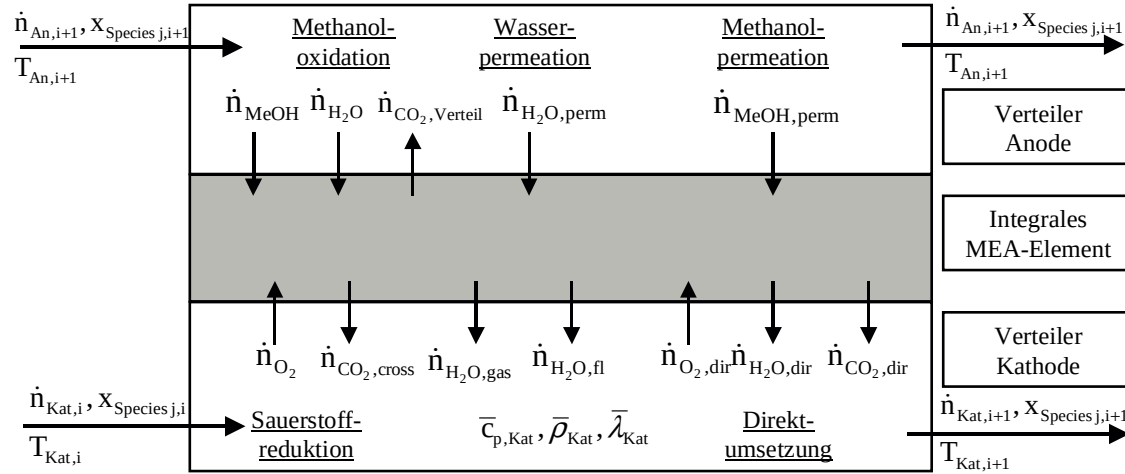


Bild 2.2: Stoffströme im Volumenelement i

2.3 Beschreibung der Verteilerstrukturen

2.3.1 Beschreibung der Strömung in den Verteilerstrukturen

Der Anodenraum wird von einem flüssigen Methanol-Wassergemisch durchströmt. Durch die Bildung von CO_2 herrscht an der Anode eine Flüssigkeitsströmung mit CO_2 Gasblasen vor. Auf der Kathode strömt feuchte Luft, die flüssiges Wasser in Form feinverteilter Tröpfchen mitführt. Es wird davon ausgegangen, daß es sich um eine stationäre Strömung eines Newtonschen Fluids handelt. Aufgrund der in Kapitel 4.1.1 bestimmten Ergebnisse kann von einer laminaren Strömung in den Manifolds und Verteilerstrukturen ausgegangen werden.

Die Strömungsverteilung in Anoden und Kathodenraum wird unter Lösung der allgemeinen Gleichungen für die Impulserhaltung (Navier Stokes Gleichungen) in den drei Raumrichtungen x , y und z gelöst. Unter den genannten Annahmen ergeben sich die Gleichungen (2.25) bis (2.27), wobei u , v und w die Strömungsgeschwindigkeiten in den drei Raumrichtungen sind.

$$\begin{aligned}
 \rho \cdot \mathbf{u} \cdot \text{div}(\mathbf{u}) + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) \\
 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + F_{Mx}
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

$$\begin{aligned} \rho \cdot v \cdot \text{div}(\mathbf{u}) + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + F_{My} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \rho \cdot w \cdot \text{div}(\mathbf{u}) + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) \\ = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + F_{Mz} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Die Navier Stokes Gleichungen müssen sowohl für den Anoden- als auch den Kathodenraum aufgestellt werden. Externe Kräfte F_M die auf ein Fluidpartikel wirken sind vor allem die Gravitationskraft und zusätzliche Reibungseffekte durch eine Zweiphasenströmung.

Bisher ist es jedoch nicht gelungen, ein theoretisches Modell zu erstellen, welches den zweiphasigen Druckverlust zuverlässig beschreiben könnte. Aus diesem Grund muß man auf experimentelle Ergebnisse zurückgreifen, um eine Zweiphasenströmung zu berechnen.

Lockhart und Martinelli haben anhand von Meßwerten einen Korrekturfaktor ϕ gebildet, mit dem der Druckverlust zweiphasiger Strömungszustände ermittelt werden kann [41]. Als Grundlage für die Berechnung dient der Druckverlust für den einphasigen Fall mit der Leerrohrgeschwindigkeit u .

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{\text{Reibung},x} = \frac{\rho}{2} \cdot u^2 \cdot \frac{1}{d_h} \cdot \zeta(\epsilon) \quad (2.28)$$

Der Korrekturfaktor ist eine Funktion des Verhältnisses der auf die Lauflänge L bezogenen Druckverluste von flüssiger zur gasförmiger Phase $\Delta p_L / \Delta p_G$. Bei Annahme identischer Reibungsbeiwerte $\zeta(\epsilon)$ ergibt sich Gleichung (2.29).

$$X^2 = \frac{\left(\Delta p / L \right)_L}{\left(\Delta p / L \right)_G} = \frac{1 - z_{\text{gas}}}{z_{\text{gas}}} \cdot \frac{\eta_L}{\eta_G} \quad (2.29)$$

ϕ kann auf den Druckverlust der Flüssigkeit ϕ_L , oder auf den Druckverlust des Gases ϕ_G bezogen werden. Außerdem unterscheidet man zwischen dem laminaren und dem turbulenten Fall wie Bild 2.3 zeigt. Der zweiphasige Druckverlust ergibt sich aus folgender Gleichung.

$$\left(\frac{\Delta p}{L} \right)_{2\text{-phasig}} = \phi_L^2 \cdot \left(\frac{\Delta p}{L} \right)_L = \phi_G^2 \cdot \left(\frac{\Delta p}{L} \right)_G \quad (2.30)$$

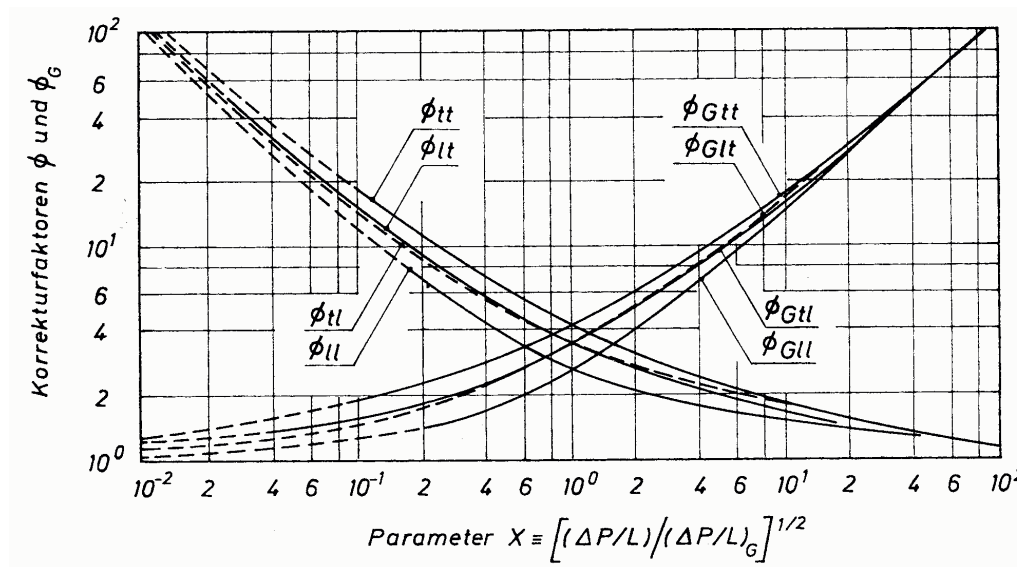


Bild 2.3: Korrekturfaktor für Zweiphasenströmung nach Lockhart und Martinelli [41]

Das Verfahren von Lockhardt und Martinelli eignet sich gut zur Berechnung des zweiphasigen Druckverlustes in horizontalen Kanälen und porösen Medien wie eine Studie von Fourar zeigt [42]. Zur Beschreibung von senkrechten Kanälen wird der Druckverlust durch einen Term erweitert, der die Förderung des zweiphasigen Systems über die Höhendifferenz L beschreibt. Er setzt sich aus der über die Volumenanteile ermittelten effektiven Dichte und der Erdbeschleunigung zusammen.

$$\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{2\text{-phasig, senkrecht}} = \left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{2\text{-phasig}} \pm \rho \cdot g \quad (2.31)$$

Das positive Vorzeichen betrifft die nach oben und das negative die nach unten gerichtete Förderung. Im Fall der Brennstoffzelle wird das Anodengemisch meist nach oben gefördert, um die CO_2 -Blasen besser auszutragen.

Der Druckverlust in den drei Raumrichtungen wird lokal anhand des Volumenanteils des Gases nach den Gleichungen (2.28) bis (2.31) berechnet und als Quelle in die Erhaltungsgleichungen (2.25) bis (2.27) eingesetzt.

2.3.2 Massenbilanz

Die allgemeine Erhaltungsgleichung für die Masse in einem Rechengebiet lautet:

$$\text{div}(\rho \cdot \mathbf{u}) = S_m \quad (2.32)$$

S_m beschreibt dabei die Summe aller Massen die in das Kontrollgebiet ein- und austreten bezogen auf das Volumen des Elements. Somit ergeben sich für die Verteiler bei Annahme eines stationären Zustandes folgende Gleichungen:

$$\operatorname{div}\left(\frac{\rho}{M}\mathbf{u}_{\text{An}}\right)=\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{Verteil}}-\dot{n}_{\text{MeOH}}-\dot{n}_{\text{MeOH,perm}}-\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}-\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,perm}} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{div}\left(\frac{\rho}{M}\mathbf{u}_{\text{Kat}}\right)=\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{dir}}+\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{perm}}-\dot{n}_{\text{O}_2,\text{dir}}-\dot{n}_{\text{O}_2} \\ -\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas}}-\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,fl}}-\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,dir}} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Für die Massenbilanzen der Einzelkomponenten gilt unter den gemachten Annahmen Gleichung (2.35):

$$\rho_i \operatorname{div}(x_i \mathbf{u}) = \operatorname{div}(\mathbf{J}_i) + S_i \quad (2.35)$$

Dabei sind x_i der Molanteil der Komponente i in der Mischung und $\mathbf{J}_i$ der diffusive Massenflußvektor der Komponente i . S_i ist der Quellen/Senkenterm der Komponente i . Die Summation der Gleichungen für alle in der Mischung vorhandenen Komponenten ergibt die Gesamtbilanz.

Die Diffusion der Komponente i im Verteiler wird dabei gemäß des Fick'schen Gesetzes mit den Massenanteilen ζ_i berechnet.

$$\mathbf{J}_i = -\rho_i \cdot D_i^{\text{eff}} \frac{\partial \zeta_i}{\partial x_i} \quad (2.36)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient der Einzelkomponente im Kathodengemisch $D_{\text{Kat}}^{\text{eff}}$ ergibt sich aus einer Gewichtung gemäß der Molanteile x_i der Gasmischung und ist für alle Gemischkomponenten identisch. Flüssiges Wasser trägt nicht zur Diffusion bei.

$$D_{\text{Kat}}^{\text{eff}} = \sum_{i \neq \text{H}_2\text{O}} x_i \cdot D_{i,\text{Luft}} \quad (2.37)$$

Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten in der Gasmischung $D_{i,\text{Luft}}$ ergeben sich nach Fuller, Schettler und Giddings [43, Da33] unter der Annahme, daß die Einzelkomponenten in Luft diffundieren. Die Berechnungsgleichungen finden sich in Anhang B.

Auf der Anode wird als Diffusionskoeffizient der Diffusionskoeffizient von Methanol in flüssigen Wasserlösungen $D_{\text{MeOH,Wasser}}$ nach Scott angesetzt [25]:

$$D_{\text{MeOH,flüssig}} = 2,8 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left[2436 \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right] \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (2.38)$$

Zur Berücksichtigung der Effekte der vorhandenen CO_2 Blasen wird dieser Flüssigdiffusionskoeffizient $D_{\text{MeOH,flüssig}}$ mit dem Volumenanteil des Gases nach Gleichung (2.24) und dem Diffusionskoeffizienten von Methanol in Luft $D_{\text{MeOH,Luft}}$ nach Fuller gewichtet.

$$D_{\text{MeOH}}^{\text{eff}} = (1 - z_{\text{gas}}) \cdot D_{\text{MeOH,flüssig}} + z_{\text{gas}} \cdot D_{\text{MeOH,Luft}} \quad (2.39)$$

2.3.3 Energiebilanz

Für den allgemeinen Fall einer Strömung eines Fluids in einem Kanal gilt

$$\rho c_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda_{\text{Fluid}} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + S_e \quad (2.40)$$

Dabei stellt S_e die Energiequellen oder Senken dar, die durch chemische Reaktion und andere volumenbezogene Quellen/Senken entstehen. Der linke Term der Gleichung bestimmt den durch Konvektion im Volumenelement transportierten Wärmestrom, während der rechte Term die Wärmeleitung repräsentiert.

Der Einfluß der Wärmeleitung in Strömungsrichtung kann gegenüber dem Wärmetransport durch Konvektion durch die Bestimmung der Pecletzahl Pe abgeschätzt werden. Bei großen Pe Zahlen kann die Wärmeleitung vernachlässigt werden. Die Pecletzahl ergibt sich aus dem Produkt der Reynoldszahl Re und der Prandlzahl Pr . Zur Bestimmung von Pe ist die Kenntnis der Geschwindigkeit u und der charakteristischen Länge L notwendig. Außerdem muß die Wärmekapazität c_p , die Dichte ρ und die Wärmeleitfähigkeit λ des strömenden Mediums bekannt sein.

$$Pe = Re \cdot Pr = \frac{u \cdot L \cdot c_p \cdot \rho}{\lambda} \quad (2.41)$$

Als Abschätzung für den Betrieb von PEFC und DMFC Zellen ergeben sich Pecletzahlen für die Kathode im Bereich von Pe_{Kat} [11–136] und für die Anode von Pe_{An} [9–429]. Somit muß im Gegensatz zu SOFC Brennstoffzellen die Wärmeleitung im Kanal berücksichtigt werden.

Als Quellen/Senken in Gleichung (2.40) kommen der Wärmeübergang vom MEA-Element an die strömenden Fluide, die durch die Edukt- und Produktströme mitgeführten Enthalpien und der Phasenwechsel von Wasser im Kathodenverteiler in Frage. Die dabei auftretenden Wärmeströme werden wie folgt beschrieben:

Der Wärmeübergang wird durch das Produkt des Wärmeübergangskoeffizienten α , der Wärmeaustauschfläche dA_{Grenz} und der Temperaturdifferenz von MEA-Element und Fluid ($T_{\text{MEA}} - T_{\text{Fluid}}$) bestimmt. α kann dabei aus der Nusseltzahl Nu , der Wärmeleitfähigkeit und der Dicke der thermischen Grenzschicht δ_{GS} bestimmt werden:

$$\alpha = Nu \cdot \frac{\lambda}{\delta_{\text{GS}}} \quad (2.42)$$

Für die Nusseltzahl existieren sowohl für turbulente als auch laminare Strömung empirische Korrelationen. Bei einer laminaren, ausgebildeten Strömung entlang von Rohren und Platten gilt bei ausgebildeter Wärmeschicht $Nu = 3,66$, bei konstantem Wärmestrom $Nu = 4,36$ [44]. Für den Fall der Brennstoffzelle ist beides nicht gegeben. Daher wird mit einem Mittelwert von $Nu = 4$ gerechnet [22].

Durch die aus den Verteilern austretenden (verbrauchten) und in die Verteiler eintretenden (in der Katalysatorschicht produzierten) Stoffströme wird die Wärme $\dot{Q}_{\text{konv}}$ transportiert. Diese wird für den Anoden- und Kathodenverteiler durch die Gleichungen (2.43) und (2.44) bestimmt:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{konv,An}} = & \frac{I}{6F} M_{\text{MeOH}} c_{p,\text{MeOH}} T_{\text{An}} + \frac{I}{6F} M_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}} T_{\text{An}} \\ & + \dot{n}_{\text{MeOH,perm}} M_{\text{MeOH}} c_{p,\text{MeOH}} T_{\text{An}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,perm}} M_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}} T_{\text{An}} \\ & - \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} c_{p,\text{CO}_2} T_{\text{MEA}} \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{konv,Kat}} = & \frac{I}{4F} M_{\text{O}_2} c_{p,\text{O}_2} T_{\text{Kat}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas,MEA}} M_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O,gas}} T_{\text{MEA}} \\ & - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,fl}} M_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}} T_{\text{MEA}} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{perm}} M_{\text{CO}_2} c_{p,\text{CO}_2} T_{\text{MEA}} \\ & + \dot{n}_{\text{MeOH,perm}} M_{\text{O}_2} c_{p,\text{O}_2} T_{\text{Kat}} - \dot{n}_{\text{MeOH,perm}} M_{\text{CO}_2} c_{p,\text{CO}_2} T_{\text{MEA}} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Zusätzlich zu den austretenden und eintretenden Stoffströmen wird an der Grenzfläche von Feststoff und Kathodenverteiler Wasser bis zur Sättigung der Luft verdampft oder kondensiert. Die dabei verbrauchte beziehungsweise freiwerdende Wärme ergibt sich aus dem Produkt der Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{K/V}}$ und dem Molenstrom der die Phase wechselt $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas,Verteil}}$. Das in der Katalysatorschicht produzierte Wasser liegt in der Diffusionsschicht und der Katalysatorschicht aufgrund der geringen Porenradien flüssig vor und wird flüssig in den Kanal transportiert. Es besitzt die Temperatur des MEA-Elements. Der Phasenwechsel findet bei Verteilertemperatur statt.

Durch die beschriebenen Effekte ergeben sich folgende Energiebilanzen für den Anoden- und Kathodenverteiler:

$$\begin{aligned} \rho \cdot c_p \left(u \frac{\partial T_{\text{An}}}{\partial x} + v \frac{\partial T_{\text{An}}}{\partial y} + w \frac{\partial T_{\text{An}}}{\partial z} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \\ \bar{\lambda}_{\text{An}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{An}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{An}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{An}}}{\partial z^2} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \\ - \dot{Q}_{\text{Konv,An}} - \alpha_{\text{An}} \cdot dA_{\text{Grenz,An}} \cdot (T_{\text{An}} - T_{\text{MEA}}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} \rho \cdot c_p \left(u \frac{\partial T_{\text{Kat}}}{\partial x} + v \frac{\partial T_{\text{Kat}}}{\partial y} + w \frac{\partial T_{\text{Kat}}}{\partial z} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \\ \bar{\lambda}_{\text{Kat}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{Kat}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{Kat}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{Kat}}}{\partial z^2} \right) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \\ - \dot{Q}_{\text{Konv,Kat}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,gas,Verteil}} \cdot \Delta H_{\text{K/V}} - \alpha_{\text{Kat}} \cdot dA_{\text{Grenz,Kat}} \cdot (T_{\text{Kat}} - T_{\text{MEA}}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

2.4 Beschreibung des Membran-Elektroden-Elements

Im oben beschriebenen integralen MEA-Element finden die elektrochemischen Reaktionen und die Stromproduktion statt. Die Temperaturverteilung entlang des MEA Elements ergibt sich aus der Lösung der Energieerhaltungsgleichung. Die entstehende Wärme wird in der Mitte des Elements erzeugt. Es erfolgt keine Trennung in anodische und kathodische Wärmeproduktion.

Der diffusive Stofftransport im Backing Layer und die elektrische Leitfähigkeit des Bipolarplattenmaterials bestimmen dabei über den Ort der Reaktion. Bei geringer elektrischer Leitfähigkeit des Materials und gleichzeitig guter Diffusion in der Diffusionsschicht findet die Reaktion unter den Stegen statt. Ist die Leitfähigkeit hoch und die Diffusivität gering wird der Kanalbereich bevorzugt. Hier wird davon ausgegangen, daß das Plattenmaterial und die Diffusionsschicht so aufeinander abgestimmt sind, daß der Reaktionsbereich homogen über Steg und Kanalregionen verteilt ist.

2.4.1 Bestimmung der Elektrodenpotentiale

Die theoretische Zellspannung U_{Zelle} ergibt sich aus der Differenz der Potentiale der einzelnen Elektrodenteilreaktionen. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung der Anoden- und Kathodenpotentiale vorgestellt. In Kapitel 4.3 erfolgt ein Vergleich der Vorstellung mit experimentell ermittelten Werten.

Die Potentiale der Einzelelektroden E_{An} und E_{Kat} ergeben sich gemäß der Nernstgleichung zu:

$$E_{\text{An}} = E_{\text{An}}^0 + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{MeOH}}}{a_{\text{CO}_2}} \right) = E_{\text{An}}^0 + \frac{R \cdot T}{6 \cdot F} \ln \left(\frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{MeOH}}}{c_{\text{CO}_2}} \right) \quad (2.47)$$

$$E_{\text{Kat}} = E_{\text{Kat}}^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) = E_{\text{Kat}}^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) \quad (2.48)$$

Dabei gilt für die Standardelektrodenpotentiale $E_{\text{An}}^0 = 0,0156 \text{ V}$ und $E_{\text{Kat}}^0 = 1,229 \text{ V}$. Die Änderung des Potentials bei Stromfluß wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [45]. Außer bei sehr kleinen Überspannungen kann der die Rückreaktion beschreibende Term vernachlässigt werden. Als Vereinfachung erhält man die Tafelgleichung, die die Elektrodenüberspannungen η_{an} und η_{kat} durch Gleichung (2.49) und Gleichung (2.50) für die DMFC beschreibt.

$$\eta_{\text{An}} = \frac{RT}{\alpha_{\text{An}} 6F} \ln \frac{i}{i_{\text{An}}^0} = b_{\text{An}} \log(i) - b_{\text{An}} \log(i_{\text{An}}^0) \quad (2.49)$$

$$\eta_{\text{Kat}} = -\frac{RT}{\alpha_{\text{Kat}} 4F} \ln \frac{|i|}{i_{\text{Kat}}^0} = -b_{\text{Kat}} \log(|i|) + b_{\text{Kat}} \log(i_{\text{Kat}}^0) \quad (2.50)$$

Die Durchtrittsfaktoren α und die Austauschstromdichten i^0 müssen experimentell für Kathode und Anode ermittelt werden. Die aus experimentellen Ergebnissen ermittelten Werte finden sich in Kapitel 4.3.

Die starke Limitierung des Anodenpotentials bei großen Stromdichten wird als Limitierung durch eine nicht-elektrochemische Ursache angesehen. In Frage kommen Transport- und Reaktionslimitierungen. Die Limitierung wird durch die Durchtrittsstromdichte i_D charakterisiert. Unter dieser Annahme ergibt sich das Anodenpotential nach Gleichung (2.51).

$$E_{An} = E_{An}^0 - b_{An} \log(i_{An}^0) + b_{An} \cdot \log(i) + b_{An} \cdot \log\left(1 - \frac{i}{i_D}\right) \quad (2.51)$$

Auf der Anode wird die Limitierung auf eine kinetische Hemmung durch eine „reaktive Desorption“ von OH_{ad} zurückgeführt. Adsorbiertes CO_{ad} reagiert mit adsorbiertem OH_{ad} zu CO_2 und macht damit blockierte Katalysatorplätze frei. Unter der Annahme kleiner Bedeckungsgrade für adsorbiertes CO_{ad} und Bedeckungsgraden für OH_{ad} von 1, ergibt sich die Durchtrittsstromdichte nach Gleichung (2.52) [9].

$$\frac{1}{i_D} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_b \cdot c} \quad (2.52)$$

Darin sind k_a und k_b temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten deren Werte empirisch bestimmt werden. Dabei gibt k_a die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion an, während k_b die Geschwindigkeit der Adsorption von CO_{ad} beschreibt.

Die aus der Methanolpermeation resultierende Überspannung η_{perm} wird als proportional zum permeierten Methanolstrom angenommen [25]:

$$\eta_{perm} = \chi \cdot \dot{n}_{MeOH,perm} \quad (2.53)$$

Der Faktor χ ist dabei eine empirische Konstante, die von der Konzentration von Methanol auf der Anode abhängt, wie Kapitel 4.3.4 zeigt.

Der Abfall des Kathodenpotentials bei hohen Stromdichten wird auf eine Massentransporthemmung aufgrund der zunehmenden Porensättigung (ϕ_{pore}) der Katalysatorschicht mit flüssigem Wasser zurückgeführt. Nach van Genuchten kann bei Kenntnis von ϕ_{pore} die relative Permeabilität k_{rel} für die Gasphase nach Gleichung (2.54) bestimmt werden [46].

$$k_{rel} = (1 - \phi_{pore})^n \cdot \left[1 - (\phi_{pore})^{\frac{1}{m}} \right]^{2m} \quad (2.54)$$

Die vorgestellte Berechnung der relativen Permeabilität wird häufig zur Berechnung der Strömungsverhältnisse in Bodenstrukturen verwendet. Die Faktoren m und n sind Konstanten, die von der Porenstruktur des Systems abhängen. Eine Vielzahl von Systemen wird mit Werten von $n=1/3$ und $m=0,77$ beschrieben [46]. Zur Übertragung der Vor-

stellung auf die Brennstoffzellenanwendung wird angenommen, daß die Sättigung der Poren linear von der in die kathodische Katalysatorschicht transportierten und der in der Katalysatorschicht produzierten Wassermenge und damit im wesentlichen vom Strom I abhängt.

$$\phi_{\text{Pore}} = C_{\text{satt}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,prod}} \sim C_{\text{satt}} \cdot I \quad (2.55)$$

Der Kehrwert der relativen Permeabilität der Pore wird als Widerstand für den Transport von Sauerstoff zum Katalysatorpartikel interpretiert. Die aus der Massentransporthemmung resultierende Überspannung wird analog der Mischpotentialüberspannung als proportional mit dem Faktor γ zum Widerstand angesetzt. Dabei ist zu beachten, daß die Transportüberspannung η_{Trans} bei relativen Permeabilitäten von eins verschwinden muß. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\eta_{\text{Trans}} = \frac{\gamma \cdot (1 - k_{\text{rel}})}{k_{\text{rel}}} \quad (2.56)$$

Das Kathodenpotential läßt sich somit nach Gleichung (2.57) bestimmen.

$$E_{\text{Kat}} = E_{\text{Kat}}^0 + b_{\text{Kat}} \log(i_{\text{Kat}}^0) - b_{\text{Kat}} \cdot \log(|i|) - \chi \cdot \dot{n}_{\text{MeOH,cross}} - \frac{\gamma}{k_{\text{rel}}} \quad (2.57)$$

Die ohm'sche Überspannung η_{Ohm} ergibt sich aus dem Produkt von Zellwiderstand R und Stromstärke I . Der Widerstand wird experimentell ermittelt.

$$\eta_{\text{Ohm}} = R \cdot I \quad (2.58)$$

Somit ergibt sich für das Zellpotential U_{Zelle} :

$$U_{\text{Zelle}} = E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}} - R \cdot I \quad (2.59)$$

2.4.2 Energiebilanz

Die irreversiblen Vorgänge in der Zelle führen zu einer Wärmeproduktion $\dot{Q}_{\text{irr}}$. Diese setzt sich aus den Entropieverlusten, den Verlusten aufgrund von Überspannungen und der Erwärmung aufgrund des ohm'schen Widerstandes zusammen. Dieses entspricht der Differenz zwischen der sich aus der thermoneutralen Spannung und dem Strom ergebenden Leistung und tatsächlich abgegebener Leistung.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{irr}} &= -\frac{T_{\text{MEA}} \Delta S_{\text{MeOH}}}{6 \cdot F} I + I \sum \eta + I^2 R \\ &= \frac{I}{6F} \Delta H_{\text{Reak}} - U_{\text{Zelle}} \cdot I \end{aligned} \quad (2.60)$$

Für die DMFC kommt Wärme durch die Direktumsetzung des permeierten Methanols in der kathodischen Katalysatorschicht hinzu. Diese berechnet sich aus dem umgesetzt-

ten Methanolstrom $\dot{n}_{\text{MeOH, Umsetz}}$ und der Reaktionsenthalpie der Methanolumsetzung ΔH_{Reak} :

$$\dot{Q}_{\text{direkt}} = \dot{n}_{\text{MeOH, Umsetz}} \cdot \Delta H_{\text{Reak}} \quad (2.61)$$

Außerdem wird Enthalpie durch die in das MEA-Element ein- und austretenden Massenströme zwischen den Verteilern und dem MEA-Element transportiert ($Q_{\text{Konv, An}}$, $Q_{\text{Konv, Kat}}$). Darüber hinaus wird Wärme durch Wärmeübergang mit den Fluiden ausgetauscht.

Innerhalb des MEA-Elements kommt es zu Wärmeleitung und Strahlung. Die Strahlung kann bei Niedertemperaturbrennstoffzellen jedoch aufgrund der geringen Temperaturen vernachlässigt werden. Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} ergibt sich aus den Einzelkomponenten der MEA. Anode und Kathode bestehen im wesentlichen aus Graphitgewebe und strömendem Fluid. Katalysator und Polymer können beide wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeiten vernachlässigt werden. Bei der Errechnung des Effektivwertes wird angenommen, daß Graphitgewebe und Fluid die gleiche Temperatur haben. Die Gewichtung erfolgt gemäß den Massenanteilen. Es zeigt sich, daß der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit von Graphit in anodischer und kathodischer Diffusions- und Katalysatorschicht überwiegt. Die Membran besteht aus Polymer und Wasser. Da Wasser die wesentlich bessere Wärmeleitfähigkeit besitzt, wird für die Membran die Leitfähigkeit von Wasser verwendet. Die effektive Leitfähigkeit der MEA λ_{eff} ergibt sich gemäß:

$$\frac{\delta_{\text{gesamt}}}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{\delta_{\text{Anode}}}{\lambda_{\text{Anode}}} + \frac{\delta_{\text{Membran}}}{\lambda_{\text{Membran}}} + \frac{\delta_{\text{Kathode}}}{\lambda_{\text{Kathode}}} \quad (2.62)$$

Bei Verwendung realer Abmessungen für die Dicken δ der Bereiche ergibt sich ein Wert von etwa 1,3 W/mK.

Die Wärmekapazitäten von Anode und Kathode ergeben sich ebenfalls aus der Massengewichtung von Graphit und Wasser. In der Membran wird die Wärmekapazität von Wasser verwendet. Der Effektivwert ergibt sich aus einer Massengewichtung von Anode, Kathode und Membran. Die effektive Dichte wird durch eine Gewichtung mit den Volumenanteilen ermittelt.

Mit den gemachten Annahmen ergibt sich folgende Energiebilanz für das integrale MEA-Element:

$$\begin{aligned} \rho \cdot dV \cdot c_{p,F} \frac{\partial T_{\text{MEA}}}{\partial t} = 0 = \lambda_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial^2 T_{\text{MEA}}}{\partial x^2} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \\ - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O, gas, MEA}} \Delta H_{\text{K/V}} + \alpha_{\text{An}} \cdot dA_{\text{Grenz, An}} \cdot (T_{\text{An}} - T_{\text{MEA}}) \\ + \alpha_{\text{Kat}} \cdot dA_{\text{Grenz, Kat}} \cdot (T_{\text{Kat}} - T_{\text{MEA}}) + \dot{Q}_{\text{irr}} + \dot{Q}_{\text{dir}} \\ + \dot{Q}_{\text{Konv, An}} + \dot{Q}_{\text{Konv, Kat}} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Mit den in den Kapiteln 2.2 bis 2.4 vorgestellten Gleichungen lassen sich die Vorgänge in der DMFC beschreiben und die lokalen Temperaturen und Konzentrationen berechnen. Die für ein Volumenelement i geltenden Stoffströme und Energieflüsse werden aus Gründen der Übersicht abschließend in Bild 2.4 zusammengefaßt:

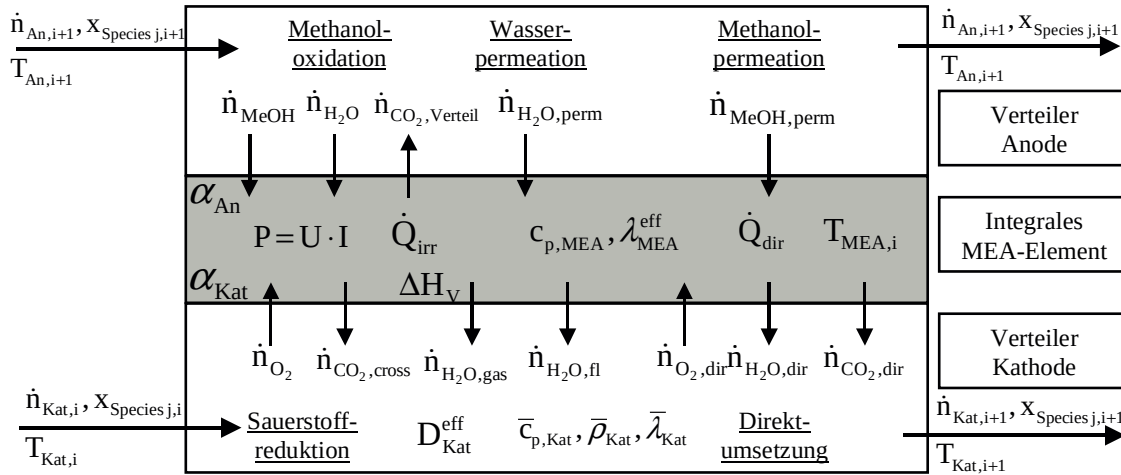


Bild 2.4: Stoff- und Wärmeströme im Volumenelement i

2.5 Programmtechnische Umsetzung der Modellierung

Ziel der Arbeit ist es, unterschiedliche Geometrien von Zelle und Stack zu untersuchen. Daher ist es notwendig ein Modellierungswerkzeug zur Verfügung zu haben, daß eine schnelle und flexible Geometrie und Rechengittererzeugung ermöglicht. Des weiteren müssen Randbedingungen schnell verändert werden können. Es ist daher sinnvoll ein kommerziell verfügbares CFD-Programm zu verwenden. Dieses bietet weiterhin den Vorteil auf implementierte Lösungsalgorithmen zurückgreifen zu können.

Das ausgewählte Softwarepaket FLUENT besteht aus zwei Programmteilen. „Gambit“ stellt ein CAD-Werkzeug zur flexiblen Geometrie- und Gittererzeugung dar. In „Fluent“ erfolgt die Definition der Randbedingungen und unter Lösung der Erhaltungsgleichungen für Masse, Momente und Energie die Berechnung der Konzentrations-, Strömungs- und Temperaturverteilung im Rechengitter. Für die Beschreibung der Vorgänge in einer Brennstoffzelle ist es notwendig, elektrochemische Vorgänge und daraus resultierende Quellen und Senken an Energie und Masse vorzusehen. In Fluent steht dazu die Möglichkeit zur Verfügung, Berechnungen in externen Subroutinen sogenannten User Defined Functions (UDF) durchzuführen und als Quellterme an den Solver zu übergeben. Diese User Defined Functions werden in einer an die Programmiersprache C angelehnten Sprache vom Anwender selber erstellt.

2.5.1 Rechenvorgänge

Die in den vorherigen Kapiteln beschriebene Modellvorstellung wird durch das Vorsehen von fünf FLUENT-Rechengebieten umgesetzt, wie Bild 2.5 erläutert.

Die Anoden- und Kathodenverteiler werden als Fluid-Regionen definiert. Fluent löst in diesen Regionen die Erhaltungsgleichungen für Masse, Energie und Momente [Gleichungen (2.33) bis (2.36) und Gleichung (2.40)]. Es können frei definierte Stoffmischungen in Fluid-Regionen vorgegeben werden. Im Bereich des Anodenverteilers strömt ein Gemisch aus Methanol, Wasser und CO_2 . Auf der Kathode liegt eine Mischung aus Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Methanoldampf und flüssigem Wasser vor.

Das dritte Rechengebiet, die MEA, wird als „Solid-Region“ und damit als Feststoff definiert. Im vorliegenden Modell werden die effektiven MEA Stoffwerte nach Gleichung (2.62) vorgesehen. Es erfolgt die Lösung der Energierhaltungsgleichung (2.63).

An die Verteilerregionen schließt sich jeweils ein Interkonnektor als Solid-Region an. Dieser repräsentiert den Teil der bipolaren Platte, in den keine Strukturen eingebracht sind. Die Energieerhaltungsgleichung für einen Feststoff nach Gleichung (2.63) ohne Berücksichtigung von Quellen- und Senkentermen wird gelöst.

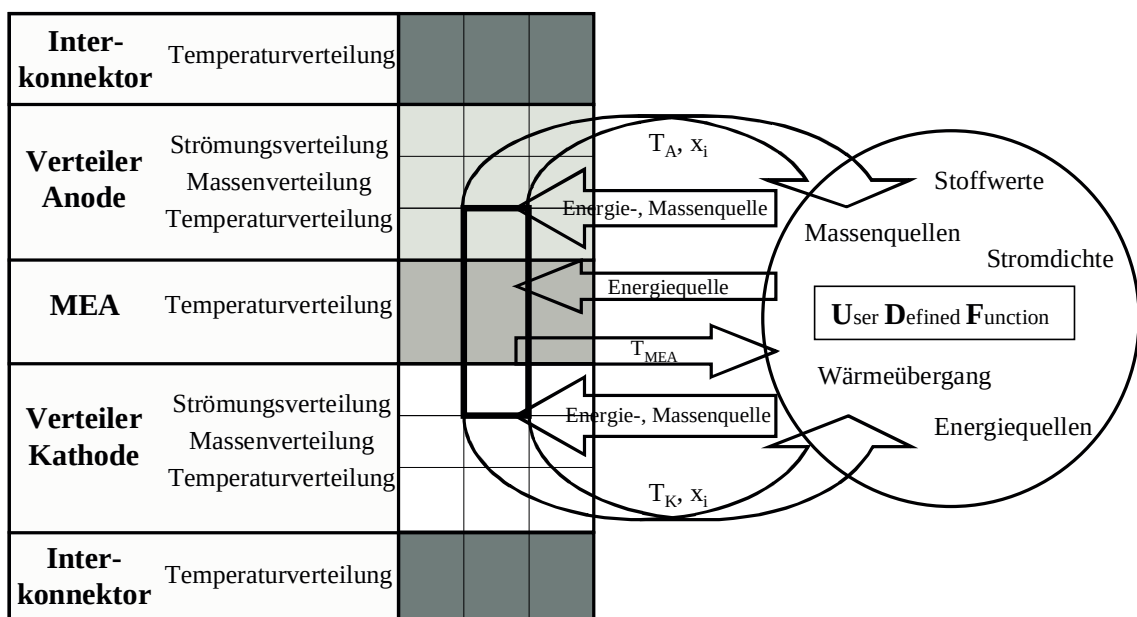


Bild 2.5: Rechenstruktur des DMFC Modells

Die Quellen und Senken für Masse und Energie werden in einer UDF berechnet. Dazu ist es notwendig, die lokale Temperatur im MEA-Element und die lokalen Konzentrationen und Temperaturen aus den angrenzenden Fluid-Elementen in die UDF am Ende jeder Iteration zu übertragen. Mit diesen Informationen erfolgt die Berechnung des lokal produzierten Stroms und daraus die Bestimmung der Quellen [Gleichungen (2.1) bis (2.3)]. Des weiteren werden die effektiven Stoffwerte in den einzelnen Rechenregionen

und die Wärmeübergangskoeffizienten an den Grenzflächen der einzelnen Rechenregionen ermittelt. Diese Ergebnisse werden auf Variablen gespeichert und vor Beginn der folgenden Iteration als Quellen und aktuelle Stoffwerte in den Fluent Rechenregionen implementiert.

Mit dieser Rechenstruktur ist es möglich die Verteilung von Temperatur, Geschwindigkeit, Massenverteilung und Stromdichte zu ermitteln. Für die Bestimmung der lokalen Stromdichte ist in der UDF ein in Bild 2.6 beschriebenes iteratives Verfahren notwendig.

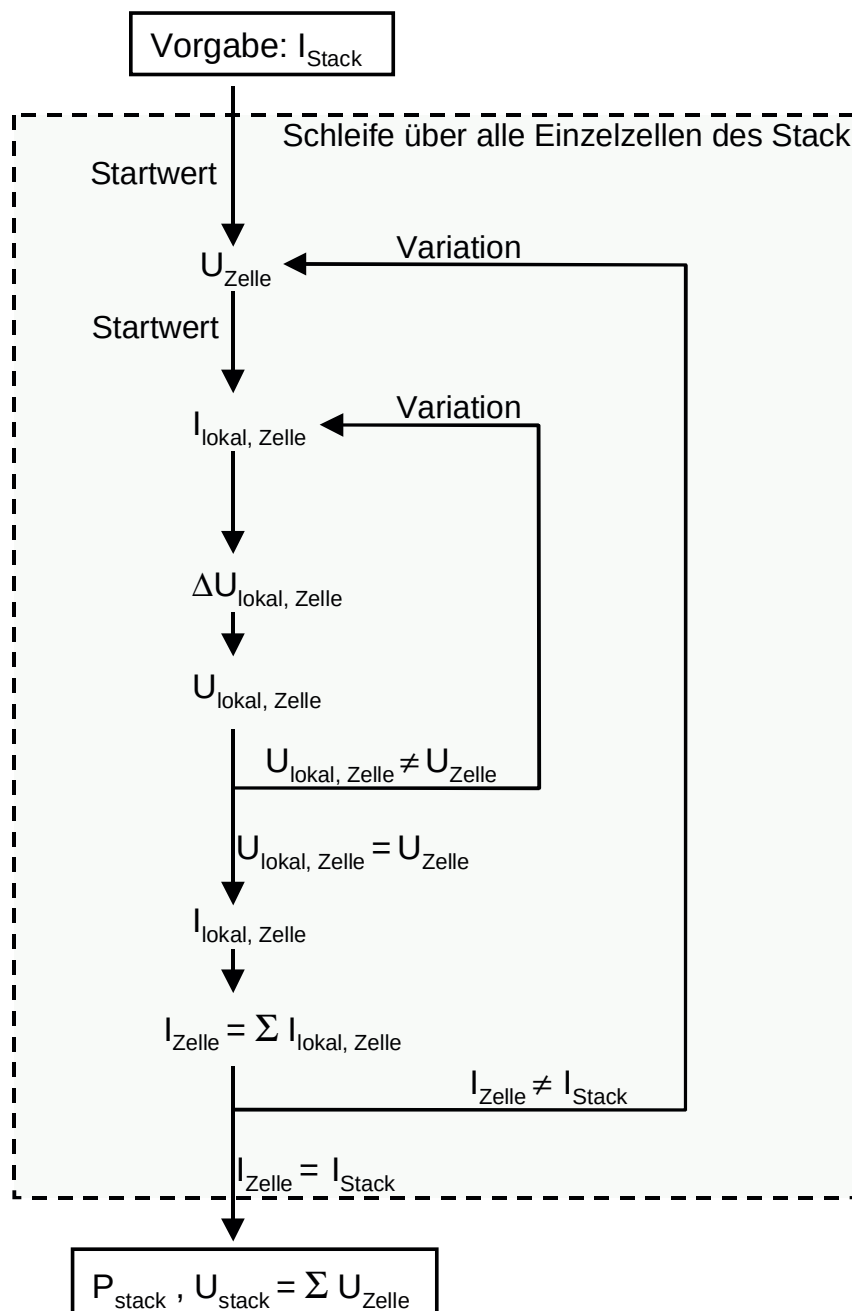


Bild 2.6: Iterationsverfahren zur Bestimmung der lokalen Stromdichteverteilung im DMFC Stack

Der in einem lokalen Rechelement einer Einzelzelle produzierte Strom wird durch die Zellspannung U_{Zelle} , die errechnete lokale MEA-Temperatur und die errechneten lokalen Eduktkonzentrationen bestimmt. Wird ein lokaler Strom $I_{\text{lokal,Zelle}}$ als Startwert angenommen, ergibt sich daraus die lokale Überspannung $\Delta U_{\text{lokal,Zelle}}$ und damit auch die lokale Spannung $U_{\text{lokal,Zelle}}$. Der lokale Strom wird so lange variiert, bis die lokale Spannung bei der lokalen MEA-Temperatur und den lokalen Eduktkonzentrationen mit der vorgegebenen Zellspannung übereinstimmt. Mit dieser über alle Rechenzellen der Einzelzelle laufenden Iterationschleife läßt sich die Verteilung der Stromdichte in einer Einzelzelle bestimmen.

Um einen Stack zu berechnen, sind weitere Iterationsschleifen notwendig. Aufgrund der seriellen Verschaltung der Einzelzellen in einem Stack, ist der vom Stack produzierte Strom in jeder Einzelzelle identisch. In jeder Einzelzelle stellt sich jedoch je nach lokaler Temperatur und Eduktkonzentration eine unterschiedliche Zellspannung ein.

Bei Vorgabe des Stackstroms I_{Stack} und eines Startwertes für die Einzelzellspannung U_{Zelle} ergibt sich aus der oben beschriebenen Schleife über die Einzelzelle die lokale Stromverteilung. Die Einzelzellspannung wird so lange variiert bis die Summe der lokalen Einzelzellströme $I_{\text{Zelle}} = \sum I_{\text{lokal,Zelle}}$ gleich dem Stackstrom ist. Diese Rechnung wird in einer weiteren Schleife für alle Einzelzellen des Stacks wiederholt.

Damit ist es möglich, die lokale Strom- und Spannungsverteilung und damit auch die Verteilung von Konzentration und Temperatur in einem Stack zu berechnen.

2.5.2 Beschreibung der Strömung

In einem ersten Schritt wurden die realen Abmessungen und Strukturen der verwendeten Strömungsverteiler und Manifolds in Gambit abgebildet und mit Rechengittern versehen. Rechnungen an einer Referenzgeometrie, einem mit Luft durchströmten Quader und Vergleich von Literaturwerten [43, Lb7], zeigen, daß sehr viele Rechenzellen zur korrekten Berechnung der auftretenden Druckverluste und Geschwindigkeiten notwendig sind. Die Strömungskanäle müssen im Querschnitt um eine Rechengenauigkeit von unter 5% zu erreichen mit 8·8 Zellen vernetzt werden. Die Rechenzellen in Strömungsrichtung können um einen Faktor 5 gegenüber dem Querschnitt gestreckt werden. Bei diesen Vorgaben ergeben sich für eine Gesamtzelle (Strömungsstruktur Anode und Kathode, integrales MEA Element) bei Verwendung einer 1mm Kanal/1mm Steg Struktur und einer aktiven Fläche von 100cm² eine Zellenzahl von 1,4 Millionen. Dieses führt zu nicht akzeptablen Rechenzeiten.

Daher wird nach einer vereinfachten Berechnung der Strömungsverteilung in Fluent gesucht. Die unterschiedlichen Verteilerstrukturen werden als Schüttung mit einer charakteristischen Druckverlustcharakteristik abgebildet. In Fluent existiert dazu als vorimplementierter Ansatz das sogenannte „porous media model“. In diesem Modell werden in den Impulserhaltungsgleichungen [(2.25) bis (2.27)] für die drei Raumrichtungen i zusätzliche Verlustterme eingeführt. Der Druckverlust Δp setzt sich aus zwei Teilen

zusammen. Einem Reibungsterm nach Darcy Δp_{Darcy} und einem Beschleunigungsterm $\Delta p_{\text{Beschleunigung}}$, der bei laminarer Strömung vernachlässigt werden kann.

$$\Delta p_i = \Delta p_{\text{Darcy},i} + \Delta p_{\text{Beschleunigung},i} = \frac{\eta}{\alpha_i} u_i + C_2 \frac{1}{2} \rho |u_i| u_i \quad (2.64)$$

$1/\alpha_i$ und C_2 sind von der Verteilerstruktur abhängige Widerstandsfaktoren, die die charakteristische Druckverlustcharakteristik bestimmen. Sie können in den drei Raumrichtungen unterschiedlich vorgegeben werden. Bei Verwendung von Kanalstrukturen wird der Widerstandsfaktor senkrecht zur Hauptströmungsrichtung zu $1/\alpha_x = \infty$ gesetzt, da die Strömung in einer Kanalstruktur nicht die Möglichkeit hat sich quer über die bipolare Platte zu verteilen. Bei Füßchenstrukturen und anderen Strukturen mit Querverteilungsmöglichkeiten senkrecht zur Hauptströmungsrichtung wird der Widerstandsfaktor in allen Richtungen gleich gesetzt. Der Beschleunigungsterm mit C_2 als charakteristischer Größe wird vernachlässigt, da im betrachteten Strömungsbereich laminare Strömung herrscht.

Die Werte für $1/\alpha$ werden aus den für Druckverluste in Schüttungen gültigen Gleichungen ermittelt. Der Druckverlust der Schüttung $\Delta p_{\text{Schüttung}}$ ergibt sich nach Gleichung (2.65) aus der Geschwindigkeit in der Schüttung $u_{\text{Schüttung}}$, dem hydraulischen Durchmesser der Schüttung d_h und der Dichte des Mediums ρ .

$$\Delta p_{\text{Schüttung}} = \mu \xi_{\text{Reib}} \cdot \frac{1}{d_h} \frac{\rho}{2} u_{\text{Schüttung}}^2 \quad (2.65)$$

Der Umwegfaktor μ hat für Kanäle den Wert $\mu_{\text{Kanal}}=1$; für Füßchen und Strukturen mit Querverteilung $\mu_{\text{Fuss}}=2,2$ [43, Le1]. Nach Kast gilt für den Widerstandsbeiwert einer Schüttung ξ_{Reib} [43, Le1]:

$$\xi_{\text{Reib}} = \frac{a}{\text{Re}} + \frac{b}{\text{Re}^{0,1}} \quad \text{für } \text{Re} < 2 \cdot 10^4 \quad (2.66)$$

Dieser Ansatz kombiniert einen laminaren Anteil mit dem Koeffizienten a und einen turbulenten Anteil mit dem Koeffizienten b . Die in Kapitel 4.1.2 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß Füßchen- und Kanalstrukturen im für den Brennstoffzellenbetrieb relevanten Bereich ein laminares Verhalten zeigen. Der Faktor b kann in Gleichung (2.66) zu Null gesetzt werden.

Der eine Verteilerstruktur kennzeichnende Widerstandsfaktor $1/\alpha_i$ für das „porous media model“ ergibt sich dann aus den charakteristischen Größen der Schüttung:

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{\mu \cdot a}{2 \cdot d_h^2 \cdot \epsilon} \quad (2.67)$$

Der hydraulische Durchmesser der Verteilerstruktur $d_{h,PI}$ wird anhand des Verhältnisses von Hohlraumvolumen V_L und benetzter Oberfläche A gebildet:

$$d_{h,Pl} = \frac{4 \cdot V_L}{A} \quad (2.68)$$

Die Geschwindigkeit $u_{Schüttung}$ ergibt sich aus der Leerrohrgeschwindigkeit u_0 und der Porosität ε ermittelt:

$$u_{Schüttung} = \frac{u_0}{\varepsilon} \quad (2.69)$$

Die Porosität ist als Verhältnis von Hohlraumvolumen V_L zu Gesamtvolumen V_{Ges} definiert.

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_{Ges}} = \frac{V_L}{V_L + V_{Schüttung}} \quad (2.70)$$

Die betrachteten Verteilerstrukturen weisen alle rechteckige Strukturen auf. Der Faktor a muß also die Druckverlustcharakteristik bei unterschiedlichen rechteckigen Querschnitten beschreiben. Für den Druckverlustbeiwert in Rechteckgeometrien beliebigen Querschnitts mit der Kanalhöhe c und der Kanalbreite b läßt sich ein Korrekturfaktor $f(c,b)$ im Vergleich zur Durchströmung von Rohrquerschnitten herleiten [47].

Unter Annahme der Hagen Poissonsche Gleichung und der Randbedingung, daß die Geschwindigkeiten an den Wänden gleich Null sind, erhält man bei Durchführung einer Fourier-Reihenentwicklung die auf den hydraulischen Durchmesser d_h des Rechteckquerschnitts bezogene Verlustziffer ζ [47]:

$$\zeta = \frac{64}{Re} \cdot \frac{1}{d_h} \cdot f(c/b) \quad (2.71)$$

Dabei gilt

$$f(c/b) = \left\{ 2 \cdot \left[\frac{c}{b} + 1 \right]^2 \cdot \left[\frac{1}{3} - \frac{c}{b} \cdot \frac{64}{\pi^5} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tanh(m \cdot b/2)}{(2n-1)^5} \right] \right\}^{-1} \quad (2.72)$$

wobei

$$m = \frac{\pi}{c} \cdot (2n-1) \quad (2.73)$$

Für eine ebene Kanalströmung ($c/b = 0$) ergibt sich $f(c/b) = 1,5$, wie für die Strömung entlang ebener Wände. Für quadratische Querschnitte wird $f(c/b)$ zu 0,89.

Der Faktor a aus Gleichung (2.66) kann somit nach Gleichung (2.74) bestimmt werden. In Kapitel 4.1.2 werden Werte für a experimentell bestimmt und mit der hier vorgestellten Berechnungsmethode verglichen.

$$a = 64 \cdot f(c, b) \quad (2.74)$$

Die Modellvorstellung einer Schüttung erlaubt die Berechnung der Strömungsverteilung bei einer relativ geringen Zellenzahl. Dieses ermöglicht die Berechnung großer Zellen und Stacks. Ein weiterer Vorteil dieses Ansatzes ist, daß verschiedene Verteilerstrukturen nur durch Veränderung der Druckverlustcharakteristik beschrieben werden können. Es muß keine aufwendige Geometrieerstellung erfolgen. Die Verifikation der Modellvorstellung erfolgt in Kapitel 4.1. Die mit der Modellvorstellung ermittelten Strömungsverteilungen zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

3 Verwendete Meßaufbauten und Meßmethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Meßaufbauten und Meßmethoden zur Untersuchung der Strömung auf der Kathode und der Anode, sowie der Temperaturverteilung in DMFC Zellen kurz vorgestellt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Meßaufbauten und Meßmethoden erfolgt in [48], [49], [50] und [51].

3.1 Teststand zur Untersuchung der Kathodenstrmung

In diesem Teststand wird die Strömungssituation im Kathodenraum der DMFC-Einzelzelle unter Variation der Verteilerstrukturen und der Manifoldgeometrie untersucht. Die Untersuchung beschränkt sich auf die einphasige Gasströmung. Gemessen wird der lokal auf der Zelle auftretende Druckverlust als Maß für die Gleichverteilung der Strömung. Da die Geschwindigkeit proportional zur Druckdifferenz ist, entspricht das Verhältnis zwischen der lokalen Druckdifferenz und der mittleren Druckdifferenz dem Verhältnis aus lokaler Geschwindigkeit zu mittlerer Geschwindigkeit.

Der im folgenden beschriebene Meßaufbau wird im weiteren auch als Druckverlustteststand bezeichnet.

3.1.1 Versuchsaufbau und Meßmethode

Als Arbeitsmedium wird Druckluft aus dem Institutsnetz verwendet. Ein Druckminderer verhindert, daß Druckschwankungen im Netz die Meßergebnisse beeinflussen. Ein Volumenstromregler (Bronkhorst High-Tech) regelt den über die Strömungszelle geführten Volumenstrom. Auf der Strömungszelle sind 48 Druckmeßpunkte vorgesehen. Die Druckmeßpunkte können über ein Multikanal Scangert mit 48 Eingängen abgefragt werden. Zur Messung der Druckdifferenz (Δp) zwischen einem beliebigen Bezugspunkt und dem Meßpunkt stehen zwei Differenzdruckmesser der Firma MKS zur Verfügung: Bei niedrigen Druckverlusten ein Gerät mit einem Meßbereich bis 10 mbar und einer Auflösung der Anzeige von 1/1000 mbar. Bei hohen Druckverlusten eines mit einem Meßbereich von 100 mbar und einer Auflösung von 1/100 mbar. Absolute Meßfehler der Geräte haben keine Bedeutung, da Druckdifferenzen gemessen werden und Meßfehler in alle Meßpunkte eingehen.

3.1.2 Strömungszelle

Um unterschiedliche Geometrien im Experiment untersuchen zu können, ist die Strömungszelle modular aufgebaut. Die Strömungsmuster und Manifoldbauformen lassen sich in weiten Bereichen variieren. Die Strömungsplatten sind so konstruiert, daß die Kanäle jeweils unter den Druckmebohrungen des Gehäuses liegen. Der Aufbau der Strömungszelle ist in Anhang B dargestellt.

Um die eintretende Strömung hinter dem Einlaufstutzen auf die gesamte Breite der Strömungsplatte zu verteilen, wird sie durch zwei feine Drahtgewebe geleitet. Dies ist vor allem für die Vorversuche wichtig, in denen die Widerstandsbeiwerte der einzelnen Strömungsplatten durch parallele Anströmung ohne Manifold ermittelt werden. Hinter den Drahtgeweben befindet sich ein Einlaufraum, in dem die Strömung vergleichmäßigt wird. Über einen Keil wird die Strömung zum Einlaßkanal geführt, der wahlweise seitlich oder mittig angeordnet werden kann. Im nachfolgenden Manifold verteilt sich die Strömung auf die gesamte Breite der Strömungsplatte.

Für die Manifoldhöhe wurden 3mm gewählt. Dies ist etwas mehr als die 1 bis 2mm hohen Kanäle, da in der Brennstoffzelle für den Manifold neben der Kanalhöhe auch die Dicke der Membran-Elektroden-Einheit zur Verfügung steht. Die Breite des Manifolds wurde dabei zwischen 8,3 und 66,7mm variiert, um das Verhältnis der freien Querschnittsflächen des Manifolds und der Strömungsplatte zwischen 0,5 und 4 variieren zu können. Auf der anderen Seite der Strömungsplatte entweicht der Druckluftstrom hinter Auslaßmanifold und Auslaßkanal in die Umgebung.

Über der gesamten Strömungsplatte sind Druckmeßpunkte in einem Rasterabstand von 12mm angeordnet. Des weiteren gibt es in jedem Manifold jeweils eine Reihe Druckmeßpunkte. In Bild 3.7 sind die aus den 416 möglichen Meßstellen ausgewählten 48 Druckmeßpunkte mit ihren Koordinaten eingezeichnet. Die Reihen in den Manifolds sind mit M1 (Einlaßmanifold) beziehungsweise M2 (Auslaßmanifold) beschriftet.

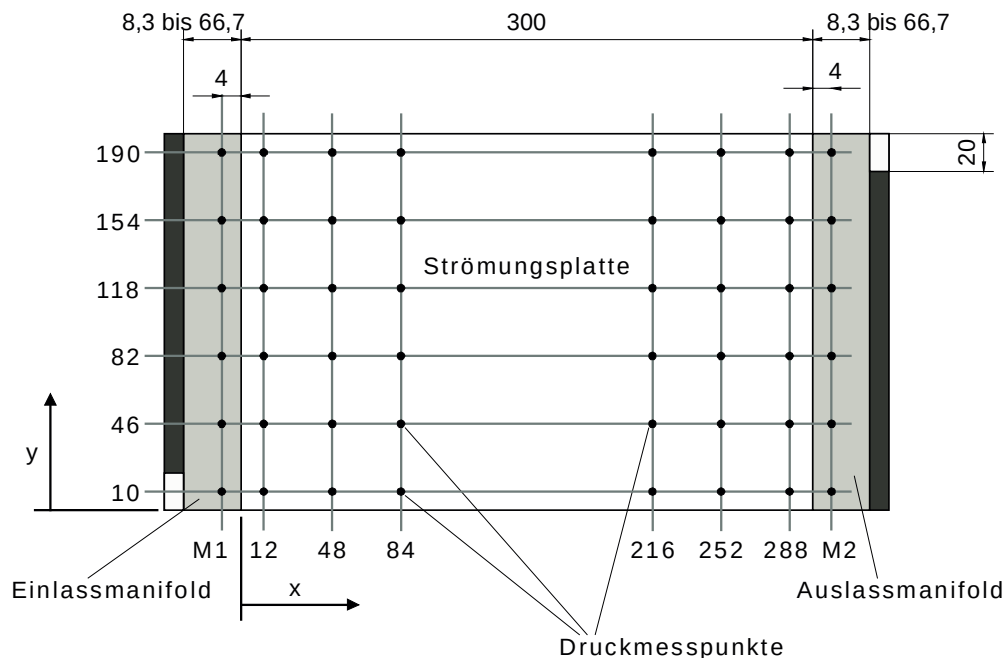


Bild 3.7: Lage der Druckmeßpunkte[48]

3.1.3 Untersuchte Strukturen

In dieser Arbeit werden Strömungsstrukturen mit möglichst geringen Druckverlusten untersucht, um den parasitären Systemverbrauch durch Pumpen und Verdichter gering zu halten. Daher konzentriert sich das Interesse auf Kanal- und Füßchenstrukturen. Darüber hinaus werden vielversprechende Variationen der Füßchenstrukturen getestet. Die untersuchten Strömungsmuster sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

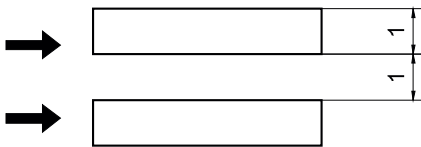
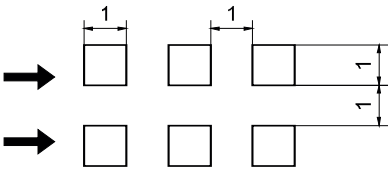
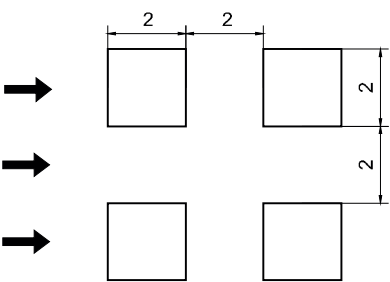
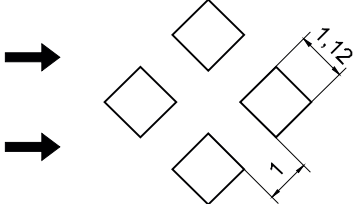
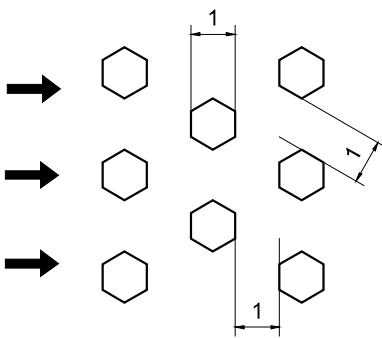
Plattentyp	Kanalhöhe [mm]	Porosität [-]	Struktur
1mm Kanäle	1	0,5	
1mm-Füßchen	1	0,75	
2mm-Füßchen	2	0,75	
1,12mm Raute	1	0,72	
1mm Sechseck	1	0,81	

Tabelle 3.1: Untersuchte Strömungsstrukturen im Druckverlustteststand

3.2 Messeinrichtung zur Untersuchung der Anodenströmung

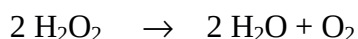
Der Teststand dient dazu, die Strömungssituation im Anodenraum der realen DMFC-Einzelzelle unter Variation der Verteilerstrukturen und der Manifoldgeometrie zu untersuchen. Auf der Anode strömt ein flüssiges Methanol-Wasser-Gemisch. Durch die elektrochemische Umsetzung entstehen in dem flüssigen Gemisch CO_2 Gasblasen. In diesem Teststand werden sowohl einphasige Untersuchungen als auch Untersuchungen zum Einfluß von Gasblasen auf die Strömungsverteilung durchgeführt.

3.2.1 Versuchsaufbau und Meßmethode

Eine Zahnradpumpe Pumpe (VERDERGEAR 1000 Digit) fördert entsalztes Wasser oder Peroxidlösung aus einem Flüssigkeitsreservoir (Fassungsvermögen 25l entsalztes Wasser oder 5l Wasserstoffperoxidlösung) über die Testzelle wahlweise zurück in das Flüssigkeitsreservoir oder in den Abfluß. Ein Manometer (AZ1200, Fa. Schoppe & Faesser GmbH) mißt den Druckverlust über der Testzelle. Eine digitale Kamera (Panasonic DX10) nimmt von der Strömungsplatte 10 Bilder pro Sekunde auf. Diese werden am Rechner digital ausgewertet.

Zur Untersuchung einphasiger Phänomene wird der Teststand mit Wasser bei 30°C durchströmt. Mittels einer Dosierpumpe (ismatec) kann auf der Platte ein in entsalztem Wasser gelöster Lebensmittelfarbstoff (E124) in die Wasserströmung injiziert werden. Anhand der Verteilung der Flüssigkeit werden Rückschlüsse auf die Strömungsverteilung gezogen.

Zur Untersuchung der zweiphasigen Strömung wird als Ersatzfluid für Methanol eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung (H_2O_2) verwendet. Sie wird im einphasigen Zustand dem Versuchsraum zugeführt. Der Anodenraum ist, wie im Realfall, mit einer MEA belegt. Durch den Kontakt des H_2O_2 mit dem Katalysator zerfällt dieses zu Wasser und Sauerstoff.



Durch diesen Vorgang nimmt der Gasanteil vom Eintritt bis zum Austritt kontinuierlich zu. Durch Variation der H_2O_2 -Konzentration läßt sich die Menge des erzeugten Gases so beeinflussen, daß die Simulation jeder gewünschten Stromdichte möglich ist.

Das Gasvolumen wird in einem Gasabscheider gemessen und entfernt. Die restliche H_2O_2 -haltige Flüssigkeit wird in den Vorratsbehälter zurückgeführt. Durch diese Rezirkulation ist neben einer H_2O_2 Einsparung sichergestellt, daß die Flüssigkeit jederzeit mit Sauerstoff gesättigt ist. Wäre dies nicht der Fall, würde das in der Zelle anfallende Gas teilweise in der flüssigen Phase gelöst werden, anstatt gasförmig anzufallen.

Durch dieses Verfahren ist auf sehr einfache Weise möglich, die Strömungssituation im realen DMFC Betrieb bei jeder beliebigen Stromdichte nachzustellen und zu untersuchen. Unterschiedliche Strömungsverteilerstrukturen können mit geringem konstruktiven Aufwand untersucht werden.

3.2.2 Strömungszelle

Die Strömungszelle ist modular aufgebaut. Manifolds und Strömungsprofile können unabhängig voneinander ausgetauscht werden. Die Tiefe aller im Versuch verwendeten Strukturen beträgt 2mm. Die Zelle ist aus transparentem Plexiglas gefertigt, um eine optische Auswertung der Strömung zu ermöglichen. Sie besteht aus den vier Modulen Strömungsstruktur, Einlaßmanifold, Auslaßmanifold und Plattenrückseite. Zu- und Ablauf befinden sich auf der Plattenrückseite. Dort befinden sich ebenfalls kleine Injektionsdüsen, durch die der Farbstoff für die Untersuchung der Einphasenströmung eingespritzt werden kann. Es existieren auf der Höhe 10mm, 150mm und 250mm gemessen vom Anfang der Verteilerstruktur solche Düsenreihen. Pro Reihe sind je 5 Düsen ($\phi_{\text{Düse}}=0,75 \text{ mm}$) bei einer Breite von 2mm, 52mm, 100mm, 147mm und 196mm in den Kanälen oder zwischen den Füßchen angebracht. Die MEA wird zwischen Strömungsprofil und Plattenrückseite angebracht. Durch Verschraubung der Plattenrückseite und der Strömungsstruktur wird sie fixiert.

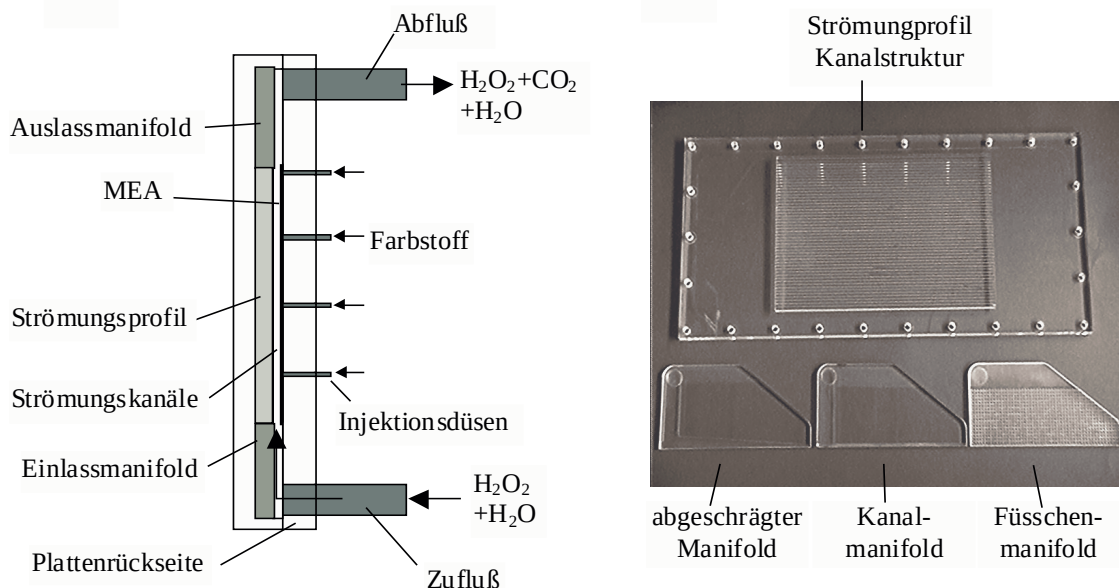


Bild 3.8: links: Prinzip der ein- und zweiphasigen Strömungsuntersuchung
rechts: Beispiele verwendeter Strömungsprofile und Manifoldstrukturen

3.2.3 Untersuchte Strukturen

Wie bei der Untersuchung der Strömung im Kathodenverteiler konzentriert sich das Interesse auf Füßchen und Kanalstrukturen. Besonders interessant ist das Verhalten von Kanalstrukturen unterschiedlicher Kanal/Steg Abmessungen gegenüber ihrer Neigung durch Gasblasen zu verstopfen. Weiterhin soll die Eignung von Füßchenstrukturen hinsichtlich ihres Gasmanagements in einer DMFC nachgewiesen werden. Die untersuchten Strukturen sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

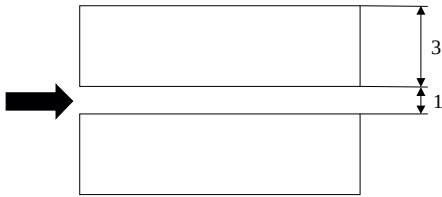
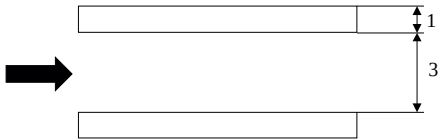
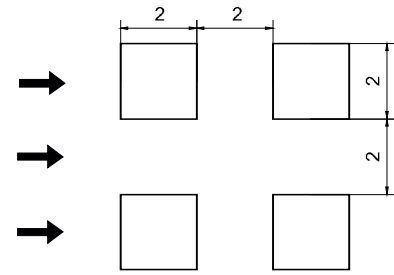
Plattentyp	Kanalhöhe [mm]	Porosität [-]	Struktur
2mm Kanal 2mm Steg	2	0,5	
1mm Kanal 3mm Steg	2	0,25	
3mm Kanal 1mm Steg	2	0,75	
2mm-Füßchen	2	0,75	

Tabelle 3.2: Untersuchte Strömungsprofile auf der Anode

Die Gleichmäßigkeit der Strömung hängt ferner stark vom Design der Manifolds ab. Neben der Verteilung auf das Strömungsprofil ist auch das Verhalten bei Abfuhr der Gasblasen im Sammler eine entscheidende Aufgabe. Es werden sechs unterschiedliche Geometrien untersucht. Dabei wird zwischen zwei prinzipiellen Manifoldstrukturen unterscheiden: Kanal- und Füßchenstrukturen.

Wichtige Variationsparameter bei kanalförmigen Manifolds sind Kanaldurchmesser und Kanalform. Strömungstechnisch sind breite Manifolds sinnvoll. Hinsichtlich geringer Baugröße und damit großer Leistungsdichte sind geringe Manifoldbreiten zu favorisieren. Man unterscheidet zwischen abgeschrägten und gerade verlaufenden Kanalmanifolds. Die Abschrägung der Manifolds fördert eine gleichmäßigere Strömungsgeschwindigkeit in der jeweiligen Verteilerstruktur. Da der Volumenstrom kontinuierlich abnimmt, muß auch der Querschnitt abnehmen, damit eine konstante Geschwindigkeit in den Manifolds vorliegen kann. Man ist jedoch darauf bedacht eine Mindestbreite (2mm) im vom Einlaß entferntesten Punkt zu erhalten, um Verstopfungen durch Blasen zu vermeiden. Außerdem soll der Manifold aus Platzgründen eine maximale Breite nicht überschreiten, so daß eine Abschrägung gemäß der Volumenstromab-

nahme nur bedingt möglich ist. Ein potentieller Vorteil der Abschrägung des Kanals ist jedoch das Strömungsverhalten des Zweiphasengemisches am Auslaßmanifold. Durch die vertikale Bauweise der DMFC, erfährt das Gas durch die Steigung α_{Mani} eine Beschleunigung, welche den Gasaustrag erleichtert. So sollen die Verweilzeiten und somit die blockierende Wirkung des großvolumigen Gases verringert werden. Daher werden die in Tabelle 3.3 zusammengestellten Strukturen miteinander verglichen.

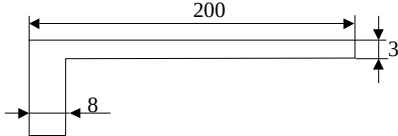
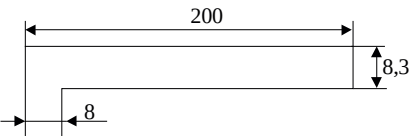
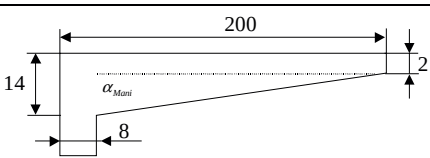
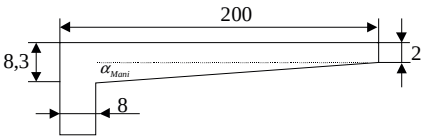
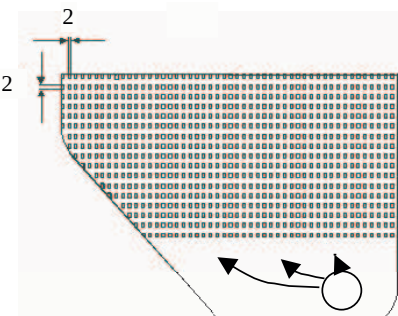
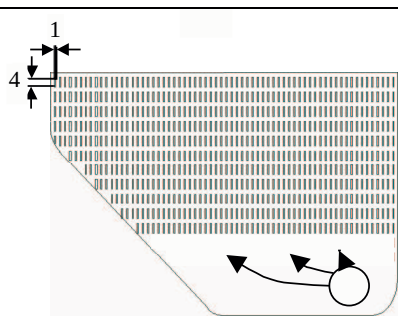
Manifoldtyp	Abmessungen [mm]	Struktur
Kanal	3	
Kanal	8,3	
Kanal Abgeschrägt	14 auf 2 $\alpha_{\text{Mani}} 4^\circ$	
Kanal Abgeschrägt	8,3 auf 2 $\alpha_{\text{Mani}} 2^\circ$	
Füßchen	2/2	
Füßchen	4/1	

Tabelle 3.3: Untersuchte Manifoldstrukturen auf der Anode

Manifolds mit Füßchenstruktur eignen sich analog zu Füßchenverteilern prinzipiell sehr gut zu einer Gleichverteilung des Zweiphasengemisches bei geringem Druckverlust und einem effektiven Abtransport der Blasen im Sammlerbereich [30]. Der im Vergleich zu Kanalmanifolds größere notwendige Bauraum kann zu einem gewissen Teil durch Nutzung des Manifoldraums als aktive Fläche kompensiert werden. Daher werden zwei unterschiedliche Füßchenmanifolds mit den in Tabelle 3.3 dargestellten Abmessungen untersucht.

Ob die vorgestellten Manifoldtypen zur Strömungsverteilung geeignet sind, wird in Kapitel 4.1.4 überprüft.

3.2.4 Auswertungsmethoden

Die Einphasenströmung kann mit Hilfe des injizierten Farbstoffes quantitativ bewertet werden. Es werden zwei Bilder in definiertem zeitlichen Abstand ausgewählt und die zurückgelegte Strecke anhand des Farbstoffs bestimmt. Somit läßt sich für jeden Ort auf der Strömungsplatte eine Geschwindigkeit bestimmen. Bei Kanalstrukturen wird die Messung auf fünf Meßpunkte in horizontaler Richtung beschränkt, da die Geschwindigkeit in den Kanälen konstant ist. Bei den Füßchenstrukturen werden zusätzlich noch in verschiedenen Höhen Meßreihen aufgenommen, da sich bei dieser Struktur die Geschwindigkeit in vertikaler Richtung verändert.

Bei den Messungen an der 1mm Kanalstruktur treten Probleme mit der Meßgenauigkeit auf. Es ist in diesem Fall schwierig, die Strömung visuell auszuwerten, da aufgrund der kleinen Kanalbreite die visualisierte Strömungsspitze in einem Kanal nicht exakt erkannt werden kann. In breiteren Kanälen ist klar ein laminares Strömungsprofil zu erkennen. Es wird für alle Kanäle die Geschwindigkeit in der Kanalmitte u bestimmt. Diese Meßmethode läßt keine Aussagen über die durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Kanal zu. Allerdings gibt sie die Geschwindigkeitsverteilung wieder.

Die Meßabweichung beträgt aufgrund der Verdünnung des Farbstoffs mit der Flüssigkeit und der damit verbundenen Ableseungenauigkeiten bei der Identifizierung der Geschwindigkeitsspitze auch bei den 2mm Kanälen bis zu 25%. Daher wird jeder Meßpunkt dreimal gemessen und das arithmetische Mittel gebildet.

Da es bei der Untersuchung der Füßchenstruktur auch Querströmungen gibt, wird das Ergebnis anhand eines Vektorfeldes dargestellt. Die lokalen Strömungsgeschwindigkeiten und -richtungen können so in einem Bild zusammengefaßt werden. Die Meßabweichung tritt hier in x - und in y -Richtung auf. Daher kann nicht nur die Größe der Strömungsgeschwindigkeit variieren, sondern auch ihre Richtung. Durch die mehrfache Aufnahme von Meßpunkten wird eine ausreichende Genauigkeit erreicht.

Eine quantitative Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit im Fall der Zweiphasenströmung ist nicht möglich, da die Strömung durch die Gasblasen ein sehr dynamisches Verhalten zeigt. Die Blasen verstopfen einzelne Kanäle, so daß dort keine Strömung mehr vorherrscht. Lösen sich die Blasen, werden die Kanäle wieder durchströmt.

Daher wird bei jeder Strömungsstruktur eine qualitative Geschwindigkeitsbestimmung vorgenommen. Die Strömung wird visuell analysiert und in Zonen mit großer und kleiner Geschwindigkeit und gleichmäßigem und stockendem Blasenaustrag eingeteilt. Hierdurch erhält man zwar kein eindeutiges Geschwindigkeitsprofil wie bei der Messung der Einphasenströmung, jedoch eine konkrete Vorstellung über die Dynamik der Zweiphasenströmung einer DMFC. Eine genaue Einteilung der entstehenden Strömungsformen und Gründe für deren Entstehung gibt Kapitel 4.1.4.

3.3 Meßeinrichtung zur Untersuchung der Temperaturverteilung

Zur Untersuchung der prinzipiellen Wärmeübertragungs- und Verteilungsmechanismen in der Brennstoffzelle wird ein Meßaufbau konzipiert, der die Bestimmung der lokalen Wärmeverteilung erlaubt. Die Messung der lokalen Wärmeverteilung erfolgt in einer eigens konstruierten IR-Meßzelle mit Hilfe einer IR-Kamera.

3.3.1 Versuchsaufbau und Meßsystem

In Bild 3.9 ist der Versuchsbau des IR-Meßsystems dargestellt. Die IR-Meßzelle (1) wird anodenseitig mit einer Schlauchpumpe (8) aus einem Vorratsbehälter (7) versorgt. Der zugeführte Volumenstrom wird über die Pumpenkennlinie bestimmt. Durch einen Wärmetauscher (2) kann das Anodengemisch vorgewärmt werden. Die Kathodenseite wird mit Luft aus dem Institutsnetz über einen Volumenstromregler mit Steuerung (3) gespeist. Des weiteren stehen eine elektronische Last (9) und eine Spannungsquelle (10) zur Verfügung. Die Temperaturen am Ein- und Austritt von Anode und Kathode werden über Thermoelemente (5) bestimmt.

Kernstück der für die Untersuchungen verwendeten Meßtechnik ist eine IR-Kamera (13) (ThermaCAM SC 1000; Firma Inframetrics) mit zugehörigem Datenerfassungssystem und Auswertesoftware. Die Kamera arbeitet in einem Wellenlängenbereich von 1,4 bis 3,0 μm mit einer Temperaturempfindlichkeit von 0,1°K. Durch eine interne Kalibrierung ist es möglich, bekannte Meßfehler der Kamera, Störeinflüsse der Umgebung sowie den Emissionsgrad von Messobjekten und der Atmosphäre wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben zu berücksichtigen. Um die Kamera vor störenden Außeneinflüssen zu schützen, ist sie in eine Infrarot-Meßkammer eingebaut. Die gemessenen Temperaturverteilungen werden in einem Meßrechner (11) registriert und weiterverarbeitet. Aufnahmen von der Gasentwicklung auf der Anodenseite im Zellbetrieb werden mit einer digitalen Videokamera registriert und an einem Meßrechner (12) ausgewertet.

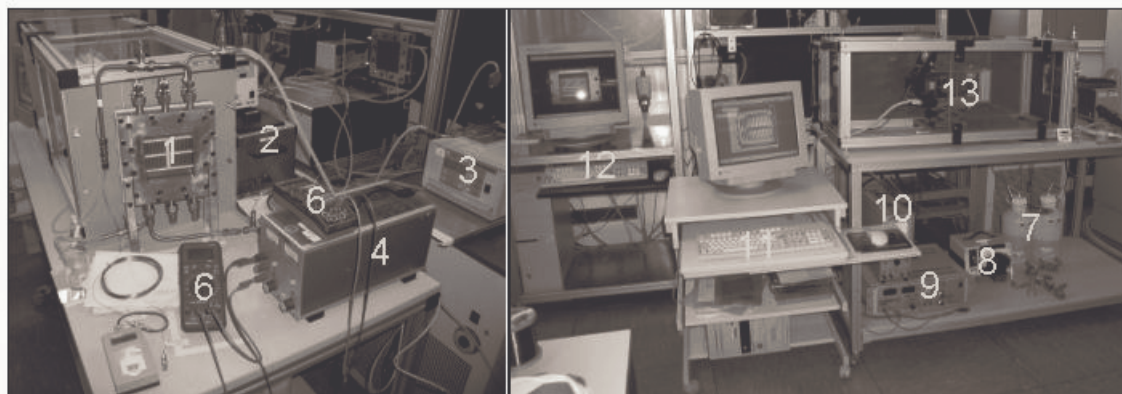


Bild 3.9: Aufbau und Komponenten des IR-Prüfstandes

3.3.2 Infrarot-Meßzelle

Die IR-Meßzelle ist so konstruiert, daß die Wärmeverteilung auf der kathodenseitigen Diffusionsschicht gemessen werden kann. Dazu wird die Abgrenzung des Kathodenraums gegenüber der Umgebung aus Zink-Selenid (ZnSe) ausgeführt, da ZnSe im vom Meßsystem verwendeten Wellenlängenbereich sehr gute Transmissionseigenschaften aufweist. Nachteilig ist die hohe Druck- und Stoßempfindlichkeit von ZnSe, die einen komplexen Aufbau der Zelle notwendig macht. Eine Bestimmung der Wärmeverteilung auf der anodenseitigen Diffusionschicht ist aufgrund der starken Absorption von IR-Strahlung durch das Methanol/Wassergemisch nicht möglich. Auf der Anodenseite ist die IR-Meßzelle daher mit Quarzglas versehen. Dieses ermöglicht die Beobachtung der reaktionsbedingten Bildung von CO_2 Gasblasen.

Die Zelle bietet auf Anoden- und Kathodenseite jeweils drei Möglichkeiten zur An beziehungsweise Abströmung. Dieses ermöglicht in Kombination mit dem Einsatz unterschiedlicher Manifoldstrukturen die Untersuchung unterschiedlicher Anströmvarianten. Die Manifoldstrukturen werden aus Polysulfon gefertigt und im Einströmbereich der Zelle platziert, wie Bild 3.10 zeigt.

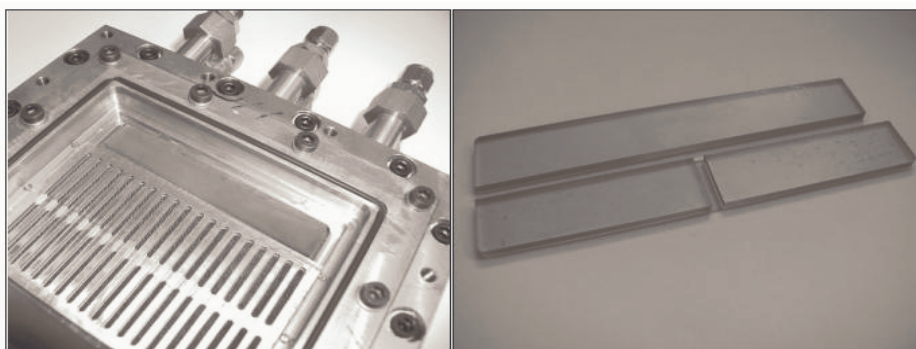


Bild 3.10: Variationsmöglichkeiten DMFC IR-Meßzelle (Anströmung; Manifolds)

Für die mittige Anströmung wird ein Kanalmanifold mit einer Breite von 3mm vorgesehen. Die Anströmung des Manifolds erfolgt durch einen 3mm breiten Kanal. Bei Einströmung an der rechten oder linken Seite wird ein von 8mm auf 2mm abgeschrägter

Manifold in Anlehnung an die Anodenströmungsexperimente aus Kapitel 3.2.2 verwendet. Mit diesem lassen sich die Wärmeverteilungen bei U- und Z-Anordnung der Zellmanifolds vergleichen.

Um in die DMFC IR-Meßzelle eine MEA einzubauen, muß nicht die komplette Zelle in ihre Einzelteile zerlegt werden, sondern lediglich ein Scheibenrahmen und der Zellrahmen demontiert werden. Der Einbau gliedert sich in sieben Schritte, wie in Bild 3.11 gezeigt wird. Im ersten Schritt wird die komplett zusammengebaute Anodenseite mit der Innenseite nach oben gelegt. Dann wird die anodische Diffusionsschicht mit einem PTFE Rahmen aufgelegt. Im dritten Schritt erfolgt das Auflegen der MEA auf die Diffusionsschicht. Anschließend kommt die kathodische Diffusionsschicht mit PTFE Rahmen hinzu. Im fünften Schritt wird der Zellrahmen der Kathodenseite aufgelegt und verschraubt. Danach wird noch eine wasserabweisende PTFE Folie mit einer Dicke von 0,5 mm aufgebracht und anschließend die ZnSe Scheibe an der Zelle mit Schrauben befestigt.

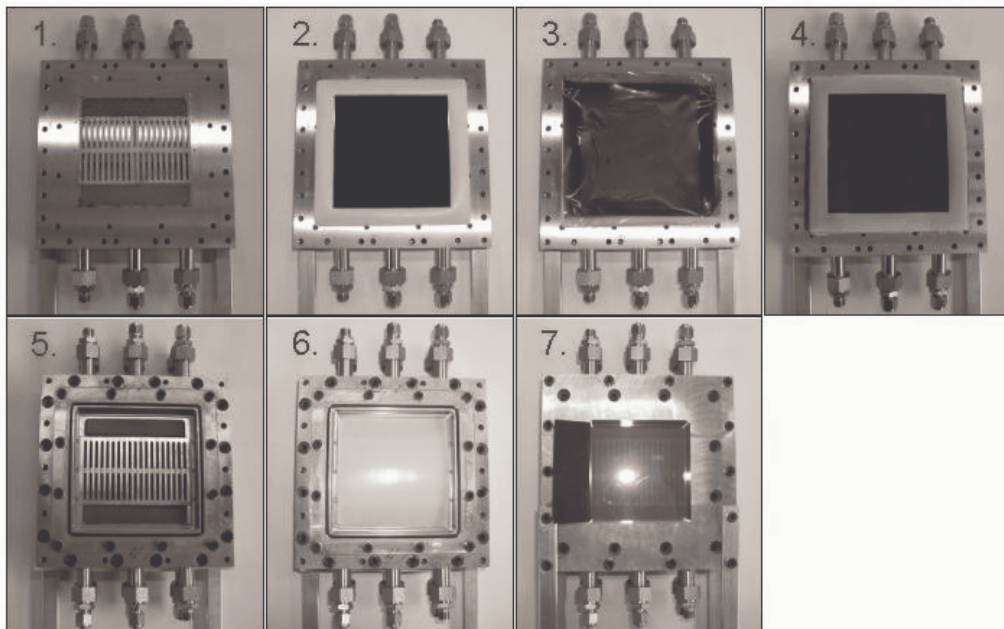


Bild 3.11: Zusammenbau der IR-Meßzelle

Das Aufbringen der PTFE Folie im sechsten Schritt verhindert, daß sich Wasser an der Innenseite der ZnSe Scheibe ansammeln kann und die Infrarotmessungen aufgrund der geringen Transmission des Wassers maßgeblich beeinträchtigt. Die PTFE Folie stellt für das Infrarot-Meßsystem eine zusätzliche Störgröße dar. Die Bestimmung ihres Transmissionsgrades erfolgt in Kapitel 3.3.3. Auf die Strömungsverteilung in der IR-Meßzelle hat die PTFE Folie keinen Einfluß.

3.3.3 Reale Meßsituation

Die durch das IR-Meßsystem ermittelte Temperatur wird von einer Reihe von äußeren Störeinflüssen beeinflusst. Durch die Anordnung der Kamera in der Infrarot-Meßkammer lassen sich Einflüsse durch Hintergrundstrahlung vernachlässigen. Ebenso ist der Einfluß der Atmosphäre zu vernachlässigen, da die Meßstrecke nur 40 cm beträgt und die Luftfeuchtigkeit, sowie die Partikelbelastung der Luft sehr gering sind.

Allerdings können bereits durch relativ geringe Reflexionen erhebliche Meßfehler auftreten. Wird ein Objekt mit einer vom Meßobjekt abweichenden Oberflächentemperatur auf diesem reflektiert, so ergibt die Reflexion eine Verfälschung der gemessenen Temperatur.

In Vorversuchen stellt sich heraus, daß sich die Kameraunterseite und besonders das Objektiv während des Meßbetriebs stark erwärmen. Im Dauerbetrieb erreicht die Linse eine Temperatur von bis zu 40°C. Die erwärmten Stellen reflektieren auf der ZnSe Scheibe und liefern einen in der Realität nicht vorhandenen „Hot Spot“. Nach der Installation eines Lüfters direkt unterhalb des Kameraobjektives übersteigt die Linsentemperatur selbst nach mehrstündigem Betrieb nicht einen Wert von 28°C. Durch eine Neigung der ZnSe Platte lassen sich die Reflexionen beseitigen. Der geringe Neigungswinkel ($\alpha = 4^\circ$) zeigt keinen Einfluß auf die Auflösung der Temperaturmessung.

Zur Bestimmung der korrekten Temperatur ist weiterhin eine genaue Kenntnis der Transmissionsgrade der ZnSe-Glases und der PTFE Folie notwendig. Aus Tabellen lassen sich materialspezifische Transmissionsfaktoren vieler häufig verwendeter Stoffe ablesen. Da die Oberflächenbeschaffenheit des Materials und die Temperatur einen erheblichen Einfluß auf die Abstrahlcharakteristik haben, werden die für die Versuche relevanten Daten experimentell bestimmt. Dazu wird ein Edelstahlblech mit den Abmessungen 120x120x1mm zur Hälfte mit einem speziellen Lack für optische Anwendungen (3M Nextel) mit einem definierten Emissionsgrad von $\epsilon = 0,97$ versiegelt. Auf der Rückseite des Bleches ist eine Flachheizung aufgeklebt, welche für eine homogene Temperaturverteilung auf der Oberfläche sorgt. Ein Thermoelement (NiCr-Ni), das zwischen Heizpad und Stahlblech angebracht ist, ermöglicht eine permanente Temperaturkontrolle. Die Stahlplatte kann nun stufenweise erwärmt und mit der IR-Kamera die Temperaturentwicklung auf den unterschiedlichen Oberflächen mit der Kamera festgehalten werden.

Da die von der Platte in beiden Versuchen abgestrahlte Wärmeleistung, die Abstrahlungsfläche und der Plattenemissionsgrad identisch sind, errechnet sich der effektive Transmissionsgrad τ_{eff} aus dem Strahlungsfluß des Referenzstrahlers Φ_{TR} , der von der ZnSe-Scheibe oder der PTFE-Folie gemindert wurde, dividiert durch den ungehemmten Strahlungsfluß des Referenzstrahlers Φ_{Ref} . Gemäß des Stephan Boltzmann Gesetz ergibt sich folgende Abhängigkeit von der durch Transmission geminderten Temperatur der Referenzplatte T_{TR} , der Temperatur der Referenzplatte T_{Ref} und der Umgebungstemperatur T_U :

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Phi_{\text{TR}}}{\Phi_{\text{Ref}}} = \frac{T_{\text{TR}}^4 - T_{\text{U}}^4}{T_{\text{Ref}}^4 - T_{\text{U}}^4} \quad (3.1)$$

Die Untersuchungen zur Transmissivität der 10mm starken ZnSe-Scheibe ergeben bei drei Meßreihen einen im Temperaturbereich von 30–98°C konstanten mittleren Transmissionskoeffizienten von $\tau_{\text{ZnSe}} = 0,672$, wie in Anhang B dargestellt. Die 110µm starke PTFE-Schicht verfügt mit $\tau_{\text{PTFE}} = 0,908$ über ein deutlich besseres Transmissionsverhalten als ZnSe.

Diese Ergebnisse legen nahe, die ZnSe Scheibe durch PTFE zu ersetzen. Als unvorteilhaft erweist sich die Forminstabilität der Folie. Leichte Wölbungen in der eingespannten PTFE-Schicht können zu Unregelmäßigkeiten des spektralen Strahlungsverlaufes führen, so daß von der Verwendung der Teflon-Schicht bei Betriebsüberdrücken größer 500 mbarÜ abzusehen ist.

In der verwendeten Anordnung sind ausschließlich Abstände zwischen IR-Kamera und Meßobjekt von $d=0,25$ bis $0,75\text{m}$ realisierbar. Aus diesem Abstand und dem kamera-spezifischen Bildfeldwinkel ϕ_{IFOV} ergibt sich die ideale Meßfleckgrößen X_{ideal} , die ein Maß für die lokale Auflösung der Kamera ist.

$$X_{\text{ideal}} = d \cdot \phi_{\text{IFOV}} \quad [\text{mm}=\text{m} \cdot \text{mrad}] \quad (3.2)$$

Im vorliegenden Meßaufbau beträgt die lokale Auflösung 0,30 bis 0,90mm. Dabei ist zu beachten, daß im vorliegenden Meßsystem der lokale Meßwert von den drei umliegenden Meßwerten beeinflusst wird. Gerade in Bereichen mit starken Temperaturgefällen wirkt sich dieser Umstand negativ auf die Meßgenauigkeit aus. Die Meßgenauigkeit der IR-Kamera beträgt $\pm 2\%$ oder $\pm 2^\circ\text{C}$ bei einer Detektivität von $0,07^\circ\text{C}$.

3.3.4 Aufbau zur Untersuchung von Wärmephänomenen in der DMFC

Um prinzipielle Studien zum Einfluß der Betriebsparameter wie Luft- und Gemischvolumenstrom bei einer definierten Wärmeerzeugung in der Zelle durchführen zu können, wird die Nafion Membran in der DMFC IR-Meßzelle durch zwei Polyamid Folien ersetzt. Zwischen den Folien ist ein Kupferdraht mit einem Durchmesser von 0,2mm mäanderförmig aufgereiht. Die Polyamid Folie mit einer Dicke von 40µm ist wasserundurchlässig, so daß eine Permeation von Wasser und eine Verdampfung des permeierten Wassers auf der Kathode in diesem simulierten Brennstoffzellenbetrieb nicht auftreten können. Die sonst durch Direktumsetzung von Methanol mit Sauerstoff an der Kathode und Irreversibilitäten an den Elektroden auftretende Wärme wird durch die definierte Erwärmung des Drahtes bei einem vorgegebenen Strom wie in Bild 3.12 beschrieben homogen in die Zelle eingebracht. Durch diese Analysemethode ist es möglich, die Strömungs- und Wärmeverteilung im Inneren der Zelle bei jeder gewünschten Leistungsdichte zu simulieren und so die Wärmeverteilung in der Zelle bei unterschiedlichen Anströmungen zu untersuchen. Zusätzlich wird eine getrennte Untersuchung der Einzelphänomene ermöglicht, die sich im Realbetrieb überlagern.

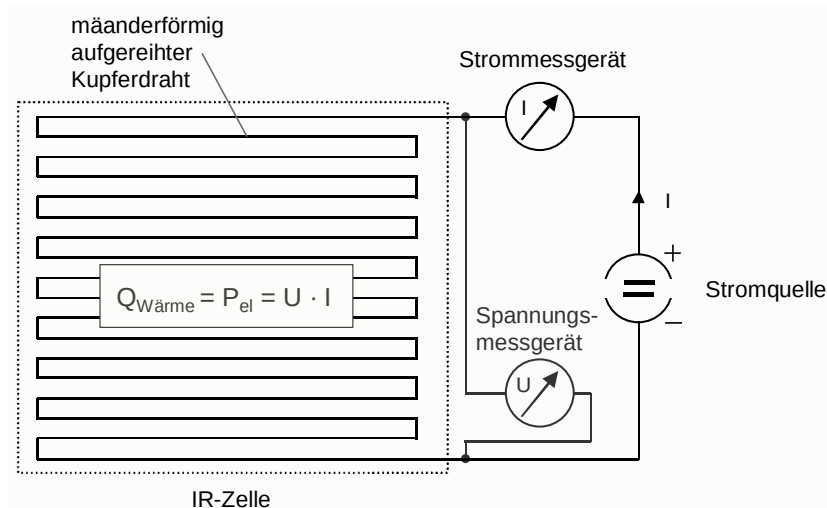


Bild 3.12: Wärmezeugung in der IR-Meßzelle

Um den Einfluß des Wasserübertritts von Anode zu Kathode und der damit verbundenen Wasserverdampfung auf der Kathode auf den Wärmehaushalt der Kathode zu untersuchen, wird der Prüfstand modifiziert. Statt der Polyamid Folie wird der Kupferdraht zwischen zwei Nafion 117 Membranen eingebettet. Am Ein- und Austritt der Anodenseite werden zwei Steigrohre angebracht, an denen die zeitliche Änderung des Wasserstandes bestimmt wird. Dadurch läßt sich der durch die Nafion Membran hindurchtretende Wassermassenstrom erfassen.

4 Experimentelle Ergebnisse und Verifikation des Modells

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die in den in Kapitel 3 beschriebenen Testständen erzielt wurden. Gleichzeitig dienen diese Ergebnisse zur Verifikation der in Kapitel 2 gemachten Modellannahmen. Es werden Untersuchungen zur Strömungs- und Temperaturverteilung im Anoden- und Kathodenverteiler vorgestellt. Außerdem erfolgt die experimentelle Bestimmung eines Kennfeldes, daß die Potentiale und Permeationsströme einer DMFC temperatur-, druck- und konzentrationsabhängig beschreibt.

4.1 Strömungsverteilung in DMFC Zellen

4.1.1 Experimentelle Bedingungen

Die Untersuchung der Strömungsverteilung wird an Zellen mit einer aktiven Fläche von 600cm² durchgeführt. Die Größe der Zellen ermöglicht die Beobachtung von Ein- und Ausströmeffekten bei einphasigen Strömungen und die Beobachtung der Effekte der gebildeten CO₂ Blasen. Zur Bestimmung der zu untersuchenden Volumenströme werden die in Tabelle 4.1 zusammengestellten Auslegungsdaten verwendet.

aktive Fläche A	600 cm ² (= 20 cm x 30 cm)
Flächenspezifische Stromstärke	100 - 500 mA/cm ²
Stromstärke I	60 - 300 A
Molarität der Methanollösung	1 M

Tabelle 4.1: Auslegungsdaten für Strömungsversuche

Nach Gleichung (2.2) und Gleichung (2.3) lassen sich die stöchiometrisch benötigten Stoffmengenströme errechnen. Über die Molarität der Methanollösung beziehungsweise den Molanteil von Sauerstoff in der Luft ergeben sich die Volumenströme bei den gegebenen Überschüssen.

Die Methanolzahl κ (Verhältnis von zugeführtem zu elektrochemisch verbrauchtem Methanol) wird im Bereich von 2 bis 20 angesiedelt. Da die Leistungsaufnahme der Anodenkreislaufpumpe gering ist, können hohe Überschüsse gefahren werden, die einer Verarmung von Methanol in unterversorgten Bereichen entgegenwirken. Im Gegensatz zur Pumpe auf der Anodenseite ist die Leistungsaufnahme des Luft-Verdichters deutlich größer, so daß die Luftzahl λ (Verhältnis von zugeführtem zu elektrochemisch verbrauchtem Sauerstoff) nicht allzu hoch gewählt werden darf. Zur Abschätzung des Strömungszustandes wurde ein λ zwischen 2 und 5 angenommen.

Bei Vorgabe der Verteilerstrukturen und der Stoffdaten ergeben sich aus der Stromstärke und den Volumenströmen die Reynoldszahlen. In Tabelle 4.2 sind die in der realen Zelle benötigten Volumenströme und auftretenden Reynoldszahlen für eine Zelle mit 1mm Füßchenstruktur der Tiefe 1mm bei 90°C zusammengestellt. Da in der Brennstoffzelle die gleichen Strömungsmuster verwendet werden wie im Experiment, ändern sich bei einem Wechsel der Strömungsmuster die Werte der Reynoldszahlen im Experiment und in der Brennstoffzelle um den gleichen Faktor, so daß die Betrachtung einer Struktur ausreicht.

	Anode	Kathode
Methanol-/Luftzahl	2 – 20	3 – 5
Volumenstrom [l/min]	0,06 – 0,62	14 – 35
Reynoldszahl	5 – 250	16 – 200

Tabelle 4.2: Reynoldsbereiche und Volumenstrombereiche für 1mm Füßchen, 90°C

Die Reynoldszahl Re läßt sich dabei aus der Dichte ρ , der dynamischen Viskosität μ , dem Volumenstrom $\dot{V}$, der durchströmten Fläche A und dem hydraulischen Durchmesser der Platte $d_{h,Pl}$ nach folgender Beziehung bestimmen.

$$Re = \frac{u_0 \cdot \rho \cdot d_{h,Pl}}{\mu \cdot \varepsilon} = \frac{\dot{V} \cdot \rho \cdot d_{h,Pl}}{A \cdot \mu \cdot \varepsilon} \quad (4.1)$$

Die für die Kathode berechnete Reynoldszahl und damit auch der Strömungszustand sind weitgehend unabhängig vom Druck, da sich die höhere Dichte und die geringere Geschwindigkeit bei Druckänderung ausgleichen. Bei Untersuchung der Anodenströmung ist der Druckeinfluß aufgrund der Inkompressibilität der Flüssigkeit zu vernachlässigen. Deshalb kann von den Ergebnissen dieser Arbeit auf Strömungszustände bei anderen Betriebsdrücken zurückgeschlossen werden.

Aus Tabelle 4.2 ist ersichtlich, daß sich die Bereiche der Reynoldszahlen für Anoden- und Kathodenseite überschneiden, so daß die Einphasenströmung für Anode und Kathode mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Testeinrichtung untersucht werden kann. Dazu muß ein Bereich von 5 bis 250 abgedeckt werden.

Die im Experiment einzustellenden Volumenströme ergeben sich aus Gleichung (4.1) unter Vorgabe des Reynoldsbereiches und der Stoffwerte des im Experiment verwendeten Mediums. Mit den Stoffdaten für trockene Luft bei 1bar ergibt sich ein zu untersuchender Bereich von $V_{Exp} = 0,57 \dots 28,5 \text{ l/min}$. In den Experimenten wurde der Bereich auf 0,5 bis 50 l/min erweitert, um den Einfluß turbulenter Strömungsanteile bei höheren Volumenströmen beobachten zu können.

Die Auswirkungen der entstehenden CO_2 -Gasblasen an der Anode werden in dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Teststand untersucht. Aus dem vorgegebenen Reynoldsbereich werden Fluidvolumenströme von 0,15 bis 0,5 l/min für den ein- und zweiphasigen

Fall ermittelt. Der durch die Zersetzung der H_2O_2 Lösung zu erzeugende Gasvolumenstrom $\dot{V}_{\text{O}_2}$ muß dem in der realen Zelle produzierten CO_2 Volumenstrom entsprechen und läßt sich aus der Stromstärke I und dem molaren Volumen eines idealen Gases $V_M=24,789 \text{ l/mol}$ errechnen.

$$\dot{V}_{\text{O}_2} = \dot{V}_{\text{CO}_2} = \dot{n}_{\text{CO}_2} \cdot V_M = \frac{I}{6 \cdot F} \cdot V_M \quad (4.2)$$

Daraus ergeben sich bei den untersuchten Fluidvolumenströmen und den vorgegebenen Stromdichten Gasanteile am Austritt der Zelle im Bereich von 24-84 Volumenprozent.

4.1.2 Modellvorstellung zum Experiment

Ziel der Modellierung in diesem Kapitel ist die Abbildung der realen Strömungsverhältnisse bei Variation der Verteilerstrukturen und der Manifolds nach dem in Kapitel 2.5.2 vorgestellten Schüttungsmodell. Als Grundlage für die Simulationsrechnungen wird in Vorversuchen im Druckverlustteststand das Produkt aus Umwegfaktor und Widerstandsbeiwert für unterschiedliche Verteilerstrukturen experimentell bestimmt. Dazu werden die Bausteine für den Einlaß- und Auslaßkanal aus der Meßzelle entfernt, so daß die Strömungslatten auf der gesamten Breite parallel angeströmt werden. Gemessen wird die Druckdifferenz zwischen den äußersten Meßpunkten innerhalb der Platte, um Einströmeffekte zu vermeiden. Im folgenden wird das Produkt aus Umwegfaktor und Widerstandsbeiwert vereinfachend nur noch Widerstandsbeiwert genannt.

In Bild 4.1 ist der aus den Messungen ermittelte Widerstandsbeiwert über der Reynoldszahl nach Gleichung (4.1) dargestellt.

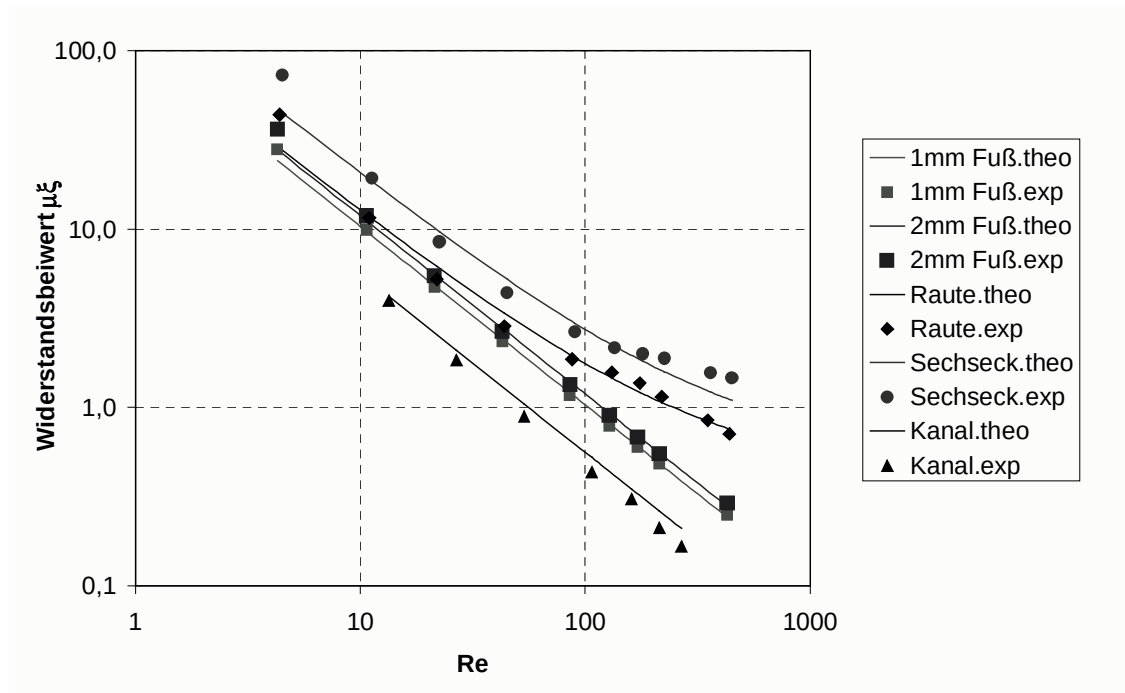


Bild 4.1: Widerstandsbeiwerte $\mu\xi$

Die umgekehrt proportionale Abhängigkeit des Widerstandsbeiwertes von der Reynoldszahl bei Kanal- und Füßchenstrukturen weist darauf hin, daß die Strömung sich im untersuchten Bereich rein laminar verhält. Ursache hierfür sind die in Strömungsrichtung durchgehenden Kanäle dieser Strömungsverteiler, die sich weitgehend wie ein Rohr verhalten. Strömungsablösungen hinter den Füßchen haben bei den betrachteten Strömungsgeschwindigkeiten und Abmessungen noch keine Bedeutung. Die fast identischen Werte für die 1mm-Füßchenplatte und die 1mm-Kanäle bei Betrachtung der absoluten Druckverluste unterstützen diese Erklärung.

Bei der Rautenstruktur und den Sechsecken sind turbulente Effekte zu erkennen, was in Bild 4.1 durch die Abweichung von der umgekehrt proportionalen Abhängigkeit im hohen Reynoldsbereich deutlich wird. Durch das ständige Umlenken der Strömung bekommen hier Strömungsablösungen an den Kanten eine größere Bedeutung.

Neben den experimentellen Ergebnissen sind in Bild 4.1 theoretische Kurven eingezeichnet, bei der die Parameter a und b nach Gleichung (2.66) für die einzelnen Strömungsmuster angepaßt wurden. Die Kanalstruktur und die Füßchenstrukturen lassen sich bei Vernachlässigung turbulenter Anteile in der Widerstandskoeffizientenberechnung nach Kast sehr gut anpassen. Dies bedeutet, daß der Schüttungsmodellansatz für die Abbildung der Druckverluste von Füßchen und Kanalstrukturen potentiell geeignet ist. Die ermittelten Parameter a und b sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Plattentyp	Kanalhöhe [mm]	ε [-]	$d_{h,Pl.}$ [mm]	a [-]	b [-]	$1/\alpha$ [1/m ²]
1mm Kanäle	1	0,5	1,00	47	-	$4,7 \cdot 10^7$
1mm-Füßchen	1	0,75	1,20	47	-	$4,8 \cdot 10^7$
2mm-Füßchen	2	0,75	2,40	54	-	$1,4 \cdot 10^7$
1,12mm Raute	1	0,78	1,22	55	0,4	$5,1 \cdot 10^7$
1mm Sechseck	1	0,81	1,37	90	0,55	$6,5 \cdot 10^7$

Tabelle 4.3: Charakteristische Größen der Strömungsmuster und Parameter zur Berechnung der Widerstandsbeiwerte

Nach Gleichung (2.74) ergibt sich für quadratische Rohre ein Wert von $a=56$. Aus den Meßwerten ergibt sich $a=47$. Dieser Unterschied kann in den Fertigungstoleranzen oder einem Spalt begründet sein, der durch leichtes Durchbiegen zwischen Gehäusedeckel und Strömungsplatte entsteht. Bei einer Änderung der Kanalhöhe von 1mm auf 1,1mm erhöht sich der Koeffizient a von 47 auf 56. Durch dieses Beispiel werden die theoretisch nicht zu begründenden Unterschiede der Koeffizienten a für die 1mm- und 2mm-Füßchenplatte nachvollziehbar, zumal eine Änderung der Kanalhöhe um 0,1mm bei der 2mm-Füßchenplatte keine so starke Auswirkungen hat.

Für die Rautenstruktur und das Sechseckmuster war es nicht möglich, die Parameter a und b so anzupassen, daß der gesamte Bereich der Reynoldszahlen abgebildet wird. Damit wird deutlich, daß der Schüttungsmodellansatz nur in einem Bereich $Re < 100$ angewendet werden sollte.

Die nach Gleichung (2.67) mit den experimentell bestimmten Koeffizienten a und b errechneten $1/\alpha$ Werte werden als Eingangsparameter für das „porous media model“ in Fluent verwendet. Mit diesen Werten erfolgt die Berechnung der lokalen Druckverteilung auf der Verteilerstruktur und der Vergleich mit gemessenen Werten.

4.1.3 Ergebnisse und Verifikation der einphasigen Strömungsuntersuchung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse bei Untersuchung der einphasigen Strömung im Druckverlustteststand (Kapitel 3.1) und im Visualisierungsteststand (Kapitel 3.2) vorgestellt.

Es werden unterschiedliche Anströmvarianten, Verteilerstrukturen, Manifoldbreiten untersucht und der Volumenstrom im Druckverlustteststand variiert. Die Meßergebnisse werden mit Simulationsrechnungen verglichen. Dargestellt wird die Druckverlustverteilung auf der Platte, normiert auf den Druck am Eintrittspunkt der Strömung.

Im Visualisierungsteststand erfolgt ebenfalls eine detaillierte Untersuchung der Einphasenströmung. Die Ergebnisse hinsichtlich der prinzipiellen Abhängigkeit der Strömungsverteilung von der Verteilerstruktur, Manifoldbreite und dem Volumenstrom decken sich mit den im Druckverlustteststand erzielten Ergebnissen. Daher werden hier nur Ergebnisse zur Variation des Manifolddesigns vorgestellt. Detaillierte Meßdaten finden sich in [49].

Variation der Anströmung

Die Anströmung wurde zwischen U, Z und mittig variiert. Als Verteilerstrukturen wurden 1mm-Kanäle und 1mm-Füßchen untersucht. Bei beiden Strukturen wird bei mittiger Anströmung die beste Verteilung erreicht. Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die Füßchenstruktur durch die Möglichkeit von Querströmungen im vorderen bis mittleren Bereich der Strömungsplatte eine bessere Gleichverteilung erzeugt, im hinteren Bereich jedoch die Strömungsverteilung durch Querströmungen hin zum Auslaßkanal deutlich schlechter wird. Gerade im hinteren Bereich der Strömungsplatte ist aufgrund niedrigerer Konzentrationen von Brennstoff beziehungsweise Oxidant eine Gleichverteilung besonders wichtig. Nur bei der mittleren Anordnung des Einlaß- und Auslaßkanals erreicht die Füßchenplatte auch im hinteren Plattenbereich eine gleichmäßige Strömungsverteilung. Die Gründe für dieses Verhalten der Füßchenstruktur werden bei den Ergebnissen zur Variation der Manifoldbreite erläutert.

In Bild 4.2 ist ein Vergleich zwischen Meßdaten und der Simulation für eine 1mm Kanal/Steg Struktur dargestellt. Es zeigt sich, daß die Modellvorstellung einer Schüttung für eine Kanalstruktur geeignet ist. Des weiteren erkennt man, daß unterschiedliche Anströmvarianten durch das Strömungsmodell sehr gut beschrieben werden.

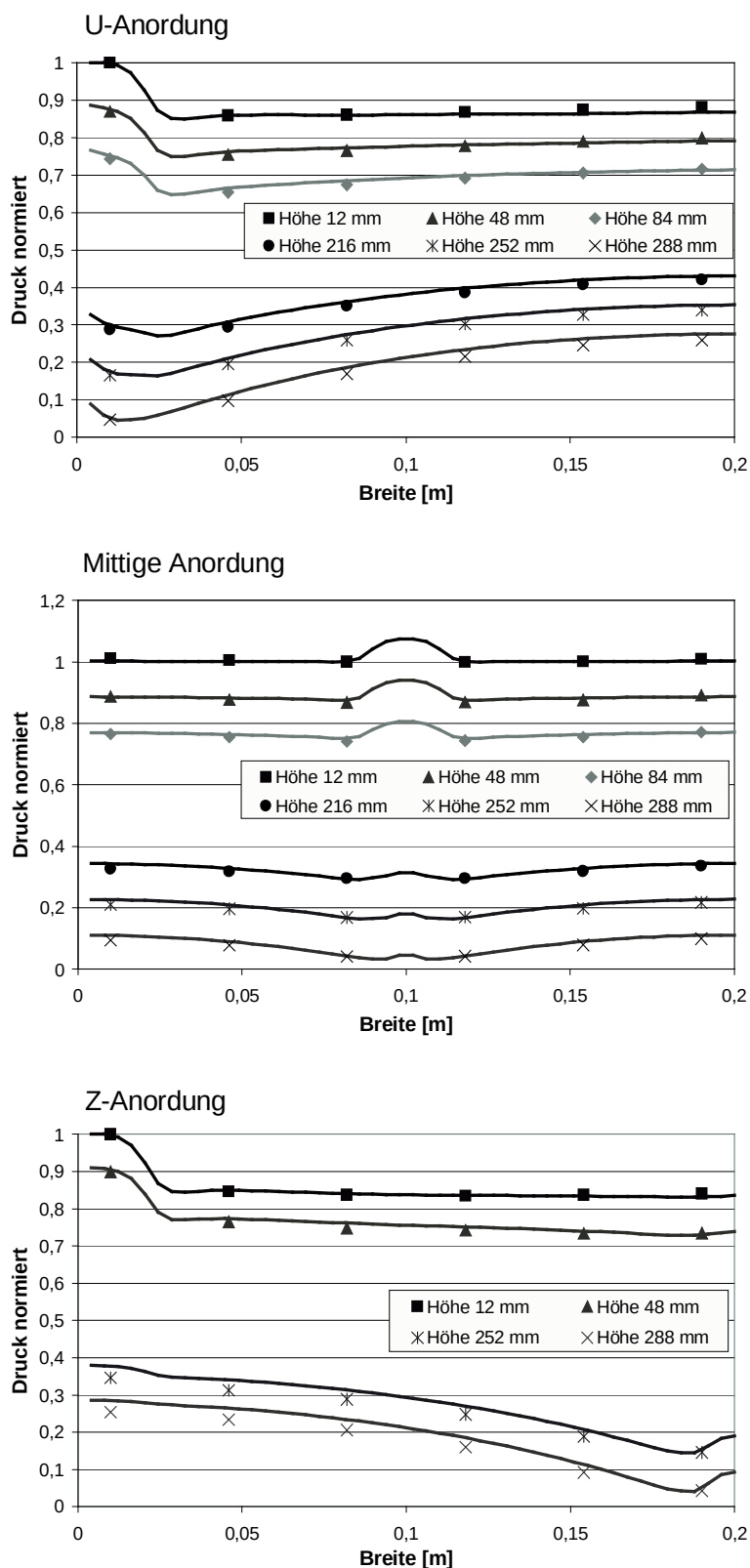


Bild 4.2: Variation der Anströmung bei 1mm Kanal / 1mm Steg Struktur, Manifold 8,3mm, 10 l/h
 Linien: Simulierte Druckverteilung ; Symbole Meßwerte

Variation der Verteilerstruktur

Die Variation der Verteilerstruktur wird bei einer Z-Anordnung und einer Manifoldbreite von 8,3mm durchgeführt. In Bild 4.3 ist erkennbar, daß die Rauten- und Sechseckstruktur eine deutlich bessere Gleichverteilung erreichen als die 1mm-Füßchenstruktur. Die bessere Gleichverteilung bedingt allerdings einen höheren Druckverlust, wie aus den Werten in Tabelle 4.4 deutlich wird. Die 2mm-Füßchenstruktur schneidet wegen ihrer wesentlich geringeren Druckverluste über der Strömungsplatte deutlich schlechter ab, da die Druckverluste der Manifolds klar überwiegen. Bei der Kanalstruktur fehlt zwar eine sehr gute Gleichverteilung im mittleren Bereich der Strömungsplatte, dafür ist die Ungleichverteilung am Plattenende deutlich geringer als bei den Füßchenstrukturen. Wie Bild 4.3 zeigt, beschreibt das Schüttungsmodell auch diese Beobachtungen mit sehr guter Genauigkeit.

Plattentyp	Δp_{Gesamt} [mbar]	$\Delta p_{\text{Einlaß-MF}}$ [mbar]	$\Delta p_{\text{Auslaß-MF}}$ [mbar]	$\Delta p_{\text{Platte, Diff.}}$ [mbar]	$\Delta p_{\text{Platte, Vorv.}}$ [mbar]
1mm Kanäle	2,77	0,40	0,59	2,33	2,11
1mm Füßchen	3,09	0,36	0,58	2,62	2,11
2mm Füßchen	0,91	0,27	0,39	0,58	0,30
1,12mm Raute	5,54	0,34	0,50	5,12	3,70
1mm Sechseck	4,10	0,36	0,55	3,65	3,58

Tabelle 4.4: Aufteilung der Druckverluste (Z-Anordnung; 10l/min; $b_{\text{MF}}=8,3\text{mm}$)

Der Druckverlust im Sechseckmuster ist höher als in der Rautenstruktur, obwohl die Sechsecke „runder“ sind und die Porosität im Sechseckmuster höher und damit die effektive Geschwindigkeit niedriger ist. Vermutlich ist dieses auf die Anströmung der Sechsecke an der flachen Seite zurückzuführen. Dieses führt zu höheren Druckverlusten als das „Aufspalten“ der Strömung an der vorderen Kante der Rautenstruktur.

Neben den Gesamtdruckverlusten sind in Tabelle 4.4 die Druckverluste in den Manifolds für die untersuchten Strömungsmuster zusammengestellt. Als Druckverluste in den Manifolds $\Delta p_{\text{Einlaß-MF}}$ beziehungsweise $\Delta p_{\text{Auslaß-MF}}$ werden die Differenzen zwischen den äußeren Druckmeßpunkten in den jeweiligen Manifolds angesetzt. Da bei der Z-Anordnung entlang einer Stromlinie jeweils nur ein Teil der Manifolddruckverluste wirksam ist, wurde beim Abschätzen des Druckverlustes der Strömungsplatte $\Delta p_{\text{Platte, Diff.}}$ nur jeweils die Hälfte der Manifolddruckverluste vom Gesamtdruckverlust abgezogen:

$$\Delta p_{\text{Platte, Diff.}} = \Delta p_{\text{Gesamt}} - 0,5 \cdot (\Delta p_{\text{Einlaß-MF}} + \Delta p_{\text{Auslaß-MF}}) \quad (4.3)$$

Zum Vergleich sind aus den Vorversuchen aus Kapitel 4.1.2 die Druckverluste der Strömungsplatten $\Delta p_{\text{Platte, Vorv.}}$ für die volle Plattenlänge $l_{\text{Pl}}=300\text{mm}$ bestimmt worden.

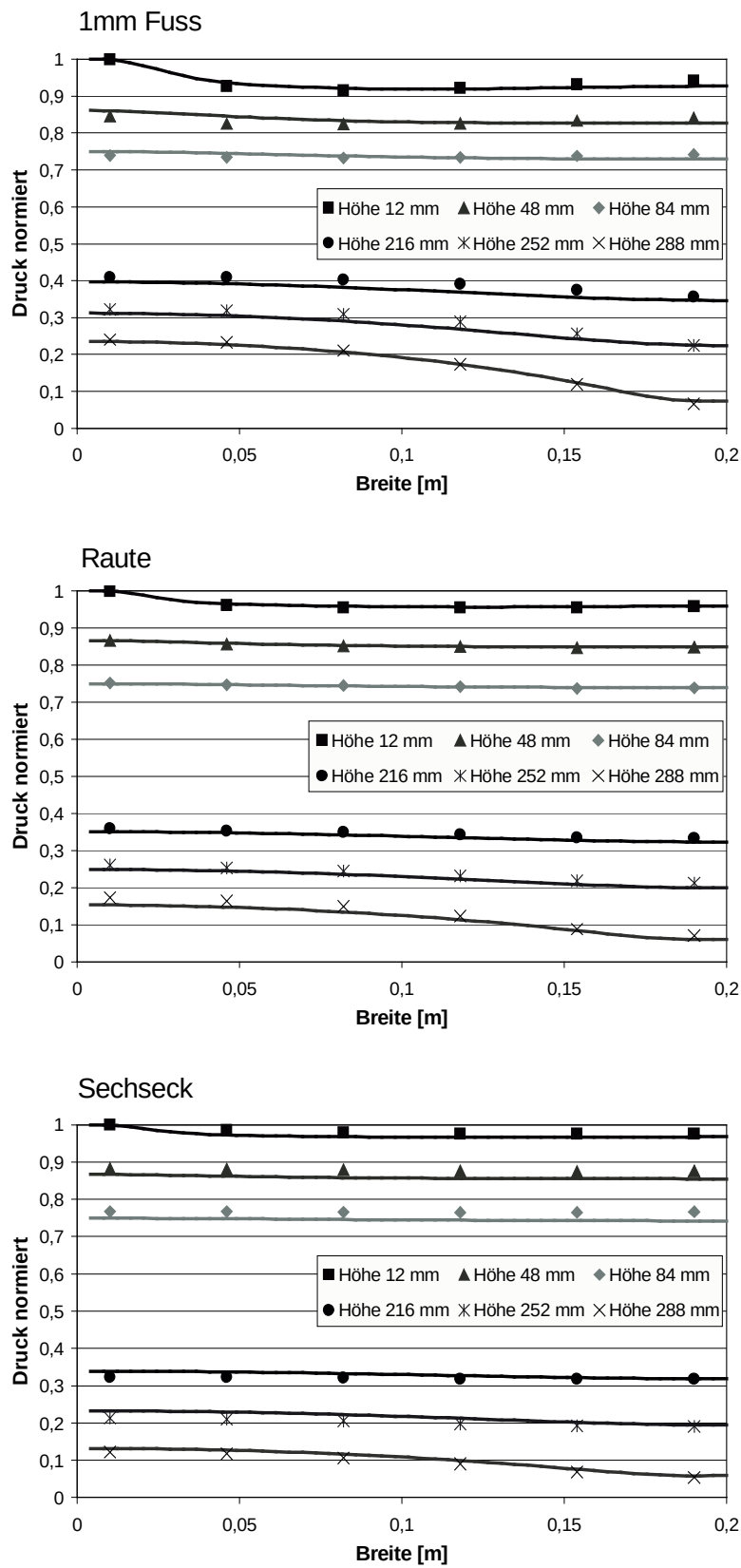


Bild 4.3: Variation der Plattenstruktur bei Z-Anströmung, Manifold 8,3mm, 10 l/h
Linien: Simulierte Druckverteilung ; Symbole: Meßwerte

Durch eine leichte Ungleichverteilung auf der Platte ist bei der Kanalstruktur der Wert $\Delta p_{\text{Platte,Diff}}$ für die Z-Anordnung etwas höher als im Vorversuch. Bei den Strukturen mit Möglichkeiten zur Querverteilung strömt die Luft zusätzlich auch quer zur Strömungsrichtung, was im Vergleich zur parallelen Anströmung in den Vorversuchen zu zusätzlichen Druckverlusten führt. Diese Erklärung wird durch die korrekte Wiedergabe der Druckverluste für die Z-Anordnung durch das Modell unterstützt, in dem die Reibungsbeiwerte aus den Vorversuchen auch quer zur Strömungsrichtung angenommen wurden.

Ein Vergleich der Druckverluste im Manifold mit den Verlusten auf der Platte zeigt, daß es für eine Gleichverteilung entscheidend ist, einen im Vergleich zum Manifold hohen Druckverlust über der Platte zu erzielen. Im folgenden soll diese Beobachtung durch Untersuchungen zur Variation der Manifoldbreite untermauert werden. Eine Verbreiterung des Manifolds resultiert in geringen Manifolddruckverlusten und damit in einer potentiell besseren Gleichverteilung.

Variation der Manifolds

Bei den Versuchen zur Variation des Manifoldquerschnitts wird die Höhe des Manifolds mit $h_{\text{MF}}=3\text{mm}$ konstant gehalten und die Breite b_{MF} zwischen 8,3 und 66,7mm variiert. Es wird eine Z-Anordnung des Einlaß- und Auslaßkanals benutzt. Auf beiden Seiten der Strömungsplatte wurden die Manifoldbreiten immer gleich groß gewählt.

Zu einer ersten Beurteilung des Verhältnisses der Druckverluste in Manifold und Platte wird das Flächenverhältnis f definiert. Es setzt die durchströmte Fläche des Manifolds zur durchströmten Plattenfläche in Beziehung. Die Flächen ergeben sich dabei aus der Zahl der Abzweigungen n , den Höhen h und den Breiten b von Manifold und Ableitung. Bei einer Kanalstruktur gilt für f :

$$f = \frac{A_{\text{Quer,MF}}}{n_{\text{Kanal}} \cdot A_{\text{Quer,Kanal}}} = \frac{b_{\text{MF}} \cdot h_{\text{MF}}}{n_{\text{Kanal}} \cdot b_{\text{Kanal}} \cdot h_{\text{Kanal}}} \quad (4.4)$$

In Tabelle 4.5 ist das Verhältnis f für die untersuchten Manifoldbreiten bei Verwendung einer 1mm Füßchen- oder Kanalplatte aufgelistet.

Manifoldbreite b_{MF} [mm]	f [-]
8,3	$\frac{1}{4}$
11,0	$\frac{1}{3}$
16,7	$\frac{1}{2}$
33,3	1
66,7	2

Tabelle 4.5: Untersuchte Verhältnisse zwischen Manifoldquerschnittsfläche und Summe der Kanalquerschnittsflächen ($h_{\text{MF}}=3\text{mm}$; 1mm-Kanäle oder 1mm-Füßchen)

Für größere Manifoldquerschnitte wird die Geschwindigkeitsverteilung erwartungsgemäß gleichmäßiger, wie ein Vergleich der Verteilungen in Bild 4.4 ($b_{MF} = 16,7\text{mm}$) und Bild 4.3 ($b_{MF} = 8,3\text{mm}$) für eine Füßchenstruktur zeigt. Ab einem f von eins ($b_{MF} = 33,3\text{mm}$) wird bei einer 1mm Kanal- und 1mm Füßchenstruktur eine sehr gute Gleichverteilung erreicht. Größere Manifolds vergleichmässigen nur noch geringfügig.

Bei der Füßchenstruktur in Bild 4.4 ist durch die anfänglich hohe Geschwindigkeit die Position des Einlaßkanals, der von Breite 0 bis 20mm reicht, erkennbar. Der restliche Volumenstrom verteilt sich auf die nicht direkt angeströmten Kanäle schon bei sehr schmalen Manifoldbreiten sehr gleichmäßig. Dieses legt die Vermutung nahe, daß im Einlaßmanifold die anfänglich aufgrund der Geschwindigkeit hohe kinetische Energie kaum in Druck umgewandelt wird, sondern fast vollständig durch Stoßverluste an den Kanaleinläufen dissipiert wird. Wird die Strömung durch das Manifolddesign umgelenkt, kann von einem verringerten Einstromeffekt ausgegangen werden. Wird die Strömung seitlich dem Manifold zugeführt, kann die Strömung dazu neigen, an den ersten Abzweigungen vorbeizuströmen. Eine Untersuchung der Verteilung bei einer Abschrägung des Manifoldzulaufs und ihre Auswirkungen auf die Stromdichteverteilung erfolgt mit dem Zellmodell in Kapitel 5.2.3.

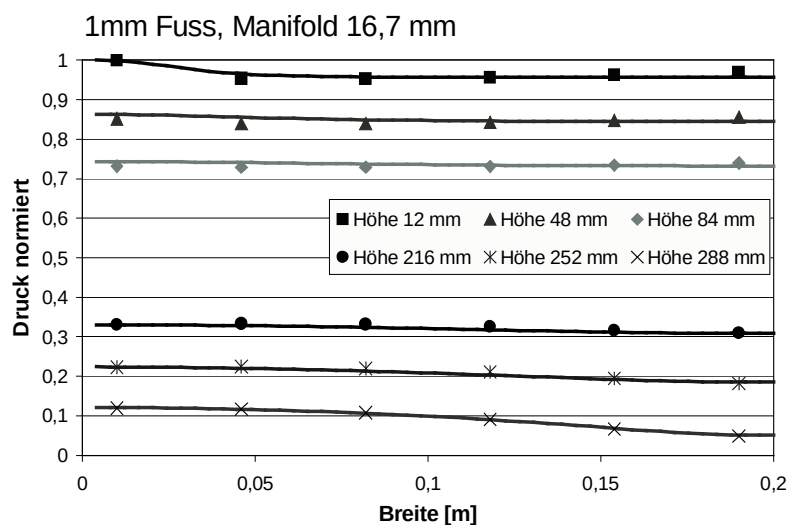


Bild 4.4: Variation der Manifoldbreite bei Z-Anströmung, 1mm Füßchen, 10 l/h; Linien: Simulierte Druckverteilung ; Symbole: Meßwerte

Im Auslaßmanifold nimmt der Druck in Richtung des Auslaßkanals wegen der zunehmenden Geschwindigkeit ab. Dieses wird durch die Betrachtung der um einem Druckverlustterm erweiterten Bernoulli'schen Energiegleichung (4.5) deutlich. Der Schwerkrafteinfluß wird aufgrund der geringen Gasdichte in Gleichung (4.5) vernachlässigt.

$$p_1 + \frac{\rho}{2} v_1^2 = p_2 + \frac{\rho}{2} v_2^2 + \Delta p_{1 \rightarrow 2} \quad (4.5)$$

Die Reibungsverluste $\Delta p_{1 \rightarrow 2}$ verstärken den Druckabfall im Auslaßmanifold. Das dadurch entstehende Druckprofil im Auslaßmanifold bewirkt bei einer Füßchenstruktur verstärkte Diagonalströmungen innerhalb der Strömungsplatte hin zum Auslaßkanal. Aufgrund der Diagonalströmungen verschlechtert sich die Strömungsverteilung am Plattenende deutlich. Die oben beschriebene gleichmäßigere Strömungsverteilung bei größeren Auslaßmanifoldquerschnitten resultiert aus den kleineren Geschwindigkeiten im Manifold. Diese Geschwindigkeiten gehen in Gleichung (4.5) nicht nur in den Term für die kinetische Energie, sondern auch quadratisch in den Druckverlustterm $\Delta p_{1 \rightarrow 2}$ ein.

Werden Kanalstrukturen verwendet, liegt im Einströmbereich keine deutlich höhere Strömungsgeschwindigkeit vor, da die Reibung in den langen Kanälen mit dem Quadrat der Geschwindigkeit zunimmt. Ein Einstromeffekt wie bei Füßchenstrukturen ist in der Kanalstruktur deshalb kaum sichtbar.

Variation des Volumenstroms

In Bild 4.5 sind die Geschwindigkeitsverteilungen für die 1mm Kanalstruktur bei unterschiedlichen Volumenströmen dargestellt. Zusätzlich wurde die 1mm Füßchenstruktur untersucht. In beiden Strömungsplattentypen wird die Gleichverteilung mit kleineren Volumenströmen deutlich besser. Kleinere Volumenströme als 5 l/min zeigen in der Kanalstruktur keine deutliche Verbesserung mehr. Mit Abweichungen von $\pm 10\%$ von der mittleren Geschwindigkeit ist bei einem Volumenstrom von 5 l/min und einer Manifoldbreite von 8,3mm eine gute Gleichverteilung erreicht.

In Tabelle 4.6 sind die Gesamtdruckverluste der einzelnen Versuche zusammengestellt. Als Gesamtdruckverlust ist die Druckdifferenz zwischen den beiden Druckmeßpunkten der Manifolds angegeben, die bei dem Ein- beziehungsweise Auslaßkanal liegen.

Volumenstrom [l/min]	Druckverlust [mbar]	
	1mm Kanal	1mm Füßchen
0,5	0,31	0,31
2	0,64	0,66
5	1,37	1,46
10	2,77	3,09
20	6,29	7,45
50	20,72	28,39

Tabelle 4.6: Gesamtdruckverlust bei Variation des Volumenstroms (Z-Anordnung; $b_M=8,3\text{mm}$)

Ähnlich wie bei den Ergebnissen der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Vorversuche ist auch bei den Werten in Tabelle 4.6 zu erkennen, daß bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten die Druckverluste der Füßchenplatte mit der Kanalstruktur vergleichbar sind. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten führen Ablösungen hinter den Füßchen aber zu deutlich höheren Druckverlusten als in der Kanalstruktur.

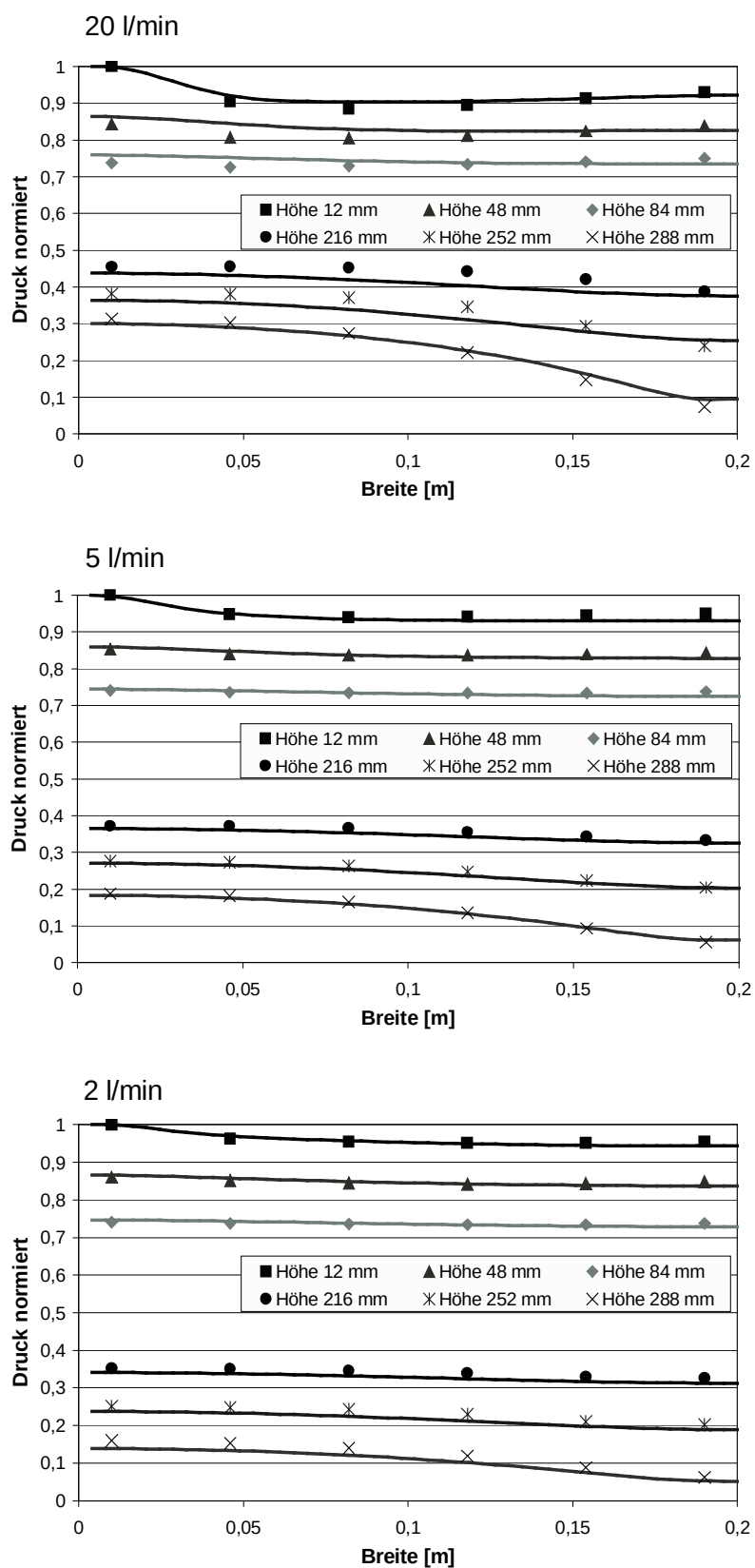


Bild 4.5: Variation des Volumenstroms bei Z-Anströmung, Manifold 8,3mm, 1mm Kanal/1mm Steg Linien: Simulierte Druckverteilung ; Symbole: Meßwerte

Da mit höheren Volumenströmen auch die Geschwindigkeiten in den Manifolds ansteigen, baut sich wie mit Gleichung (4.5) beschrieben, besonders im Auslaßmanifold ein starkes Druckprofil auf, das in der Füßchenplatte zu starken Querströmungen und damit zu einer Ungleichverteilung der Strömungsgeschwindigkeiten führt.

Die für die Gleichverteilung entscheidende Strömungsgeschwindigkeit in den Manifolds, hängt sowohl vom Volumenstrom als auch vom Manifoldquerschnitt ab. Deshalb sind die Versuchsergebnisse zur Variation des Volumenstroms sehr ähnlich denen zur Variation der Manifoldbreite.

Variation des Manifolddesigns

Im Visualisierungsteststand werden zusätzlich noch unterschiedliche Manifolddesigns getestet. Es werden Kanalmanifolds, abgeschrägte Kanalmanifolds und Füßchenmanifolds hinsichtlich ihrer Eignung bei Kanal- und Füßchenplatten verglichen. Auf die Kombination von Füßchenmanifolds mit Kanalstrukturen wird in Kapitel 4.1.6 ausführlich eingegangen.

Bild 4.6 stellt die Strömungsverteilung bei Verwendung eines Kanalmanifolds einer abgeschrägten Variante gegenüber. Die Geschwindigkeit zeigt bei Verwendung des Kanalmanifolds der Breite 8,3mm in Verbindung mit einer Kanalplatte den bereits im Druckverlustteststand ermittelten Verlauf. Im Einstrombereich besteht ein Maximum. Die Geschwindigkeit sinkt am Ende der Einstromung ab und steigt mit wachsender Breite wieder an. Dieser Anstieg resultiert aus den unterschiedlichen Druckverhältnissen zwischen Ein- und Auslaßmanifold. Das Geschwindigkeitsprofil beim 3mm Kanal ist dem Manifold Kanal 8,3mm prinzipiell ähnlich. Allerdings sind die Verhältnisse der Extrema zueinander ausgeprägter. Außerdem herrscht im Ausflußbereich des Auslaßmanifolds ein ausgeprägtes Geschwindigkeitsmaximum, welches bei dem breiteren Manifold nur ansatzweise vorhanden ist.

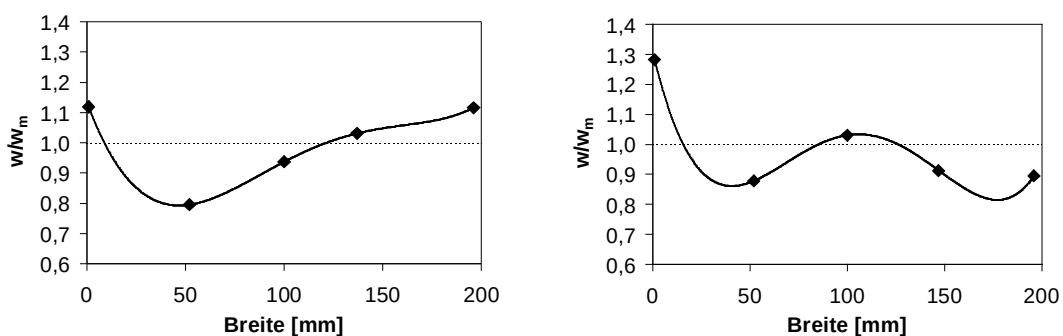


Bild 4.6: Normiertes Geschwindigkeitsprofil einer Kanalstruktur 2 mm, $\dot{V} = 10 \text{ l/h}$
 Links :Manifold Kanal 8,3 mm, Rechts: Manifold abgeschrägter Kanal $\alpha_{Mani} = 2^\circ$

Die Abschrägung der Kanalmanifolds hat einen positiven Einfluß auf die Strömungsverteilung. Der mit steigender Breite kontinuierliche Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit wird hier weitgehend kompensiert. Allerdings existiert ebenfalls der Einfluß des

erhöhten Drucks am Zufluß des Einlaßmanifolds. Die Geschwindigkeit ist an diesem Ort auf einem ähnlich hohen Niveau, wie beim Kanalmanifold 8,3mm.

Bei Verwendung von Füßchenplatten mit einem Kanalmanifold zeigt sich ebenfalls das im Druckverlusttestand ermittelte Verhalten, wie in Bild 4.7 deutlich wird. Das Geschwindigkeitsprofil weist eine starke Querströmung im manifoldnahen Bereich auf. Durch den am Zufluß erzeugten Staudruck herrscht an der Stelle $x,y=0$ mm eine große Strömungsgeschwindigkeit. Durch die Querströmungen auf der Platte, nimmt die Strömungsgeschwindigkeit mit steigender Höhe auf etwa ein Viertel der Ursprungsgeschwindigkeit ab. Die Querströmungen sind hier dominant und das Geschwindigkeitsprofil ist sehr ungleichmäßig.

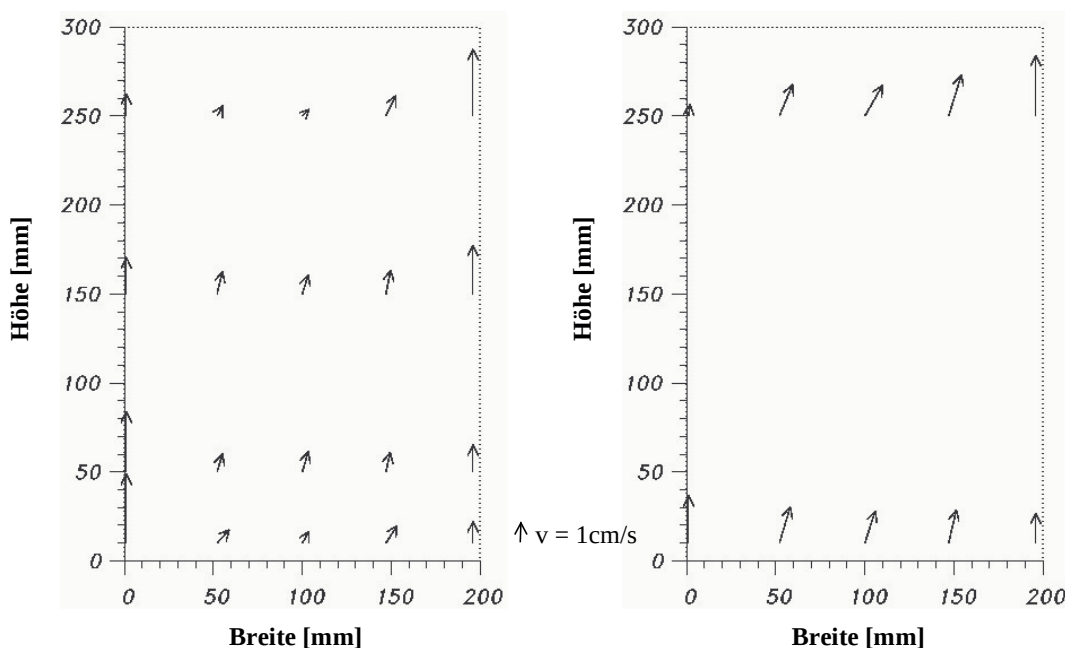


Bild 4.7: Geschwindigkeitsprofil der Füßchenstruktur, $\dot{V} = 10 \text{ l/h}$, links: Kanalmanifold 8,3 mm, rechts: Kanalmanifold abgeschrägt $\alpha_{\text{Mani}} = 4^\circ$

Durch eine Abschrägung des Manifolds lassen sich die Geschwindigkeitsprofile vergleichmässigen, wie der Vergleich in Bild 4.7 zeigt. Der mit $\alpha_{\text{Mani}} = 4^\circ$ abgeschrägte Manifold erzielt die beste Strömungsverteilung der Kanalmanifolds. Im Einlaufbereich zeigen sich geringe Querströmungen und nahezu homogene Geschwindigkeiten. Lediglich in Höhe des Eintritts ergibt sich eine leicht erhöhte Geschwindigkeit. Während dieser Messung wurden nur zwei Meßreihen in der Höhe durchgeführt. Dies hat auf die Versuchsauswertung keinen negativen Einfluß, da im mittleren Bereich keine Querströmungseffekte auftreten.

Neben den Kanalmanifolds wurden auch Füßchenmanifolds getestet. Die Geschwindigkeitsverteilung ist ähnlich homogen wie bei Verwendung abgeschrägter Kanalmanifolds. Es tritt nur eine leichte Querströmung auf. Die Druckverteilung in den Manifolds ist dementsprechend sehr gleichmäßig.

Der Vergleich der beiden untersuchten Füßchenmanifolds in Bild 4.8 zeigt, daß die Strömungsverteilung der Füßchenstruktur in Kombination mit dem Manifold Füßchen 1-4 mm nicht so vielversprechend ist, wie die Strömungsverteilung mit dem 2mm Füßchenmanifold. Die Querströmungen sind hier zwar ebenfalls nicht sehr ausgeprägt, jedoch ist die Geschwindigkeitsverteilung im unteren Bereich des Anodenraums recht ungleichmäßig. Dieses ist auf die Unstetigkeit am Übergang von 1mm breiten Füßchen des Manifolds auf die 2mm breiten Füßchen der Verteilerstruktur zurückzuführen.

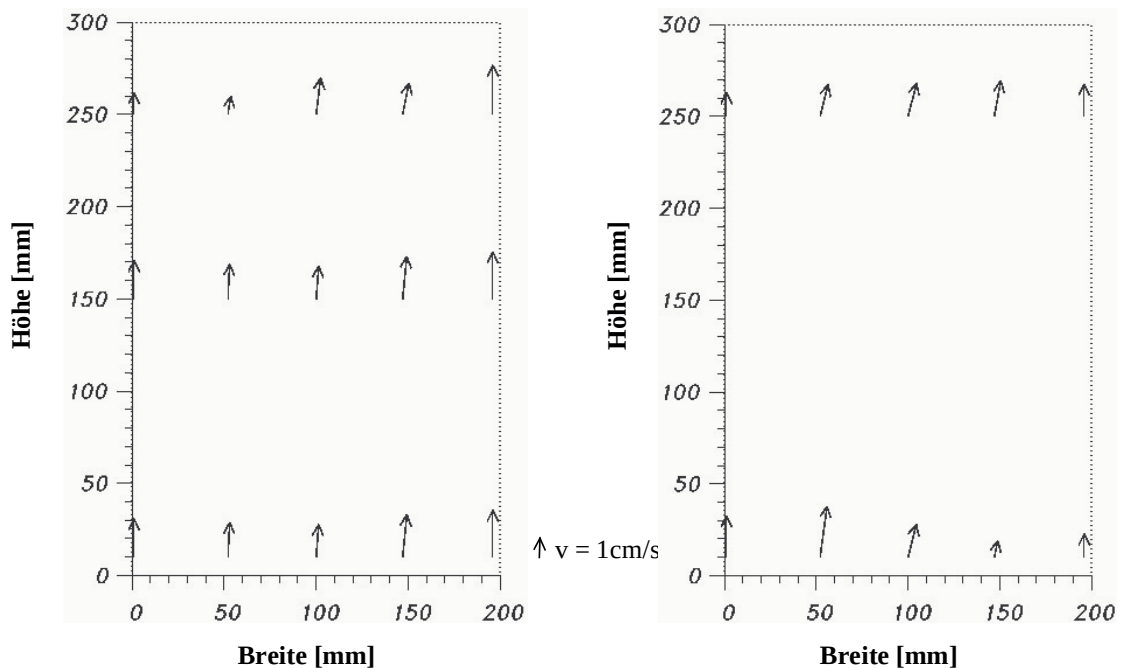


Bild 4.8: Füßchenstruktur, $\dot{V} = 10 \text{ l/h}$ links: 2mm Füßchen Manifold; rechts: 1-4mm Füßchenmanifold

4.1.4 Ergebnisse der zweiphasigen Strömungsuntersuchung

Durch die Simulation der Zweiphasenströmung in einem transparenten Modell ist man in der Lage, die Blasenformen und den Blasenausstrag im Anodenraum bei Verwendung unterschiedlicher Verteilerstrukturen zu beobachten. Die Beobachtungen, die während der Experimente gemacht wurden, lassen darauf schließen, daß die Gaserzeugung über die Höhe gleichmäßig erfolgt. Es entstehen winzige Luftbläschen, die aufgrund ihrer geringen Größe jedoch auf der MEA haften und dort zu größeren Blasen heranwachsen. Bei einer kritischen Größe lösen sie sich, strömen nach oben und vereinigen sich dabei zu größeren Blasengebilden. Bild 4.9 verdeutlicht dies für eine Kanal- und für eine Füßchenstruktur.

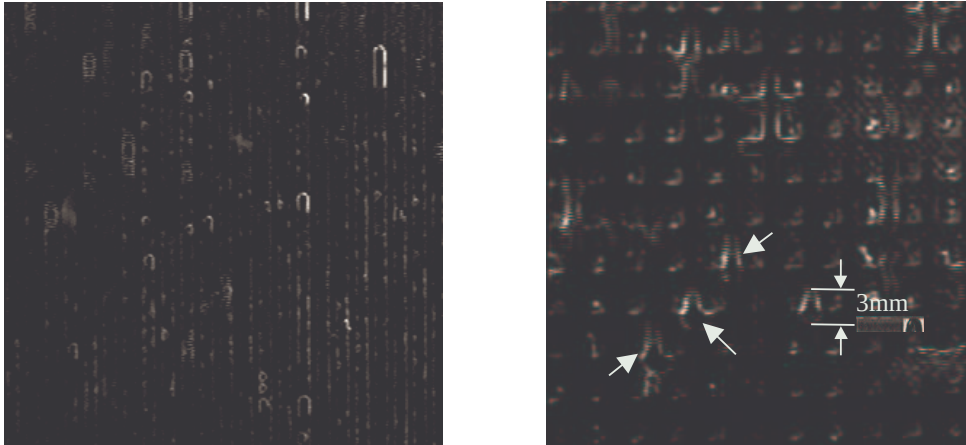


Bild 4.9: Blasenentstehung in der DMFC,
links: Kanalstruktur 3 mm Kanal/1 mm Steg, Manifold Kanal 8,3 mm, $\dot{V} = 30 \text{ l/h}$, $i = 500 \text{ mA/cm}^2$
rechts: Füßchenstruktur, Manifold Kanal 8,3 mm, $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$, $i = 500 \text{ mA/cm}^2$

Da die Flüssigkeit durchsichtig ist, können keine Aussagen über den Verlauf der Flüssigkeitsströmung getroffen werden. Daher wird im Vorfeld untersucht, ob zwischen der gasförmigen- und der flüssigen Phase eine Relativgeschwindigkeit herrscht. Hierzu wird der Zweiphasenströmung ein weißer Farbstoff injiziert, um die Flüssigkeit sichtbar zu machen.

Bild 4.10 zeigt beispielhaft das Ergebnis der Untersuchung für eine Kanalstruktur. Flüssigkeit und Blase strömen mit der gleichen Geschwindigkeit nach oben. Dieses bedeutet, daß man durch Beobachtung der Blasengeschwindigkeit auch Rückschlüsse auf die Strömungsgeschwindigkeit ziehen kann. Wenn in der folgenden Auswertung beispielsweise ein stockender Blasenaustrag beobachtet wird, steht dies im direkten Zusammenhang mit einer stockenden Flüssigkeitsströmung.

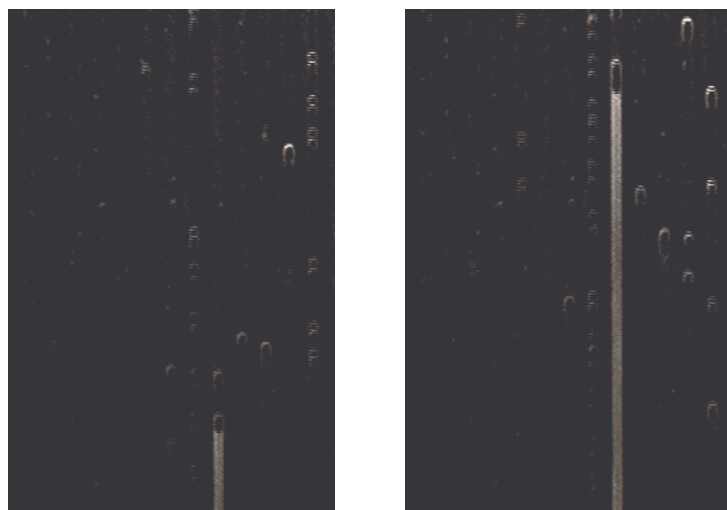


Bild 4.10: Visualisierte Zweiphasenströmung in Kanalstruktur. Zwei zeitlich versetzte Aufnahmen

Die Blasengröße ist in großem Maße von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Erreicht die Blase einen kritischen Durchmesser, ist die Haftkraft gleich der durch die Strömung angreifende Kraft. Je nach Strömungsgeschwindigkeit und Strömungsprofil entstehen so unterschiedliche Blasen- und Strömungsformen. Bei der Zweiphasenströmung der DMFC treten drei verschiedene Strömungsformen auf, denen jeweils eine Gasblasenform zugeordnet werden kann.

- stockende Strömung und stockender Blasenausstrag (langgestreckte Gaspfropfen)
- gleichmäßige Strömung (Pfropfenströmung)
- gleichmäßige Strömung (bubble flow)

Der Fall der stockenden Strömung tritt generell nur bei Kanalprofilen auf. Die Strömung macht dort einen langsamen und diskontinuierlichen Eindruck. Das Geschwindigkeitsprofil ist sehr inhomogen. In einigen der betroffenen Kanäle kann die Geschwindigkeit zeitweise Null werden. Dort sammelt sich dann Gas, so daß im Kanal eine oder mehrere große Gasblasen entstehen. Der Druckverlust über der Strömungsstruktur Δp setzt sich aus dem hydrostatischen Druck und den Strömungsverlusten zusammen. Das Gas hat zwei, sich gegenläufig verhaltene Einflüsse. Zum einen sinkt der hydrostatische Druck, zum anderen steigt der Druckverlust durch einen erhöhten Strömungswiderstand der Zweiphasenströmung. Wenn die Blasen in einigen Kanälen sehr groß werden und in anderen fast keine existieren, kann die Geschwindigkeit in einem blasenarmen, -oder freien Kanal zum Erliegen kommen, im Extremfall sogar negativ werden. In den Versuchen hat sich jedoch herausgestellt, daß die Strömung unter üblichen Betriebsbedingungen nicht rückwärts fließt. Bei breiten Kanälen, sehr kleinen Stromdichten und einem sehr kleinen Volumenstrom konnte auch rückläufige Strömung beobachtet werden.

Beim gleichmäßigen Blasenausstrag erreichen die Blasen der Pfropfenströmung unter Versuchsbedingungen eine Länge von maximal 2-3 cm. Sie werden von der Strömung gleichmäßig ausgetragen, so daß über den ganzen Bereich keine blasenreichen- oder armen Zonen entstehen, die wie oben erläutert das Druckprofil beeinflussen. Durch diese Strömungsart wird vermieden, daß es in der Zelle zu Blasenstaus kommt, welche im realen Betrieb die Reaktionsfläche des Methanols mit der MEA verringern.

Der bubble flow bringt ebenfalls ein gleichmäßiges Strömungsprofil mit sich. Voraussetzung für diese Strömungsart ist ein kleiner Gasanteil im Zweiphasengemisch. Dies kann bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und kleinen Stromdichten erreicht werden. Die Bläschen wachsen hierbei nur zu einer geringen Größe an, bevor sie von der Flüssigkeit mitgerissen werden. In diesem Fall wird das Gas als feiner Nebel von der Strömung ausgetragen.

Die Füßchenstruktur weist ein grundlegend anderes Strömungsverhalten auf als die Kanalstruktur. Die Strömungsmedien bekommen hier die Möglichkeit neben der vertikalen y- auch die horizontale x-Komponente als Flußrichtung zu nutzen. Die Strömungswiderstände in beide Richtungen sind jeweils gleich groß. Da der Zufluß sich an der Breite

$x=5-25$ mm und der Abfluß bei $x=175-195$ mm befindet, sollte sich theoretisch ein Geschwindigkeitsprofil einstellen, welches schräg über die Strömungsplatte vom Zufluß Richtung Abfluß weist.

In den Experimenten wird jedoch festgestellt, daß die Gasblasen ausschließlich vertikal aufsteigen. Sie bilden hierbei keine ausladenden Blasengebilde wie teils in den Kanalprofilen, sondern Blasen homogener Größe von etwa 0,2-0,5cm Länge. Sie werden gleichmäßig von der Strömung ausgetragen, so daß die einzelnen Freiräume zwischen den Füßchen nicht verstopfen.

Die Flüssigkeitsströmung hat im Gegensatz zur Gasströmung eine horizontale Komponente. Dies wurde wie bei der Kanalstruktur mit einer Flüssigkeitsvisualisierung mittels eines weißen Farbstoffs nachgewiesen. Das Gas und die Flüssigkeit haben wie aus Bild 4.11 ersichtlich eine Relativgeschwindigkeit zueinander. Der vertikale Weg wird durch das Volumen der Gasblasen häufig versperrt. Dieses stellt für die Flüssigkeit einen erhöhten Strömungswiderstand dar und sie nutzt den Weg des kleineren Widerstands über die Querkanäle. Außerdem tritt bei dieser Struktur bei konstanter Breite eine Geschwindigkeitsänderung mit der Höhe auf. Aufgrund der Querströmung der Flüssigkeit verändert sich der Volumenstrom und damit die Strömungsgeschwindigkeit.

Eine Bewertung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit über die Blasengeschwindigkeit wie bei der Kanalstruktur kann aus diesem Grund nicht erfolgen. Eine Visualisierung der Flüssigkeit und somit deren Geschwindigkeitsmessung ist aufgrund der Unstetigkeit der Strömung nicht möglich. Die Blasengeschwindigkeit entspricht nicht der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung.

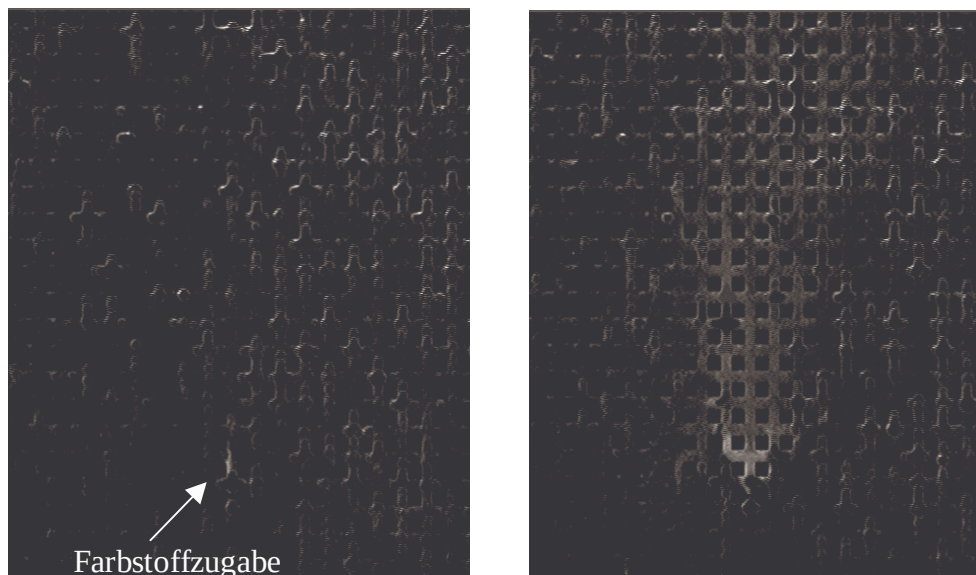


Bild 4.11: Visualisierte Zweiphasenströmung in Füßchenstruktur. Zwei zeitlich versetzte Aufnahmen

Nach diesen generellen Bemerkungen zum Verhalten der Gasblasen in den Verteilerstrukturen sollen die in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Strömungsmuster und Manifoldstrukturen hinsichtlich ihrer Eignung zur gleichmäßigen Verteilung einer Zweiphasenströmung untersucht werden. In den zur Darstellung verwendeten Diagrammen ist die auf die mittlere Blasengeschwindigkeit normierte Blasengeschwindigkeit w/w_m gemessen in der Mitte der Platte über der Plattenbreite x aufgetragen.

Die Untersuchung der Zweiphasenströmung in Füßchenstrukturen zeigt unabhängig von der Stromdichte, den Volumenströmen und mit den Manifolds stets einen gleichmäßigen Blasenausstrag. Die Blasen haben an jedem Ort eine einheitliche Geschwindigkeit, so daß ein sehr homogener Eindruck der Strömung entsteht.

Weiterhin werden die drei unterschiedlichen Kanalprofile diskutiert. Für diese Untersuchung gelten für alle Strukturen die gleichen Randbedingungen. Als Basis dient der Manifold Kanal 8,3 mm. Es werden Volumenströme von 10 und 30 l/h bei Stromdichten von $i=100$ und 500 mA/cm^2 untersucht. Die experimentell bestimmten Verteilungen sind in Bild 4.12 und Bild 4.13 zusammengestellt.

Bei den Kanalprofilen treten bei den gegebenen Bedingungen im Bereich der Manifoldzu- und abläufe die größten Strömungsprobleme auf. Der Zulauf zum Einlaßmanifold im Bereich $x=0-25 \text{ mm}$ erzeugt dort einen Staudruck, welcher das Druckprofil lokal beeinflusst. Im Auslaßmanifold tritt im Bereich von $x=175-200 \text{ mm}$ der umgekehrte Effekt auf. Hier wird durch den geringen Gegendruck des Auslasses eine Drucksenke erzeugt. In den Randgebieten herrscht darum, verglichen mit den mittleren Bereichen, eine kleine Druckdifferenz Δp zwischen den Manifolds, woraus eine kleine Strömungsgeschwindigkeit resultiert. Das Geschwindigkeitsprofil macht daher einen inhomogenen Eindruck. Dieser Einfluß wird bei einer Stromdichte von $i=100 \text{ mA/cm}^2$ von den breiten Kanalstrukturen besser kompensiert als von den schmalen. Die Geschwindigkeitsgradienten über die Plattenbreite x sind in diesem Fall kleiner.

Bei größeren Stromdichten ($i=500 \text{ mA/cm}^2$, 30 l/h) dreht sich dieser Effekt jedoch um. Die Geschwindigkeitsprofile der schmalen Kanäle werden durch das Druckprofil im Manifold beruhigt, während die der breiten Kanäle negativ beeinflusst werden. Generell ist der Blasenausstrag bei kleinen Volumenströmen ($\dot{V}=10 \text{ l/h}$) relativ stockend und ungleichmäßig. Hierbei spielt das Gas/Flüssigkeitsvolumenverhältnis eine Rolle. Ist der Gasanteil groß, macht die Strömung einen ungleichmäßigen Eindruck. Bei der Stromdichte $i=500 \text{ mA/cm}^2$ ist der Blasenausstrag bei allen Kanalstrukturen schlecht. Erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit, so erhöht man dadurch den Flüssigkeitsanteil der Strömung und erzeugt eine größere Druckdifferenz über der Platte. Der störende Blaseneinfluß wird so verringert und ein gleichmäßigerer Blasenausstrag wird ermöglicht.

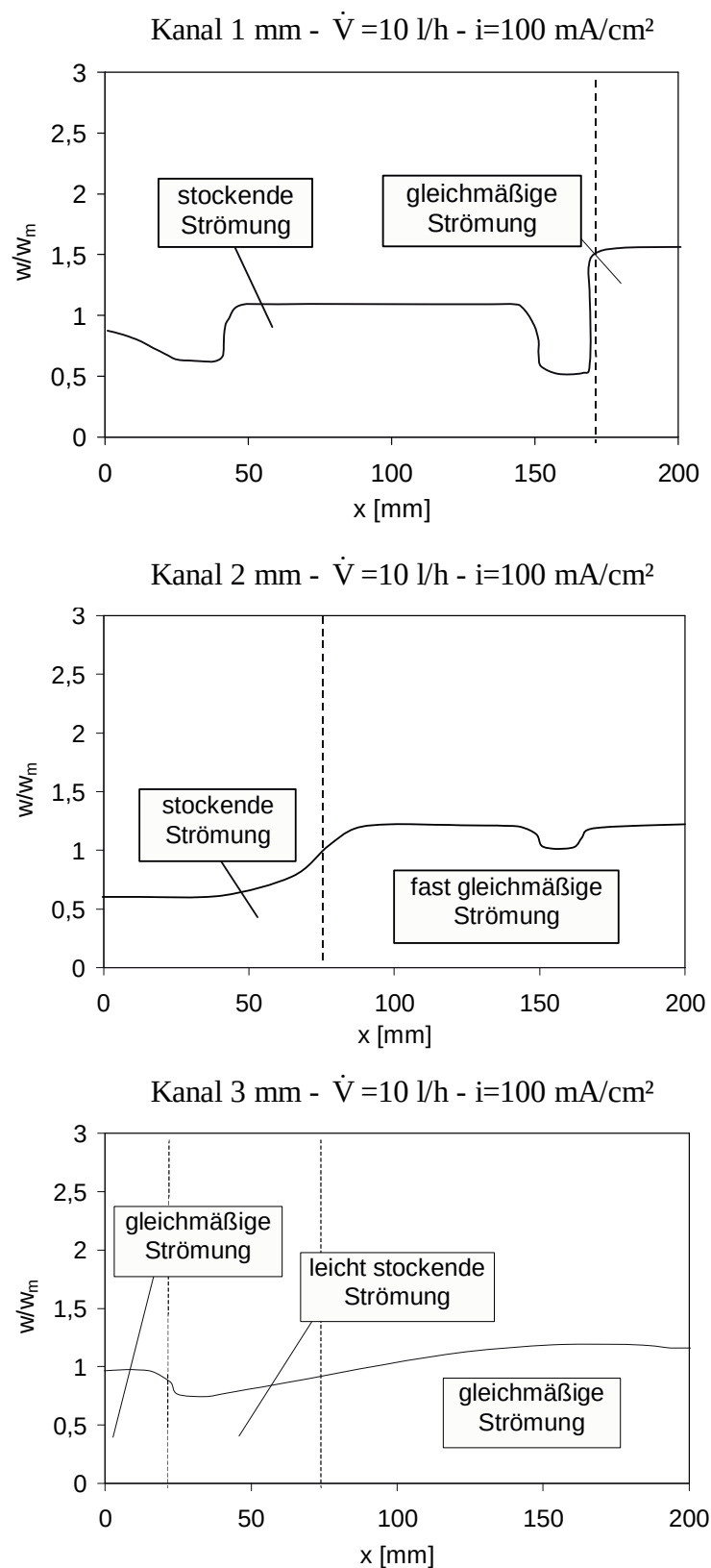


Bild 4.12: Geschwindigkeit und Kontinuität der Strömung (Blasenaustrag) bei Variation der Strömungsstruktur, Manifold Kanal 8,3 mm, $\dot{V} = 10 \text{ l/h}$ und $i = 100 \text{ mA/cm}^2$

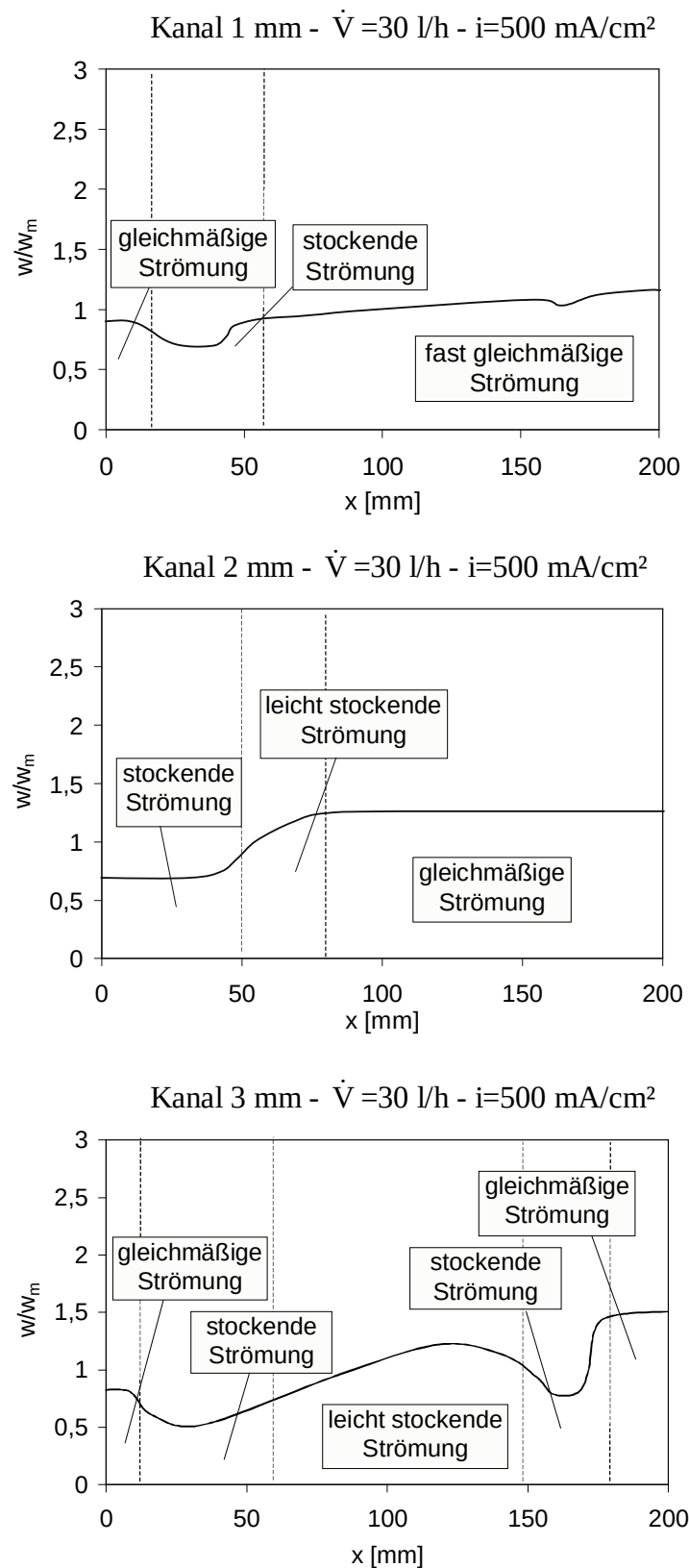


Bild 4.13: Geschwindigkeit und Kontinuität der Strömung (Blasenausstrag) bei Variation der Strömungsstrukturen, Manifold Kanal 8,3 mm, $\dot{V} = 30 \text{ l/h}$ und $i = 500 \text{ mA/cm}^2$

Die Beobachtungen legen nahe, daß neben der Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen das Gasmanagement der Manifolds der entscheidende Einflußfaktor bei der Strömungsverteilung der Zweiphasenströmung ist. Die Kanalbreite spielt eine untergeordnete Rolle.

Die Eignung verschiedener Manifolddesigns wird mit einer 1 mm Kanalstruktur untersucht. In den Experimenten wird am Ein- und Auslaß jeweils derselbe Manifoldtyp vorgesehen. Nur der Manifold mit abgeschrägtem ($\alpha_{\text{Mani}}=4^\circ$) kanalförmigem Profil wurde ausschließlich am Auslaß, in Verbindung mit der 3 mm Kanalstruktur am Einlaß getestet. In Bild 4.14 sind exemplarisch die Ergebnisse der 3mm- und 8,3mm Kanalmanifolds dargestellt. Die Versuchsergebnisse für verschiedene Volumenströme und Stromdichten finden sich in [49].

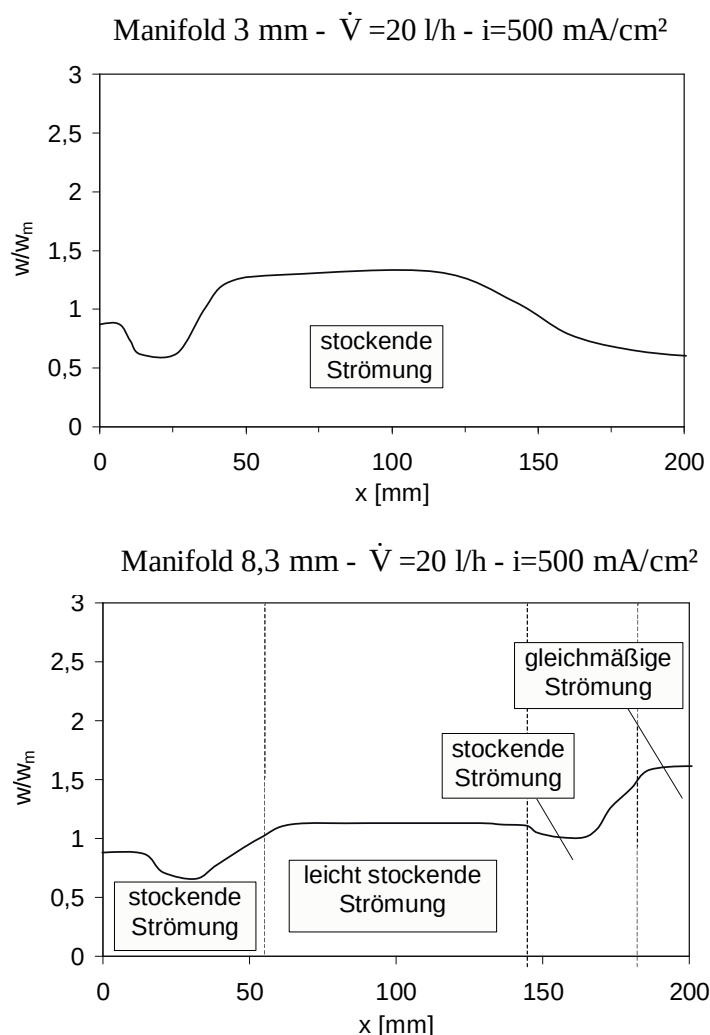


Bild 4.14: Geschwindigkeit und Kontinuität der Strömung (Blasenaustrag) des 3 mm und dem 8,3 mm Kanalmanifold, Strömungsstruktur Kanal 1 mm, $\dot{V}=20 \text{ l/h}$ und $i=500 \text{ mA/cm}^2$

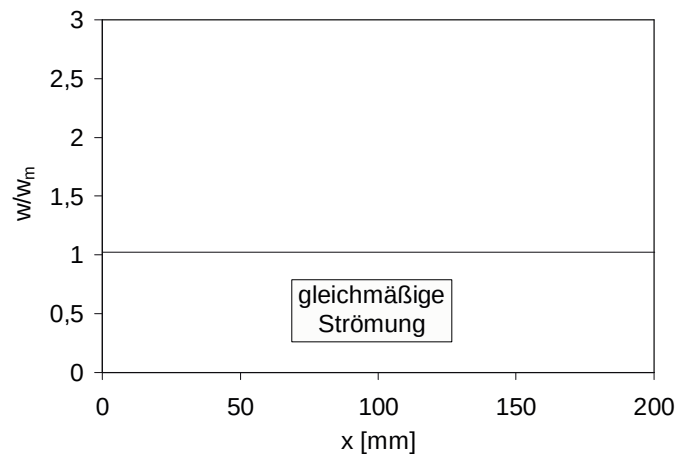
Die Ergebnisse der beiden Manifolds sind ähnlich. Die Strömung weist bei allen Strömungsparametern ähnliche Effekte auf. Besonders im Zu –und Abflußbereich der Manifolds treten große Geschwindigkeitsgradienten in der Strömungsstruktur auf. Bei dem Manifold Kanal 8,3mm scheint dieser Effekt noch etwas ausgeprägter zu sein, als bei dem Manifold Kanal 3mm. Hier macht sich besonders die Druckschwankung aufgrund unterschiedlicher Gasgehalte in den Manifolds bemerkbar.

Der Manifold Kanal 3mm weist bei kleinen Volumenströmen im Ein –und Ausflußbereich, in dem theoretisch ein Maximum für Δp auftreten sollte, sogar ein Geschwindigkeitsminimum auf. Bei höheren Geschwindigkeiten dreht sich dieser Effekt jedoch wieder um und man kann an dieser Stelle wiederum lokale Geschwindigkeitsmaxima beobachten. Generell ist das Geschwindigkeitsprofil über der gesamten Plattenbreite etwas ungleichmäßiger als bei dem Manifold Kanal 8,3mm.

Die mangelnde Gleichmäßigkeit des Blasenaustrags stellt bei beiden Manifolds ein großes Problem dar. Die Strömung ist über weite Teile der Profile stockend. Große Volumenströme konnten den Blasenaustrag zwar etwas verbessern, aber generell sind die Ergebnisse unbefriedigend. Der 8,3 mm Manifold ist dem 3 mm Manifold insgesamt überlegen.

Die in Bild 4.15 dargestellten Strömungsprofile der abgeschrägten Manifolds weisen wesentlich bessere Ergebnisse auf als die in Bild 4.14 dargestellten geraden Manifolds. Die Strömungsgeschwindigkeit ist in diesem Fall einheitlicher und der Blasenaustrag gleichmäßiger. Bei allen untersuchten Betriebsbedingungen konnten bei dem Manifold Kanal abgeschrägt $\alpha_{\text{Mani}}=2^\circ$ keine Geschwindigkeitsunterschiede der Blasen im Anodenraum festgestellt werden. Die Kombination von einem 3mm Kanalmanifold im Einlaß und einem abgeschrägten Manifold von $\alpha_{\text{Mani}}=4^\circ$ weist an den Strömungsstrukturseiten kleine Geschwindigkeitsmaxima auf. Aus weiteren Untersuchungen geht hervor, daß es von Vorteil ist, auf der Ein- und der Auslaßseite abgeschrägte Manifolds anzubringen. In diesem Fall liefert die Abschrägung von $\alpha_{\text{Mani}}=4^\circ$ ähnlich gute Ergebnisse wie eine Abschrägung von $\alpha_{\text{Mani}}=2^\circ$. Die leichten Ungleichmäßigkeiten im Geschwindigkeitsprofil im Bereich des Zu- und Abfluß der Manifolds sind nur durch größere Manifoldbreiten zu entfernen, da es sich um ein durch den Zufluß erzeugtes Staudruckproblem handelt. Dieses erfordert eine erhöhte Baugröße. Eine Alternative ist die Abschrägung des Manifoldzulaufs. Dieses bietet weiterhin den Vorteil eines guten Blasenabtransports aus dem Auslaßmanifold. Die Eignung einer solchen Abschrägung wird in Kapitel 5.2.3 diskutiert.

Manifold abgeschrägt $\alpha_{\text{Mani}}=2^\circ$ - $\dot{V}=20$ l/h - $i=500$ mA/cm²



Manifold: Einlaß Kanal 3 mm, Auslaß abgeschrägt $\alpha_{\text{Mani}}=4^\circ$
- $\dot{V}=20$ l/h - $i=500$ mA/cm²

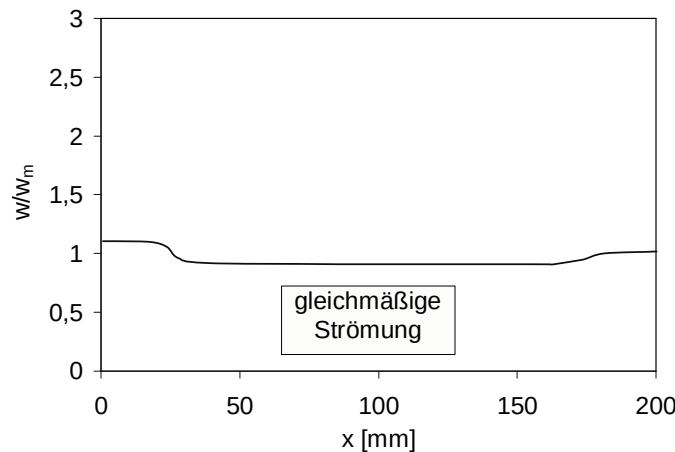


Bild 4.15: Geschwindigkeit und Kontinuität der Strömung (Blasenausstrag) bei abgeschrägten Manifolds $\alpha_{\text{Mani}}=2^\circ$ und der Manifoldkombination Einlaßmanifold Kanal 3 mm – Auslaßmanifold abgeschrägt $\alpha_{\text{Mani}}=4^\circ$, Strömungsstruktur Kanal 1 mm, $\dot{V}=20$ l/h und $i=500$ mA/cm²

4.1.5 Verifikation der Modellvorstellung der zweiphasigen Strömung

Zur Beschreibung der Zweiphasigkeit werden zwei Ansätze miteinander verglichen. Zum einen wird die Dichte in allen Fluidgebieten durch den Volumenanteil der Blasen korrigiert. Die Viskosität wird aus einer Massengewichtung berechnet. Der zweite Ansatz besteht darin, den Druckverlust über den in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Ansatz von Lockhart und Martinelli zu berücksichtigen. Dabei wird in Fluent ein zusätzlicher Verlustterm in der Impulserhaltungsgleichung vorgegeben, der der Differenz zwischen ein- und zweiphasigem Druckverlust entspricht.

Dieser zusätzliche Druckverlust wird jedoch nur in der Platte vorgesehen. In den Manifolds sind die Strömungsquerschnitte so groß, dass der Einfluss der Gasblasen nicht nach Martinelli berechnet werden darf. Zum Vergleich der beiden beschriebenen

Ansätze werden Simulationsrechnungen für eine 600cm^2 Zelle durchgeführt. Zu Beginn strömt Wasser ein, aus dem sich gemäß der vorgegebenen Strom nach Gleichung (2.3) Sauerstoff bildet. Zur Verifikation wird eine Platte mit einer 1mm Kanal/ 2mm Steg Struktur und einem 3mm Kanalmanifold bei 100mA/cm^2 verwendet. Die Ergebnisse der Simulationsrechnung sind Bild 4.16 zu entnehmen.

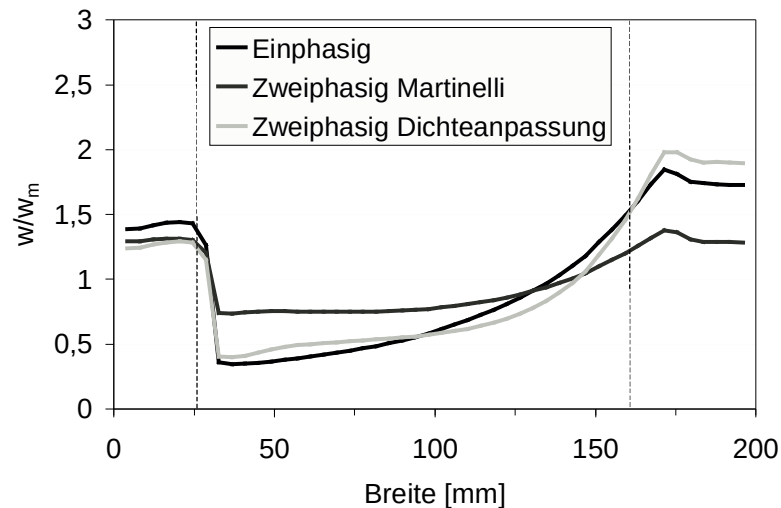


Bild 4.16: Vergleich der Zweiphasigkeitsansätze: 1mm Kanal/ 3mm Steg, 3mm Kanalmanifold, 100mA/cm^2

Der Vergleich der beiden theoretischen Ansätze zeigt, daß die Verwendung der Volumenkorrektur der Dichte auf der Verteilerplatte zu einer ungleichmäßigeren Geschwindigkeitsverteilung im Vergleich zum einphasigen Fall führt. Da die Druckverluste auf der Platte durch die Zweiphasigkeit der Strömung erhöht werden, ist eine bessere Gleichverteilung zu erwarten. Der Ansatz von Lockhart und Martinelli zeigt hingegen ein vergleichmäßigtetes Strömungsprofil. Zu einer weiteren Bewertung der Simulationsergebnisse ist in Bild 4.17 das experimentell für die untersuchten Bedingungen bestimmte Strömungsprofil dargestellt.

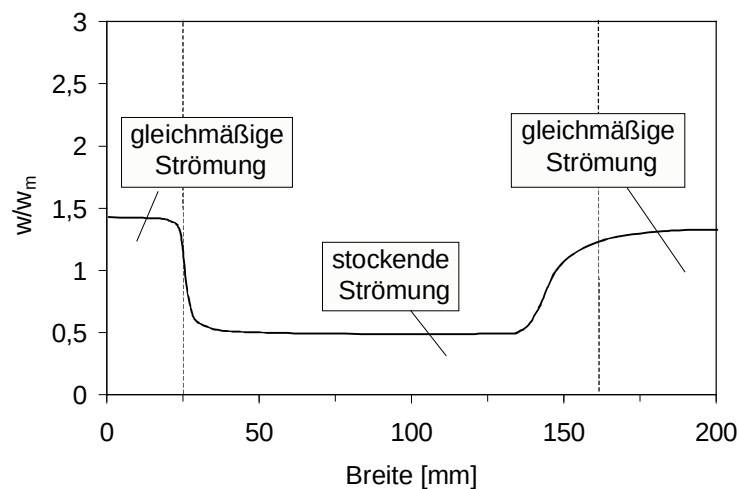


Bild 4.17: Experimentelle Ergebnisse: 1mm Kanal/ 3mm Steg, 3mm Kanalmanifold, 100 mA/cm^2

Der Vergleich der theoretischen Daten mit den Meßergebnissen zeigt, daß sowohl quantitative als auch qualitative Übereinstimmungen bei Verwendung des Ansatzes von Martinelli zu beobachten sind. Die Bereiche in denen eine gleichmäßige Strömung herrscht, sind die Bereiche mit normierten Geschwindigkeiten oberhalb von 1,2. Quantitative Abweichungen der normierten Geschwindigkeit sind auf Meßfehler bei Bestimmung der Blasengeschwindigkeiten zurückzuführen.

Auch Rechnungen bei Verwendung eines abgeschrägten Manifold geben die Gleichmäßigkeit der im Experiment beobachteten Strömungsprofile in Bild 4.15 wieder. Bei Steigerung der Stromdichte kommt es entsprechend der experimentellen Ergebnisse zu einer weiteren Vergleichmäßigung. Bild 4.18 stellt diesen Zusammenhang für einen Volumenstrom von 20l/h und Stromdichten von 100 und 500mA/cm² dar. Eine Beschreibung im Experiment gezeigten dynamischen Blasenaustragsverhalten ist mit der Vorstellung nicht möglich.

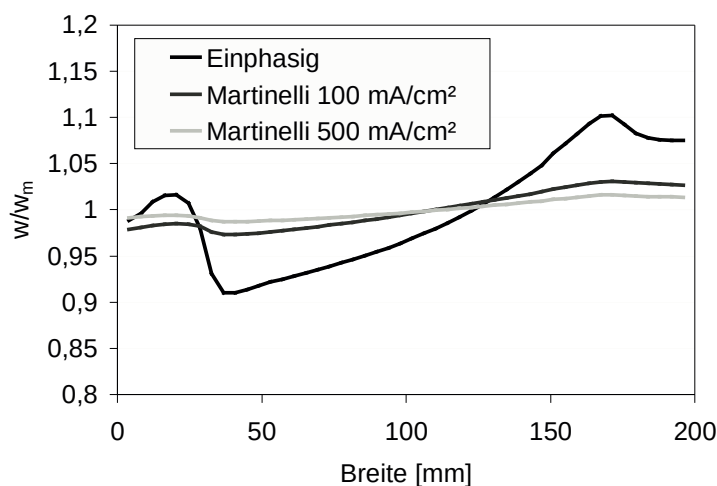


Bild 4.18: Kanal 1mm/Steg 3mm, 20l/h, Manifold abgeschrägt $\alpha=2^\circ$

4.1.6 Alternative Zellkonzepte aus strömungstechnischer Sicht

Bei Betrachtung der einphasigen Ergebnisse wird deutlich, daß eine Füßchenstruktur eine Ungleichverteilung der Strömung im Einströmbereich der Platte ausgleichen kann. Im Ausströmbereich wird durch die Füßchenstruktur eine Ungleichverteilung verstärkt, wenn durch den Auslaßmanifold ein Druckprofil aufgeprägt wird. Eine Kanalstruktur zeigt eine gleichmäßige Verteilung im hinteren Plattenbereich, kann aber keine Ungleichmäßigkeiten ausgleichen. Deshalb kann voraussichtlich mit einer Kombination der beiden Strukturen eine verbesserte Strömungsverteilung erreicht werden. Durch eine Füßchenstruktur im ersten Teil der Strömungsplatte wird ein Druckprofil im Einlaßmanifold weitgehend ausgeglichen. Eine Kanalstruktur im hinteren Teil der Strömungsplatte verhindert unerwünschte Querströmungen.

Experimentelle Ergebnisse und Simulationsrechnungen zeigen jedoch, daß auch im hinteren Teil der Bipolarplatte Füßchenstrukturen vorgesehen werden müssen, um zwischen den Enden der einzelnen Kanäle jeweils eine ähnliche Druckdifferenz zu gewährleisten. Untersuchungen mit einem Füßchenmanifold am Eintritt und einem Kanalmanifold am Austritt zeigen eine starke Ungleichverteilung der Strömung.

Die Kombination von Kanalstruktur und Füßchenmanifold bietet den großen Vorteil, den Teil der Manifoldfläche als aktive Fläche mitzunutzen, der auf Anode und Kathode überlappt. Dieser Ansatz bietet potentiell die Möglichkeit einer ähnlich kompakten Bauweise wie bei Verwendung von Mäanderstrukturen bei gleichzeitig wesentlich geringerem Druckverlust. Bei Verwendung von Kanalmanifolds ist die Nutzung der Fläche aufgrund der relativ großen Manifoldbreite nicht möglich, da die Membran in die Manifoldbereiche quillt und damit eine stark ungleichmäßige Strömungsverteilung mit hohen Druckverlusten hervorruft.

Daher soll im folgenden die Eignung der vorgeschlagenen Kombination für den einphasigen und zweiphasigen Betrieb anhand der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen beiden Manifoldstrukturen untersucht werden. Bei einphasigen Untersuchungen wird aus meßtechnischen Gründen eine 2mm Kanalstruktur gewählt. Die zweiphasigen Untersuchungen erfolgen bei 1mm Kanälen, da die Blasen bei engen Kanälen die größten Effekte zeigen.

Die in Bild 4.19 dargestellte einphasige Untersuchung zeigt, daß bei Verwendung von Füßchenmanifolds eine leicht ungleichmäßigere Verteilung erzielt wird als mit abgeschrägten Manifolds (Bild 4.15).

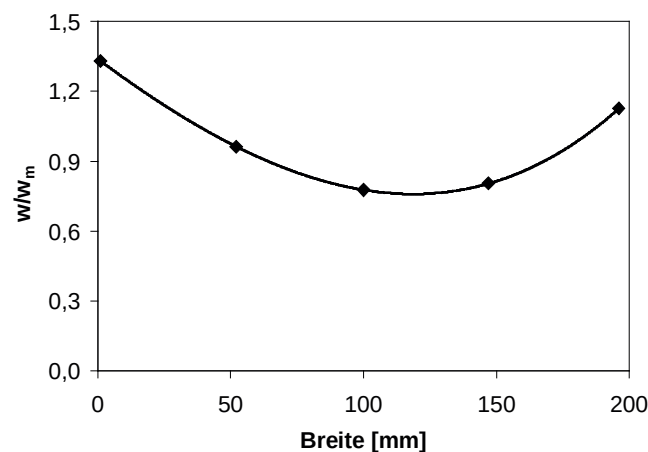
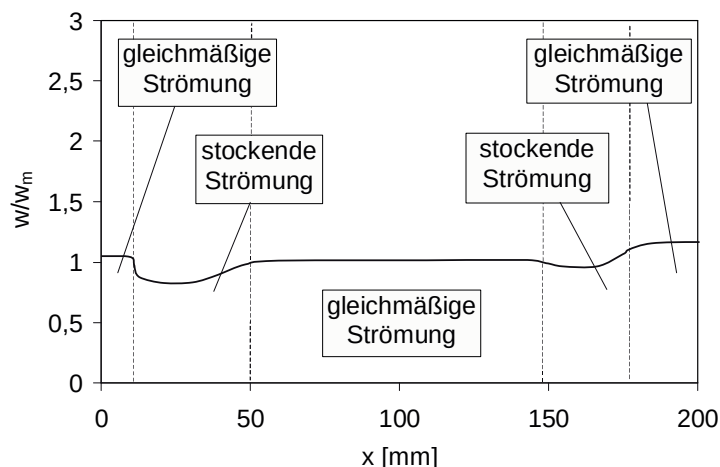
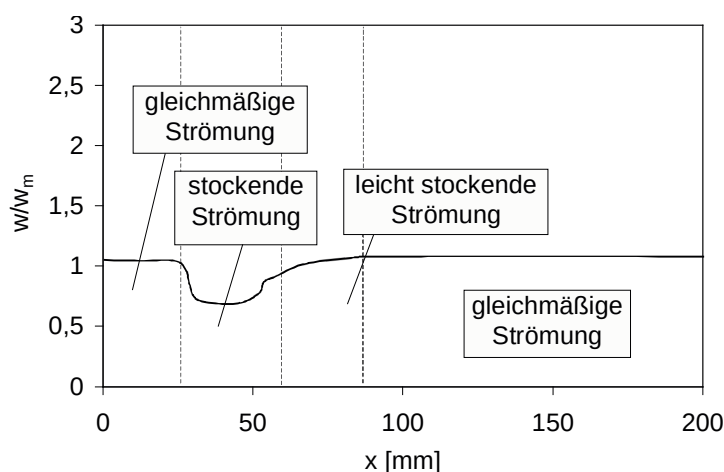


Bild 4.19: Normiertes Geschwindigkeitsprofil: 2 mm Kanalstruktur, Manifold: 2mm Füßchen; $\dot{V} = 10 \text{ l/h}$

Wie im einphasigen Betrieb zeigen die Füßchenmanifolds auch im zweiphasigen Betrieb eine schlechtere Strömungsverteilung als bei Verwendung abgeschrägter Manifolds. In Bild 4.20 ist die Strömungsverteilung bei Verwendung eines 2mm und eines 1.4mm Manifolds in Kombination mit einer 1mm Kanalstruktur dargestellt.

Manifold Füßchenstruktur 2 mm - $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$ - $i = 500 \text{ mA/cm}^2$ Manifold Füßchenstruktur 1-4 mm - $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$ - $i = 500 \text{ mA/cm}^2$ Bild 4.20: Geschwindigkeit und Kontinuität der Strömung (Blasenaustrag) bei Manifold mit Füßchenstruktur, Strömungsstruktur Kanal 1mm, $\dot{V} = 20 \text{ l/h}$ und $i = 500 \text{ mA/cm}^2$

Trotz der breiten Verteilerfläche, die in den Füßchenmanifolds zur Verfügung steht, ergeben sich in der Strömungszelle Geschwindigkeitsminima, so daß sich dort teilweise Blasenstaus entwickeln können. Dies geschieht im Vergleich mit den geraden Kanalmanifolds jedoch weniger großflächig. Der Unterschied zwischen 2mm Füßchen und 1-4mm Füßchen als Manifoldprofil ist gering.

Beide Füßchenmanifolds erzeugen im Anodenraum eine teils stockende Strömung mit leicht schwankenden Geschwindigkeiten. Wird der Volumenstroms auf 30l/h erhöht, was bei 0,5M etwa einem Methanolüberschuß von acht entspricht, zeigen beide Strukturen eine gleichmäßige Strömung.

Bei Nutzung der Manifoldfläche als aktive Fläche kommt es auch im Manifoldbereich zu einer Blasenbildung. Daher wird für den Manifold 2mm Füßchenstruktur eine Messung mit Katalysatorbelegung des Manifoldbereichs durchgeführt. Untersucht wird hierbei der Einfluß der Blasen am Übergang Manifold/Strömungsstruktur.

Wie Bild 4.21 zeigt, kommt es auch bei einem relativ geringen Volumenstrom von 10 l/h und einer hohen Stromdichte von 500 mA/cm² zu keiner Verstopfung im Übergangsbereich. Auch im Sammlermanifold zeigen sich keine negativen Effekte. Die Ergebnisse weisen die Eignung der Kombination von Füßchenmanifold und Kanalstruktur für DMFC-Anwendungen nach. Ihr großer Vorteil gegenüber anderen Kombinationen liegt in der Möglichkeit den Manifoldbereich als aktive Fläche zu nutzen.

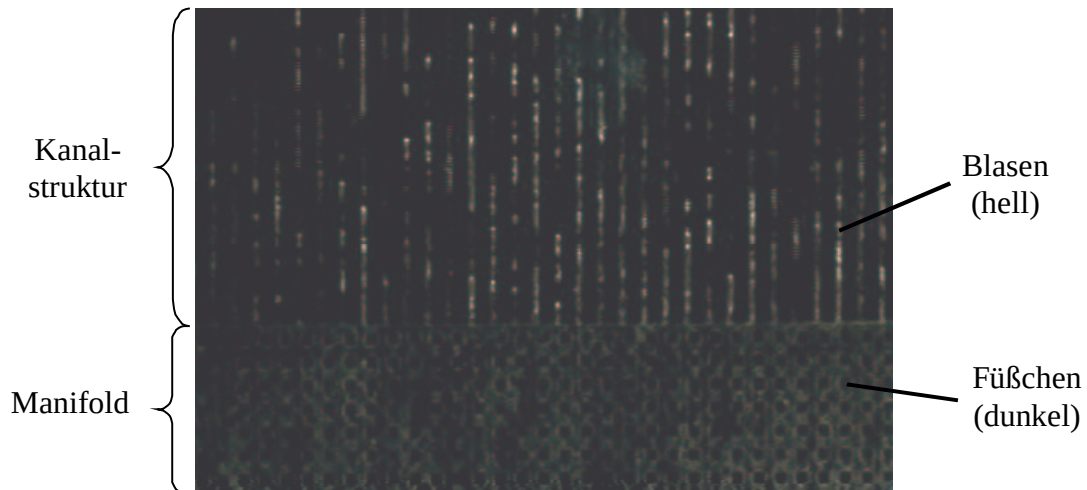


Bild 4.21: Blasenübergang von Füßchenmanifold 2 mm auf Strömungsstruktur Kanal 1mm, $\dot{V} = 10 \text{ l/h}$, $i = 500 \text{ mA/cm}^2$

4.2 Temperaturverteilung in DMFC Zellen

Die Untersuchung der Temperaturverteilung in der IR-Meßzelle dient dazu, die für das thermische Management einer DMFC entscheidenden Effekte und Betriebsparameter zu identifizieren. Es wird der in Kapitel 2 beschriebene Versuchsaufbau verwendet, mit dem es möglich ist, den Einfluß folgender Parameter auf die Temperaturverteilung gelöst voneinander zu untersuchen:

- Einfluß der Flüssigkeitsströmung auf der Anode
- Einfluß der reinen Gasströmung auf der Kathode
- Einfluß des Phasenwechsels auf der Kathode

Zur Bestimmung des Einflusses der Strömungsverteilung werden Untersuchungen bei drei unterschiedlichen Anströmungen (U, Z, Mittig) auf Kathode und Anode durchgeführt. Durch Simulation der Meßsituation lassen sich die in Kapitel 2 beschriebenen Modellvorstellungen verifizieren und der Einfluß einzelner Übertragungsmechanismen bestimmen.

Messungen im Realbetrieb liefern aufgrund der niedrigen in der IR-Meßzelle erzielten Stromdichten keine belastbaren Aussagen über die Einflüsse der einzelnen Parameter. Um höhere Stromdichten zu erzielen, ist eine aufwendige Modifikation der IR-Meßzelle notwendig. Konkrete Verbesserungsvorschläge zur Steigerung der Stromdichten finden sich in [51]. Da sich das Meßsystem jedoch als geeignet erwiesen hat, sollte die Untersuchung des realen Zellbetriebs Gegenstand kommender Arbeiten sein.

4.2.1 Experimentelle Bedingungen

Als Standardbedingung für die Untersuchung der Temperaturverteilung wird angenommen, daß die Zelle bei 0,3V und Umgebungstemperatur eine Stromdichte von 100mA/cm² produziert. Bei der vorgegebenen Molarität von 0,75M wird eine Permeationsstromdichte von äquivalenten 80mA/cm² abgeschätzt. Die bei diesen Betriebsbedingungen über den Draht eingebrachte Leistung ergibt sich nach Gleichung (2.63) zu 18,1W. Diese setzen sich aus 8,8W durch Irreversibilitäten an den Elektroden und 9,3W aus der Direktverbrennung von permeiertem Methanol zusammen. Der Anodenraum wird von Wasser mit vorgegebener Eintrittstemperatur bei Volumenströmen von 1 bis 12l/min durchströmt. Dieses entspricht Methanzahlen κ_{MeOH} von 2 bis 10. Der Kathodenraum wird mit Luftzahlen λ von 2,5 bis 6 versorgt.

4.2.2 Modellvorstellung zum Experiment

Das der Verifikation zugrunde liegende Modell orientiert sich an den Modellvorstellungen aus Kapitel 2. Als Interkonnektormaterial wird anodenseitig Quarzglas und kathodenseitig ZnSe vorgesehen. Die Dicke der Interkonnektoren entspricht in beiden Fällen mit 10mm den realen Abmessungen der Glasplatten. Der Anodenraum wird entsprechend der experimentellen Bedingungen von Wasser, der Kathodenraum von Luft durchströmt. Es müssen keine Massenquellen oder Senken berücksichtigt werden. Die Verteilerstruktur der IR-Meßzelle hat 3mm breite Kanäle und 3mm breite Stege. Die Kanalhöhe beträgt 2,75mm. Der hydraulische Durchmesser zur Bestimmung des Wärmeübergangs ergibt sich nach Gleichung (2.68) zu $d_h = 2,87 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Aus den Gleichungen (2.74) und dem Lückengrad der Platte von 0,5 ergibt sich der Druckverlustkoeffizient zu $1/\alpha = 6,99 \cdot 10^6 \text{ 1/m}^2$.

Als Randbedingung an den Außenseiten der Zelle wird eine durch die Raumlüftung erzwungene Luftkonvektion mit einem Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha_{\text{außen}} = 100 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ angenommen. Die Stoffwerte von Wasser und Luft werden durch polynomische Anpassungsfunktionen temperaturabhängig berücksichtigt. Die Berechnung der Stoffwerte MEA-Ersatzsysteme ergibt sich aus Gleichung (2.62) unter der Annahme, daß die Diffusionsschichten eine Dicke von je 250µm und eine Porosität von 0,7 haben. Für die Membranen wird eine Dicke von je 200µm bei vollständiger Wassersättigung angenommen. Die Polyamid Folie weist eine Dicke von 40µm auf. Der Wärmeleitungswiderstand des 200µm dicken Drahtes wird vernachlässigt. Da die Membran Wasser gesättigt ist, werden für die Membran die Stoffwerte von Wasser angesetzt.

In Tabelle 4.7 sind die für die Modellierung notwendigen Stoffwerte zusammengestellt.

Stoff	Dichte [kg/m ³]	Wärmekapazität [J/(kg K)]	Wärmeleitfähigkeit [J/(kg K)]
ZnSe-Glas	5270	339	1,60
Quarzglas	2210	730	1,40
Polyamid	1130	1900	0,26
Draht mit Polyamid	1280	2365	7,50
Draht mit Membranen	1140	3150	1,19

Tabelle 4.7: Stoffwerte bei 20°C der für die Modellierung wichtigen Stoffgrößen [52], [53]

4.2.3 Temperaturverteilung bei reiner Wasserströmung

Zur Bestimmung des Einflusses des Wassermassenstroms und der Einströmposition auf die Temperaturverteilung wird die IR-Meßzelle luftseitig nicht durchströmt. Die Anode wird mit den in Kapitel 4.1 genannten Volumenströmen versorgt. Es werden mittige, U und Z-Anordnung untersucht.

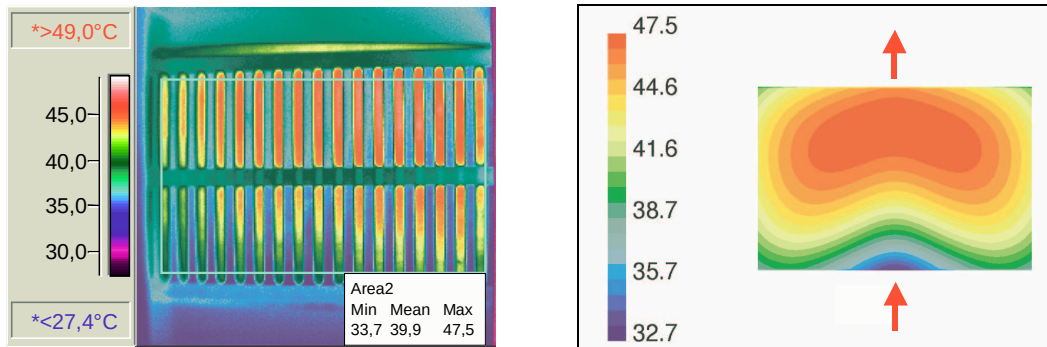
Die experimentell mit der Thermokamera ermittelten Werte werden mit dem beschriebenen Modellansatz verglichen. Dabei werden die realen Umgebungsbedingungen als Randbedingungen für das Modell genutzt. In Bild 4.22 und Bild 4.23 sind die experimentell mit der Thermokamera ermittelten Verteilungen (links) den berechneten Temperaturverteilungen auf der kathodischen Diffusionsschicht (rechts) für unterschiedliche Anströmvarianten gegenübergestellt. In der experimentell bestimmten Verteilung sind die Stege der Verteilerstruktur als kalte Zwischenbereiche zu erkennen, da die Stege vor der kathodischen Diffusionsschicht angeordnet sind und aufgrund der Wärmeleitung tiefere Temperaturen als die dahinterliegenden Bereiche der Diffusionsschicht aufweisen. Beim Vergleich der Experimente mit den Rechnungen muß daher beachtet werden, daß bei den experimentellen Verteilungen nur die Temperaturen der Diffusionsschicht berücksichtigt werden dürfen. Der Vergleich in Bild 4.22 und Bild 4.23 zeigt, daß die entwickelte Modellvorstellung zur Beschreibung der experimentell ermittelten Temperaturverteilung bei unterschiedlichen Anströmvarianten und Volumenströmen sehr gut geeignet ist. Bei allen untersuchten Varianten zeigen sich außerdem quantitative Übereinstimmungen in den Maximal- und Minimaltemperaturen.

Die untersuchten Anströmvarianten weisen eine starke Abhängigkeit der maximalen Temperatur der kathodischen Diffusionsschicht vom Volumenstrom auf. Dieses deutet darauf hin, daß der zugeführte Methanolgemischvolumenstrom eine große Bedeutung für das thermische Management der Zelle besitzt. Dieses ist vor allem in der hohen Wärmekapazität der Flüssigkeit und dem innigen Wärmeübergang von der Diffusionsschicht zur Flüssigkeit begründet.

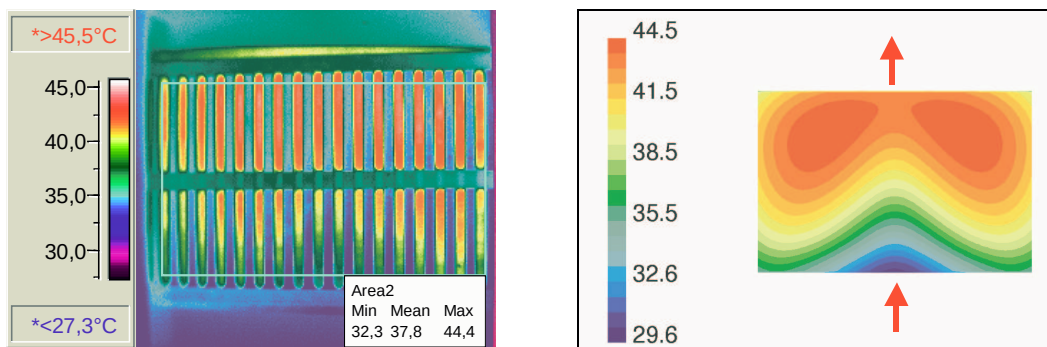
Höhere Volumenströme zeigen bei einer mittigen Anordnung eine ungleichmäßigere Temperaturverteilung. An den Rändern bilden sich Gebiete höherer Temperatur aus. Grund für diesen Effekt ist der hohe Massenstrom im mittleren Teil der Platte. Dadurch wird ein größerer Teil der in der Zelle erzeugten Wärme abgeführt.

Mittige Anordnung

$V_{\text{ein}} = 2,2 \text{ ml/min}$ ($\kappa_{\text{MeOH}} = 3$) ; $T_{\text{Wasser, ein}} = 25,8 \text{ °C}$; $T_{\text{außen}} = 25,2 \text{ °C}$



$V_{\text{ein}} = 4,5 \text{ ml/min}$ ($\kappa_{\text{MeOH}} = 4$) ; $T_{\text{Wasser, ein}} = 25,5 \text{ °C}$; $T_{\text{außen}} = 24,1 \text{ °C}$



$V_{\text{ein}} = 8,8 \text{ ml/min}$ ($\kappa_{\text{MeOH}} = 5$) ; $T_{\text{Wasser, ein}} = 25,3 \text{ °C}$; $T_{\text{außen}} = 23,6 \text{ °C}$

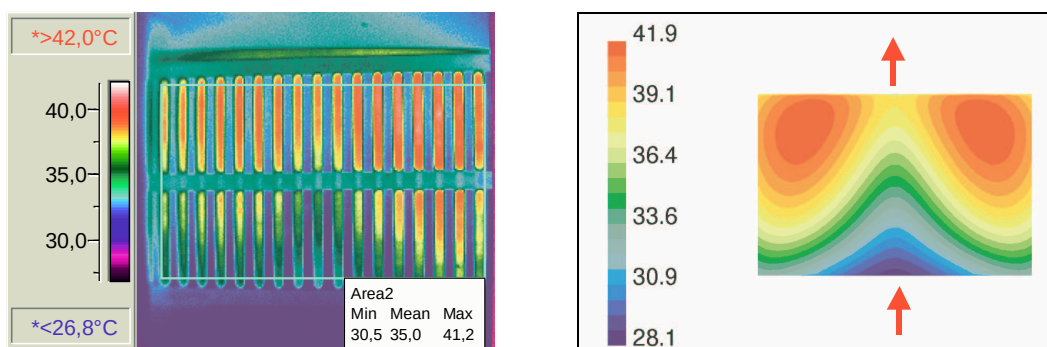
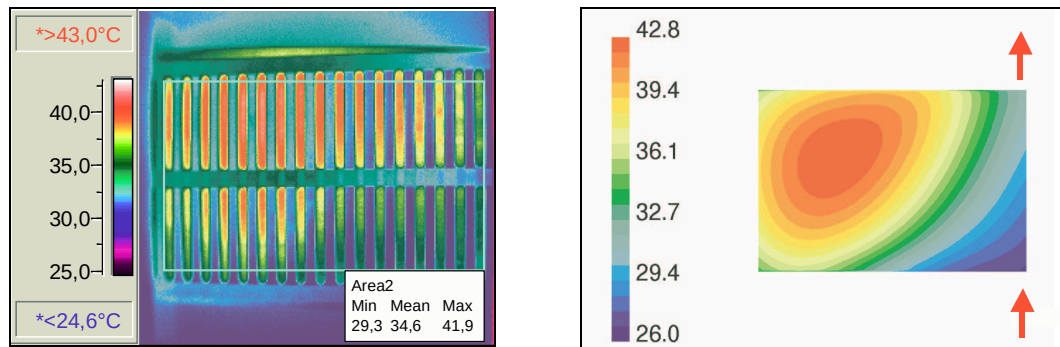


Bild 4.22: Temperaturverteilung bei Variation der Volumenströme bei mittiger Anströmung in der IR-Meßzelle; links: experimentell mit der Thermokamera ermittelte Verteilung; rechts: berechnete Verteilung

Bei der U-Anordnung kommt es mit zunehmendem Volumenstrom zu einer Verschiebung des Temperaturmaximums von der Mitte zu der der Anströmung abgewandten Seite der Platte aufgrund der höheren Massenströme im Einströmbereich.

U-Anordnung

$V_{\text{ein}} = 8,8 \text{ ml/min}$ ($\kappa_{\text{MeOH}} = 5$) ; $T_{\text{Wasser, ein}} = 24,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{außen}} = 20,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Z-Anordnung

$V_{\text{ein}} = 8,8 \text{ ml/min}$ ($\kappa_{\text{MeOH}} = 5$) ; $T_{\text{Wasser, ein}} = 26,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{außen}} = 25,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

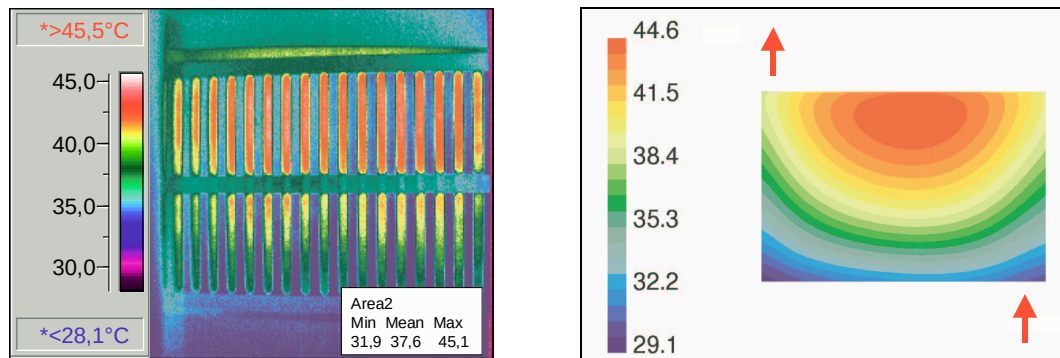


Bild 4.23: Temperaturverteilung bei Variation der Anströmung ($V_{\text{ein}}=8,8\text{ml/min}$ Wasser) in der IR-Meßzelle; links:experimentell mit der Thermokamera ermittelte Verteilung; rechts: berechnete Verteilung

Die Z-Anströmung liefert ein Maximum in der Mitte der Platte, das sich mit höherem Volumenstrom weiter nach oben verschiebt. Dieses deutet auf eine gleichmäßige Strömungsverteilung der Z-Anordnung hin.

Ein Vergleich, welche Anströmung die besten Temperaturverteilungen aufweist, kann aus den Meßdaten nicht angestellt werden, da die Außentemperaturen und die Einstromtemperaturen des Wassers unterschiedlich sind. Daher werden Simulationsrechnungen bei konstanten Einstrom- und Außenbedingungen durchgeführt.

Bild 4.24 zeigt die auf der aktiven Fläche herrschende Maximaltemperatur in Abhängigkeit vom Volumenstrom und der Strömungsanordnung. Ähnliche Verläufe gelten für die Temperaturdifferenz zwischen der Maximal- und Minimaltemperatur auf der aktiven Fläche. Z- und mittige Anordnung zeigen einen abnehmenden Trend mit zunehmendem Volumenstrom, wobei die mittige Anordnung bei hohen Volumenströmen geringere Maximaltemperaturen aufweist. Die U-Anordnung zeigt einen wesentlich geringeren Abwärtstrend, was auf die in Kapitel 4.1.3 gefundene Ungleichmäßigkeit der Strömungsverteilung zurückzuführen ist. Der geringe Widerstand der Plattenstruktur in Verbindung mit der geringen Manifoldbreite begünstigt dies.

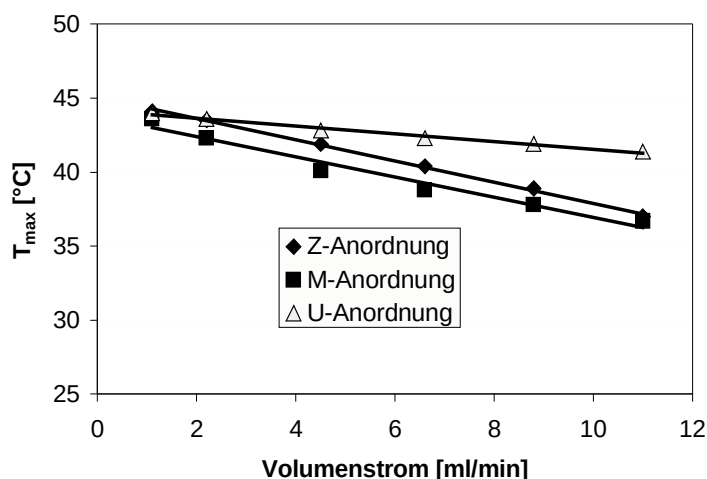


Bild 4.24: Abhängigkeit der Maximaltemperatur vom Volumenstrom und der Strömungsanordnung

4.2.4 Temperaturverteilung bei reiner Luftströmung

Zur Bestimmung des Einflusses der zugeführten Luftmenge auf die Temperaturverteilung wird die IR-Meßzelle anodenseitig leer belassen. Bild 4.25 zeigt, daß der Einfluß des Luftvolumenstroms auf die Maximaltemperatur und auf die Verteilung geringer als der der Wasserströmung ist. Alle Anströmungsvarianten zeigen identische Verteilungen. Daraus läßt sich schließen, daß im Fall der reinen Luftströmung die Wärmeabgabe über die Endplatten an die Umgebung die Verteilung der Wärme bestimmt. Untersuchungen bei unterschiedlichen Außentemperaturen zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit der Maximaltemperatur von der Außentemperatur. Mit einem Anstieg der Außentemperatur um 1°C erhöht sich die Maximaltemperatur um etwa 1°C.

$V_{\text{ein}} = 0,48 \text{ l/min}$ ($\lambda = 2,5$); $T_{\text{außen}} = 25,2^\circ\text{C}$

$V_{\text{ein}} = 0,95 \text{ l/min}$ ($\lambda = 5,5$); $T_{\text{außen}} = 25,4^\circ\text{C}$

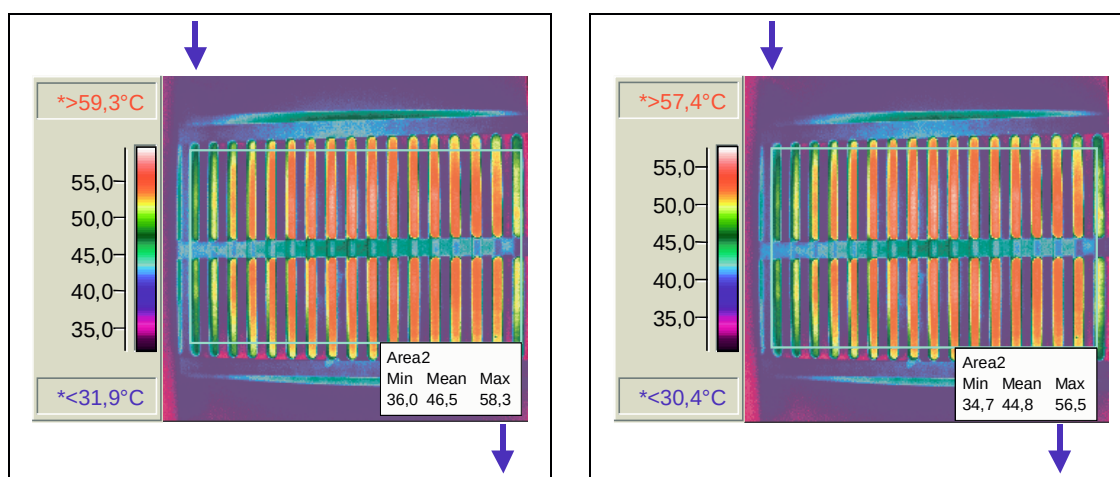


Bild 4.25: Einfluß des Luftvolumenstroms auf die Temperaturverteilung, Z-Anströmung

Die Erklärung für den geringen Einfluß der Luftströmung sind der im Vergleich zur Wasserströmung schlechtere Wärmeübergang und die geringere durch die Luft mitgeführte Enthalpie $\dot{m} \cdot c_p$. Dadurch lassen sich nur geringe Wärmemengen aus der Zelle abführen. Ein Vergleich des Einflusses von Luft- und Wasserströmung in Bild 4.26 zeigt deutlich den dominierenden Einfluß der Wasserströmung. Die bei der reinen Wasserströmung vorliegende Verteilung wird durch eine zusätzliche Luftströmung weder qualitativ noch quantitativ verändert. Die gemessenen Temperaturverläufe werden durch das Modell gut beschrieben.

$$V_{\text{Luft,ein}} = 0,715 \text{ l/min}; T_{\text{außen}} = T_{\text{ein}} = 25,5^\circ\text{C}; V_{\text{Wasser,ein}} = 8,8 \text{ ml/min}; T_{\text{ein,Gemisch}} = 25,2^\circ\text{C}$$

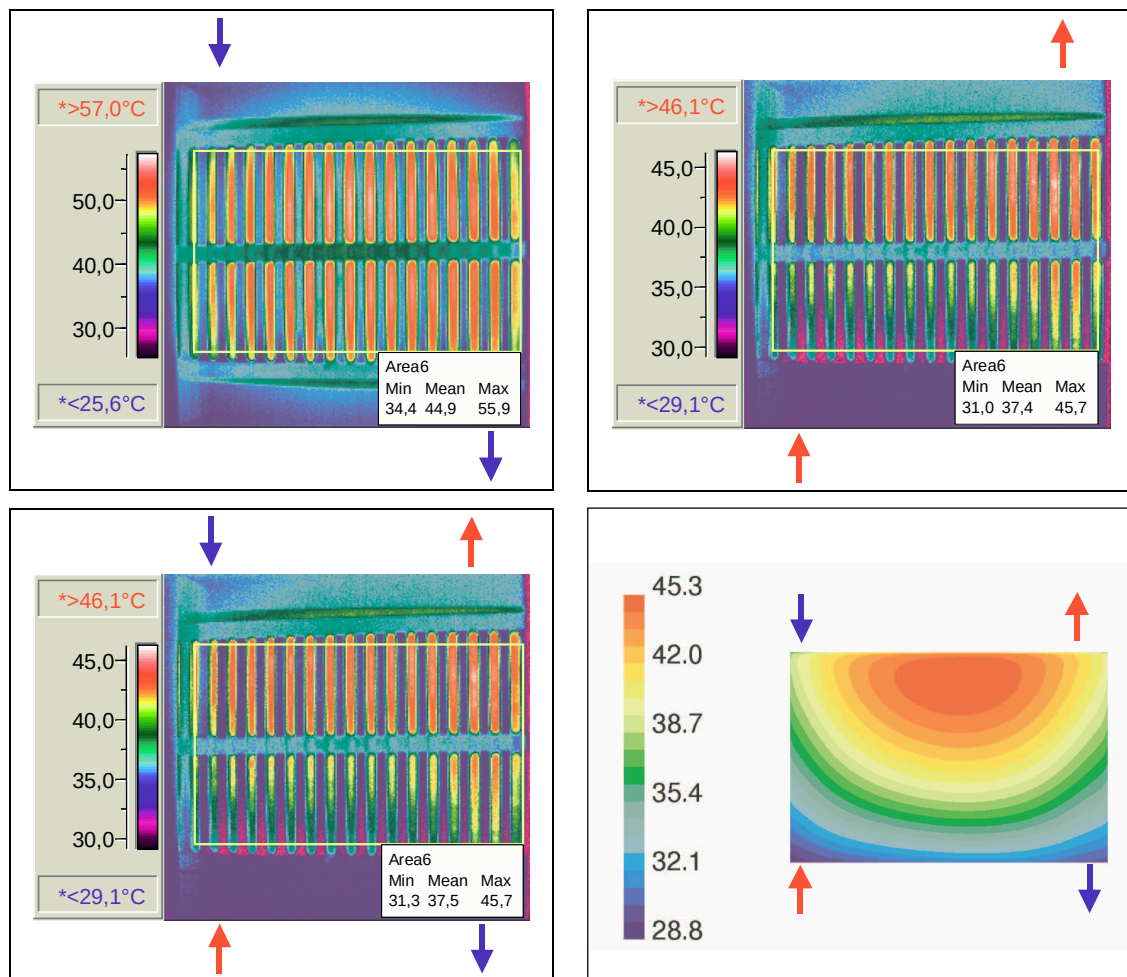


Bild 4.26: Luftanströmung (0,715 ml/min); Gemischanströmung (8,8 ml/min); Luft- und Gemischanströmung; Z-Anordnung bei $T_{\text{außen}} = 25,5^\circ\text{C}$

4.2.5 Temperaturverteilung bei Luftströmung und Wasserpermeation

Zur Untersuchung des Einflusses der Verdampfung von permeiertem Wasser in der Kathode werden, wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben, Wärme zwischen zwei Nafion-Membranen eingebracht. Der durch die Membranen permeierende Wassermassenstrom $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ wird in Abhängigkeit der Luftmenge bestimmt und ist in Tabelle 4.8 zusammengestellt.

$\dot{V}_{\text{Luft}}$ [l/min]	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ [kg/s]	$T_{\text{außen}}$ [°C]	T_{Max} [°C]	$T_{\text{Max}}^{\text{Sim}}$ [°C]	$T_{\text{Max, trocken}}^{\text{Sim}}$ [°C]	$\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Sim}}$ [°C]
0,48	$7,21 \cdot 10^{-7}$	28,9	52,2	51,7	54,3	2,6
0,72	$8,46 \cdot 10^{-7}$	28,9	50,3	50,2	54,4	4,2
0,95	$9,15 \cdot 10^{-7}$	27,8	48,6	49,9	53,3	4,4

Tabelle 4.8: Experimentell ermittelte und simulierte Maximaltemperaturen

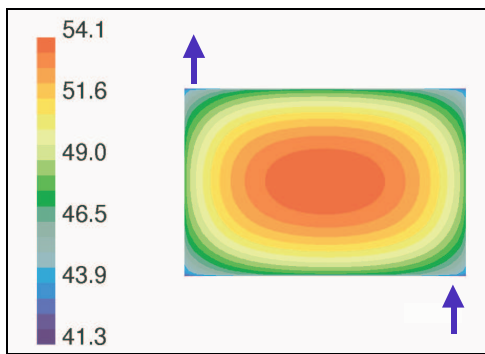
Die ermittelte Temperaturverteilung unterscheidet sich nicht erkennbar von der in Bild 4.25 dargestellten Verteilung bei reiner Luftströmung. Die Ergebnisse von reiner Luftströmung in Bild 4.25 und bei Berücksichtigung des Phasenwechsels in Tabelle 4.8 lassen sich nicht unmittelbar vergleichen, da die Außentemperaturen variieren und diese die Absoluttemperaturen beeinflussen. Des weiteren ist im ersten Fall der Anodenraum mit Luft gefüllt, während bei den Phasenversuchen Wasser im Anodenraum vorliegt.

Daher wird der Einfluß des Phasenwechsels mit dem Modell untersucht. Der Phasenwechsel wird durch die in Kapitel 2 und 4.1.2 beschriebene Modellvorstellung berücksichtigt. Das Modell und die Meßdaten zeigen bei den experimentellen Bedingungen der Phasenmessungen eine gute Übereinstimmung wie Tabelle 4.8 zeigt. Zum Vergleich wird die Maximaltemperatur gewählt, da die Bestimmung des experimentellen Mittelwertes immer die (kalten) Stege einschließt und dieses das Ergebnis verfälscht. Abweichungen in Modell (T_{Max}) und Experiment ($T_{\text{Max}}^{\text{Sim}}$) sind neben Meßfehlern in der Temperaturabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten für die PTFE-Folie (Kapitel 3.3.3) zu sehen, die im Modell nicht berücksichtigt wird.

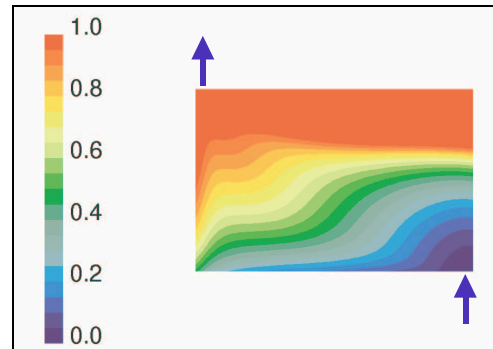
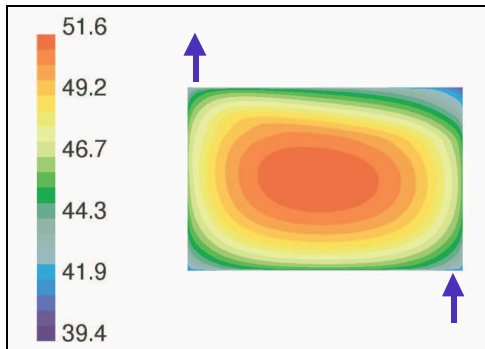
Zur Bestimmung des Einflusses des Phasenwechsels wird mit dem Modell zusätzlich die Verteilung und die Maximaltemperatur $T_{\text{Max, trocken}}^{\text{Sim}}$ bei den Außenbedingungen des Phasenexperiments ohne Berücksichtigung der Verdampfung ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, daß der Einfluß der durch Diffusion permeierten Wassermenge auf die Temperaturverteilung gering ist. Nur bei dem kleinsten Volumenstrom zeigen sich wie in Bild 4.27 zu erkennen geringe Veränderungen in der Verteilung. Die Absoluttemperaturen sinken jedoch um bis zu 4,4°C. Die aufgrund des Phasenwechsels entstandenen Temperaturdifferenzen $\Delta T_{\text{Max}}^{\text{Sim}}$ sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt.

Beim Betrieb der realen Zelle kommt es durch elektroosmotischen Drag und durch die Kathodenreaktionen zu einer höheren Wasserpermeationsrate als sie in der Versuchsanordnung erreicht werden konnte. Für die gewählten Stromdichten und Methanolpermeationen ergibt sich unter Vernachlässigung der Diffusion nach Gleichung (2.11) ein Wassermassenstrom von $4,7 \cdot 10^{-6}$ kg/s. Mit dem verifizierten Modell ergibt sich die in Bild 4.27 dargestellte Temperaturverteilung. Der Einfluß der Verdampfung bis zur Sättigung ist deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zum experimentellen Fall wird die Luft schon kurz nach dem Eintritt gesättigt. Dazu wird Energie benötigt, die zu einer Abkühlung im Eintrittsbereich und einer veränderten Verteilung auf der aktiven Fläche führt.

$$\dot{V}_{\text{Wasser}} = 0,48 \text{ ml/min}; T_{\text{außen}} = 28,9 \text{ °C}$$



$$\text{Versuchsbedingungen } \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{perm}} = 7,21 \cdot 10^{-7} \text{ kg/s}$$



$$\text{Reale Zellbedingungen } \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{perm}} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$$

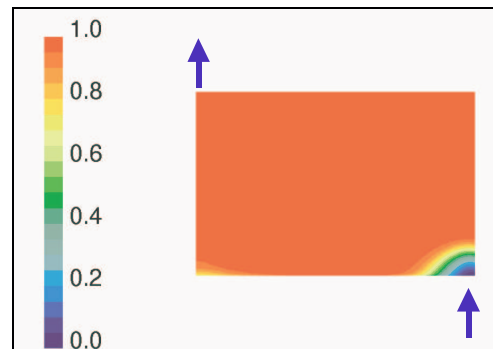
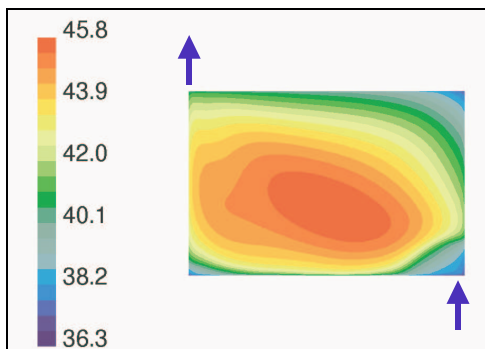


Bild 4.27: Untersuchung des Einflusses des Phasenwechsels bei zwei unterschiedlichen Wassermassenströmen; links: Temperaturverteilung; rechts: relative Feuchte der Luft: 1 = gesättigt

4.3 Bestimmung und Beschreibung der Elektrodenpotentiale

Die Erstellung eines Kennfeldes dient dazu, das hinsichtlich Strömungs- und Temperaturverteilung verifizierte Modell mit realen Leistungscharakteristika und Werten der Methanolpermeation zu versorgen. Darüber hinaus werden die in Kapitel 2.4.1 gemachten Annahmen hinsichtlich der Anoden- und Kathodenpotentiale zu verifiziert.

4.3.1 Experimentelle Bedingungen

Um die zu vermessenden Membran-Elektroden-Einheiten möglichst genau zu charakterisieren, werden drei Betriebsparameter ausgewählt, die variiert und miteinander kombiniert werden. Tabelle 4.9 stellt die Betriebsparameter für die Messungen zusammen. Die Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle erfolgt im Methanol/Luftbetrieb. Dazu werden quadratische Testzellen mit einer aktiven Fläche von 20cm² verwendet. Diese weisen als Verteilerstruktur Füßchen der Größe 1mm auf Anode und Kathode auf.

Methanolkonzentration	C _{MeOH}	[M]	0.2	0.5	1.0	2.0
Temperatur	T _{BZ}	[°C]	60	85	110	
Druck	p _{BZ}	[bar]	2		3	

Tabelle 4.9: Betriebsparameter für die Ganz- und Halbzellenmessungen

Die Messungen wurden mit unterschiedlichen Membran-Elektroden-Einheiten mit identischem Herstellungsverfahren durchgeführt. Die Katalysatorbelegungen auf der Anoden- beziehungsweise Kathodenseite der verwendeten MEA's variierte herstellungsbedingt leicht und liegt im Mittel auf der Anode bei $2,2 \pm 0,3 \text{ mg/cm}^2$ PtRu (50/50). Die Kathode weist eine Belegung von $3,4 \pm 0,3 \text{ mg/cm}^2$ Pt auf.

Eine detaillierte Zusammenstellung der Meßwerte findet sich in [54]. Im folgenden soll lediglich die zur Verifikation der in 2.4.1 vorgestellten Beschreibung der Potentiale eingegangen werden. Die Anpassung der diffundierten CO₂ Menge nach Gleichung (2.8) findet sich beispielhaft für eine Temperatur von 85°C und einem Druck von 2bar in Anhang B.

4.3.2 Methodik

Das Anodenpotential wird aus einer sogenannten Halbzellenmessung bestimmt, bei der durch das Spülen der Kathode mit Stickstoff die Kathode zu einer reversiblen Wasserstoff-Elektrode umgewandelt wird. Aus den Halbzellenmessungen läßt sich auch die Methanolpermeation als Funktion der Stromdichte bestimmen. Zusätzlich wird der Zellwiderstand R bestimmt und damit die gemessenen Anodenpotentiale iR-korrigiert.

Da für die Bestimmung des Kathodenpotentials keine direkte Meßmethode zur Verfügung steht, wird es aus der Differenz aus iR-korrigiertem Zellpotential und iR-korrigiertem Anodenpotential bei identischen Versuchsbedingungen bestimmt. Zur Bestimmung der Anoden- und Zellpotentiale werden die von Dohle verwendeten Methoden und Teststände verwendet [5].

$$\varphi_{\text{Kathode, iR-korrigiert}} = E_{\text{Zelle, iR-korrigiert}} + \varphi_{\text{Anode, iR-korrigiert}} \quad (4.6)$$

Die Anpassung an die Meßwerte erfolgt mit den in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Gleichungen wobei die Parameter durch das numerische nichtlineare Regressionsverfahren nach Levenberg und Marquardt ermittelt werden [55]. Die Implementierung des Algorithmus erfolgt mit dem Softwarepaket Maple. Eine grobe Struktur des Auswerteverfahrens zeigt Bild 4.28.

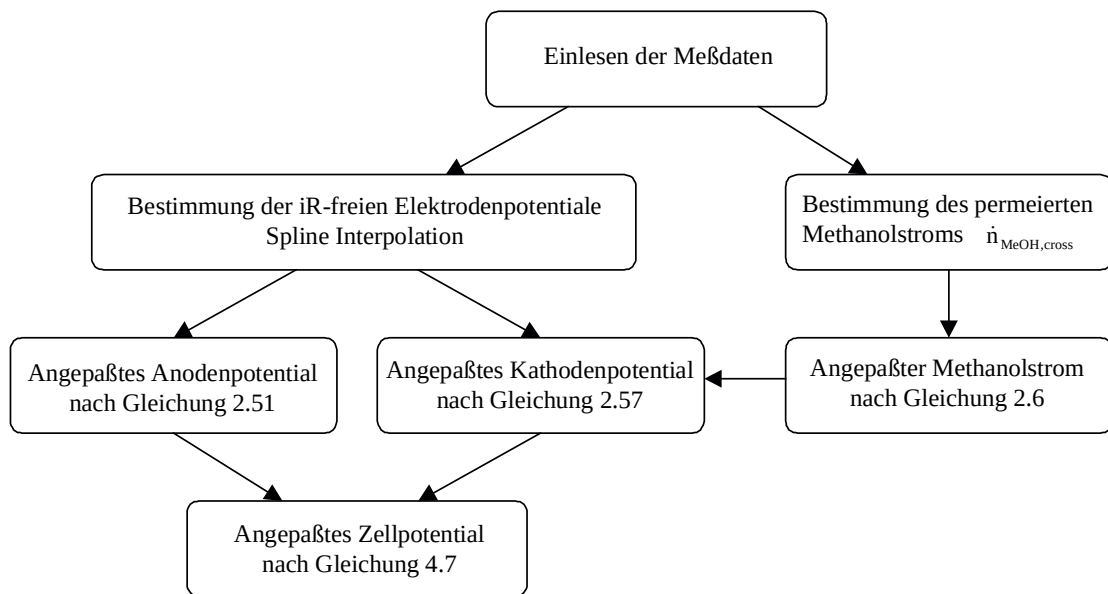


Bild 4.28: Prinzip des Auswerteverfahrens in Maple

Aus den Meßdaten werden die iR freien Elektrodenpotentiale und die permeierte Methanolmenge bestimmt. Um die Genauigkeit der anschließenden Anpassungen zu verbessern werden Spline Interpolationen durchgeführt. Dabei werden die Meßdaten durch Polynome stückweise approximiert. Mit diesen Daten erfolgt die numerische Anpassung der errechneten Potentiale an die Meßwerte. Das angepaßte Zellpotential ergibt sich aus der Differenz der angepaßten Einzelpotentiale.

$$E_{\text{Sim,iR-korrigiert}} = E_{\text{Kat,iR-korrigiert}} - E_{\text{An,iR-korrigiert}} \quad (4.7)$$

In folgenden sollen die Ergebnisse der Anpassung und die ermittelten Parameter für die einzelnen Elektrodenpotentiale vorgestellt werden.

4.3.3 Anodenpotential

Für die Austauschstromdichte der Anode i_{An}^0 in Gleichung (2.49) läßt sich aus den Meßdaten folgende Anpassung bestimmen:

$$i_{\text{An}}^0 = 0,07844 \cdot \exp \left[6490 \cdot \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [\text{A/m}^2] \quad (4.8)$$

Für den die Tafelsteigung charakterisierenden Parameter α_{An} ergibt sich ein Wert von 0,08. In der Literatur wird in guter Übereinstimmung ein Wert von $\alpha_{\text{An}} = 0,11$ ermittelt [25].

Zur Beschreibung der Limitierung des Anodenpotentials bei hohen Stromdichten wird die Modellannahme untersucht, daß die Limitierung auf eine reaktive Desorption von CO zurückzuführen ist. Aus den Anpassungen an die experimentellen Daten ergeben sich die Durchtrittsströmdichten bei den untersuchten Temperaturen und Konzentrationen. Wie Bild 4.29 zeigt, läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der ermittelten Durchtrittsströmdichten sehr gut mit Gleichung (2.52) beschreiben. Die ermittelten Werte stehen in Übereinstimmung mit den ebenfalls in Bild 4.29 eingezeichneten Literaturdaten von Kauranen [9].

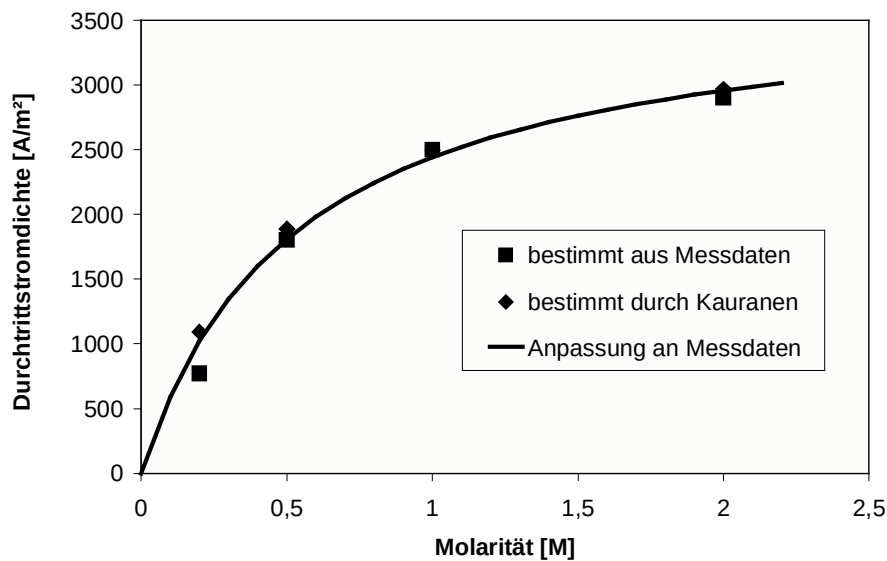


Bild 4.29: Anpassung der anodischen Durchtrittsüberspannungen bei 60°C: Vergleich Kauranen [9] (Belegung 3,3mg Pt/Ru) mit Meßdaten

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b läßt sich durch einen Arrheniusansatz beschreiben.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (4.9)$$

Dabei ist A eine temperaturunabhängige Konstante und E_A die Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion. In Bild 4.30 sind die für 60, 85 und 110°C ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen. Aus der Auftragung der logarithmierten Konstanten über der reziproken Geschwindigkeit lassen sich die Arrheniusparameter bestimmen.

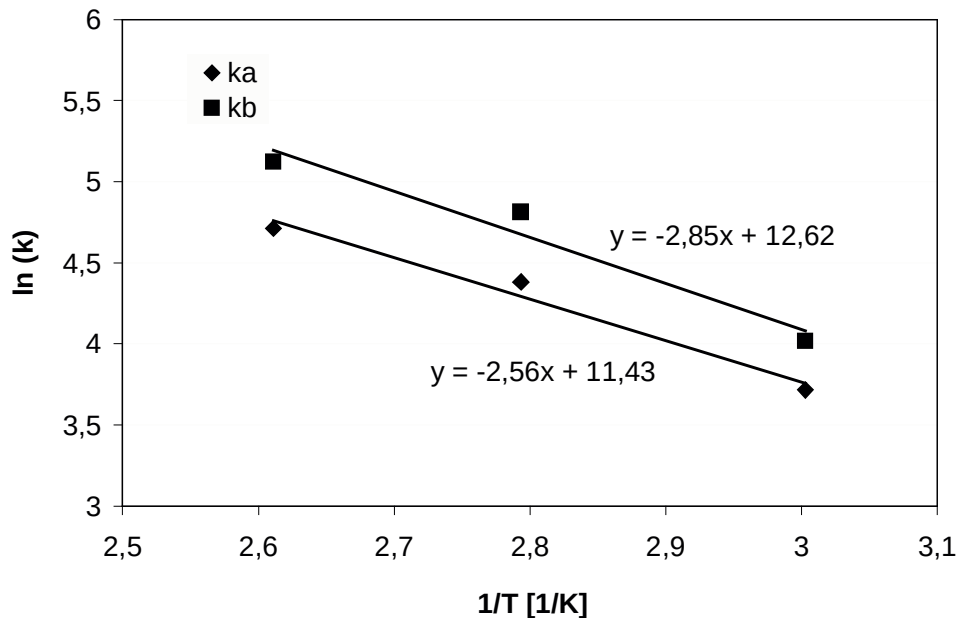


Bild 4.30: Arrhenius Diagramm für die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b

Der Achsenabschnitt entspricht dem Frequenzfaktor A ; die Steigung dem Quotienten aus Aktivierungsenergie E_A und der Gaskonstanten R . Die ermittelten Aktivierungsenergien von $E_{A,a}=21\text{KJ/mol}$ für die reaktive Entfernung des CO , das heißt der Oberflächenreaktion und $E_{A,b}=24\text{KJ/mol}$ für die Adsorptionsreaktion stehen in Übereinstimmung mit in der Literatur ($E_{A,a}=20\text{KJ/mol}$ und $E_{A,b}=30\text{KJ/mol}$) [9]. Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt können aufgrund der geringen Zahl der zur Bestimmung der Aktivierungsenergien verwendeten Meßpunkte nicht getroffen werden.

In Bild 4.31 ist die Abhängigkeit des Anodenpotentials von der Konzentration und der Temperatur in Experiment und Anpassung verglichen. Es zeigt sich, daß die Anpassung die gemessenen Anodenpotentiale sehr gut wiedergibt. Auch lassen sich die Anodenpotentiale bei nicht gemessenen Temperaturen und Konzentrationen sinnvoll berechnen.

Das Anodenpotential zeigt mit zunehmender Konzentration ein Abknicken erst bei höheren Stromdichten. Erhöhte Temperaturen bewirken aufgrund der verbesserten Kinetik niedrige Überspannungen und damit höhere Zellspannungen.

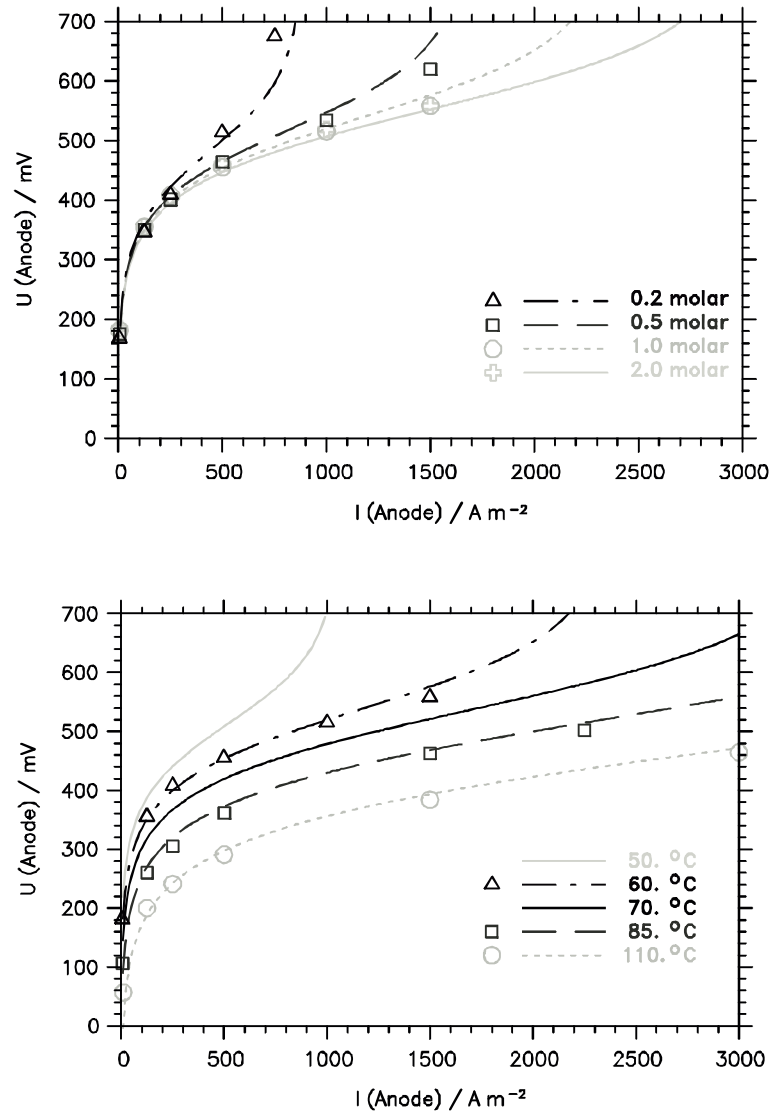


Bild 4.31: Anodenpotential: Vergleich von Meßdaten (Symbole) und Anpassung nach Gleichung (2.51)(Linien) oben: Konzentrationsabhängigkeit des Anodenpotentials; unten: Temperaturabhängigkeit des Anodenpotentials

4.3.4 Kathodenpotential

An der Kathode ist es sehr schwierig, eine Austauschstromdichte zu berechnen, da die Mischpotentialbildung überlagert ist. Daher wird auf eine Bestimmung verzichtet. Es werden Literaturwerte verwendet [25, 45]:

$$i_{0,\text{Kat}} = 1 \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[8804 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \quad (4.10)$$

Für den die Tafelsteigung charakterisierenden Faktor α_{Kat} ergibt sich aus der Anpassung ein Wert von 0,55. Dieser liegt in dem für Elektrodenreaktionen typischen Bereich von 0,4 bis 0,6 [45]. Bevers ermittelt einen Wert von 0,6 [56].

Die Anpassung der gemessenen Methanolpermeation erfolgt gemäß Gleichung (2.6). Die für jeden Betriebspunkt ermittelten Konstanten werden in einem Kennfeld abgelegt. Zwischenwerte werden linear interpoliert. In Bild 4.32 ist die Anpassung an die Meßwerte dargestellt.

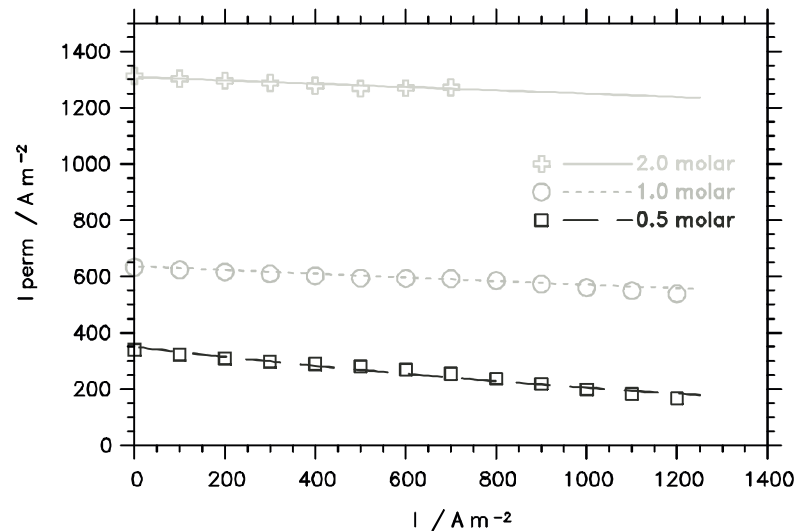


Bild 4.32: Konzentrationsabhängigkeit der Methanolpermeation: Vergleich von Meßdaten (Symbole) und Anpassung nach Gleichung (2.6) (Linien)

Die Methanolpermeation sinkt mit abnehmender Konzentration. Dieses liegt in den geringeren Konzentrationen an der Membrangrenzfläche und dem damit verbundenen geringeren treibenden Konzentrationsgefälle für die Diffusion und dem geringeren Anteil des Methanols in der Solvathülle der durch elektroosmotischen Drag transportierten Protonen begründet. Bei höheren Temperaturen ist die Methanolpermeation aufgrund höherer Diffusions- und Dragfaktoren größer.

Die durch die Methanolpermeation bedingte Überspannung wird wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben durch einen empirischen Faktor berücksichtigt. Durch die Anpassung ergibt sich eine logarithmische Abhängigkeit von der Konzentration. Bei höheren Temperaturen liegen reduzierte Werte vor.

Die zur Beschreibung der Massendiffusionshemmung durch die zweiphasige Porenbeachtung nach van Genuchten benötigten Konstanten weisen folgende Abhängigkeiten auf. Der Faktor C_{Satt} ist nichtlinear von der Temperatur abhängig. Er zeigt einen dem Sättigungsdampfdruck von Wasser ähnlichen Verlauf. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Transportwiderstand und Überspannung γ weist einen temperaturunabhängigen Wert von 0,12 V auf.

Die ermittelten Konstantenwerte für die Kathode geben zwar die Meßwerte sowohl quantitativ als auch qualitativ sehr gut wieder, sollten aber aufgrund der geringen Zahl der Meßwerte kritisch bewertet werden. Zur Untersuchung prinzipieller Effekte innerhalb einer Modellierung ist die Modellvorstellung jedoch sehr gut geeignet. Der konzentrations- und temperaturabhängige Verlauf der Kathodenpotentiale wird, wie Bild 4.33 zeigt, sehr gut beschrieben. Zwischenwerte lassen sich sinnvoll berechnen.

Das Kathodenpotential zeigt mit zunehmender Methanolkonzentration auf der Anode eine Verschiebung zu höheren Überspannungen. Durch die zunehmende Methanolpermeation wird die Mischpotentialbildung verstärkt und Kathodenpotential gesenkt. Bei höheren Temperaturen sinkt die Überspannungen aufgrund der besseren Kinetik der beteiligten Reaktionen.

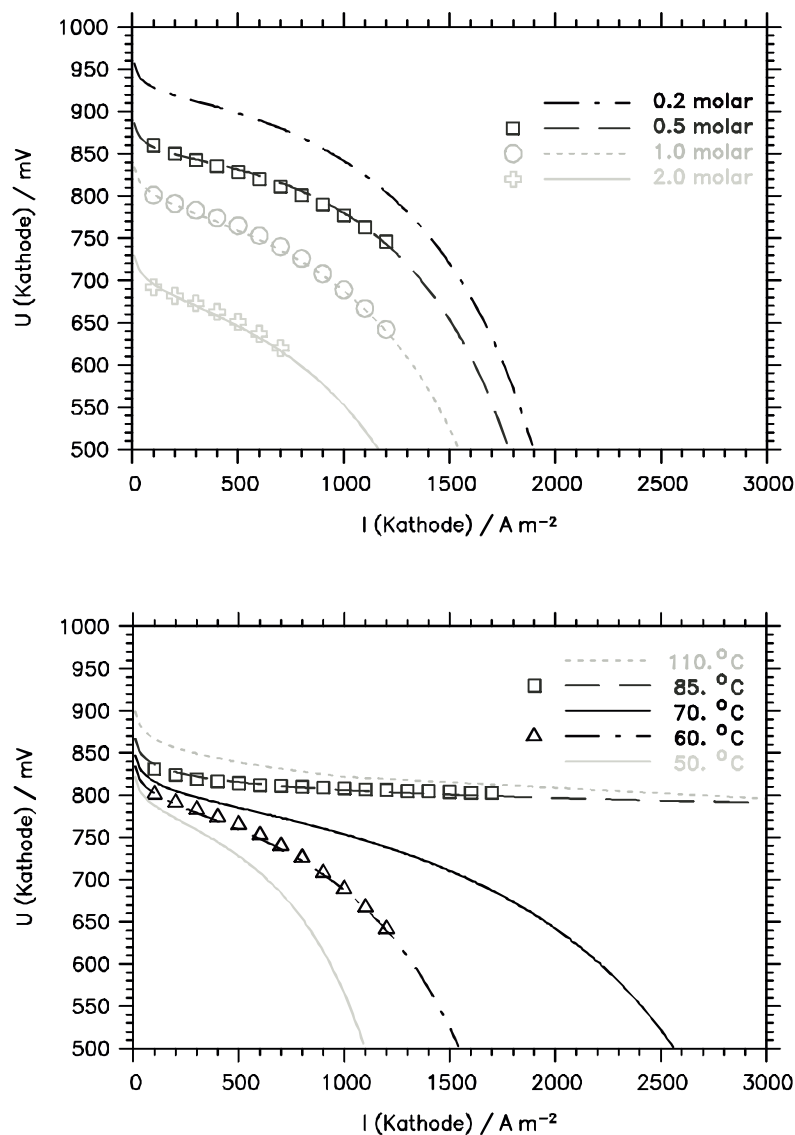


Bild 4.33: Kathode: Vergleich von Meßdaten (Symbole) und Anpassung nach Gleichung (2.57) (Linien)

oben: Konzentrationsabhängigkeit des Kathodenpotentials

unten: Temperaturabhängigkeit des Kathodenpotentials

4.3.5 Strom-Spannungskennlinie

Aus der Differenz des Anoden- und Kathodenpotentials erhält man die Zellspannung. Mit abnehmender Konzentration steigt die Zellspannung. Bei sehr geringen Konzentrationen verschiebt sich das Anodenpotential jedoch zu höheren Überspannungen, da es wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben zu einer Reaktionslimitierung kommt. Dieses ist gleichbedeutend mit einem frühen Abknicken der Kennlinie. Wird die Temperatur erhöht, verbessert sich die Leistungscharakteristik der Zelle aufgrund der besseren Reaktionskinetik auf Anode und Kathode.

Wie Bild 4.34 zeigt, werden die experimentell ermittelten Daten und Tendenzen sehr gut beschrieben. Die entwickelte Vorstellung eignet sich somit zur Beschreibung der Leistungscharakteristik der Zelle in Abhängigkeit von der Temperatur, der Konzentration und dem Druck in der Zelle. Dies ermöglicht es in einem Zellmodell, die lokal produzierten Ströme zu ermitteln.

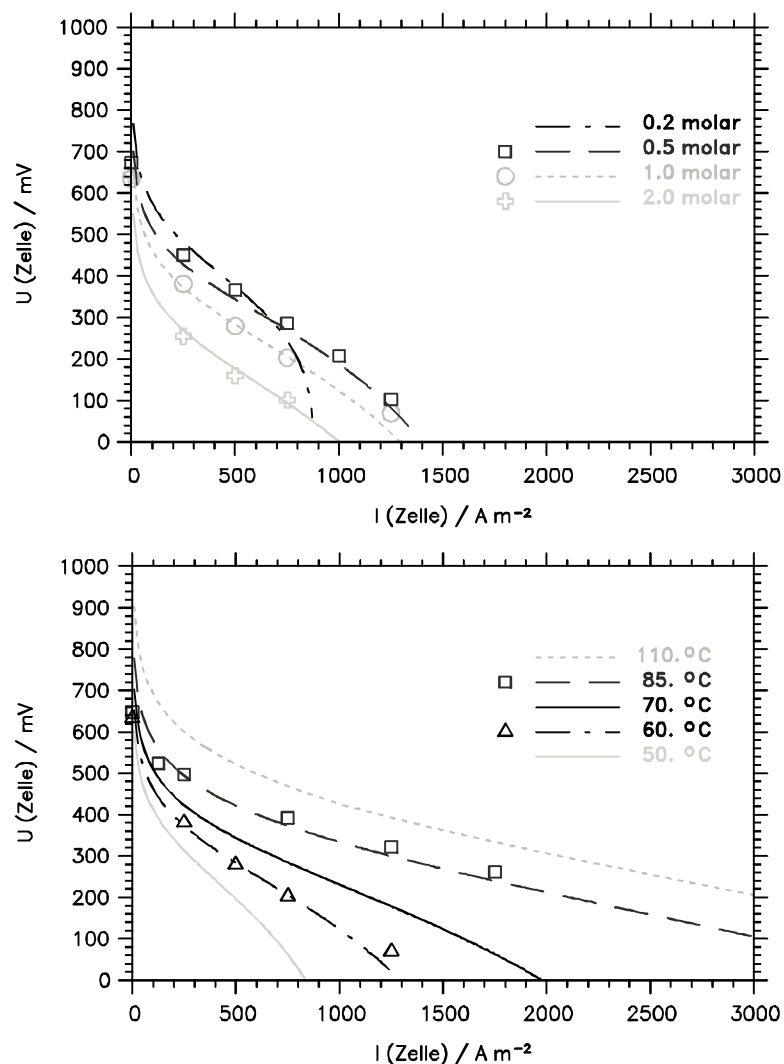


Bild 4.34: UI Kennlinie: Vergleich von Meßdaten (Symbole) und Anpassung (Linien)

oben: Konzentrationsabhängigkeit der UI-Kennlinie

unten: Temperaturabhängigkeit der UI-Kennlinie

4.4 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die in Kapitel 3.1 und 3.2 beschriebenen Teststände ermöglichen die Untersuchungen der einphasigen Luft- und Wasserströmung bei im Brennstoffzellenbetrieb vorherrschenden Reynoldszahlen in Abhängigkeit des Manifold- und Bipolarplattendesigns. Als entscheidender Faktor für die Gleichverteilung der Geschwindigkeit auf der aktiven Fläche der Zelle wird das Verhältnis der im Manifold und der über der Verteilerstruktur abfallenden Druckverluste identifiziert. Je höher der Anteil der über der Verteilerstruktur anfallenden Verluste ist, desto besser ist die Gleichverteilung auf der aktiven Fläche. Als Anhaltspunkt für das Druckverlustverhältnis wird das Flächenverhältnis von Manifoldquerschnittsfläche zu offener Querschnittsfläche der Plattenstruktur definiert. Bei einer 1mm Füßchenstruktur und einer 1mm Kanalstruktur ist die Strömung ab einem Flächenverhältnis von eins optimal verteilt. Höhere Strömungswiderstände der Platte begünstigen eine Gleichverteilung, da sie den Druckverlust über der Platte erhöhen. Füßchen-, Sechseck- und Rautenstrukturen können aufgrund der Möglichkeit zur Querströmung Ungleichverteilungen bei kleineren Manifolds ausgleichen, weisen aber nahe des Sammlermanifolds ungleichmäßige Verteilungen auf. Eine Kombination von Füßchenmanifold und Kanalstruktur ist daher sinnvoll. Diese bietet die Möglichkeit, den Manifoldbereich als aktive Fläche mitzunutzen. Die Verwendung eines Füßchenmanifolds vergleichmäßigt die Strömung genau wie ein abgeschrägter Manifold. Alle Strukturen zeigen bei niedrigen Volumenströmen eine gleichmäßigere Verteilung als bei hohen Volumenströmen. Eine mittige und eine Z-Anordnung der Zellmanifolds führen zu gleichmäßigeren Verteilungen als eine U-Anordnung. Die Z-Anordnung benötigt in einem Stack einen geringeren Bauraum als die mittige Anordnung und ist daher als Zelldesign vorzuziehen.

Das neu entwickelte Verfahren zur in-situ Erzeugung von Gasblasen in der Wasserströmung kann das Verhalten der zweiphasigen Strömung auf der Anode abbilden. Es wird festgestellt, daß Kanalstrukturen bei geringen Volumenströmen zu ungleichmäßigen Strömungen aufgrund von Gasverschlüssen einzelner Kanäle neigen. Höhere Geschwindigkeiten in den Kanälen beseitigen die Verschlüsse. Füßchenstrukturen zeigen bei allen Geschwindigkeiten ein gutes Blasenablösungsverhalten. Ein weiteres wichtiges Kriterium für das zweiphasige Strömungsverhalten auf der Anode ist die Eignung des verwendeten Manifolds zum Blasenausstrag. Abgeschrägte Manifolds zeigen das beste Blasenausstragsverhalten aus der Zelle, da sie eine Sammlung von Gas im Manifold verhindern. Füßchenmanifolds weisen ebenfalls gute Austrageigenschaften auf, so daß die oben genannte Kombination von Füßchenmanifold und Kanalstruktur auch für zweiphasige Strömungen geeignet ist. Kanalmanifolds zeigen gerade bei kleinen Manifoldbreiten Schwierigkeiten beim Austrag. Für eine optimierte Strömungsverteilung in einer DMFC bietet sich somit ein abgeschrägter Kanalmanifold an.

Mit dem in Kapitel 3.3 vorgestellten Meßsystem läßt sich die lokale Temperaturverteilung in den Zellen ermitteln. Die Untersuchungen zeigen, daß die Wärmeverteilung im wesentlichen von der Strömung der Methanol-Wasserlösung bestimmt wird. Die Luft-

strömung hat nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Wärmeverteilung in der Zelle. Die Verdampfung des durch elektroosmotischen Drag und Diffusion von der Anode zur Kathode permeierenden Wassers senkt die mittlere Temperatur der Zelle und beeinflusst die Verteilung.

Die oben beschriebenen Ergebnisse zur Strömungs- und Temperaturverteilung werden durch die in Kapitel 2 vorgestellte Modellvorstellung beschrieben, wie Vergleiche der Meßdaten mit Rechnungen zeigen. Um die lokale Verteilung der Stromdichte in einer DMFC Zelle ermitteln zu können, müssen weiterhin die Methanolpermeation und die Leistungsdaten bekannt sein. Diese Daten wurden experimentell ermittelt und durch die Modellvorstellung temperatur-, konzentrations- und druckabhängig abgebildet.

Zusammen mit den verifizierten Modellvorstellungen für die Strömungs- und Temperaturverteilung läßt sich damit ein Gesamtmodell aufstellen, das die dreidimensionale Berechnung von DMFC-Zellen und Stacks ermöglicht. Die mit diesem Modell für eine Zelle ermittelten Ergebnisse werden in dem sich anschließenden Kapitel vorgestellt.

5 Ergebnisse der Zellmodellierung

Die verifizierten Vorstellungen zur Strömung, zur Wärmeverteilung und zur Leistungscharakteristik von DMFC-Zellen werden zu einem Gesamtmodell zusammengefaßt. Mit diesem Modell werden Rechnungen zum Einfluß von Betriebs- und Designparametern der Zelle durchgeführt. Daraus sollen Anhaltspunkte zur Optimierung des Designs und des Betriebs einer DMFC-Zelle gewonnen werden.

Dazu werden in einem ersten Schritt die Betriebsparameter der Zelle mit einem aus den experimentellen Ergebnissen festgelegten Basisdesign variiert. Mit Hilfe einer statistischen Auswertung soll ein hinsichtlich des Zellbetriebs optimierter Betriebspunkt identifiziert werden. An diesem erfolgt in einem zweiten Schritt die Variation der Designparameter.

5.1 Betriebsparameter

Als Betriebsparameter gelten hier vor allem die Größen am Zelleintritt. Entscheidend sind der zugeführte Massenstrom und dessen Temperatur auf Anode und Kathode. Ein weiterer interessanter Einflußfaktor ist die Sättigung des Kathodenstroms mit Wasserdampf, da diese den Einfluß des Phasenwechsels von Wasser und damit das Wärme-Management im Kathodenraum beeinflusst, wie Kapitel 4.2.5 zeigt. Außerdem werden das Verhalten der Zelle bei Änderung der Zellspannung und bei einer verringerten Methanolpermeation untersucht. Zu den Betriebsparameter kann auch die Stromführung im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom gezählt werden. Aus Darstellungsgründen erfolgt die Untersuchung des Einflusses bei den Designparametern in Kapitel 5.2.1.

5.1.1 Basisdesign

Zur Bestimmung des Einflusses der Betriebsparameter wird das in Bild 5.1 dargestellte Basisdesign festgelegt. Als Zellgröße wird eine Zelle mit quadratischer Grundfläche und einer aktiven Fläche von 20cm², als Verteilerstruktur eine 1mm Füßchenstruktur mit einer Tiefe von 1mm gewählt. Dieser Aufbau entspricht der experimentellen Anordnung, die zur Bestimmung der Einzelzellpotentiale verwendet wurde. Somit ist die Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse auf das Modell gesichert.

Die Verteilung innerhalb der Zelle soll möglichst gleichmäßig sein, da auch im realen Betrieb eine solche Betriebsweise angestrebt wird. Daher wird basierend auf den Ergebnissen der ein- und zweiphasigen Strömung aus Kapitel 4.1 und 4.2 eine Abschrägung des Manifolds von 4 auf 2mm vorgesehen. Als Strömungsanordnung wird nach den Ergebnissen der Strömungs- und der Temperaturverteilung eine Z-Anordnung im Gegenstrom gewählt. In wie weit diese Annahme auch einer optimalen Anströmung bei Stromproduktion entspricht, wird in Kapitel 5.2.1 diskutiert.

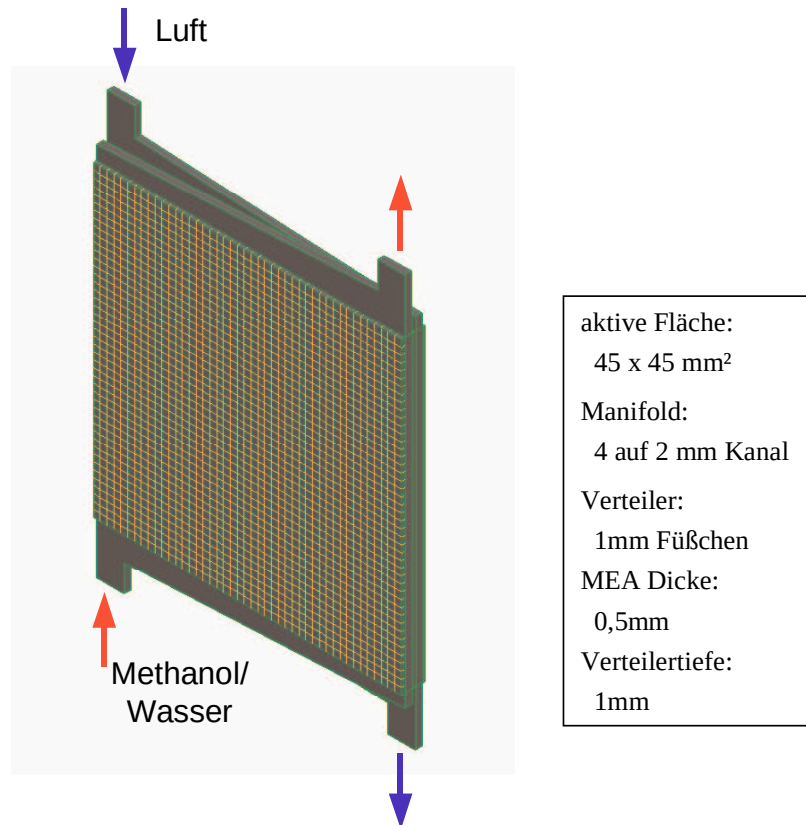


Bild 5.1: Basisdesign zur Untersuchung der Betriebsparameter

Bei der Betrachtung der Zelle wird weiterhin angenommen, daß es sich um eine Zelle im Inneren eines langen Stacks handelt. Dieses bedeutet, daß Einflüsse der Wärmeabstrahlung nach außen keinen Effekt mehr auf die betrachtete Zelle haben. Die Wirkung der Wärmeabgabe an die Umgebung wird in Kapitel 6.2.2 diskutiert. Als thermische Randbedingung wird daher eine periodische Bedingung an den Außenrändern der Interkonnektoren implementiert. Die aus den Interkonnektoren austretenden Wärmeströme werden dem jeweils anderen Interkonnektor zugeführt.

Es wird angenommen, daß das Methanol-Wassergemisch im Kreislauf geführt und verbrauchtes Methanol und Wasser zudosiert wird. Dieses führt zu einer Sättigung des Gemisches mit CO₂. Permeiertes Methanol wird an der Kathode zu 90% umgesetzt, nicht umgesetzte Reste entweichen mit dem Kathodenabgas. Die Kathode wird mit Luft versorgt.

5.1.2 Auswertungsmethode

Die Auswertung der Ergebnisse zur Betriebsparametervariation erfolgt unter Einsatz der statistischen Versuchsplanung. Dieses reduziert zum einen den Rechenaufwand und zum anderen lassen sich nicht offensichtliche Wechselwirkungen identifizieren. Zur Auswertung wird das kommerzielle Programm „Statgraphics“ verwendet.

Es wird mit faktoriellen Versuchsplänen gearbeitet. Dabei werden zwei oder mehr Faktoren gleichzeitig variiert. Jedem Faktor wird ein Plusniveau (+1) und ein Minusniveau (-1) zugeordnet. Diese Normierung ermöglicht eine vereinfachte Auswertung. Die grundlegende Auswertung eines faktoriellen Versuchsplans besteht in der Berechnung der sogenannten Effekte. Es wird zwischen Haupteffekten und Wechselwirkungen unterschieden [57].

Der Haupteffekt des Faktors A (E_A) gibt an, welche Änderung die Zielgröße Z bei Änderung des Faktors A vom Minus- auf das Plusniveau erfährt. Er ergibt sich aus der Differenz der summierten Ergebnisse für die Zielgröße Z auf dem Plus- und dem Minusniveau, geteilt durch die Zahl der Versuche pro Niveau n.

$$E_A = \frac{\sum_n Z(A+)}{n} - \frac{\sum_n Z(A-)}{n} \quad (5.1)$$

Unter Wechselwirkungen versteht man die Beeinflussung einer Zielgröße, die durch gleichzeitige Veränderung mehrerer Faktoren entsteht. Der Wechselwirkungseffekt entspricht der Differenz der Teilwechselwirkungen. Unter den Teilwechselwirkungen $(E_A)_{B+}$ und $(E_A)_{B-}$ werden der Effekt von Faktor A auf dem Plus- und Minusniveau verstanden.

$$E_{AB} = (E_A)_{B+} - (E_A)_{B-} \quad (5.2)$$

Als Hilfsmittel zum Vergleich des Einflusses von Haupteffekten und Wechselwirkungen auf die Zielgrößen wird das Pareto-Diagramm verwendet. In diesem sind die Haupteffekte und Wechselwirkungen auf die Zielgröße zusammengestellt. Die Beurteilung unterschiedlicher Betriebspunkte hinsichtlich ihrer Güte erfolgt anhand folgender vier Zielgrößen:

- der mittleren Stromdichte I_{mitt} als Maß für den produzierten Strom,
- der Variation der lokalen Stromdichte auf der aktiven Fläche $\Delta I = I_{\text{max}} - I_{\text{min}}$ als Maß der Gleichverteilung der Stromdichte,
- der Variation der lokalen Temperatur auf der aktiven Fläche $\Delta T = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$ als Maß der Gleichverteilung der Temperatur und der Gefährdung der Membran durch Hot Spots,
- dem Massenwirkungsgrad η_M als Maß der Güte der Energiewandlung.

5.1.3 Variation der Betriebsparameter

Zur Identifikation der Haupteinflussfaktoren wird ein faktorieller 2^{5-1} Versuchsplan aufgestellt, mit dem in 16 Versuchen die Effekte und Zweifachwechselwirkungen von fünf Faktoren untersucht werden können. Die variierten Faktoren und ihre Plus- und Minusniveaus sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die Bestimmung der Niveaus erfolgt dabei aus Betriebserfahrungen und aus ersten Modellrechnungen.

Faktor	Minusniveau	Plusniveau	Dimension
Konzentration der Methanollösung	0,5	1	M
Massenstrom der Methanollösung	2	5	10^{-5} kg/s
Eintrittstemperatur der Methanollösung	60	85	°C
Massenstrom Luft	2	4	10^{-6} kg/s
Eintrittstemperatur Luft	20	60	°C

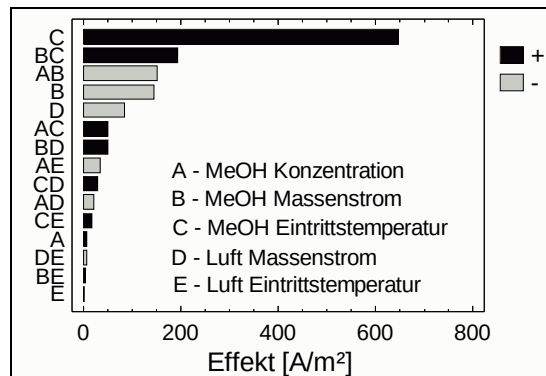
Tabelle 5.1: Faktoren für den faktoriellen Versuchsplan zur Betriebsparametervariation

Die Methanolkonzentration wird nicht über Konzentrationen von 1M erhöht, da die Methanolverluste durch Permeation zu hoch werden. Außerdem wirkt sich die Mischpotentialbildung durch das permeierte Methanol stark negativ auf die Leistung der Zelle aus, wie in Kapitel 4.3.4 bereits erläutert wurde. Die Massenströme werden so gewählt, daß die Methanolzahl und die Luftzahl in sinnvollen Bereichen variiert werden. Bei den ermittelten Stromdichten ergeben sich Bereiche von κ [3-25] und λ [1,75-10]. Bei der Lufteintrittstemperatur wird von nicht vorgewärmter und vorgewärmter Luft ausgegangen. Die Vorwärmtemperatur wird auf 60°C beschränkt, um eine zu große Temperaturspanne in der Auswertung zu vermeiden.

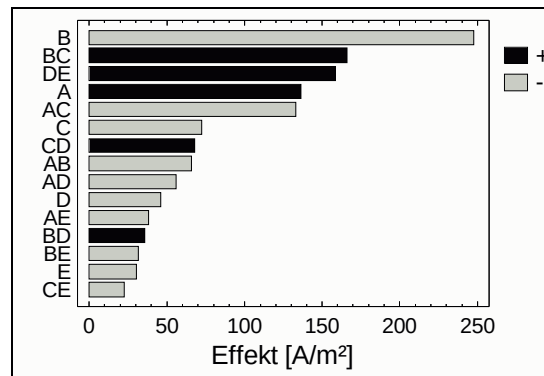
Die in Bild 5.2 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Eintrittstemperatur der Methanollösung (C) den Haupteinfluß auf die mittlere Stromdichte besitzt. Dieses liegt in der starken Veränderung der Kinetiken von Anode und Kathode begründet. Die Wechselwirkung (BC) von Massenstrom (B) und Eintrittstemperatur steigert die Stromdichte, da der Wärmeeintrag in die Zelle erhöht wird. Mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Massenstrom wird mehr Wärme in die Zelle gebracht und damit die Temperatur und die Stromdichte erhöht. Die Wechselwirkung (AB) von Konzentration (A) und Massenstrom senkt die mittlere Stromdichte aufgrund der erhöhten Permeation bei hohen Massenströmen und hohen Konzentrationen. Ein hoher Massenstrom wirkt einer Verarmung von Methanol entgegen und führt zu hohen Anodenpotentialen.

Stromdichte- und Temperaturverteilung hängen im wesentlichen von denselben Haupteffekten und Wechselwirkungen ab. Dieses läßt auf eine starke Koppelung der Stromdichte an die Temperatur schließen. Höhere Massenströme vergleichmässigen die Temperaturverteilung, da die durch Irreversibilitäten und Methanolpermeation erzeugte Wärme besser aus der Zelle ausgetragen wird. Bei höheren Methanolkonzentration steigert sich die Permeationsrate und es wird mehr Wärme produziert. Aussagen über Wechselwirkungen in denen die Temperatur beteiligt ist, sollten wegen der starken Änderung der Zelltemperatur durch Wärmeproduktion in der Zelle kritisch betrachtet werden. Der zu höheren Werten führende Einfluß der Wechselwirkung von Luftmassenstrom und Lufteintrittstemperatur auf die Stromdichteverteilung ist auf einen starken Abfall der Temperatur im Einstromungsbereich zurückzuführen, da der große, warme Luftstrom größere Wassermengen aufnehmen kann.

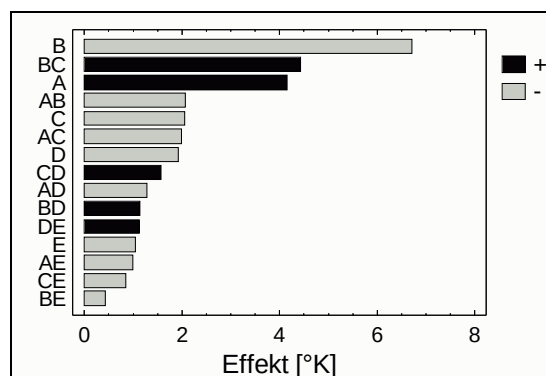
Mittlere Stromdichte



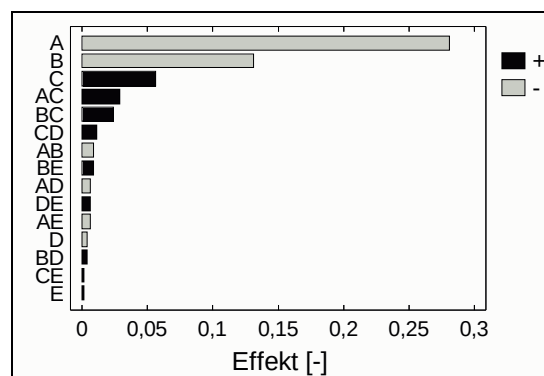
Stromdichtevariation



Temperaturvariation



Massenwirkungsgrad

Bild 5.2: Pareto Diagramme für den 2^{5-1} Versuchsplan

Der Massenwirkungsgrad von Methanol hängt von der Methanolkonzentration und dem Massenstrom der Methanollösung ab. Steigt die Konzentration, wird die Methanolpermeation größer und der Wirkungsgrad sinkt. Erhöhte Massenströme führen im betrachteten Konzentrationsintervall zu geringeren Wirkungsgraden, da eine Verarmung des Methanols in der Lösung und damit eine Abnahme der Methanolpermeation vermieden wird.

Bei Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, daß im wesentlichen die Faktoren Methanoleintrittstemperatur, Methanolkonzentration und Methanolmassenstrom Einfluß durch ihre Haupteffekte und Wechselwirkungen auf die gewählten Zielgrößen ausüben. Daher beschränkt sich die folgende Untersuchung auf diese Faktoren. Luftmassenstrom und Lufteintrittstemperatur haben aufgrund des in Kapitel 4.2 beobachteten geringen Einflusses auf das Wärmemanagement der Zelle einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Zielgrößen. Lediglich der Sättigungseffekt, der sich in der Wechselwirkung DE widerspiegelt, hat einen gewissen Einfluß auf die Stromdichte und Temperaturverteilung. Die Untersuchung einer Sättigung der Kathodenluft wird in Kapitel 5.1.6 durchgeführt.

Die berechneten Werte der Effekte sind aufgrund der großen Variationsbreite der gewählten Niveaus gerade bei Effekten und Wechselwirkungen der Methanolkonzentration und der Temperatur kritisch zu betrachten. Zur Überprüfung der errechneten Größen und zur Identifizierung optimaler Bedingungen wird bei zwei unterschiedlichen

Temperaturen mit den Faktoren Methanolkonzentration $c_{\text{MeOH,ein}}$ und Massenstrom der Methanollösung $\dot{m}_{\text{MeOH,ein}}$ ein mehrstufiger Versuchsplan aufgestellt. Damit können Kennlinienfeldern für die einzelnen Bewertungskriterien in Abhängigkeit der Haupteinflußfaktoren erstellt werden. Die untersuchten Variationsniveaus und Betriebsparameter ergeben sich aus den Erfahrungen des 2^{5-1} Versuchsplans und sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

c _{MeOH,ein} (A)	0,25	0,5	0,75	1	M
T _{MeOH,ein} = 85°C; m _{Luft,ein} = 4 · 10 ⁻⁶ ; T _{Luft,ein} = 20°C					
m _{MeOH,ein} (B)	4	10	16	10 ⁻⁵ kg/s	
T _{MeOH,ein} = 60°C; m _{Luft,ein} = 4 · 10 ⁻⁶ ; T _{Luft,ein} = 20°C					
m _{MeOH,ein} (B)	2	6	10	10 ⁻⁵ kg/s	

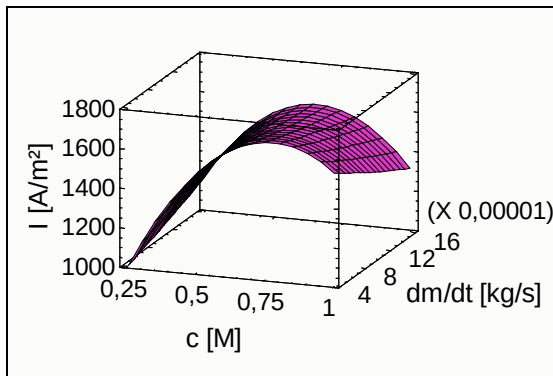
Tabelle 5.2: Betriebspunkte und Betriebsparametervariation zur Erstellung der Kennlinienfelder

Bild 5.3 zeigt die Kennlinienfelder für die untersuchten Zielgrößen bei einer Gemisch-eintrittstemperatur von 85°C . Die mittlere Stromdichte ist bei kleinen Eintrittskonzentrationen aufgrund von Massentransporthemmungen und dem damit verbundenen Abknicken der UI-Kennlinie gering. Mit zunehmender Konzentration steigt die Stromdichte bis zu einem Punkt an, an dem die durch die Mischpotentialbildung verursachte Überspannung an der Kathode größer wird als die Verbesserung der Anodenkinetik. Ein erhöhter Massenstrom reduziert die Stromdichte geringfügig, da durch den erhöhten Wärmeaustrag aus der Zelle geringere Zelltemperaturen erreicht werden.

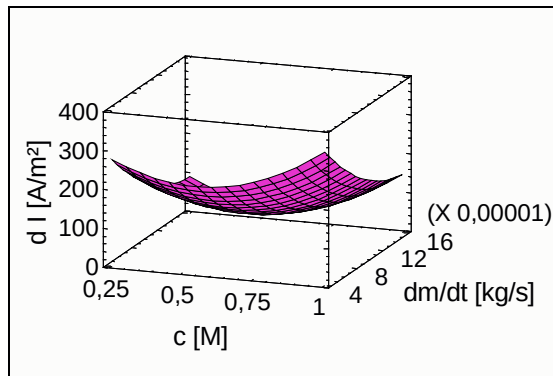
Dieses spiegelt sich auch in der geringeren Temperaturvariation bei hohen Strömen wider. Bei höheren Konzentration treten größere Temperaturdifferenzen auf, da mehr Methanol permeiert und damit mehr Wärme produziert wird. Die Stromdichtevariation folgt im wesentlichen der Temperaturvariation, was auf einen dominierenden Einfluß der Temperaturänderung gegenüber der Konzentrationsänderung hindeutet, die schon im 2^{5-1} Versuchsplan gefunden wurde. Im niedrigen Konzentrationsbereich ist der Einfluß der Konzentration jedoch aufgrund der stark gehemmten Anodenkinetik stärker zu spüren. So sinkt die mittlere Stromdichte im Vergleich zum Optimum von 1650 A/m^2 bei $0,75\text{M}$ auf 1000 A/m^2 bei $0,25\text{M}$ ab. Die Variation der Temperatur bewegt sich je nach Betriebspunkt im Bereich von 3 bis 12°C . Die Stromdichte variiert nur geringfügig um etwa $100\text{-}300 \text{ A/m}^2$.

Der Massenwirkungsgrad von Methanol hängt allein von der Methanoleintrittskonzentration ab. Dabei wird deutlich, daß schon Methanolkonzentrationen von 1M den Wirkungsgrad auf etwa 60% senken. Ein Einfluß des Massenstroms ist nur bei einer starken Veränderung der Konzentration über der Zellfläche und der damit veränderten Permeation denkbar.

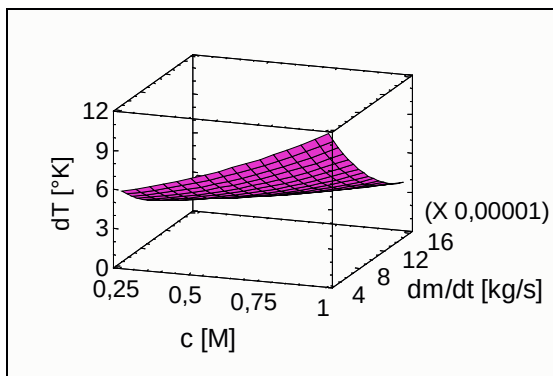
Mittlere Stromdichte



Stromdichtevariation



Temperaturvariation



Massenwirkungsgrad

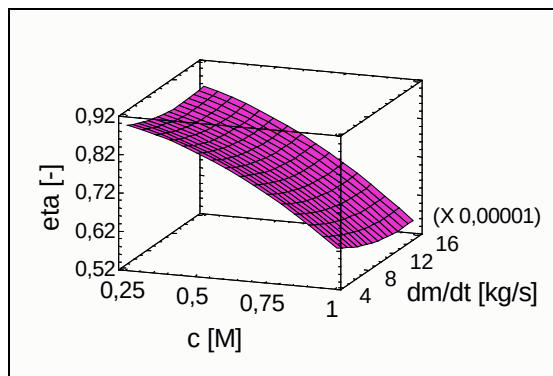
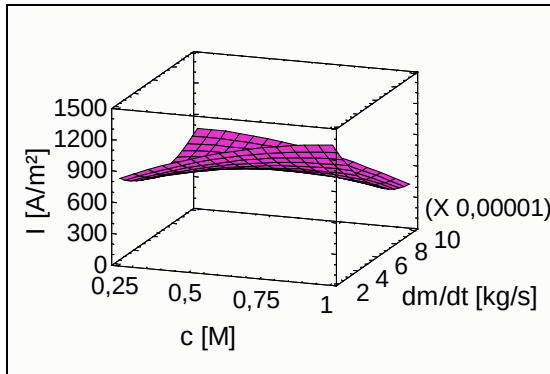


Bild 5.3: Kennfelder bei einer Gemischeintrittstemperatur von 85°C

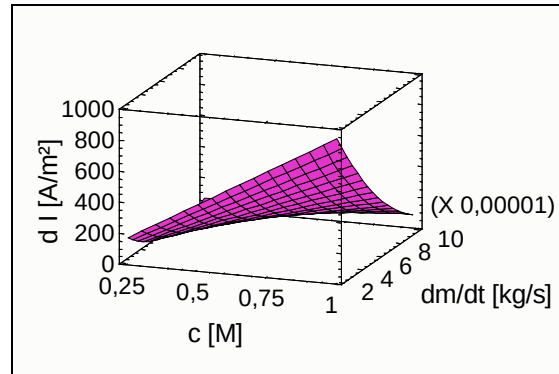
Bei einer Gemischeintrittstemperatur von 60°C beeinflusst die Temperaturänderung durch Direktumsetzung von permeiertem Methanol sehr stark die Kennfelder. Wie in Bild 5.4 zu erkennen ist, werden die höchsten Stromdichten bei niedrigen Durchflüssen und hohen Konzentrationen erreicht. An diesem Betriebspunkt werden auch die höchste Temperaturvariation und die höchste Maximaltemperatur beobachtet. Die hohe Stromdichte ist somit auf die erhöhte Temperatur zurückzuführen. Dieses wird auch durch den ähnlichen Verlauf von Stromdichte- und Temperaturvariation unterstrichen. Wird der Massenstrom erhöht, wird mehr Enthalpie aus der Zelle abgeführt, so daß die Zelltemperatur in geringerem Maße steigt. Es werden niedrigere Stromdichten erreicht. Bei niedrigeren Konzentrationen wird die Zelle aufgrund der geringeren Permeation schwächer erwärmt. Bei hohen Massenströmen sind die Stromdichten bei niedrigen Konzentrationen höher als bei erhöhten Konzentrationen, da die Mischpotentialbildung geringer ist und dieses den Effekt der Temperaturerhöhung überkompensiert.

Im Vergleich zu den Ergebnissen bei 85°C fällt die extreme Variation der Temperatur und der Stromdichte im Bereich von 20°C und 1000A/m² auf. Die Wirkungsgrade sinken in ungünstigen Betriebspunkten auf Werte unter 50% und hängen wie bei der Temperatur von 85°C stark von der Konzentration ab.

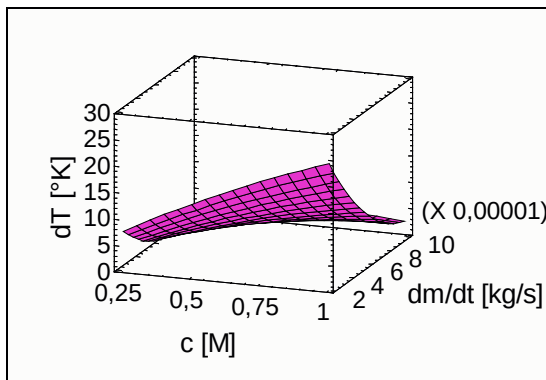
Mittlere Stromdichte



Stromdichteveriation



Temperaturvariation



Massenwirkungsgrad

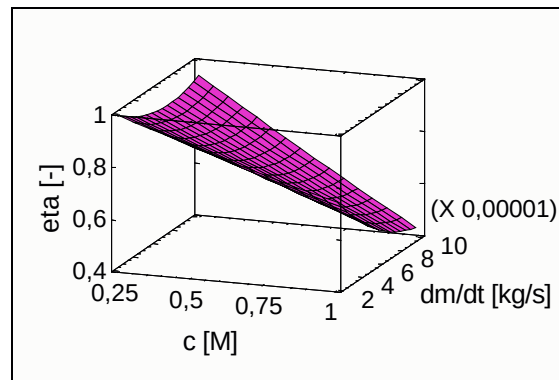


Bild 5.4: Kennfelder bei einer Gemischeintrittstemperatur von 60°C

Die Wahl eines geeigneten Betriebspunktes ist eine Optimierung zwischen dem Anspruch, eine möglichst hohe Stromdichte mit einer geringen Stromdichte- und Temperaturvariation bei gleichzeitig möglichst geringen Massenverlusten zu erreichen. Wie die beschriebenen Kennfelder zeigen, ist die Auswahl des optimalen Betriebspunktes nicht möglich. Der in der Praxis zu wählende Betriebspunkt ist somit stark von den gestellten wirtschaftlichen und technischen Randbedingungen abhängig, wie beispielsweise tolerablen Massenverlusten und zulässigen Temperaturvariationen in der MEA.

5.1.4 Auswahl und Beschreibung eines Basisfalls

Beruhend auf den Ergebnissen der Betriebsparameteranalyse wird ein Basisfall zur Untersuchung der bisher nicht berücksichtigten Betriebsparameter und der Designparameter ausgewählt. Dabei steht eine möglichst hohe Stromdichte bei hohem Wirkungsgrad der Zelle verbunden mit einem robusten Betrieb im Vordergrund. Der Betriebspunkt wird daher bei einer 0,5 molaren Lösung festgelegt, die mit einem Massenstrom von $5 \cdot 10^{-5}$ kg/s zugeführt wird. Zur Erreichung der hohen Stromdichten wird die Methanollösung im Kreis gefahren und mit einer Temperatur von 85°C zugeführt. Zur Gewährleistung eines robusten Betriebes wird ein relativ hoher Luftmassenstrom von $4 \cdot 10^{-6}$ kg/s zugeführt, was bei den zu erwartenden Stromdichten einem λ von 4 entspricht.

Um das System einfach zu halten, wird auf eine Vorwärmung und Sättigung der Luft verzichtet. Sie wird mit einer Umgebungstemperatur von 20°C zugeführt. In Bild 5.5, Bild 5.6 und Bild 5.7 sind die Stromdichte-, Temperatur- und Massenverteilungen für den Basisfall bei einer Spannung von 0,3V dargestellt.

I [A/m²]; $I_{\text{mittel}} = 1576$ A/m²

T [°C]

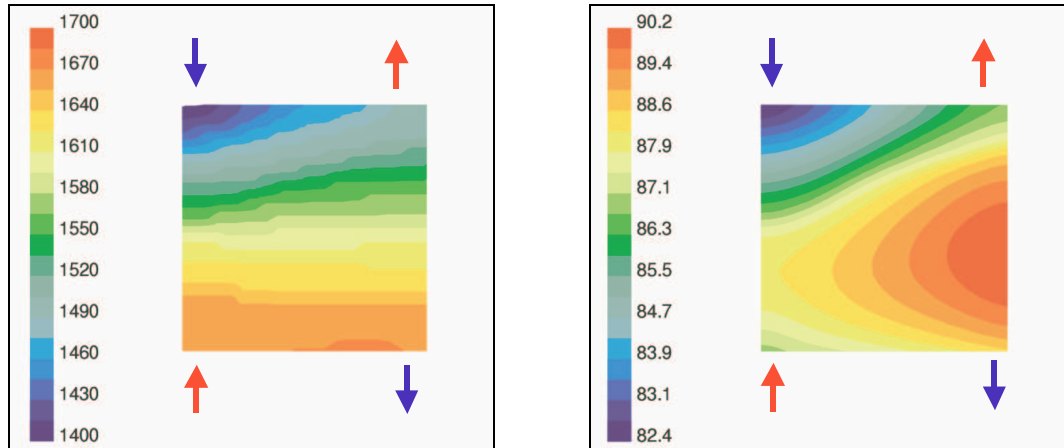


Bild 5.5: Berechnete Verteilungen im integralen MEA-Element; links: Stromdichte; rechts: Temperatur

Aus dem Vergleich der in Bild 5.5 und Bild 5.6 dargestellten Temperaturverteilungen in MEA-Element und Anodenverteiler wird deutlich, daß beide Bereiche sehr stark aneinander gekoppelt sind. Dieses ist auf den guten Wärmeübergang zwischen den beiden Bereichen zurückzuführen. Bei der Verteilung zeigt sich deutlich der Effekt der Verdampfung von permeiertem Wasser im Einstromungsbereich der Luft. Dort sinkt die Temperatur im Vergleich zur Mitte des MEA-Elements um 7°C ab. Die Abkühlung ist auf den Bereich beschränkt, in dem die Luft gesättigt wird, wie ein Vergleich mit der Verteilung der Massenanteile des flüssigen Wassers in Bild 5.7 zeigt. Nach der Einstromung der Methanollösung wird diese durch eine Wärmeproduktion aufgrund von Irreversibilitäten in den Elektrodenreaktionen und Direktverbrennung von permeiertem Methanol erwärmt. Das Temperaturmaximum von 90°C befindet sich demnach in dem vom Methanoleintritt entferntesten Bereich, der nicht durch die Verdampfung von Wasser beeinflusst ist.

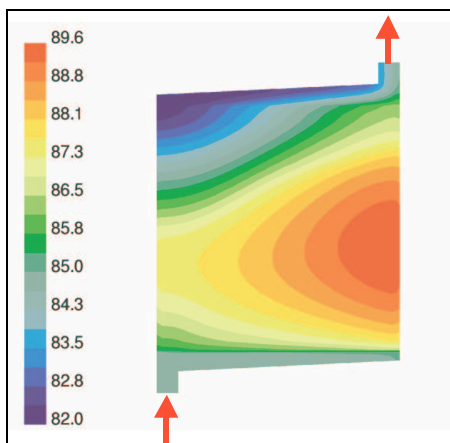
Die Temperaturdifferenzen zwischen den Verteilern und dem integralen MEA-Element sind mit knapp 1°C gering, da der Wärmeübergang zwischen den Bereichen gut ist und periodische Randbedingungen vorgesehen wurden. Die Verteilungen der Teilmassen in Anoden- und Kathodenverteiler entlang ihrer Tiefe sind gleichmäßig. Der Diffusionskoeffizient der Teilmassen in der Gasphase auf der Kathode liegt bei etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Der nach Gleichung (2.39) gebildete effektive Diffusionskoeffizient von Methanol im Anodenverteiler liegt in ähnlichen Größenordnungen ($6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). Eine Untersuchung des Einflusses der Methanoldiffusion über die Gasphase erfolgt in Kapitel 5.1.7.

Die Stromdichte ist im wesentlichen von der Temperatur des MEA-Elements und der Methanolkonzentration abhängig. Ungleichmäßigkeiten in der Temperaturverteilung

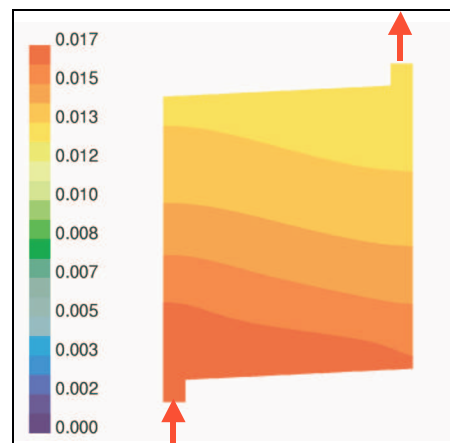
über der Breite werden teilweise durch geringere Konzentrationen im Bereich höherer Temperatur und damit potentiell höherer Stromdichten ausgeglichen. Es entsteht eine über die Breite nahezu konstante Stromdichteverteilung. Mit zunehmender Länge nimmt die Methanolkonzentration so stark ab, daß die verschlechterte Anodenkinetik zu geringeren Stromdichten führt. In der Einströmregion der Luft ist klar der Effekt der Abkühlung durch die Verdampfung zu erkennen, der trotz höherer Methanolkonzentrationen eine geringere Stromdichte bedingt. Bei dem gewählten Basisfall kann von einer gleichmäßigen Stromdichteverteilung ausgegangen werden. Die Variationsbreite beträgt lediglich 26 A/m^2 .

Der Vergleich von Stromdichte- und Temperaturverteilung zeigt, daß große Temperaturunterschiede die Stromdichte sehr stark beeinflussen. Erst bei geringen Temperaturdifferenzen, wie sie in großen Teilen der aktiven Fläche mit Ausnahme der Lufteinströmung herrschen, bestimmt die lokale Methanolkonzentration die Stromdichte. Diese Beobachtung wird durch die starke Koppelung der Stromdichteverteilung an die Temperaturverteilung bei Rechnungen mit einer 1M Lösung deutlich. Durch die größere Temperaturvariation auf der aktiven Fläche aufgrund der erhöhten Methanolpermeation spielt die lokale Methanolkonzentration eine untergeordnete Rolle.

T [°C]



Methanolmassenanteil ξ_{MeOH} [-]



Volumenanteile des Gases z [-]

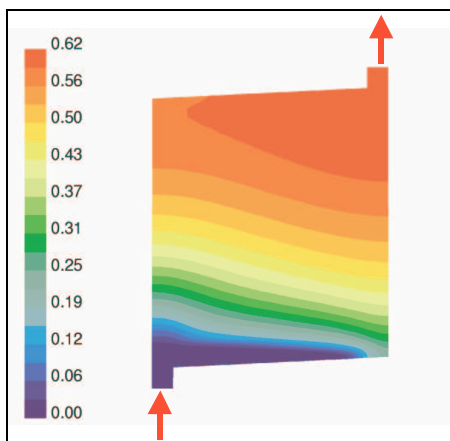
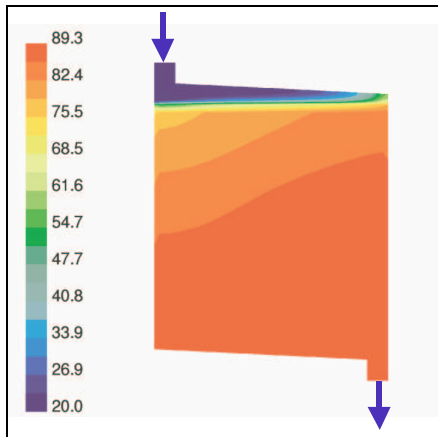


Bild 5.6: Berechnete Verteilungen im Anodenverteiler

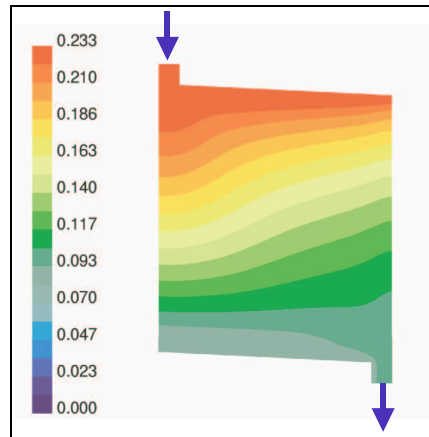
Wie schon in den Experimenten beobachtet, weist die Anodenströmung am Austritt erhebliche CO_2 -Gasanteile auf. Wie Bild 5.6 zeigt, wird in den Anodenraum eintretendes CO_2 sofort gasförmig transportiert, da die Eintrittslösung gesättigt ist. Die Verteilung folgt der in den Strömungsuntersuchungen für eine Füßchenstruktur ermittelte Verweilzeitverteilung im Anodenraum (Bild 4.3).

Bild 5.7 zeigt die Verteilungen der Temperatur, des Sauerstoffmassenanteils und der Wassermassenanteile. Die zugeführte, kalte Luft wird im Kathodenverteiler schon im Manifoldbereich aufgewärmt und erreicht sehr schnell eine ähnlich hohe Temperatur wie das integrale MEA-Element. Die Verteilung entspricht allerdings nicht den Verteilungen in MEA-Element und Anode, da die Koppelung mit diesen Bereichen aufgrund des schlechteren Wärmeübergangs geringer ist. Die Temperatur nimmt gemäß der Verweilzeit von der Ein- zur Ausströmung zu. Auch die Sauerstoffmassenanteile folgen der Verweilzeitverteilung.

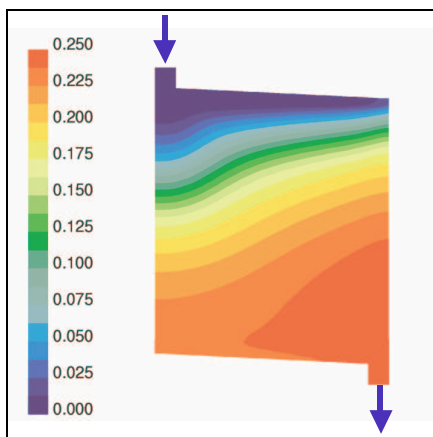
T [°C]



Sauerstoffmassenanteil ξ_{O_2} [-]



Wasserdampfmassenanteil $\xi_{\text{H}_2\text{O,gas}}$ [-]



Wassermassenanteil $\xi_{\text{H}_2\text{O,fl}}$ [-]

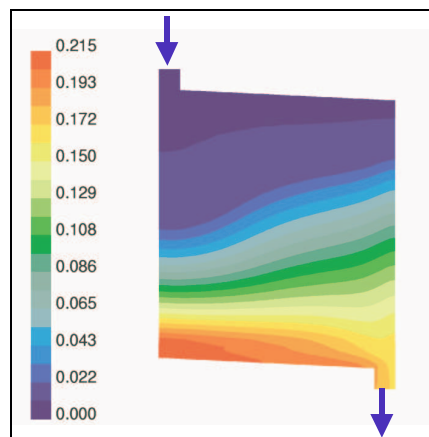


Bild 5.7: Berechnete Verteilungen im Kathodenverteiler

Aus dem Vergleich der Verteilung von Wasserdampf und flüssigem Wasser in Bild 5.7 wird deutlich, daß die Luft schon im ersten Zehntel der aktiven Fläche mit Wasserdampf gesättigt ist. Die Zunahme des Dampfanteils in Richtung des Luftaustritts ist auf die steigende Temperatur zurückzuführen. Dadurch kann der Luftstrom größere Wassermengen aufnehmen. Der Wassertransport von der Anode zur Kathode ist größer als die vom Luftstrom aufzunehmende Wassermenge. Daher nimmt der Massenanteil des flüssigen Wassers immer mehr zu. Am Luftaustritt nimmt Wasser einen Massenteil von nahezu 50% ein, der sich zu etwa gleichen Teilen auf Dampf und flüssiges Wasser verteilt. Aufgrund der geringen Geschwindigkeiten im vom Auslaß entfernten Teil des Sammlermanifolds, sammelt sich dort flüssiges Wasser. Diese Tatsache liefert einen weiteren Grund zur Abschrägung des Manifolds. Durch die Abschrägung kann das flüssige Wasser einfacher abfließen.

5.1.5 Variation der Zellspannung

Zur Beurteilung des Verhaltens der Zelle im gesamten Lastbereich wird die Verteilung der Temperatur und der Stromdichte bei Variation der Zellspannung im Basisfall untersucht. Wie Bild 5.8 zeigt, bleibt die prinzipielle Temperaturverteilung bei allen Zellspannungen ähnlich der bei $U=0,3V$ (Standardfall) beobachteten und in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Verteilung. Im Bereich hoher Spannung (niedrigen Stromdichten) erwärmt sich die Zelle aufgrund der im Vergleich zum Basisfall geringeren Wärmeproduktion durch Irreversibilitäten an den Elektroden nur unwesentlich um etwa $1^\circ C$. Niedrige Spannungen zeigen durch erhöhte Irreversibilitäten eine starke Erwärmung der Zelle um bis zu $9^\circ C$.

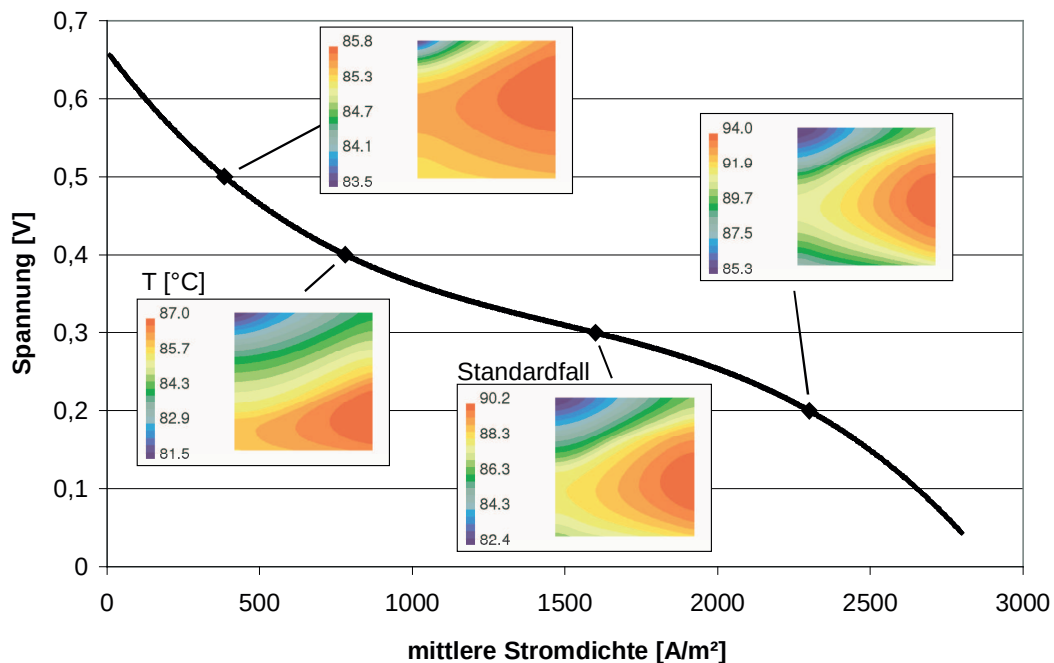


Bild 5.8: Temperaturverteilung bei Variation der Zellspannung im Basisfall

Mit sinkender Spannung wird der Einfluß der Abkühlung durch verdampfendes Wasser im Lufteintrittsbereich immer mehr zurückgedrängt und das Temperaturmaximum verschiebt sich in Richtung Methanolaustritt. Die Temperaturverteilung wird durch die Erwärmung des strömenden Methanols bestimmt. Im Lufteintrittsbereich wird die Temperatur auch bei niedrigen Spannungen durch das verdampfende Wasser stark gesenkt. Dadurch ist eine steigende Temperaturvariation über der Zelle mit sinkender Spannung zu beobachten. Bei einer Spannung von 0,5V tritt aufgrund des bei der geringen Stromdichte kleinen elektroosmotischen Drags wenig Wasser durch die Membran. Daher sinkt die Temperatur im Lufteintrittsbereich weniger stark ab und die Temperaturverteilung wird durch das einströmende Methanol bestimmt.

Die in Bild 5.9 dargestellte Stromdichteverteilung bei Variation der Spannung, zeigt aufgrund der höheren Temperaturvariation auch eine höhere Stromdichtevariation bei sinkender Spannung. Bei einer Spannung von 0,5V ergibt sich, abgesehen von der Lufteinströmung, eine sehr gleichmäßige Temperaturverteilung auf der MEA mit einer Abweichung von unter einem Grad. Dieses führt dazu, daß die Veränderung der Kinetik durch die Temperatur gering ist und die Stromdichteverteilung allein durch die (abnehmende) Methanolkonzentration bestimmt wird. Lediglich im Lufteinströmbereich wird die Temperatur so stark erniedrigt, daß die Stromdichte stärker sinkt.

Mit zunehmender Stromdichte wird mehr Wärme in der Zelle produziert, die Temperaturunterschiede auf der Zelle werden größer und bestimmen immer mehr auch die Stromdichteverteilung. So zeigt sich mit abnehmender Spannung eine Überlagerung von hoher Temperatur und geringerer Konzentration, die zu einer Vergleichmäßigung der Verteilung führt.

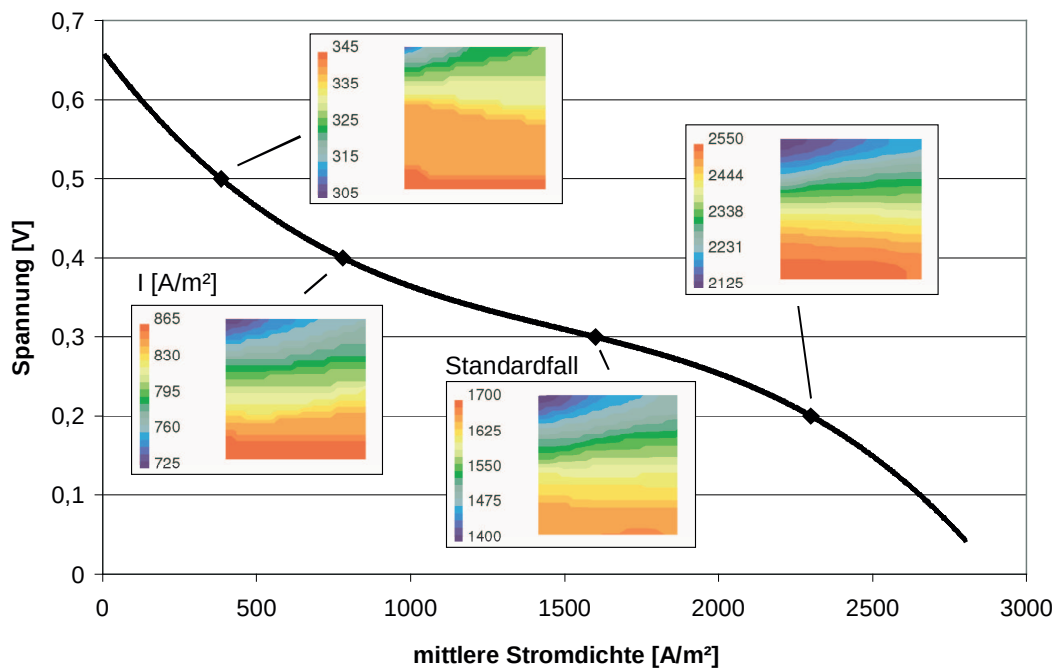


Bild 5.9: Stromdichteverteilung bei Variation der Spannung im Basisfall

5.1.6 Sättigung der eintretenden Luft

Bevor die Designparameter einer Zelle untersucht werden, soll auf den bereits in Kapitel 4.2.5 beobachteten Einfluß der Sättigung der Luft eingegangen werden. Dazu wird der Zelle Luft mit unterschiedlichen Wassersättigungsgraden zugeführt. Die Sättigung ist dabei als Quotient aus Wasserpartialdruck und Sättigungspartialdruck definiert.

Da auf der Kathode durch den elektroosmotischen Drag immer genug Wasser zur Sättigung des Luftstroms vorliegt, ist keine Wechselwirkungen mit den Anodenbedingungen zu erwarten. Auf der Anode strömt daher gemäß des Basisfalls eine 0,5 molare Lösung mit einem Massenstrom von $5 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$ bei 85°C ein.

Je nach Temperatur der eintretenden Luft und der Zelle sind aufgrund der unterschiedlichen Sättigungspartialdrücke unterschiedliche Einflüsse der Verdampfung zu erwarten. Daher wird die Untersuchung mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung bei Lufttemperatur von 60 und 85°C durchgeführt. In Tabelle 5.3 sind die untersuchten Luft- und Dampfmassenströme und die sich daraus ergebenden Eintrittssättigungen zusammengestellt.

T_{Luft} [°C]	$\dot{m}_{\text{Luft}} \text{ (A)}$ [kg/s]	$\dot{m}_{\text{Dampf}} \text{ (B)}$ [kg/s]	Sättigung [%]	$\dot{m}_{\text{Luft}} \text{ (A)}$ [kg/s]	$\dot{m}_{\text{Dampf}} \text{ (B)}$ [kg/s]	Sättigung [%]
85	$2 \cdot 10^{-6}$	0	0	$4 \cdot 10^{-6}$	0	0
		$2,5 \cdot 10^{-7}$	58		$2,5 \cdot 10^{-7}$	32
		$5,1 \cdot 10^{-7}$	100		$5,1 \cdot 10^{-7}$	58
60	$2 \cdot 10^{-6}$	0	0	$4 \cdot 10^{-6}$	0	0
		$6,9 \cdot 10^{-8}$	53		$6,9 \cdot 10^{-8}$	27
		$1,38 \cdot 10^{-7}$	100		$1,38 \cdot 10^{-7}$	53

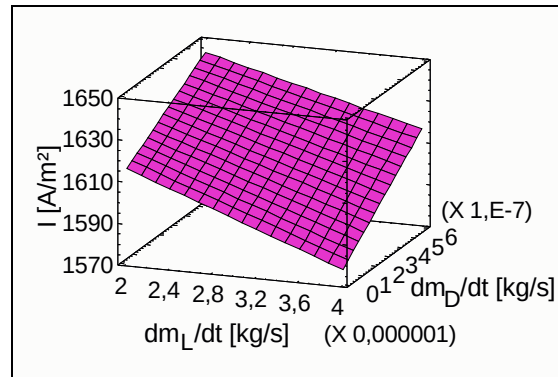
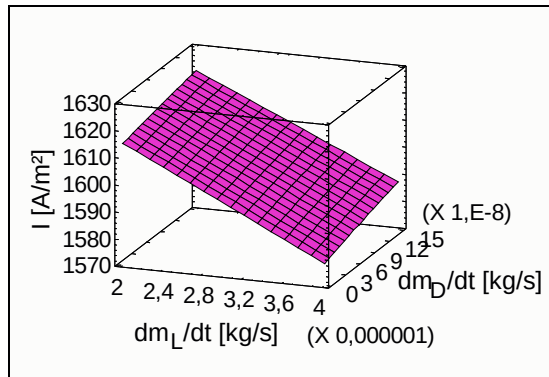
Tabelle 5.3: Betriebspunkte und Betriebsparamtervariation zur Erstellung der Kennfelder für Sättigung bei $T_{\text{MeOH},\text{ein}}=85^\circ\text{C}$; $m_{\text{MeOH},\text{ein}}=5,0 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$; $c_{\text{MeOH},\text{ein}}=0,5M$

Die in Bild 5.10 für bei beiden Lufttemperaturen dargestellten Kennlinienverläufe zeigen qualitativ ähnliche Verläufe. Auch erweisen sich die gleichen Effekte als signifikant. Die Effekte des Dampfmassenstroms sind bei der höheren Lufttemperatur aufgrund der größeren Ströme höher, so daß sich ausgeprägtere Kennlinienverläufe ergeben.

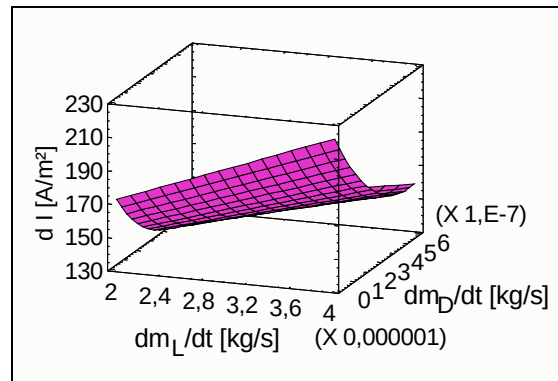
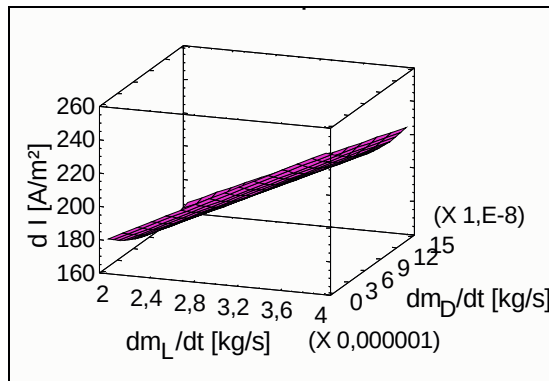
$$T_{\text{Luft}} = 60^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{Luft}} = 85^\circ\text{C}$$

Mittlere Stromdichte



Stromdichteveriation



Temperaturvariation

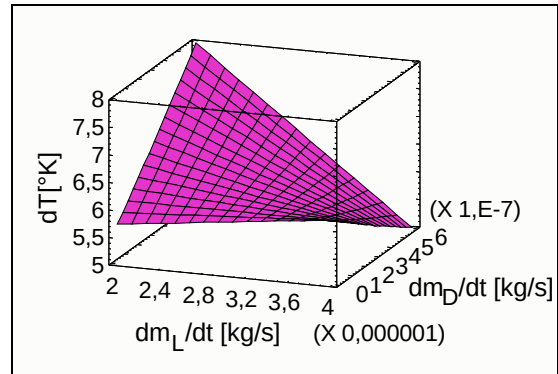
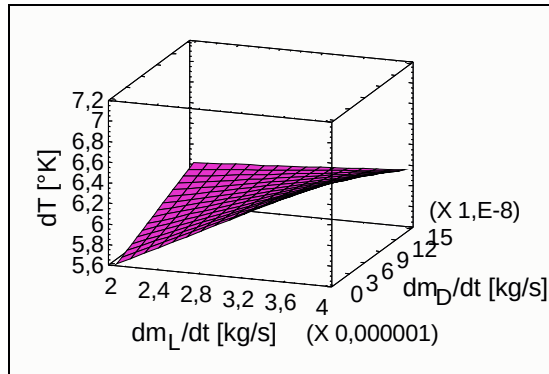


Bild 5.10: Kennlinienfelder bei Sättigung des Luftstroms

Die mittlere Stromdichte sinkt bei ungesättigtem Luftstrom mit zunehmendem Luftmassenstrom. Dieses ist auf die erhöhte Verdampfung und die damit verbundene Abkühlung im Einstrombereich zurückzuführen. Dieses resultiert in einer größeren Variationsbreite von Stromdichte und Temperatur. Wird der Eintrittsstrom gesättigt, so steigt die mittlere Stromdichte je nach Betriebspunkt um bis zu 2%, da die mittlere Temperatur aufgrund der fehlenden Abkühlung zunimmt. Aus dem gleichen Grund zeigt sich eine Vergleichmäßigung in der Stromdichte.

Bei der Temperaturvariation ist eine Wechselwirkung von Luftmassenstrom und Dampfmassenstrom zu beobachten. Bei hohen Massenströmen bewirkt die fehlende Abkühlung eine Vergleichmäßigung. Bei niedrigen Massenströmen heizt sich die MEA im Auslaufbereich stärker auf. Es werden geringere Wärmemengen mit dem Luftmassenstrom ausgetragen. Die Temperaturvariation wird durch die Maximaltemperatur bestimmt und erhöht sich im Vergleich zum ungesättigten Fall.

Bei den betrachteten Zellen und Betriebsbedingungen hat die Sättigung des Luftstroms einen gegenüber den zuvor diskutierten Betriebsparameter wie Methanoleintrittstemperatur und Konzentration einen geringen Effekt auf die Zelleistung. Lediglich die Temperaturvariation wird bei hohen Lufttemperaturen und niedrigen Luftmassenströmen stark beeinflusst. In einem Short-Stack, bei dem die Abstrahlung nach außen an den Endplatten von Bedeutung ist, kann diese Temperaturvariation größere Auswirkungen auf die Stromdichte haben. Dieses wird in Kapitel 6.2.2 diskutiert.

5.1.7 Einfluß der Gasblasen auf die Leistung der Zelle

Neben dem in Kapitel 4.1.4 diskutierten Einfluß auf die Strömungsverteilung, haben die Gasblasen auch einen Effekt auf die Diffusion in den Kanälen. Müller [58] hat bereits einen Stofftransport des Methanols über die Gasphase nachgewiesen. Hier sollen die Auswirkungen der Blasen auf den diffusiven Transport in den Kanälen diskutiert werden. Dazu wird statt des durch den Gasanteil korrigierten Diffusionskoeffizienten [Gleichung (2.38)] der reine Flüssigkeitsdiffusionskoeffizient [Gleichung (2.37)] implementiert.

In Bild 5.11 ist die Konzentrationsverteilung nahe des Interkonnektors, in der Verteilermitte und nahe der anodischen Diffusionsschicht dargestellt. Wie die Verteilung nahe der Diffusionsschicht im Vergleich mit Bild 5.6 zeigt, sind die Methanolkonzentrationen bei einer reinen Flüssigdiffusion im Auslaufbereich der Zelle geringer. Erhöhte Konzentrationen im Sammlermanifold sind auf Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Strömungsrichtung zurückzuführen. Diese transportieren Methanol durch Konvektion von Bereichen nahe der Interkonnektoren in die Bereiche nahe der Diffusionsschicht. Nahe dem Interkonnektor ergeben sich nur geringe Änderungen in den Methanolmassenanteilen, da die Diffusionsströme in Richtung der Diffusionsschicht klein sind und keine konvektiven Ströme in dieser Richtung bestehen.

In Bereichen geringer Konzentration herrscht aufgrund der schlechteren Anodenkinetik eine verringerte Stromdichte vor. Der Einfluß der Blasen auf die Diffusion hat somit eine nicht unerhebliche Bedeutung für die Stromdichteverteilung in der Zelle, wie ein Vergleich von Bild 5.5 und Bild 5.11 zeigt. Die mittlere Stromdichte sinkt im Vergleich zum Basisfall um 10%. Des weiteren sorgen die Blasen für einen konvektiven Transport in Richtung der Diffusionsschicht aufgrund der Umlenkung der Flüssigkeitsströmung an den Blasen. Dieser Effekt wird allerdings im Modell nicht berücksichtigt.

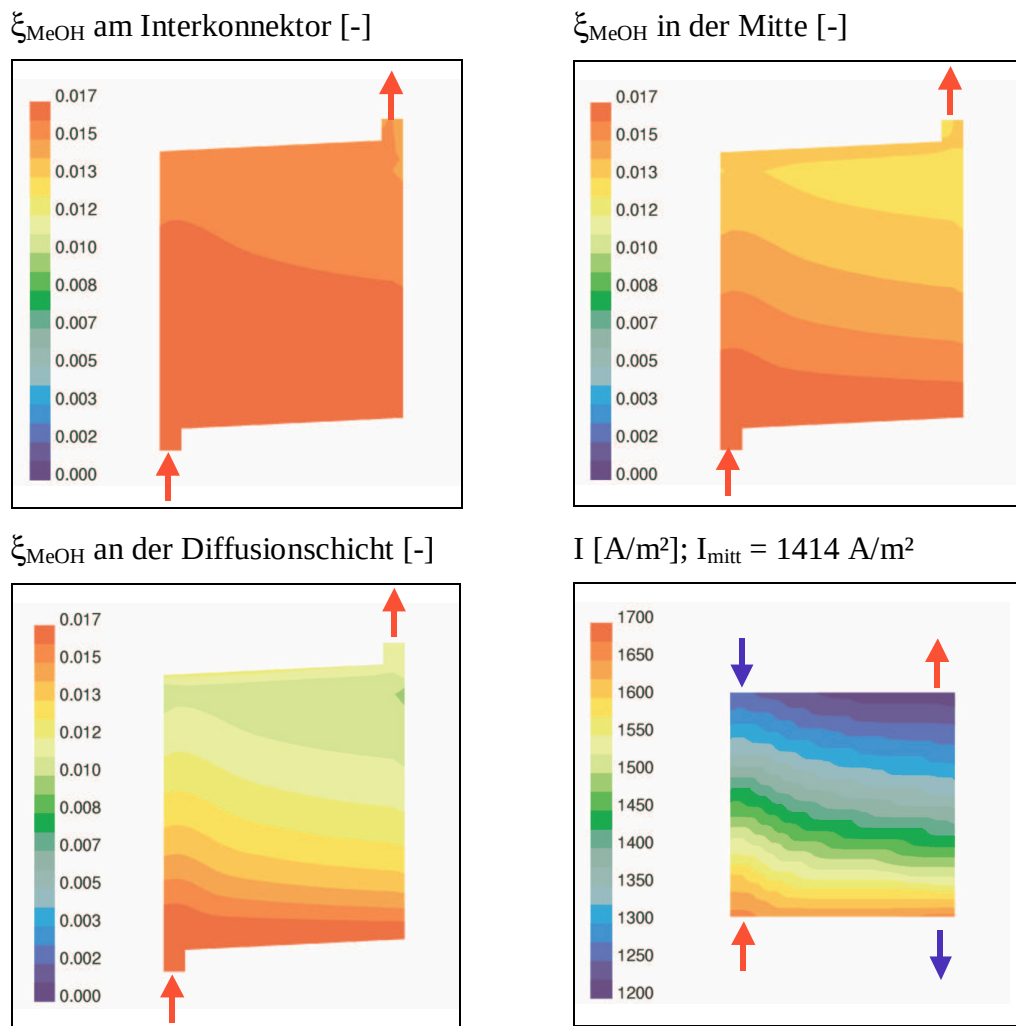


Bild 5.11: Verteilung der Stromdichte und der Methanolmassenanteile bei reiner Flüssigdiffusion

5.1.8 Verhalten bei reduzierter Methanolpermeation

Ein wichtiges Ziel bei der Entwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen ist die Reduktion der Methanolpermeation von der Anode zur Kathode. An dieser Stelle soll exemplarisch für den Basisfall die Auswirkungen einer Reduktion auf die Stromdichte- und Temperaturverteilung diskutiert werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß bei Senkung der Permeation die Protonenleitfähigkeit in vollem Umfang erhalten bleibt.

Als Maß der verringerten Methanolpermeation wird der Reduktionsfaktor definiert. Ein Reduktionsfaktor von zehn entspricht dabei einer auf ein Zehntel reduzierten Permeation. Es werden die Stromdichte- und Temperaturverteilungen in Abhängigkeit des Reduktionsfaktors und der Methanolkonzentration bestimmt. Da bei verringerter Permeation auch bei höheren Konzentrationen gute Massenwirkungsgrade erreicht werden, erfolgt die Untersuchung im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 2 mol. Der Reduktionsfaktor deckt einen Bereich von 1 (unveränderte Permeation) bis 100 (verschwindende Permeation) ab.

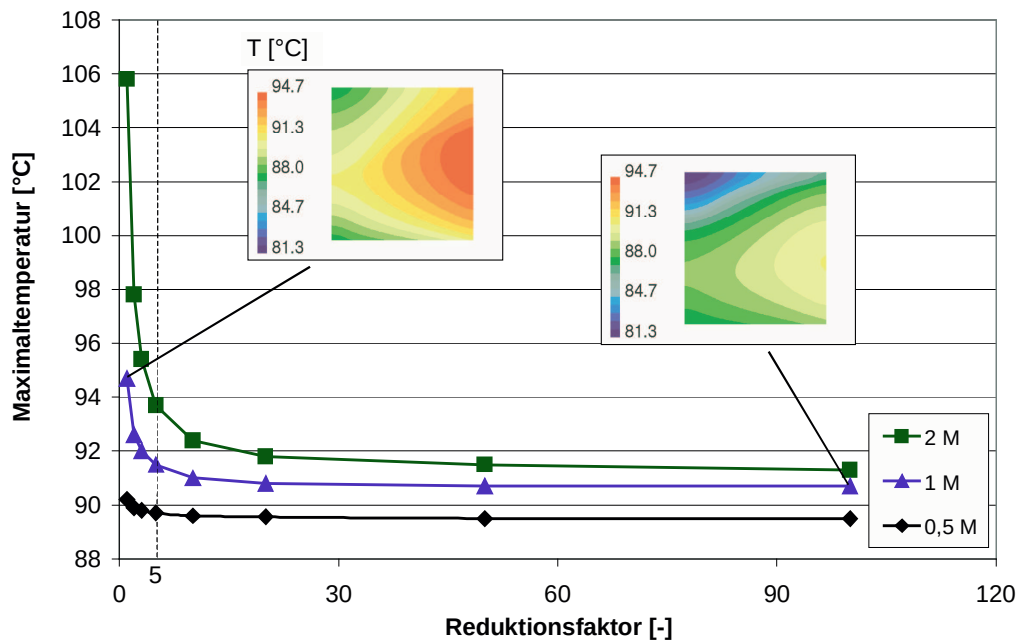


Bild 5.12: Abhängigkeit der Maximaltemperatur von der Methanolreduktion und der Konzentration

In Bild 5.12 und Bild 5.13 sind die Maximaltemperaturen und mittleren Stromdichten bei Variation der Permeation dargestellt. Es ist zu beobachten, daß die Maximaltemperatur aufgrund der verringerten Permeation sinkt, da die Wärmeproduktion an der Kathode durch die Direktumsetzung des permeierten Methanols geringer wird. Dieser Effekt ist bei höheren Konzentrationen ausgeprägter, da dort bei gleichem Reduktionsfaktor eine absolut gesehen höhere Permeationsreduktion vorliegt.

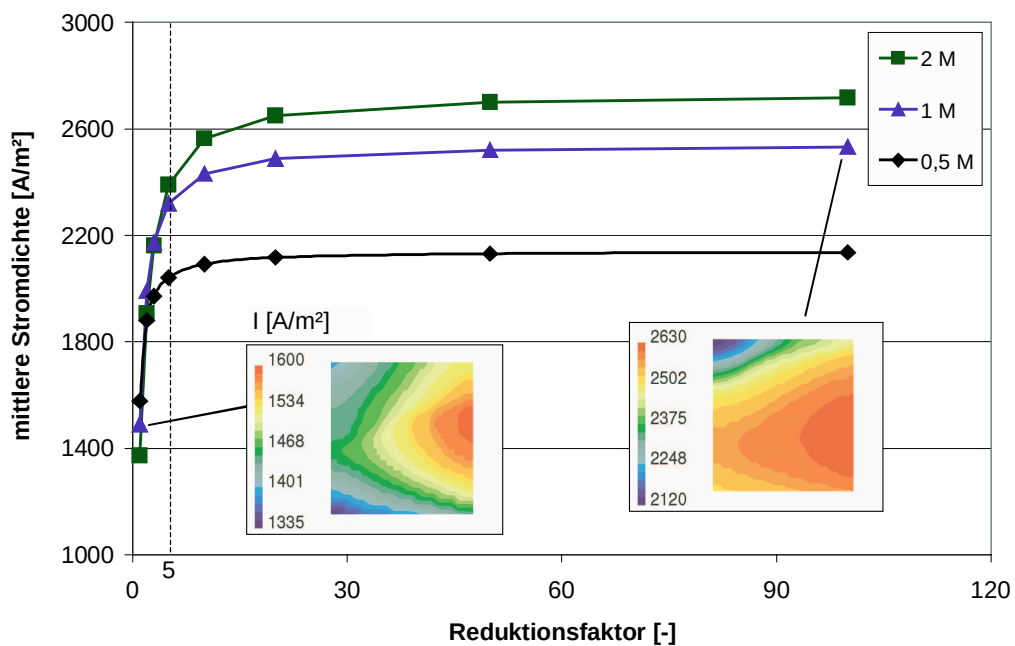


Bild 5.13: Abhängigkeit der mittleren Stromdichte von der Methanolreduktion und der Konzentration

Mit abnehmender Permeation steigt die mittlere Stromdichte. Dieses ist auf das geringere Ausmaß der Mischpotentialbildung zurückzuführen. Bei höheren Konzentrationen und ausreichender Senkung der Permeation steigt die Stromdichte, da sich die Anodenkinetik verbessert. Wird die Permeation allerdings nur geringfügig gesenkt, überwiegt der negative Einfluß der Mischpotentialbildung über den positiven Einfluß der besseren Anodenkinetik und es ergeben sich bei höheren Konzentrationen geringere Stromdichten bei gleichzeitig niedrigeren Massenwirkungsgraden. Bild 5.13 gibt Aufschluß darüber, ab welchem Reduktionsfaktor welche Konzentration die höchsten Stromdichten liefert. Für die in den nächsten Jahren erreichbar scheinenden Faktoren von drei bis fünf bei gleichbleibender Protonenleitfähigkeit, erscheinen Konzentrationen von 1 bis 2M sinnvoll. 2M Lösungen bieten zwar ab einem Reduktionsfaktor von drei geringfügig höhere Stromdichten, wiesen aber einen geringeren Massenwirkungsgrad und hohe Maximaltemperaturen auf. Ein Vorteil der 2M Lösung ist die bessere Regelbarkeit des Systems, da seltener nachdosiert werden muß und sich Ungleichmäßigkeiten in der Zudosierung geringer auf die Stromdichte auswirken. Welche Konzentration gewählt wird, hängt somit stark von den technischen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen ab. Gelingt eine Reduktion über Faktoren von fünf hinaus, erscheinen höhere Konzentrationen als eine 2M Konzentration als beste Wahl. Da eine Extrapolation der bis zu 2M vorliegenden Meßdaten keine verlässlichen Daten für die Methanolpermeation liefert, werden Konzentrationen größer 2M an dieser Stelle nicht diskutiert.

Die Verteilung der Temperatur ändert sich mit verringerter Permeation dahingehend, daß die Abkühlung durch die Wasserverdampfung deutlicher wird, da sie nicht mehr durch eine Wärmeproduktion aufgrund der Direktverbrennung von permeiertem Methanol ausglich wird. Dieses läßt sich für alle untersuchten Konzentrationen feststellen. In Bild 5.12 sind exemplarisch die Verteilungen bei gemessener und verschwindend geringer Permeation bei einer 1M Lösung dargestellt.

Die Stromdichteverteilung ist bei den Konzentrationen von 1 und 2M stark an die Temperaturverteilung gekoppelt. Die Temperaturunterschiede auf der aktiven Fläche der MEA sind im Gegensatz zum Basisfall (0,5M) so groß, daß der Einfluß der Konzentration nicht zu erkennen ist. Daher vergleichmäßigte sich die Stromdichteverteilung analog zur Temperaturverteilung im Einstrombereich der Methanollösung, wie in Bild 5.13 am Beispiel der Konzentration von 1M dargestellt ist. Dieser Effekt ist bei einer Konzentration von 2M ausgeprägter. Das ohne Reduktion am Methanolaustritt liegende Maximum von Stromdichte und Temperatur verschiebt sich mit geringer werdender Permeation immer weiter nach unten und erreicht bei Faktor 100 die für 1M Lösungen ermittelte Verteilung. Die Variationsbreite der Stromdichte nimmt mit abnehmender Konzentration zu. Dieses liegt in einer geringen Stromdichte im Bereich der Abkühlung durch verdampfendes Wasser begründet.

5.2 Designparameter

Mit dem in Kapitel 5.1.4 festgelegten Basisfall werden wichtige Designparameter der Zelle untersucht. Dieses dient zur Identifikation eines geeigneten Designs für eine Einzelzelle. Wie diese Einzelzelle in einem Short-Stack arbeitet, wird in Kapitel 6 diskutiert. Eine Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Plattenmaterialien erfolgt bei der Betrachtung des Short-Stacks.

5.2.1 Anströmvarianten

Wie in der Einleitung diskutiert, kann die Einzelzelle in einer Z- oder U-Anordnung angeströmt werden. Dabei ist es möglich, die Edukte im Gleich- oder Gegenstrom zu führen. Bei einer mittigen Anordnung der Zuführungen läßt sich lediglich eine Kreuzstromführung realisieren. Diese Anordnung erfordert im Vergleich zu den vorher besprochenen Anordnungen einen größeren Bauraum im Stack. Rechnungen mit einer Kreuzstromanordnung ergaben keine Vorteile hinsichtlich mittlerer Stromdichte und Stromdichteverteilung gegenüber folgenden untersuchten Fällen und werden daher hier nicht diskutiert:

- Z-Anordnung mit Gegenstromführung (Z-gegen)
- Z-Anordnung mit Gleichstromführung (Z-gleich)
- U-Anordnung mit Gegenstromführung (U-gegen)
- U-Anordnung mit Gleichstromführung (U-gleich)

Das Methanol wird dabei in jedem Fall unten eingelassen und oben wieder aus der Zelle geführt. Dieses gewährleistet einen besseren Abtransport der entstandenen CO₂ Blasen. Die Temperatur- und Stromdichteverteilungen sind in Bild 5.14 zusammengestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit unter den unterschiedlichen Varianten, sind die Verteilungen in einem konstanten Temperatur- und Stromdichtebereich dargestellt.

Bei einem Vergleich aller Anströmungen zeigt sich, daß der maßgebliche Einfluß auf die Temperaturverteilung die Verdampfung von permeiertem Wasser auf der Kathode ist. In allen Varianten werden die niedrigsten Temperaturen im Bereich der Lufteinströmung gefunden. Diese Temperaturminima weisen bei einer Gegenstromführung höhere Werte auf, da die Abkühlung in einen Bereich fällt, in dem die Methanollösung durch Irreversibilitäten und Direktverbrennung von Methanol bereits erwärmt ist. Bei der Gleichstromführung ist das Methanolgemisch auf der Anode kaum erwärmt und kann die Abkühlung nicht ausgleichen.

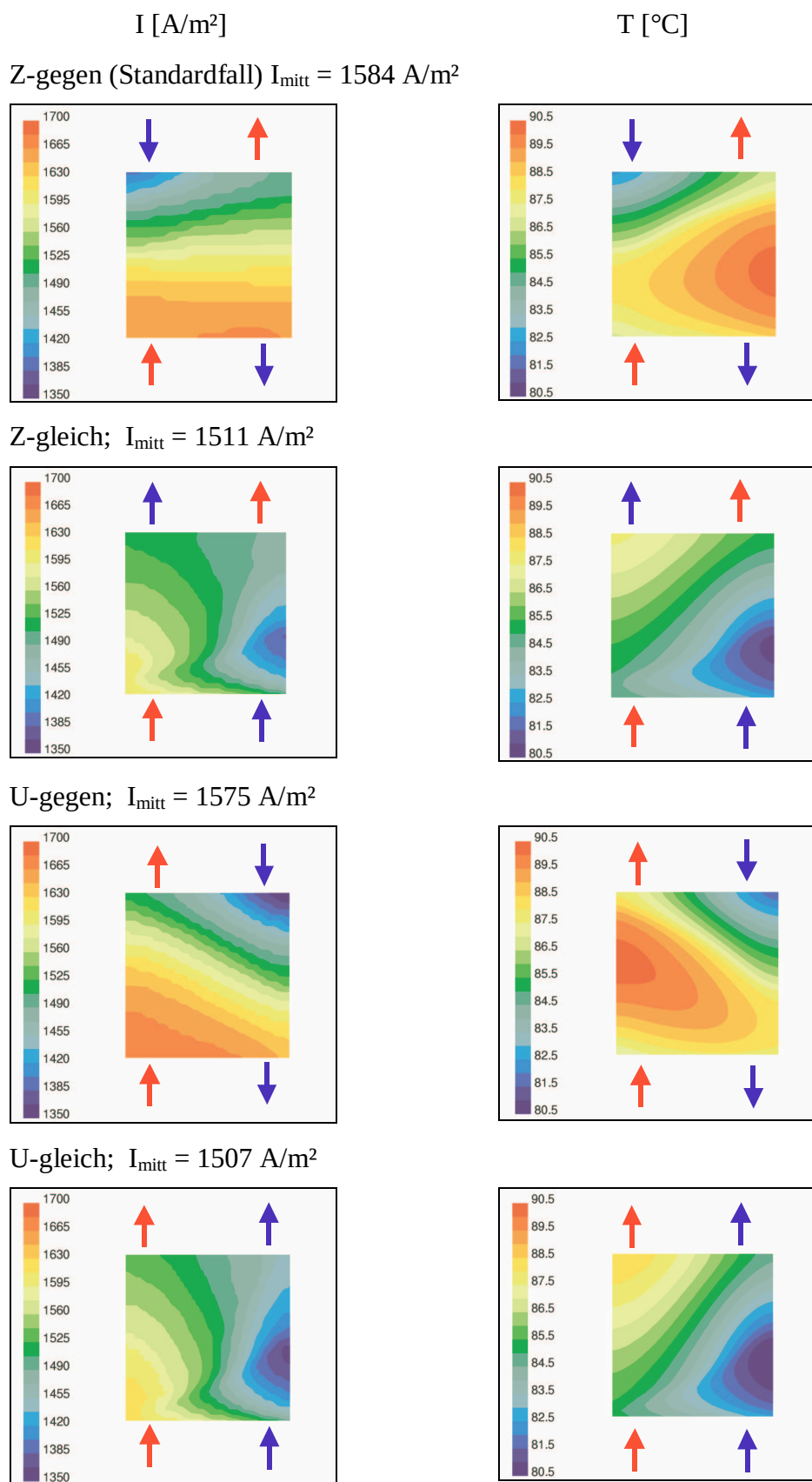


Bild 5.14: Vergleich der unterschiedlichen Anströmvarianten im Basisfall

Insgesamt zeigt die Gegenstromführung ein höheres Temperaturniveau im integralen MEA-Element. Dieses resultiert gleichzeitig in um etwa 80A/m^2 höheren mittleren Stromdichten. Beide Strömungsführungen weisen dabei ähnliche Variationsbreiten von Stromdichte und Temperatur auf, so daß eine Gegenstromführung der Edukte in der Zelle einer Gleichstromführung vorzuziehen ist.

Ein Vergleich von U und Z-Anordnung bestätigt den in Kapitel 4.1 und Kapitel 4.2 bei der Untersuchung der Strömung und der Temperaturverteilung ohne Stromproduktion gewonnenen Eindruck. Auch in der strombelasteten Zelle zeigt die U-Anordnung eine ungleichmäßigere Verteilung sowohl von Temperatur als auch Stromdichte. Diese Beobachtung gilt sowohl für eine Gegenstrom- als auch eine Gleichstromführung der Edukte. Diese Ungleichmäßigkeiten sind auf die Geschwindigkeitsverteilung über der Zelle zurückzuführen. Diese verursacht einen ungleichmäßigen konvektiven Wärmetransport und eine ungleichmäßige Verteilung der Edukte. Diese bestimmt wiederum die Stromdichteverteilung.

Die errechneten Verteilungen bei Variation der Anströmung zeigen, daß eine Z-Anordnung in Kombination mit einer Gegenstromführung die größten Stromdichten bei gleichzeitig guter Gleichverteilung bietet. Daher trifft die in Kapitel 5.1.1 aus den Ergebnissen der reinen Strömungsverteilung und der reinen Temperaturverteilung hinsichtlich der Anströmvariante getroffene Entscheidung zu. Es ist daher anzunehmen, daß die entwickelten Untersuchungsmethoden zur Strömungs- und Temperaturverteilungen gute Anhaltspunkte für ein optimiertes Zelldesign liefern.

5.2.2 Plattenstruktur

In diesem Kapitel soll der Einfluß der Wahl der Plattenstruktur untersucht werden. Wird eine andere Plattenstruktur gewählt, ändert sich auch der für den Strömungswiderstand kennzeichnende Parameter $1/\alpha$. Zudem wird der hydraulische Durchmesser des Kanals beeinflusst. In Tabelle 5.4 sind für die untersuchten Strukturen die sich aus den Gleichungen (2.67) und (2.68) ergebenden Werte für d_h und $1/\alpha$ zusammengestellt.

Struktur		$1/\alpha$ [$10^7/\text{m}^2$]	d_h [$10^{-3} \cdot \text{m}$]	Struktur		$1/\alpha$ [$10^7/\text{m}^2$]	d_h [$10^{-3} \cdot \text{m}$]
1mm Kanal	1mm Steg	5,69	1,00	3mm Kanal	1mm Steg	2,03	1,50
	2mm Steg	8,62	1,00		2mm Steg	2,53	1,50
	3mm Steg	11,4	1,00		3mm Steg	3,04	1,50
2mm Kanal	1mm	2,66	1,33	2mm Füßchen		4,06	1,50
	2mm	3,52	1,33	1mm Füßchen		5,79	1,20
	3mm	4,40	1,33	0.5mm Füßchen		12,4	0,86

Tabelle 5.4: Charakteristische Größen der untersuchten Platten; Tiefe der Verteilerstruktur 1mm

Bei der Untersuchung mit den Daten des Basisfalls zeigt sich, daß Füßchenstrukturen und Kanalstrukturen jeweils eine charakteristische Verteilungen bei den gewählten Betriebsbedingungen haben. Die Verteilung von Füßchenstrukturen wurde bereits bei der Beschreibung des Basisfalls in Kapitel 5.1.4 diskutiert. Bild 5.15 zeigt die Verteilungen von Teilmassen, Stromdichte und Temperatur bei einer Kanalstruktur.

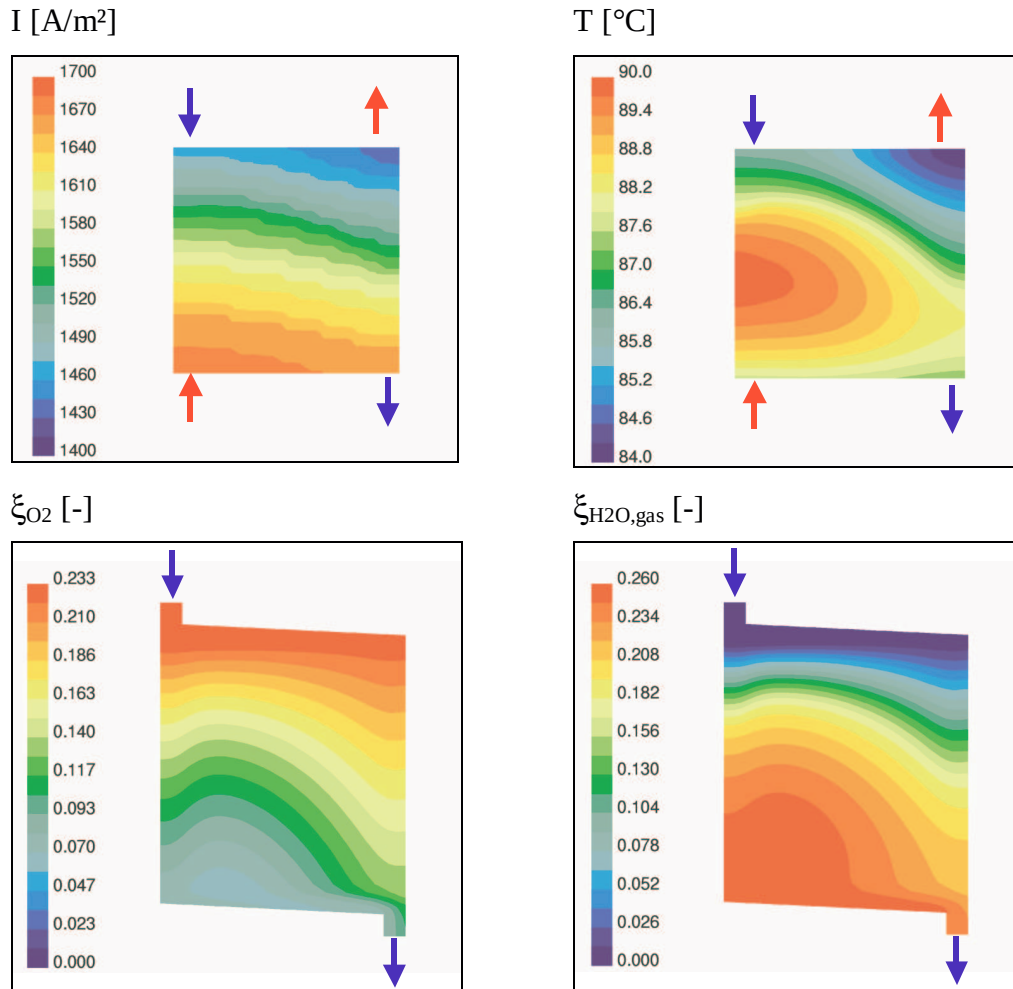


Bild 5.15: Charakteristische Stromdichte- und Temperaturverteilung bei einer Kanalstruktur (1mm Kanal/1mmSteg)

Im Gegensatz zu einer Füßchenstruktur zeigt sich das Temperaturminimum in der rechten oberen Ecke der Zelle. Dieses ist auf die hohe Geschwindigkeit im rechten Bereich des Kathodenverteilers zurückzuführen. Diese resultiert in großen Luftmassenströmen in den rechten Außenkanälen. Diese Luft kühlt den Bereich durch Konvektion ab. Entscheidend kommt der Kühlungseffekt durch die in diesem Bereich aufgrund des hohen Luftmassenstroms besonders hohe Verdampfung von Wasser hinzu. Die Variationsbreite der Temperatur über dem integralen MEA-Element bleibt ähnlich gering wie im Standardfall mit einer Füßchenstruktur. Daher wird die Stromdichteverteilung durch die lokale Verteilung der Methanolkonzentration mitbeeinflusst. Die Maximalwerte finden sich im Einstrombereich der Methanol-Wasserlösung im Bereich der höchsten

Konzentrationen. Das lokale Minimum der Stromdichte befindet sich bei der minimalen Temperatur nahe des Auslasses der Methanollösung.

Mit zunehmendem Strömungswiderstand der Verteilerstruktur wird die Temperaturverteilung gleichmäßiger, da die Geschwindigkeitsverteilung gleichmäßiger wird. Die maximale Geschwindigkeit im rechten Zellbereich wird kleiner, daher wird die Verdampfung gleichmäßiger und der Kühleffekt der vorbeistreichenden Luft geringer. Bild 5.16 zeigt die Vergleichmäßigung der Temperatur in Abhängigkeit des Strömungswiderstandes. Analog zur Temperaturverteilung wird auch die Stromdichte vergleichmäßigt. Allerdings ist nur ein geringer Einfluß auf die mittlere Stromdichte zu beobachten, da über große Teile der aktiven Fläche geringe Temperaturvariationen vorliegen. Hohe Temperaturvariationen auf der gesamten Fläche sind in dem oben beschriebenen lokal stark begrenzten Kühlungseffekten begründet.

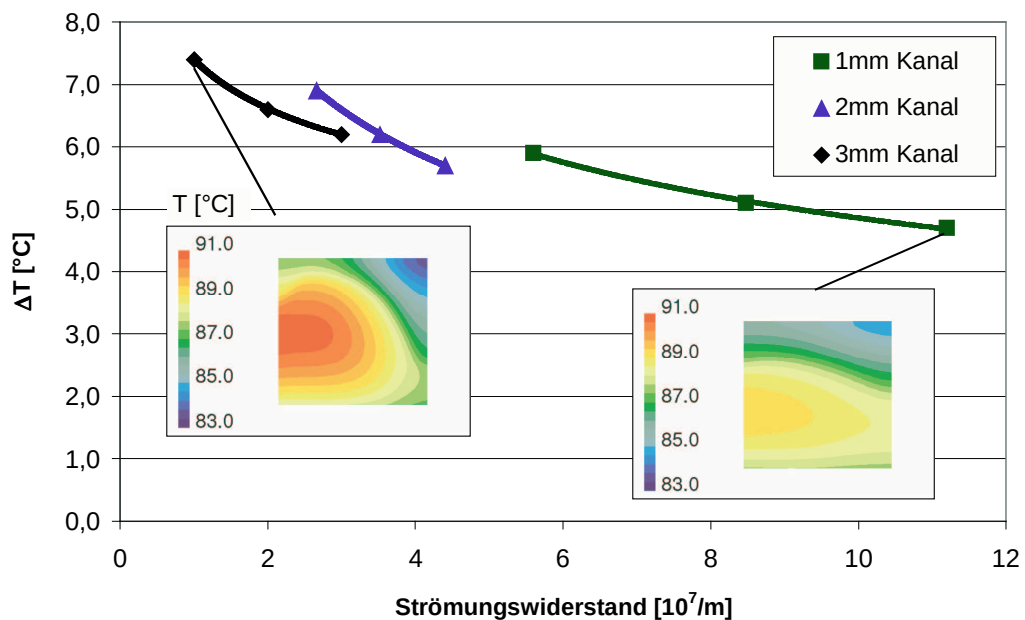


Bild 5.16: Einfluß des Strömungswiderstandes und des hydraulischen Durchmessers auf die Temperaturvariation

In Bild 5.16 ist weiterhin ein Einfluß des hydraulischen Durchmessers zu erkennen. Mit zunehmendem hydraulischen Durchmesser (zunehmender Kanalbreite) wird die Temperaturvariation geringfügig kleiner. Dieses ist auf den schlechteren Wärmeübergang zurückzuführen, der zu einer Abschwächung des Temperaturmaximums und Minimums führt. Die Gründe hierfür werden bei der Variation der Verteilerstrukturtiefe in Kapitel 5.2.4 diskutiert. Füßchenstrukturen zeigen einen analogen Effekt mit vergleichbaren Temperaturänderungen.

Die Variation der Verteilerstruktur zeigt allerdings nur einen verschwindend geringen Einfluß auf die mittlere Stromdichte. Dieser geringe Einfluß darf aber nicht über starke Ungleichverteilungen des Sauerstoffs auf der Kathode bei geringen Strömungswiderständen hinwegtäuschen. Inwieweit sich diese Ungleichverteilung negativ auf die Stromdichte auswirkt, hängt allerdings sehr stark von den Überschüssen auf Anode und Kathode und der Art des Manifolds ab. Die Wechselwirkung von Manifold und Verteilerstruktur wird im folgenden Kapitel diskutiert.

An dieser Stelle soll der Einfluß einer Ungleichverteilung anhand eines Beispiels verdeutlicht werden. Der Sauerstoffüberschuß wird in Veränderung zum Standardfall hinsichtlich eines verbesserten Systemwirkungsgrades optimiert. Es wird eine Luftzahl auf der Kathode von λ gleich 2 gewählt. Dadurch werden Ungleichverteilungen in der Sauerstoffversorgung durch eine Unterversorgung und damit verbunden einer verschwindenden Stromdichte sichtbar. Ähnliche Effekte wären auch durch verringerte Methanolüberschüsse zu erkennen. Geringe Methanolüberschüsse würden im Gegensatz zu kleinen Luftströmen den Systemwirkungsgrades nur geringfügig steigern, da der parasitäre Verbrauch der Methanolpumpe im Vergleich zum Verdichter gering ist.

Wie Bild 5.17 zeigt, kommt es schon bei der Verwendung einer 2mm Kanal/2mm Steg Struktur ($1/\alpha = 3,5 \cdot 10^7 \text{ 1/m}^2$) zu einer Verarmung von Sauerstoff, die sich in einer verschwindenden Stromdichte in unterversorgten Bereichen äußert. Wird eine Verteilerstruktur mit geringerem Strömungswiderstand gewählt, verstärkt sich dieser Effekt noch.

$I \text{ [A/m}^2\text{]}$

$I \text{ [A/m}^2\text{]}$

2mm Kanal/2mm Steg ($1/\alpha = 3,5 \cdot 10^7 \text{ 1/m}^2$)

3mm Kanal/1mm Steg ($1/\alpha = 2 \cdot 10^7 \text{ 1/m}^2$)

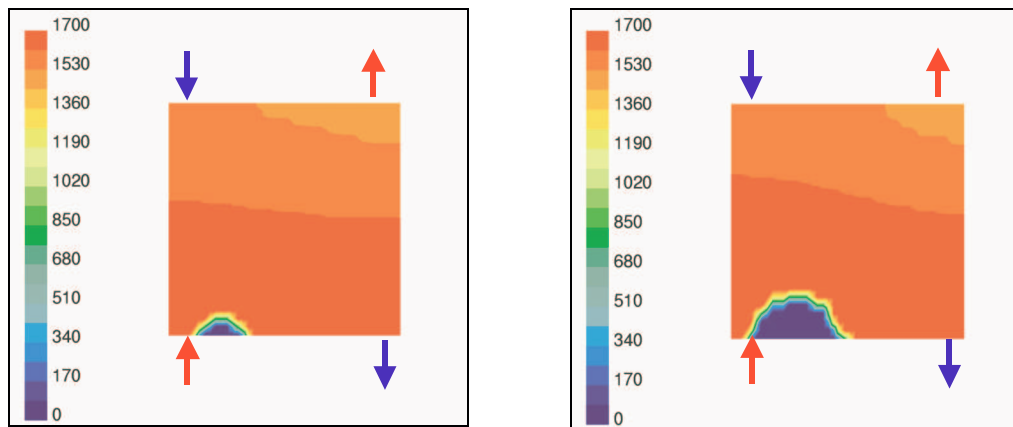


Bild 5.17: Stromdichteverteilung bei "niedrigen" Strömungswiderständen, $\lambda = 2$

Das gewählte Beispiel zeigt, daß bei nicht optimalen Verhältnissen in der Stackverteilung und durchaus realistischen Luftzahlen die Wahl der Verteilerstruktur entscheidend sein kann. Das entwickelte Rechenmodell erlaubt, bei festgelegter Geometrie und Betriebsbedingungen den für eine Gleichverteilung von Temperatur und Stromdichte notwendigen Widerstandsbeiwert der Verteilerstruktur zu bestimmen und damit einen robusten Betrieb zu gewährleisten.

5.2.3 Manifolddesign

An dieser Stelle sollen die Auswirkungen eines veränderten Manifolddesigns auf die Stromdichteverteilung untersucht werden. Wie bei den experimentellen Untersuchungen in Kapitel 4.1.4 werden dabei die Manifoldbreite und eine Abschrägung des Manifoldzulaufs diskutiert. Um einen möglichst deutlichen Einfluß des Manifolddesigns zu erkennen, wird die Untersuchung bei einem λ von 2 durchgeführt.

Die Variation der Manifoldbreite mit einer 1mm Füßchenstruktur zeigt, daß der Strömungswiderstand der Füßchenplatte auch bei dem kleinsten untersuchten Manifold von 2mm ausreicht, um eine Verarmung von Sauerstoff auf der aktiven Fläche zu vermeiden. Es ergeben sich ähnliche Massen-, Stromdichte- und Temperaturverteilung wie beim Standardfall. Bild 5.18 zeigt die errechnete Sauerstoff- und Stromdichteverteilung.

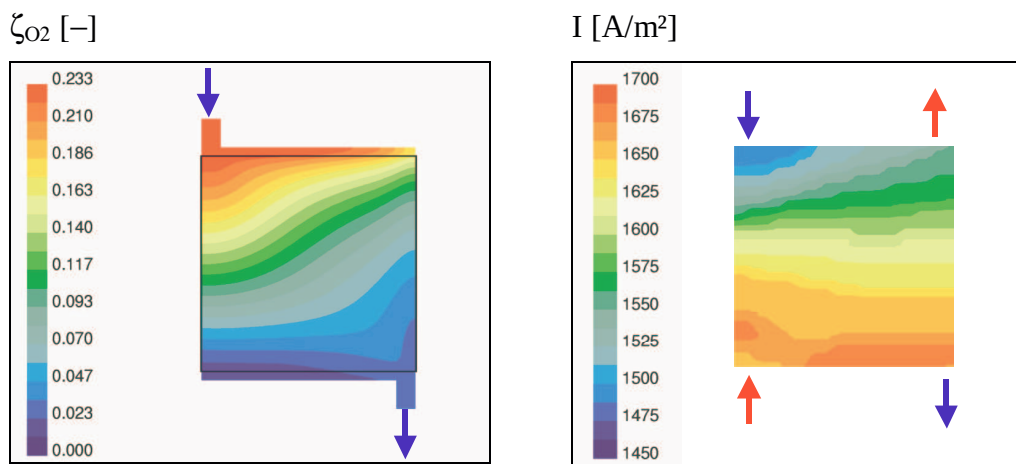


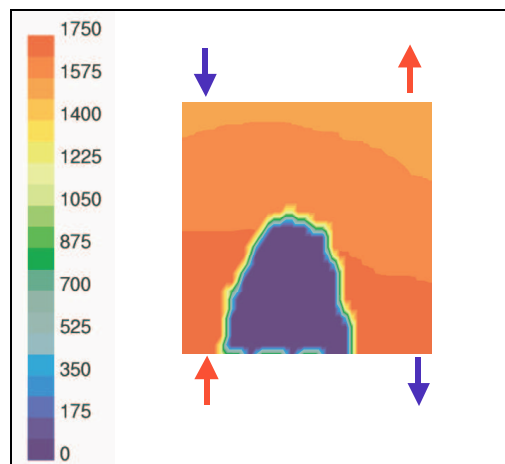
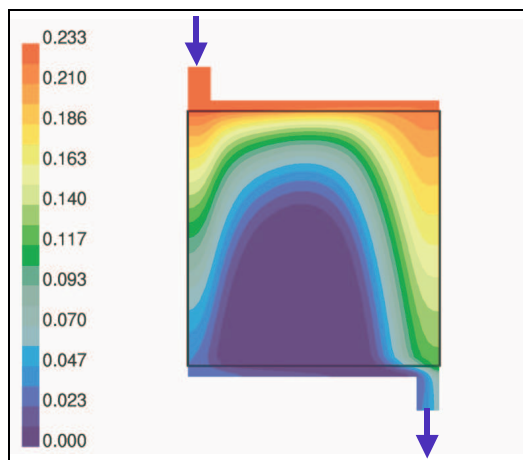
Bild 5.18: Verringerung der Manifoldbreite(2mm) bei 1mm Füßchen Struktur

Ausgehend von den Ergebnissen aus Bild 5.17 ist für die Plattenstruktur 3mmKanal/1mm Steg aufgrund ihres geringen Strömungswiderstandes zu erwarten, daß sich Ungleichmäßigkeiten im Manifold in der Platte fortsetzen. Ausgehend vom Standard Manifold mit einer Abschrägung von 4 auf 2mm werden Manifolds der Breite 2, 4 und 6mm untersucht. Des weiteren wird die Wechselwirkung des gewählten Manifoldtyps mit unterschiedlichen Plattenstrukturen beobachtet.

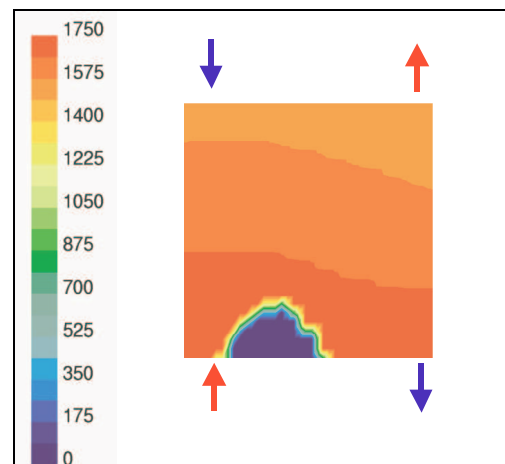
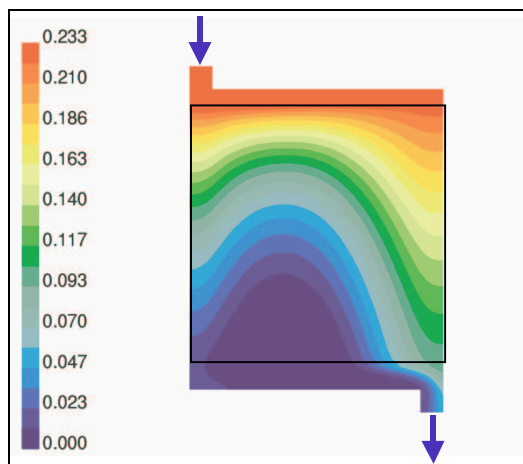
In Bild 5.19 sind die Sauerstoff- und Stromdichteverteilungen bei den unterschiedlichen Manifolds unter Verwendung einer 3mm Kanal/1mm Steg Struktur zusammengestellt. Aus den experimentellen Ergebnissen zur Strömungsverteilung ist zu erwarten, daß die 3mm Kanal/1mm Steg Struktur die Edukte ungleichmäßig verteilt und die Edukte in Bereichen niedriger Strömungsgeschwindigkeit verarmen.

ζ_{O_2} [-] I [A/m²]

2 mm Manifoldbreite



4 mm Manifoldbreite



6 mm Manifoldbreite

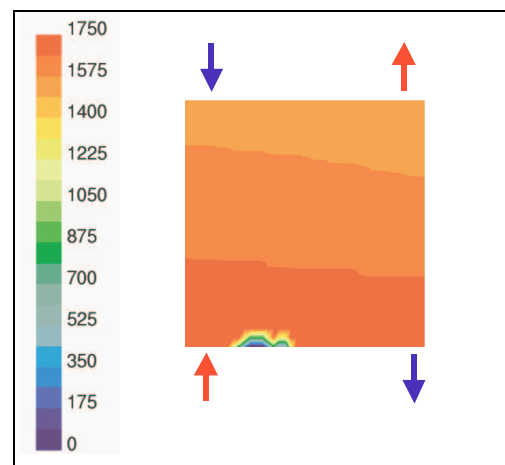
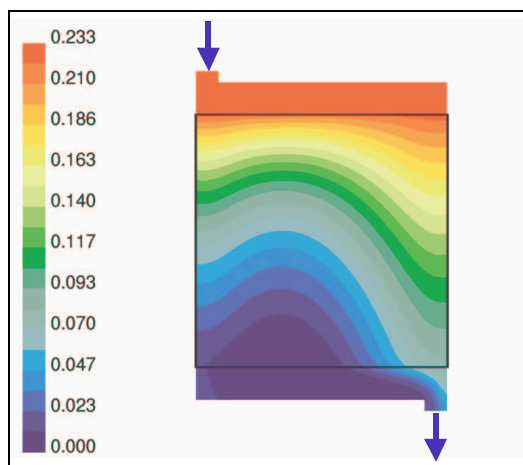


Bild 5.19: Stromdichte und Sauerstoffmassenverteilung bei Verwendung unterschiedlicher Manifoldbreiten bei einer 3mm Kanal/1mm Steg Struktur

Wie Bild 5.19 zeigt, kommt es bei allen untersuchten Manifoldbreiten zu einer Verarmung von Sauerstoff. Diese ist um so stärker je kleiner der Manifold und damit je größer der Druckverlust im Manifold ist. Durch den erhöhten Druckverlust im Manifold kommt es zu geringen Geschwindigkeiten und damit geringeren Massenströmen im mittleren Bereich der Verteilerstruktur. In diesem Bereich wird nur soviel Sauerstoff transportiert, daß nur den Bereichen nahe des Verteilermanifolds genug Edukt für eine Stromproduktion zur Verfügung steht. Sich anschließende Bereiche produzieren keinen Strom. Die Strömungsverteilung wirkt sich somit stark auf die Stromdichteverteilung aus.

Die Ergebnisse zeigen, daß für einen robusten Betrieb mit einer Verteilerstruktur geringen Strömungswiderstands große Manifoldbreiten erforderlich sind. Dieses wirkt sich in zweierlei Hinsicht negativ auf den Stackbau aus. Zum einen wird der benötigte Bau- raum vergrößert. Der Stack wird größer, die volumenspezifische Leistung sinkt. Zum anderen treten bei großen Manifoldbreiten Probleme durch ein mögliches Eindringen der Membran in den ungestützten Manifoldbereich auf. Dieses führt zu Strömungs- ungleichmäßigkeiten und zu Verarmungen der Edukte und muß durch konstruktive Maßnahmen verhindert werden, die allerdings zusätzlichen Bauaufwand und Kosten verursachen. Bei großen Strömungswiderständen der Verteilerstruktur reichen schon geringere Manifoldbreiten aus. Allerdings darf der verursachte Druckverlust über der Platte nicht den Systemwirkungsgrad durch hohe Verdichterleistungen senken.

Neben der Manifoldbreite wird auch untersucht, den Zulauf abzuschrägen, wie es aus den Überlegungen in Kapitel 4.1.4 sinnvoll erscheint. Es werden Abschrägungen von 0° (Standardfall) bis 90° untersucht. Die Abschrägung der Manifoldzuführung zeigt in den Rechnungen einen vernachlässigbaren Effekt, da sie die Strömungsverteilung nur gering beeinflußt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß instationäre Effekte aufgrund der hohen Blasenanteile im Sammlermanifold in der Modellierung nicht berücksichtigt werden. Daher erscheint eine Abschrägung hinsichtlich eines gleichmäßigeren Blasenabtransports in der Praxis durchaus sinnvoll.

5.2.4 Tiefe der Verteilerstruktur

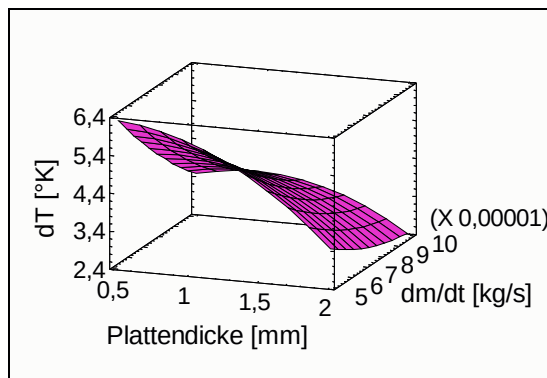
Bei der Untersuchung der Kanaltiefe müssen unterschiedliche Einflüsse berücksichtigt werden. Zum einen erhöht sich der Strömungswiderstand bei einer geringeren Kanaltiefe. Des weiteren verändert sich der hydraulische Durchmesser des Kanals und damit der Wärmeübergang des strömenden Mediums an die bipolare Platte. Die charakteristischen Größen für eine 1mm Füßchenstruktur bei unterschiedlichen Kanaltiefen sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt. Das Rechengitter wird so gestaltet, daß in allen Fällen vom Rechengitter unabhängige Ergebnisse erhalten werden.

Tiefe der Verteilerstruktur [mm]	$1/\alpha$ [$10^7 \cdot 1/m$]	d_h [$10^{-3} \cdot m$]
0,5	16,2	0,750
1	5,79	1,20
1,5	3,83	1,50
2	3,11	1,71

Tabelle 5.5: Charakteristische Parameter der Verteilerstruktur 1mm Füßchen bei unterschiedlichen Plattentiefen

Wird die Kanaltiefe bei gleichbleibendem Massenstrom variiert, verändert sich die Geschwindigkeit in den Kanälen. Daher wird neben der Kanaltiefe auch der Massenstrom der Methanollösung verändert und mit den Methoden der statistischen Versuchsplanung untersucht. Wechselwirkungen der beiden Faktoren Plattendicke und Massenstrom der Methanollösung sind als Effekte der veränderten Strömungsgeschwindigkeit zu interpretieren. Auf eine Berücksichtigung des Einflusses des Luftmassenstroms und der Strömungsgeschwindigkeit auf der Kathode wird verzichtet, da der Luftmassenstrom einen im Vergleich zum Massenstrom der Methanollösung geringen Einfluß hat, wie in Kapitel 5.1.3 gezeigt wurde. Variiert wird die Plattentiefe im Bereich von 0,5 bis 2mm und der Massenstrom der Methanollösung von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ kg/s.

Temperaturvariation



Mittlere Stromdichte

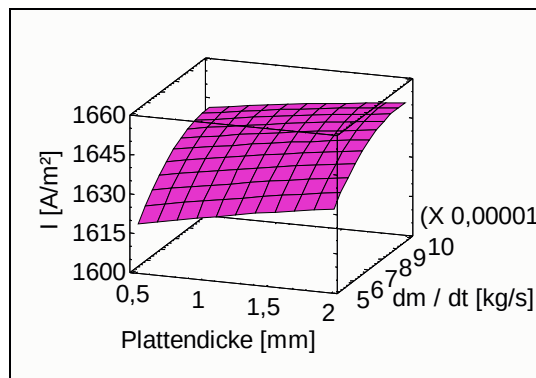


Bild 5.20: Einfluß von Kanaltiefe und Massenstrom der Methanollösung auf die Stromdichte und die Temperaturvariation, Basisfall

In Bild 5.20 sind die Kennlinienfelder für die Temperaturvariation und die mittlere Stromdichte dargestellt, die sich aus der Variation von Plattendicke und Massenstrom der Methanollösung ergeben. Sowohl die Temperaturvariation als auch die mittlere Stromdichte sind stärker vom Massenstrom der Methanollösung abhängig als von der Plattentiefe. Die Temperaturvariation sinkt wie bereits in Kapitel 5.1.3 beobachtet mit steigendem Massenstrom. Eine größere Plattendicke senkt die Variation der Temperatur bei Zunahme der Plattentiefe von 0,5 auf 2mm um 3°C. Nach den Ergebnissen aus Ka-

pitel 5.2.2 ist eine Vergleichmäßigung der Temperatur mit abnehmender Tiefe aufgrund des zunehmendem Strömungswiderstands der Verteilerstruktur zu erwarten.

Hier wird dieser Effekt allerdings durch die Änderung des hydraulischen Durchmessers überkompensiert. Nimmt die Plattentiefe zu, sinkt der hydraulische Durchmesser und der Wärmeübergang wird schlechter. Es kann weniger Wärme vom integralen MEA-Element an die vorbeiströmenden Stoffe abgegeben werden und die MEA-Temperatur steigt. Durch die langsamere Erwärmung der Luft auf der Kathode wird die Abkühlung durch Verdampfung von permeiertem Wasser auf einen weiteren Bereich der aktiven Fläche ausgedehnt. Dadurch ergibt sich im Vergleich zum Standardfall ein weniger ausgeprägtes Temperaturminimum in der Nähe der Lufteinströmung, wie ein Vergleich der in Bild 5.5 und Bild 5.21 dargestellten Temperaturverteilungen von 2mm und 1mm Kanaltiefe zeigt. Durch die gleichmäßigere Verteilung der Abkühlung verschiebt sich das Temperaturmaximum nach oben. Die maximale Temperatur wird durch die Verweilzeit im Anodenverteiler bestimmt. Die in Bild 5.21 dargestellte Stromdichteverteilung bei einem 2mm tiefen Kanal verändert sich im Vergleich zur Verteilung bei einem 1mm Kanal nur geringfügig, da die Stromdichte bei den geringen Temperaturdifferenzen auf der Platte weitgehend durch die lokale Methanolkonzentration bestimmt ist und diese sich nicht verändert.

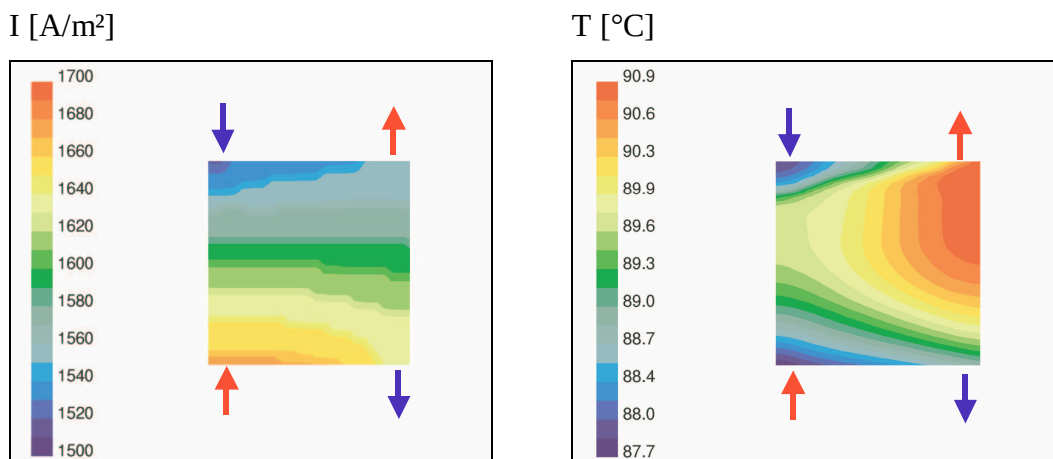


Bild 5.21: Stromdichte- und Temperaturverteilung bei 2mm Kanaltiefe

Da die Diffusion in den Kanälen von Methanol aufgrund der CO_2 -Blasen (Kapitel 5.1.7) sehr gut ist, kommt es zu keiner Verknappung von Methanol in Bereichen nahe des integralen MEA-Elements. Daher wirkt sich die vergleichmäßigte Temperatur auch direkt positiv auf die Stromdichteverteilung aus. Wie Bild 5.20 zeigt, erhöht eine größere Plattentiefe die mittlere Stromdichte und damit die Leistung nur unwesentlich. Wird die Plattentiefe von 0,5 auf 2mm erhöht, steigt die Stromdichte um unter 1% von 1620 auf 1635 A/m^2 , da der Kühleffekt bei kleinen Plattendicken stark lokal begrenzt ist. Eine Wechselwirkung der Faktoren und damit ein Geschwindigkeitseinfluß ist bei keiner der untersuchten Zielgrößen zu beobachten. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß die abtransportierte Wärmemenge vom Produkt von Massenstrom und Wärmekapazität abhängt und dieses konstant bleibt.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Zellmodellierung

Grundsätzlich beeinflussen die Betriebsparameter die Leistung der Zelle stärker als die Designparameter. Bei der Wahl des Designs müssen vor allem starke Ungleichverteilungen in der Strömungsverteilung vermieden werden. Die Ergebnisse machen deutlich, daß es das optimale Zelldesign und die optimalen Betriebsparameter nicht gibt. Eine Auswahl ist immer von einer Reihe von Randbedingungen wirtschaftlicher und technischer Art abhängig. Als Beispiele seien Kosten, Bauvolumen und Materialeigenschaften genannt. Die durchgeführten Rechnungen haben aufgezeigt, welche Rolle die einzelnen Betriebs- und Designparameter spielen. Sie liefern erste Anhaltspunkte für ein optimiertes Zelldesign und zur Auswahl auf den Anwendungsfall optimierter Betriebsparameter. Im folgenden sind wichtige Ergebnisse der Rechnungen zusammengestellt:

- Die Variation der Betriebsparameter zeigt, daß die mittlere Stromdichte und damit die Stackleistung stark von der lokalen Temperatur und Methanolkonzentration abhängt. Der Effekt der Konzentration wird erst bei geringen Temperaturunterschieden auf der Zelle spürbar. Die Stromdichteverteilung ist somit vor allem bei großen Temperaturdifferenzen ab etwa 3°C stark an die Temperaturverteilung gekoppelt.
- Die mittlere Zelltemperatur wird vor allem von den Eintrittsbedingungen auf der Anode bestimmt. Bei höheren Eintrittstemperaturen steigt die Stacktemperatur und damit die Leistung der Zelle. Höhere Methanolkonzentrationen wärmen den Stack durch die Direktumsetzung von Methanol auf der Kathode auf. Die größere Methanolpermeation bei steigenden Konzentrationen verstärkt die Mischpotentialbildung. Bei einer Eintrittstemperatur von 60°C steigert die Temperaturerhöhung trotz erhöhter Mischpotentialbildung die Leistung. Bei einer höheren Eintrittstemperatur von 85°C überwiegt der Effekt der Mischpotentialbildung und die Leistung sinkt.
- Die Eintrittstemperatur und der Massenstrom der zugeführten Luft haben einen geringen Einfluß auf die Temperaturverteilung, da sie nur einen geringen Enthalpiestrom zu- und abführen. Wird ungesättigte Luft zugeführt, beeinflusst die Verdampfung von Wasser die Temperatur- und Stromdichteverteilung am Eintritt der Luft stark. Die verringerte Temperatur und die damit verbundene geringere lokale Stromdichte sind allerdings stark auf den Einströmbereich begrenzt, so daß die mittlere Stromdichte bei ungesättigter Luft im Vergleich zu gesättigter Luft nur geringfügig sinkt.
- Die Diffusion von Methanol über die Gasphase (CO₂-Blasen) vergleichmäßig die Verteilung von Methanol über die Tiefe des Anodenverteilers stark. Durch die Gasphasendiffusion verarmt Methanol in keinem Bereich des MEA-Elements, so daß die Leistung im Vergleich zum Stofftransport bei reiner Flüssigdiffusion um 10% steigt.

- Eine Z-Anordnung der Zellmanifolds zueinander weist, wie aus der Strömungsverteilung zu erwarten, eine im Vergleich zur U-Anordnung gleichmäßigere Stromdichte- und Temperaturverteilung auf. Werden die Edukte im Gegenstrom geführt, lassen sich höhere Stromdichten als im Gleichstrom erzielen.
- Die untersuchten Designparameter beeinflussen sehr stark die Strömungsverteilung in der Zelle. Wie stark sich diese auf die Leistung des Stacks auswirkt, hängt vor allem von den zugeführten Überschüssen von Luft und Methanol ab. An den Beispielrechnungen wird deutlich, daß vor allem eine sorgfältige Abstimmung von Manifold und Verteilerstruktur für einen robusten Betrieb notwendig ist. Beispielsweise verarmt Sauerstoff bei einer geringen Manifoldbreite in Verbindung mit einer Verteilerstruktur mit geringem Strömungswiderstand bereits bei einem Überschuß von zwei stark, so daß die Leistung der Zelle reduziert wird.

Im Vergleich zur Optimierung des Brennstoffzellenbetriebs und des Designs weist die Leistungssteigerung durch verringerte Methanolpermeationsraten ein sehr hohes Potential auf. Läßt sich die Methanolpermeation reduzieren, wird die Temperaturverteilung gleichmäßiger und die Leistung steigt, da der Einfluß der Mischpotentialbildung sinkt. Kann die Permeation um einen aus heutiger Sicht realisierbar erscheinenden Faktor von drei bis fünf im Vergleich zum betrachteten Basisfall (Nafion 117) bei gleichbleibender Protonenleitfähigkeit gesenkt werden, steigt die Leistung um bis zu 50%.

6 Ergebnisse der Stackmodellierung

Das Modell der Einzelzelle wird wie in Kapitel 2.5 beschrieben auf einen Stack erweitert. Mit diesem Modell soll für den Stackbetrieb ein Vergleich des Einflusses der Randbedingungen des Stackbetriebs und der Designparametern auf die Stackleistung angestellt werden.

6.1 Ergänzende Modellannahmen

Die Modellvorstellung und das Basisdesign aus der Einzelzellmodellierung werden übernommen. Es werden mehrere Zellen miteinander verbunden. An den Endplatten wird angenommen, daß ein Wärmeübergang an die Umgebung durch natürliche Konvektion von Luft erfolgt. Die Endplatten weisen eine Dicke von je 20mm auf. Es wird ein fünfzelliger Short-Stack untersucht, da an diesem Beispiel die grundsätzlichen Effekte einer Änderung von Betriebs- und Designparametern deutlich werden. Sollen größere Stacks berechnet werden, sind große Rechenzellenzahlen und Rechenzeiten von über zwei Tagen pro Betriebspunkt notwendig. Daher erfordert die Untersuchung größerer Stacks mit größeren Zellflächen eine Vereinfachung der Modellvorstellung. In Bild 6.1 ist das in den Untersuchungen verwendete Basisdesign in einer Z-Anordnung dargestellt.

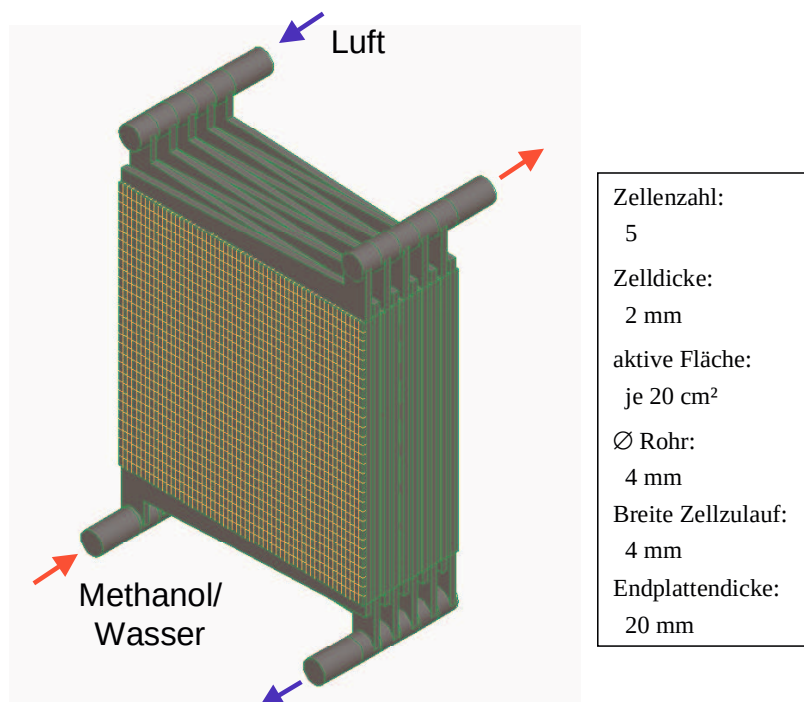


Bild 6.1: Basisdesign des fünfzelligen Short-Stacks in Z-Anordnung mit Gegenstromführung

6.2 Randbedingungen des Stackbetriebs

In diesem Kapitel sollen die für das thermische Management des Short-Stacks entscheidenden Parameter untersucht werden. Dazu zählt neben den Eintrittsbedingungen und der Art der Strömungsführung auch der Wärmeübergang an den Endplatten des Stacks. Außerdem beeinflussen die Sättigung der eintretenden Luft und das Plattenmaterial die Temperaturverteilung im Stack. Da eine Aussage über die Anordnung des Stackverteilers und Sammlers zueinander erst in Kapitel 6.3.1 getroffen wird, dient in diesem Kapitel eine U-Anordnung als Basisdesign.

6.2.1 Stromführung

Ein entscheidender Einflußfaktor für die Temperaturverteilung und die Leistung des Stacks ist wie bei der Zellmodellierung beobachtet die Stromführung der Edukte. Gleich- und Gegenstrom werden hinsichtlich ihrer Einzelzellspannungen und ihrer Temperaturverteilung auf den integralen MEA-Elementen der Einzelzellen charakterisiert. Dazu wird der bei der Zelluntersuchung verwendete Basisfall auf den Short-Stack übertragen. Die Massenströme werden entsprechend der Zellenzahl erhöht. Als Randbedingung an den Endplatten wird ein Wärmeübergang an die Umgebung implementiert. Die Außentemperatur beträgt 20°C . Es wird ein Wärmeübergangskoeffizient von $5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ gewählt. Dieser Wärmeübergangskoeffizient ist mit natürlicher Konvektion von Luft bei Umgebungstemperatur zu erreichen [59]. Der Short-Stack wird mit einem Strom von 3 A belastet. In Bild 6.2 sind die Spannungen der einzelnen Zellen des Short-Stacks und die Verteilung der Stromdichte in den integralen MEA-Elementen der Randzellen und der mittleren Zelle für den Basisfall bei Gleich- und Gegenstrom zusammengestellt.

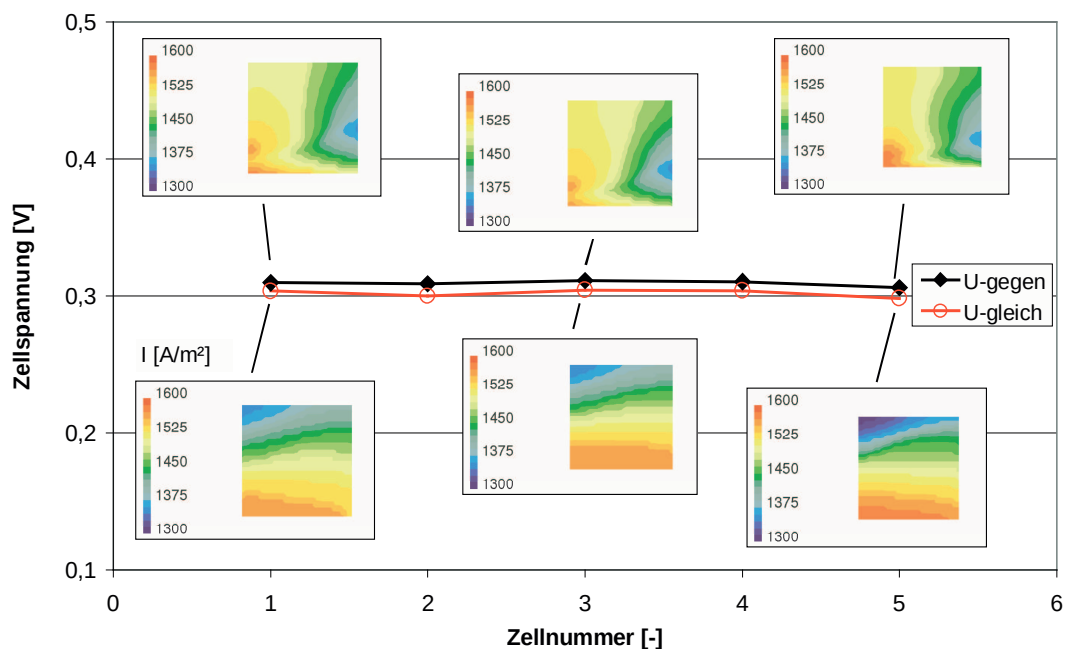


Bild 6.2: Einzelzellspannungen und Stromdichteverteilung im Short-Stack bei Gleich- und Gegenstrom

Wie bei der Zellmodellierung sind höhere Leistungen bei einer Gegenströmung zu beobachten. Die Verteilungen der Stromdichten entsprechen vom prinzipiellen Verlauf den im Zellmodell mit periodischen Randbedingungen ermittelten Verteilungen. In Bild 6.3 sind die Temperaturverteilungen im integralen MEA-Element für die Außenzellen (Zelle 1 und 5) und die mittlere Zelle bei einer Z- und U-Anordnung dargestellt. Auch die Temperaturverteilungen sind identisch mit den Ergebnissen aus der Zellmodellierung. Dieses bestätigt die dort getroffenen Annahmen. Die Ergebnisse zur Betriebsparametervariation können somit auf den im Basisfall betrachteten Short-Stack übertragen werden. Im Vergleich zu den Zellergebnissen sind die Temperaturen jedoch niedriger, da im Zellmodell keine Wärme an die Umgebung abgeführt wird. Die Verteilungen lassen sich auf die in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Effekte zurückführen.

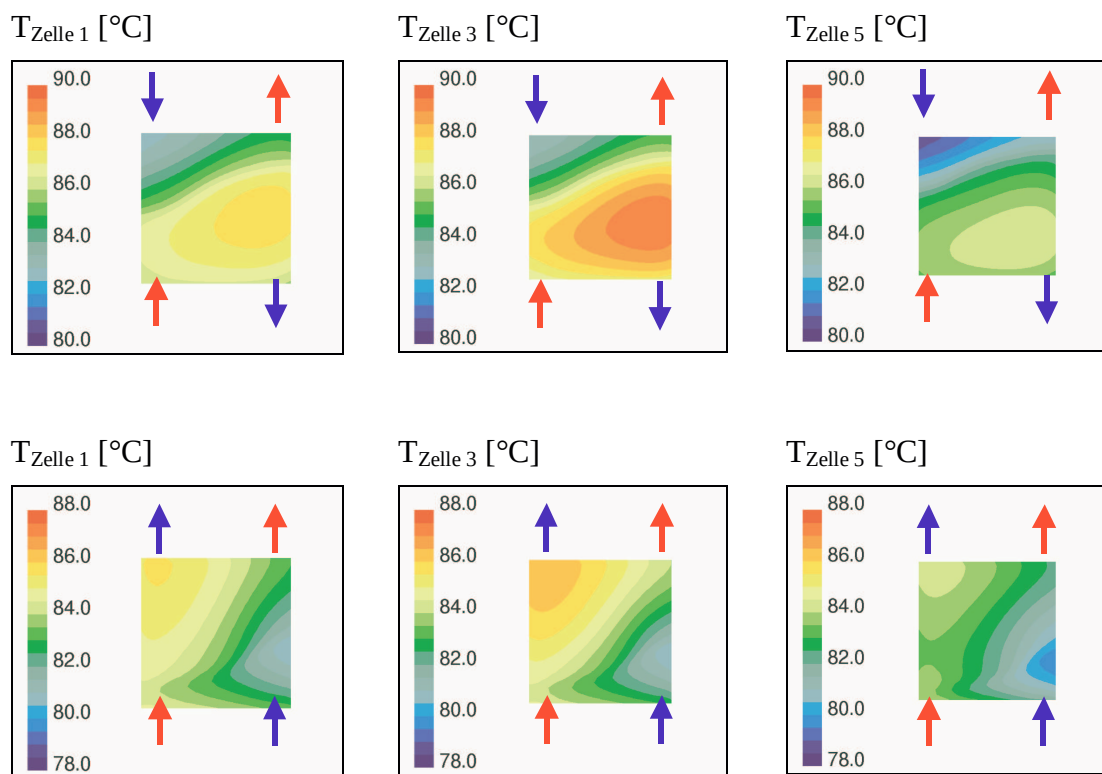


Bild 6.3: Temperaturverteilungen in den Einzelzellen bei Gegen- und Gleichstrom

Die unterschiedlichen Einzelzellspannungen sind in den unterschiedlichen Temperaturen der integralen MEA-Elemente der Einzelzellen begründet. Die Außenzellen kühlen aufgrund des Wärmeübergangs an den Endplatten stärker ab als die mittleren Zellen. Zelle 5 ist dabei kühler als Zelle 1, da die Endplatte an einen Kathodenverteiler grenzt. Die dort strömende Luft ist zwar auf 85°C vorgewärmt, verliert ihre Wärme jedoch über den Interkonnektor schnell an die Umgebung. Die Endplatte von Zelle 1 grenzt an einen Anodenverteiler. Die Methanollösung führt einen höheren Enthalpiestrom mit als die Luft im Kathodenverteiler von Zelle 5. Die Wärmeabgabe an die Umgebung senkt die Temperatur der Methanollösung daher nur geringfügig. Das integrale MEA-Element in Zelle 1 bleibt wärmer als das in Zelle 5. Diese Beobachtung wurde auch in der Literatur für einen zehnzelligen Short-Stack beschrieben [30].

Ein Temperaturprofil entlang des Stacks wird nicht dargestellt, da die Temperaturverteilung in Anoden- und Kathodenverteiler unterschiedlich und ein Profil damit wenig aussagekräftig ist. Zu beobachten ist, daß die Temperatur in den Verteilern über die Tiefe konstant bleibt. Die Temperatur des integralen MEA-Elements und der Interkonnectoren wird maßgeblich durch die Temperatur im Anodenverteiler bestimmt.

6.2.2 Wärmeübergang an den Endplatten

Bei der Untersuchung der Stromführung zeigt sich ein großer Einfluß des Wärmeübergangs an den Endplatten. Daher wird der Wärmeübergangskoeffizient an den Endplatten in einem Bereich von 5 bis 30 W/(m²K) variiert und damit der Wärmeübergang verändert. Der gewählte Variationsbereich ist mit natürlicher Konvektion von Luft zu erreichen [59]. Die Umgebungstemperatur beträgt konstant 20°C.

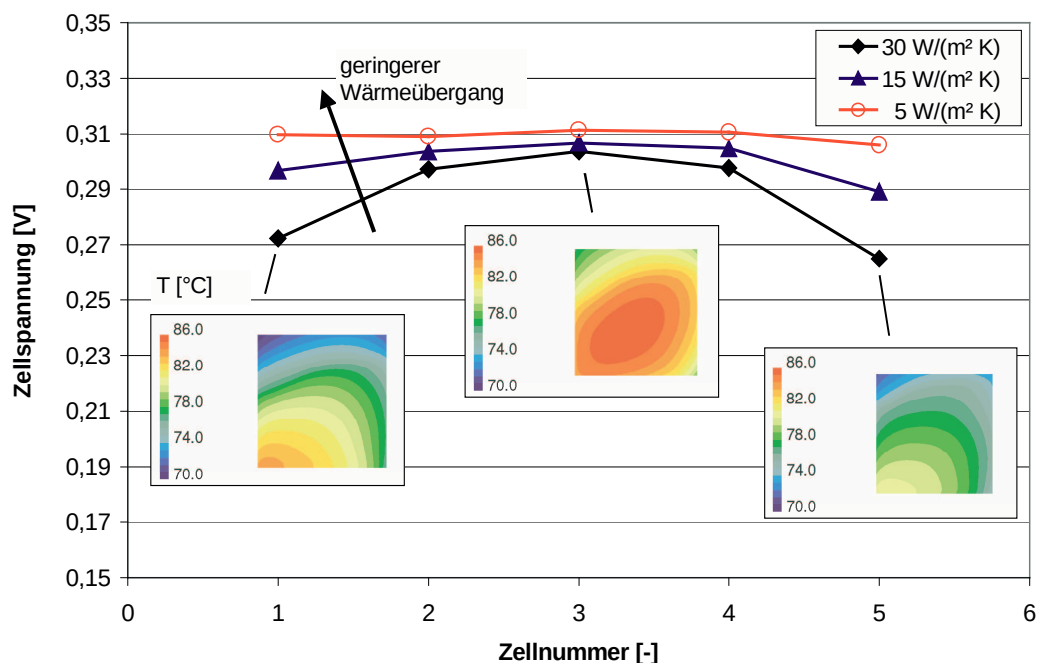


Bild 6.4: Variation des Wärmeübergangs an den Endplatten

Wie Bild 6.4 zeigt, hat der Wärmeübergang an den Endplatten einen großen Einfluß auf die Temperaturverteilung und die Leistung des Stacks. Die Temperaturverteilung entspricht nicht mehr der bei der Zellmodellierung ermittelten Verteilung. Sie wird durch die Verteilung der einströmenden, 85°C warmen Methanollösung bestimmt. Die Leistung wird im Vergleich zum Standardfall bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von 30W/(m²K) von 4,64W auf 4,31W reduziert. Dieses entspricht einer Leistungseinbuße von 7% und ist auf die geringere mittlere Stacktemperatur zurückzuführen, da mehr Wärme nach außen abgeführt wird. Neben der Leistungseinbuße ergibt sich ein ungleichmäßigeres Temperatur- und Stromdichteprofil. Aufgrund des verbesserten Wärmeübergangs an die Umgebung kühlen die äußeren Zellen bis auf eine Temperatur von

70°C ab. Die Wärmeproduktion in der Zelle reicht nicht aus, den Wärmeverlust nach außen auszugleichen. Daher verschlechtern sich die Kinetiken auf Anode und Kathode. Die Zellspannung sinkt dadurch in den Außenzellen bei einer Änderung des Wärmeübergangskoeffizienten von 5 auf 30W/(m²K) um 13% ab. Durch die niedrige Spannung der Außenzellen ergibt eine Variation der Einzelzellspannungen bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von 30W/(m²K) bezogen auf den Maximalwert um bis zu 12%.

In Bild 6.5 ist die Stromdichteverteilung der Einzelzellen bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von 30W/(m²K) dargestellt. Die Stromdichteverteilung folgt der Temperaturverteilung, wie ein Vergleich von Bild 6.4 und Bild 6.5 zeigt. Aufgrund der hohen Temperaturunterschiede im MEA-Element variiert die Stromdichte auch stark. In den Außenzellen beträgt die Variation bezogen auf die mittlere Stromdichte von 1500A/m² knapp 50%.

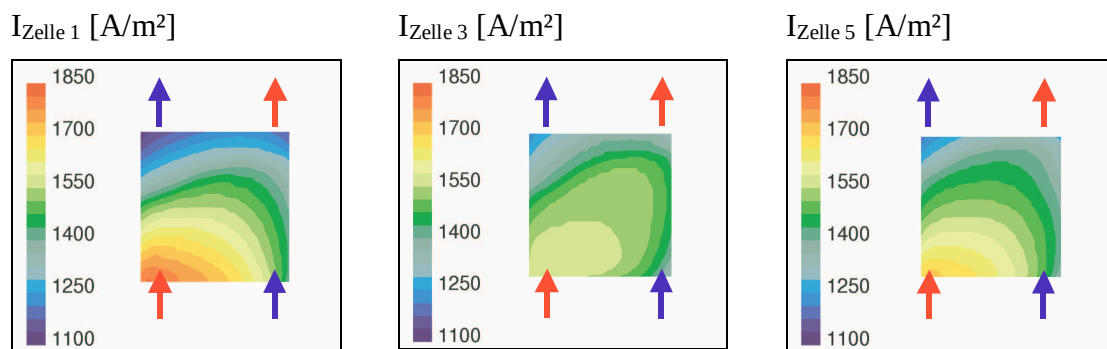


Bild 6.5: Stromdichteverteilung bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von 30W/(m²K)

Im Vergleich zu der im vorherigen Kapitel diskutierten Stromführung ist der Einfluß des Wärmeübergangs wesentlich größer. Daher sollte der Wärmeübergang an die Umgebung beim Betrieb eines fünfzelligen Short-Stacks möglichst gering gehalten werden. Dieses garantiert eine gleichmäßige Temperatur- und Stromdichteverteilung und höhere Leistungen

6.2.3 Eintrittsbedingungen auf der Anode

Wie die Ergebnisse der Zellmodellierung gezeigt haben, bestimmen die Eintrittsbedingungen auf der Anode das thermische Management. Das Produkt aus Massenstrom, Wärmekapazität und Temperatur bestimmt den in die Zelle eingetragenen Wärmestrom. Daher werden die Temperatur- und Spannungsverteilungen über den Stack bei unterschiedlichen Massenströmen und Eintrittstemperaturen untersucht. In Bild 6.6 sind die Einzelzellspannungen bei Variation des Massenstroms bei einer Eintrittstemperatur von 85°C und einem Wärmeübergangskoeffizienten von 30W/(m²K) an den Endplatten dargestellt.

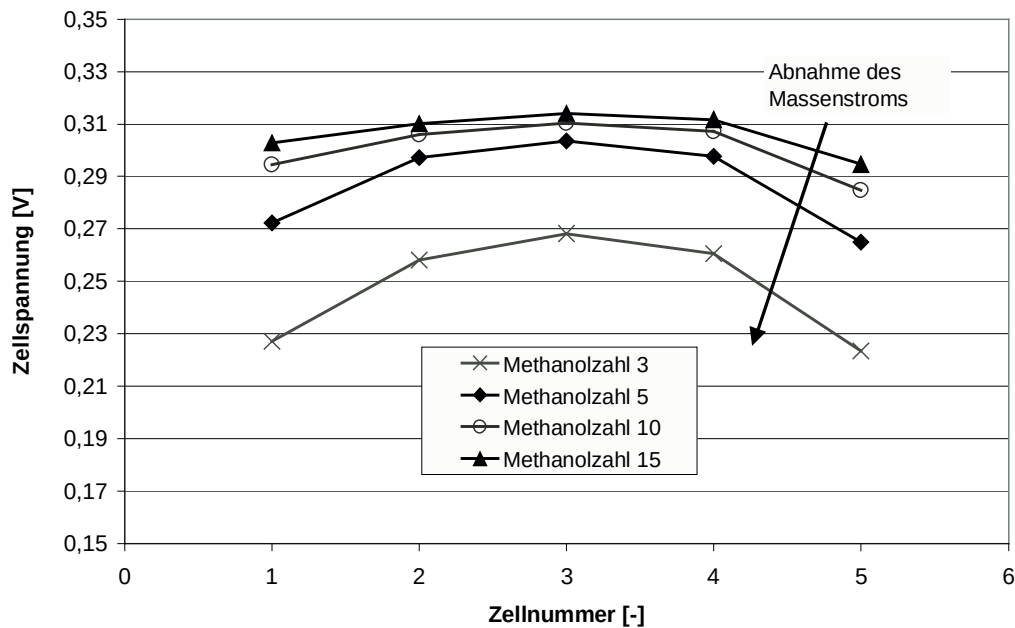


Bild 6.6: Variation des Massenstroms der Methanollösung bei 85°C Eintrittstemperatur; Wärmeübergangskoeffizient 30W/(m²K)

Bei einer Eintrittstemperatur von 85°C steigt und vergleichmäßig ein erhöhter Massenstrom die Einzelzellspannungen. Die zugeführte Wärmemenge wird erhöht, die Stacktemperatur steigt und die Einzelzellen zeigen höhere Leistungen. Dieses Verhalten läßt sich auch bei niedrigeren Wärmeübergangskoeffizienten beobachten. Wird die Methanolzahl von 5 auf 15 erhöht, steigt die Leistung um 7%. Bei einem geringeren Wärmeübergang an die Umgebung ist der Effekt geringer. Die Leistung erhöht sich bei gleicher Massenstromänderung lediglich um 2,5%.

Zum Vergleich werden Rechnungen bei einer Eintrittstemperatur von 60°C durchgeführt. Um auch bei diesem Temperaturniveau Einzelzellspannungen von 0,3V zu erreichen, wird die Zelle mit einem Strom von 1A belastet. In Bild 6.7 sind die Einzelzellspannungen und Temperaturverteilungen im MEA-Element bei Variation des Massenstroms zusammengestellt. Durch die Direktverbrennung von permeiertem Methanol und die Wärmeerzeugung an den Elektroden wird die Temperatur des Massenstroms der Methanollösung stärker als bei 85°C erhöht. Beispielsweise nimmt die Temperatur der mittleren Zelle um 8°C zu. Die Zunahme bei 85°C beträgt lediglich 1°C. Durch eine höhere Stacktemperatur erhöht sich die Temperaturdifferenz zwischen Stack und Umgebung, so daß mehr Wärme abgeführt wird. Die Wärmeproduktion im Stack durch Irreversibilitäten und Direktverbrennung von permeiertem Methanol reicht bei höheren Stacktemperaturen gerade aus, um den Stack nicht auskühlen zu lassen. Da die an die Umgebung abgeführte Wärmemenge bei einer Eintrittstemperatur von 60°C im Vergleich zu 85°C geringer ist, erhöht sich die Temperatur in den Zellen stärker, wie ein Vergleich von Bild 6.3 und Bild 6.7 zeigt. Die prinzipielle Verteilung bleibt erhalten.

Zunehmende Massenströme verringern die Temperaturzunahme durch interne Wärme-
produktion, da mehr Wärme mit dem Massenstrom der Methanollösung abgeführt wird.
Durch die starke thermische Kopplung des Anodenverteilers an die Temperatur des in-
tegralen MEA-Elements, ergeben sich geringere Temperatur im MEA-Element. Die
Zellspannung sinkt. Bei einer Änderung des Massenstroms der Methanollösung von
einer Methanolzahl von 5 auf 15 erwärmt sich das integrale MEA-Element der mittleren
Zelle statt um 8°C nur noch um 4°C. Die Erwärmung der Außenzellen geht von 6°C auf
2°C zurück. Durch die Abkühlung des Stacks sinkt die Leistung um 8%.

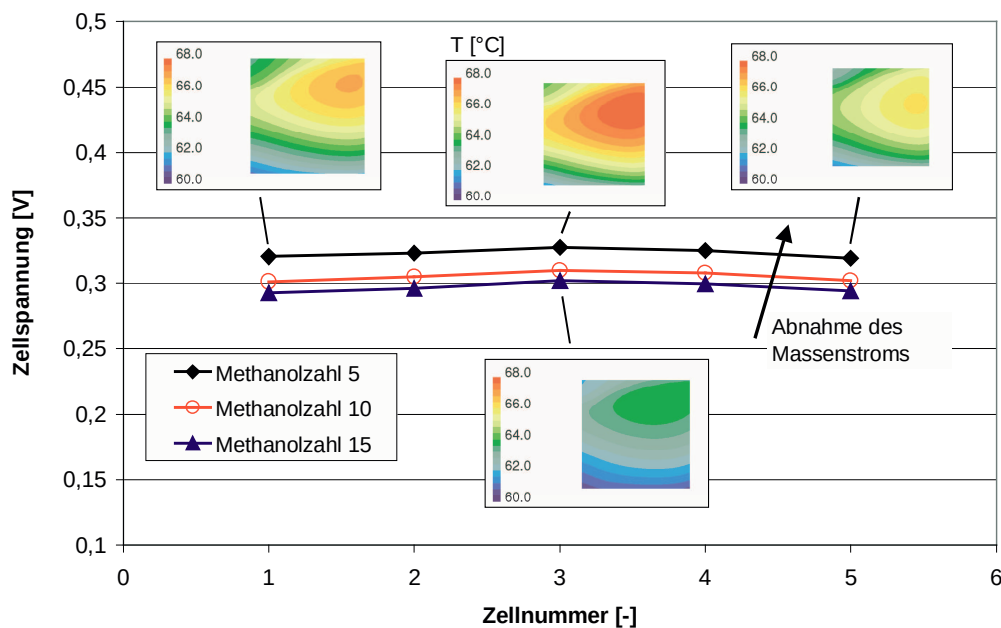


Bild 6.7: Variation des Massenstroms der Methanollösung bei 60°C Eintrittstemperatur; 1A; Wärmeübergangskoeffizient 5W/(m²K)

Neben der dem Stack zugeführten Wärme ist auch die Methanolkonzentration für den Wärmehaushalt des Stack von Bedeutung. Analog zur Zellmodellierung erhöhen höhere Methanolkonzentrationen einer Anodeneintrittstemperatur von 60°C die Stacktemperaturen, da die Methanolpermeation größer wird. Dadurch steigt die Einzelspannung.

Bei einer Eintrittstemperatur von 85°C erhöht sich die Stacktemperatur geringfügig und die negativen Effekte der Mischpotentialbildung auf die Leistung überwiegen. Die mit dem Zellmodell ermittelten Abhängigkeiten für das Zusammenspiel von Massenstrom und Konzentration können somit auf den Short-Stack übertragen werden.

Aus den gewonnenen Ergebnissen wird analog zu den Rechnungen zur Einzelzelle auch bei einem Short-Stack deutlich, daß ein „optimaler“ Betriebspunkt immer von den technischen und wirtschaftlichen Randbedingungen abhängt. Entscheidend sind vor allem die Eintrittstemperatur der Methanollösung, ihr Massenstrom und die Methanolkonzentration.

6.2.4 Sättigung in einem Short-Stack

Wie die Untersuchungen mit dem Zellmodell in Kapitel 5.1.6 zeigen, beeinflußt die Sättigung der eintretenden Luft die Temperaturverteilung in der Zelle. In diesem Kapitel wird daher untersucht, wie sich eine Sättigung auf die Leistung eines Short-Stacks auswirkt. Beim Betrieb eines DMFC-Systems bietet sich die Möglichkeit durch die Sättigung der Luft die Abwärme des Anodenstroms zu nutzen und so eine interne Wärmenutzung zu gewährleisten. Bei einer gleichzeitigen Erwärmung der Kathodenluft nahe an die Zelltemperatur bietet die Sättigung den Vorteil, daß das zur Kathode permeierte Wasser größtenteils flüssig bleibt. Es kann am Kathodenaustritt leicht von der Luft abgetrennt und auf die Anode zurückgeführt werden. Dadurch muß nur sehr wenig Wasser in das System zudosiert werden. Bei dieser Betriebsweise ist es jedoch notwendig, ein Zulaufen der kathodischen Katalysator- und der Diffusionsschicht („Flooding“) durch geeignete Maßnahmen zu vermeiden.

Modellrechnungen zeigen bei Kombinationen unterschiedlicher Methanol- und Lufteintrittstemperaturen unabhängig von Methanolkonzentration und Wärmeübergang nach außen jeweils eine Verbesserung der Leistung des Short-Stacks. In Bild 6.8 ist exemplarisch der Vergleich der Einzelzellspannungen im gesättigten und ungesättigten Fall bei einer Methanol- und Lufteintrittstemperatur von 85°C dargestellt.

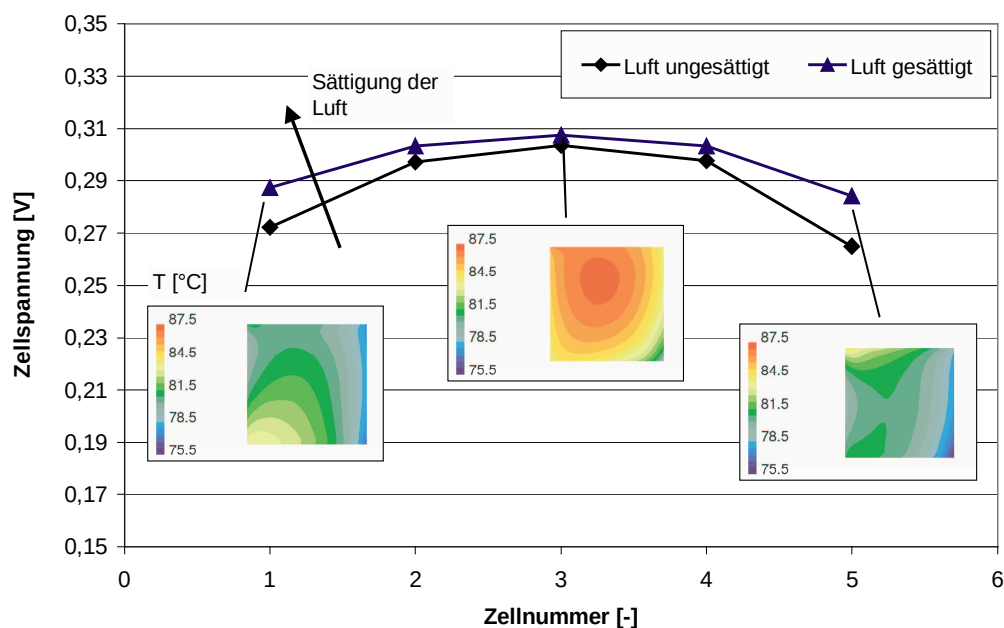


Bild 6.8: Einfluß der Sättigung auf die Einzelzellspannungen und die Temperaturverteilung, 30W(m²K)

Die Sättigung der eintretenden Luft mit Wasserdampf zeigt eine Verbesserung der Leistung gegenüber dem ungesättigten Fall von 3,5%. Die im ungesättigten Fall zur Sättigung des Luftstroms benötigte Wärme heizt im gesättigten Fall den Stack auf, so daß höhere Temperaturen in den Einzelzellen vorliegen.

Dieses wird durch Vergleich der in Bild 6.4 und Bild 6.8 dargestellten Temperaturverteilungen deutlich. In der mittleren Zelle erhöht sich die Temperatur von 85,5 auf 87,5°C. Da der Einfluß der Verdampfung im Einströmbereich der Luft verschwindet, erhöht sich die Minimaltemperatur von 76 auf 78,5°C. Das Temperaturmaximum liegt nicht mehr im Bereich der Methanoleinströmung, da die Zelle durch die Irreversibilitäten und Direktumsetzung von permeiertem Methanol erwärmt wird. Die Lage des Temperaturmaximums wird allein durch die Verteilung des Massenstroms der Methanollösung und die Wärmeabgabe nach außen bestimmt. Das Maximum verschiebt sich in Richtung der Ausströmung der Methanollösung. Die Verteilung der Temperatur in den Außenzellen wird immer noch stark von der Wärmeabgabe an die Umgebung bestimmt. Die Minimaltemperatur steigt allerdings um bis zu 6°C im Vergleich zur Minimaltemperatur bei ungesättigter Kathodenluft. Die größere Temperaturdifferenz zwischen ungesättigtem und gesättigtem Fall im Vergleich zur Mittelzelle erhöht die Spannungen der Außenzellen prozentual stärker. Die Einzelspannungen des Short-Stacks werden gleichmäßiger.

Die Leistungsverbesserungen durch die Sättigung der Kathodenluft fallen bei anderen Betriebsbedingungen tendenziell geringer aus als im betrachteten Beispiel. Der Nutzen der Sättigung liegt also weniger in der Leistungsverbesserung als in den oben beschriebenen Möglichkeiten zur Vereinfachung des Systems und der Wärmeintegration. Dabei muß auch bei großen Wasseranteilen in der kathodischen Katalysator- und Diffusions-schicht ein sicherer Betrieb gewährleistet sein.

6.2.5 Plattenmaterial

Ein entscheidender Faktor bei der Konstruktion von DMFC-Zellen und Stacks ist die Wahl des Materials der bipolaren Platten. Das Plattenmaterial beeinflusst die Ableitung des elektrischen Stroms und durch unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten und Wärmekapazitäten die Temperaturverteilung im Stack. Das Rechenmodell berücksichtigt die Ableitung des elektrischen Stroms nicht. Daher wird lediglich der Einfluß des Plattenmaterials auf die Temperaturverteilung und ihre Auswirkung auf die Leistung des Stacks untersucht. Die Wahl des Plattenmaterials ist somit als eine thermische Randbedingung anzusehen.

Mit dem Rechenmodell wird die Temperaturverteilung bei Verwendung von Stahl, Titan und einem Graphit-Composit Material bestimmt. In Tabelle 6.6 sind die Stoffdaten der untersuchten Materialien zusammengestellt. Aufgrund der ähnlichen Stoffdaten von Titan und Stahl ergeben sich identische Temperaturverteilungen für diese beiden Bipolarplattenmaterialien. Composit Materialien weisen in der Plattenebene ($\parallel$) eine dreifach höhere Wärmeleitfähigkeit auf als Titan und Stahl, während die Leitfähigkeit quer zur Plattenebene ($\perp$) etwa der von Stahl und Titan entspricht.

Material	Dichte [kg/m ³]	Elektr. Leitfähigkeit [S/cm ²]	Wärmeleitfähigkeit [W/(m K)]	Wärmekapazität [J/(kg K)]
Titan [59]	4505	$1 \cdot 10^5$	15,5	520
Cr-Ni Stahl [59]	7900	$2 \cdot 10^5$	14,5	480
Composit [60]	1920	$2 \cdot 10^2$	$\perp$ 18 $\parallel$ 50	610

Tabelle 6.6: Stoffwerte der untersuchten Materialien für Bipolarplatten

Aufgrund dieser Wärmeleitungseigenschaften weisen Platten aus Graphit-Composit eine veränderte Temperaturverteilung im Vergleich zum Basisfall auf. In Bild 6.9 sind die Einzelspannungen und die Temperaturverteilungen bei Verwendung von Composit-Platten dargestellt.

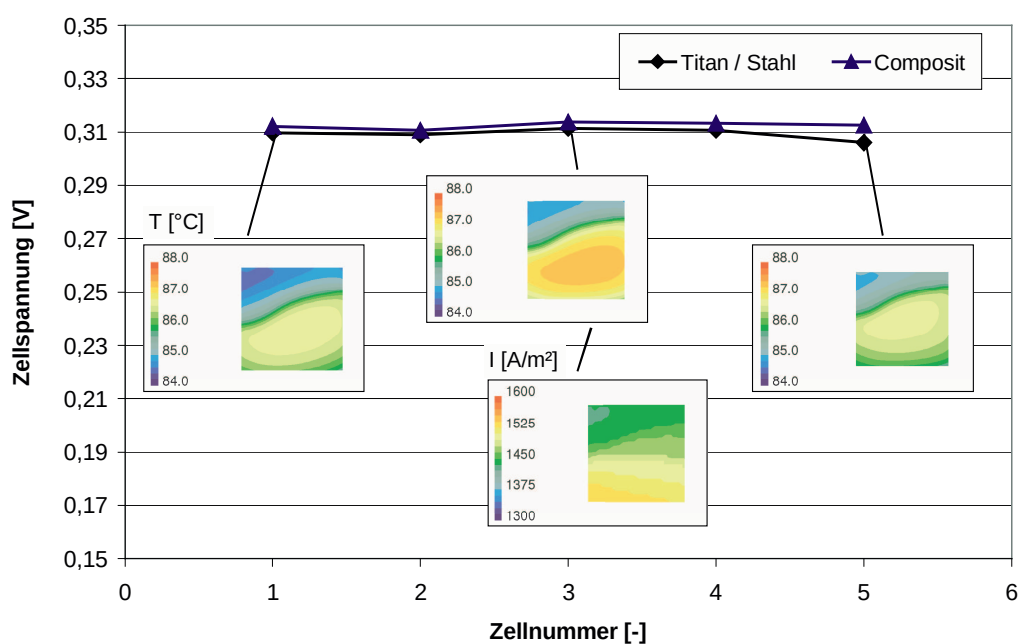


Bild 6.9: Vergleich der Einzelzellspannungen, Temperatur- und Stromdichteverteilungen bei Verwendung von Composit und Stahl/Titan als Bipolarplattenmaterial

Im Vergleich zu den Temperaturverteilungen bei Verwendung von Titan in Bild 6.2 vergleichmässigen Composit-Platten die Temperatur im integralen MEA-Element. Die Temperaturvariation im MEA-Element sinkt in der mittleren Zelle von 6 auf 2,5°C. Durch die verbesserte Wärmeleitfähigkeit des Composites in der Plattenebene verteilt sich die Wärme im Anodenverteiler gleichmäßiger. Durch die direkte Koppelung an das integrale MEA-Element ergibt sich auch dort eine gleichmäßige Temperaturverteilung.

Der Verdampfungseffekt von flüssigem Wasser am Lufteintritt wird aufgrund der verbesserten Wärmeleitfähigkeit stärker ausgeglichen und bleibt nicht auf Bereiche nahe der Einströmung begrenzt. Die Minimaltemperatur im MEA-Element erhöht sich dadurch im Vergleich zur Minimaltemperatur bei Verwendung von Titan. Da die gleiche Wärmemenge im Stack produziert und dem Stack zugeführt wird, sinkt die Maximaltemperatur.

Durch die gleichmäßige Temperaturverteilung wird die Stromdichteverteilung ebenfalls gleichmäßiger. Im Vergleich zu Titan sinkt die Stromdichtevariation von 200 auf 100 A/m². Die prinzipielle Verteilung der Stromdichte ändert sich nicht. Sie wird stark durch die lokale Methanolkonzentration bestimmt. Die Einzelzellspannungen und damit die Leistung des Stacks werden durch die Verwendung des Composites nur geringfügig beeinflusst. Durch die verbesserte Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Plattenebene wird die Wärme gleichmäßiger über den Stack verteilt. Dadurch werden die Einzelzellspannung gleichmäßiger.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verwendung von Composit-Material sich positiv auf die Verteilung von Stromdichte und Temperatur auswirkt. Da die Verbesserung in der Leistung gering ist, hängt die Entscheidung für ein Plattenmaterial von Faktoren wie Langzeitstabilität, Kosten, Handhabbarkeit, elektrischer Leitfähigkeit und Baugröße ab. Compositmaterialien bedingen aufgrund ihrer Brüchigkeit größere Plattendicken und damit auch größere Bauvolumina. Bei großen Stacks erreichen die ohm'schen Verluste aufgrund der im Vergleich zum Metall schlechteren elektrischen Leitfähigkeiten Anteile von bis zu 20% der Stackleistung. Daher sollten bei großen, kompakten Stacks metallische Platten verwendet werden. Ist ein gewichtsoptimierter Stackbau gefordert, bei dem das Volumen eine untergeordnete Rolle spielt, sind Composit-Materialien vorzuziehen.

6.3 Designparameter

Die Wahl des Stackdesigns beeinflusst vor allem die Strömungsverteilung im Stack. In diesem Kapitel werden wichtige Designparameter auf ihren Einfluß auf die Strömungsverteilung untersucht. Außerdem wird der Einfluß der veränderten Strömungsverteilung auf die Stackleistung im Vergleich zu den bereits diskutierten Randbedingungen des Stackbetriebs betrachtet.

6.3.1 Anordnung von Stackverteiler und Sammler

Neben den in Kapitel 5.2.1 untersuchten Anströmvarianten der Zelle, bietet sich auch im Stack die Möglichkeit die Stackmanifolds in einer Z- oder U-Anordnung anordnen, wie Bild 1.5 zeigt. Die Anordnung beeinflusst die Massenverteilung auf die Einzelzellen des Stacks und damit potentiell auch die Leistung.

Wie die Ergebnisse aus der Zellmodellierung zeigen, bestimmt die Verteilung der Methanollösung auf der Anode die Verteilung von Stromdichte und Temperatur. Daher wird im folgenden ausschließlich die anodische Strömungsverteilung betrachtet. Dabei werden die in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Standardbedingungen verwendet. Es erfolgt ein Vergleich der reinen Strömungsverteilung bei isothermen Bedingungen unter Vernachlässigung der Quellterme mit den realen Zellbedingungen.

Zur Darstellung der Strömungsverteilung wird der in die Einzelzellen eintretende Massenstrom $\dot{m}_{\text{ein}}$ auf den Massenstrom bei Gleichverteilung $\dot{m}_{\text{gleich}}$ bezogen. Der Massenstrom bei Gleichverteilung ergibt sich aus dem Stackeintrittsström und der Zellenzahl n_{Zelle} :

$$\dot{m}_{\text{gleich}} = \dot{m}_{\text{ein}} / n_{\text{Zelle}} \quad (6.1)$$

Bild 6.10 zeigt die prozentualen Abweichungen von $\dot{m}_{\text{gleich}}$ für eine U- und Z-Anordnung.

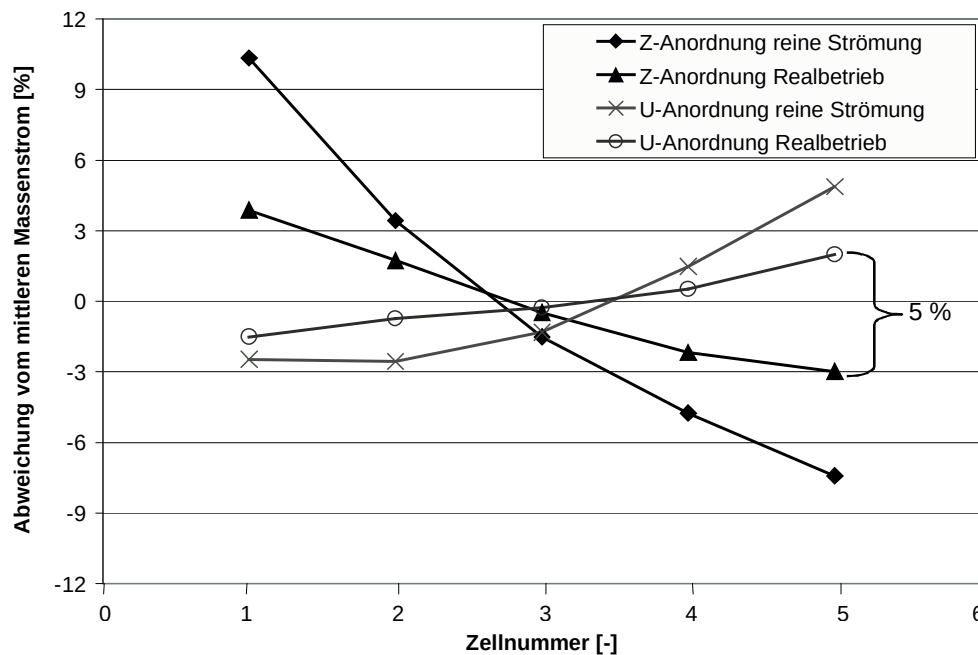


Bild 6.10: Einfluß der Stackverteiler und Sammleranordnung auf die Strömungsverteilung im Basisfall (1mm Füßchen; 5 Zellen; $m_{\text{MeOH}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$)

Sowohl bei Betrachtung der reinen Strömung als auch im Realbetrieb zeigt die U-Anordnung eine gleichmäßigere Verteilung. Im Vergleich zur reinen Strömung kommt es im Realbetrieb zu gleichmäßigeren Strömungsverteilungen. Dieses sind vor allem auf die höheren, über der Platte abfallenden Druckverlustes aufgrund der CO_2 -Blasenbildung zurückzuführen. Bei der U-Anordnung steigt der Massenstrom mit zunehmender Zellnummer an, da die Druckdifferenz zwischen Sammler und Verteiler-manifold mit höherer Zellenzahl abnimmt. Bei der Z-Anordnung sinkt der Massenstrom mit steigender Zellnummer, da die Druckdifferenz zunimmt.

Die Differenz in der Strömungsverteilung zwischen der U- und der Z-Anordnung beträgt im Realbetrieb allerdings nur bis zu 5% in den äußeren Zellen. Dieser Unterschied reicht nicht aus, um die Massenverteilung von Methanol und die Temperaturverteilung im MEA-Element so stark zu verändern, daß ein Einfluß auf die Stromdichte zu bemerken wäre.

Bei einer Veränderung des Strömungswiderstandes verändert sich auch die Güte der Gleichverteilung der Massenströme auf die Einzelzellen. Als Maß der Gleichverteilung wird die Variationsbreite als die Differenz zwischen maximalem ($\dot{m}_{\max}$) und minimalem ($\dot{m}_{\min}$) Massenstrom bezogen auf den Massenstrom bei Gleichverteilung definiert.

$$\text{Variationsbreite} = \frac{\dot{m}_{\max} - \dot{m}_{\min}}{\dot{m}_{\text{gleich}}} \quad (6.2)$$

In Bild 6.11 sind die Variationsbreiten für unterschiedliche Strömungswiderstände der Platte für eine U- und Z-Anordnung dargestellt. Die Variationsbreite nimmt mit zunehmendem Plattenwiderstand ab, da der Druckverlust über die Zelle höher wird und dadurch ein gleichmäßigeres Strömungsprofil im Stackverteiler aufgeprägt wird. Die Variationsbreite überschreitet im Bereich der Strömungswiderstände der untersuchten Strömungsstrukturen (Tabelle 5.4) bei Realbedingungen einen Wert von 12% nicht. Bei reiner Strömungsverteilung ergeben sich jedoch Abweichungen von bis zu 25 % in Z und 12 % in U-Anordnung.

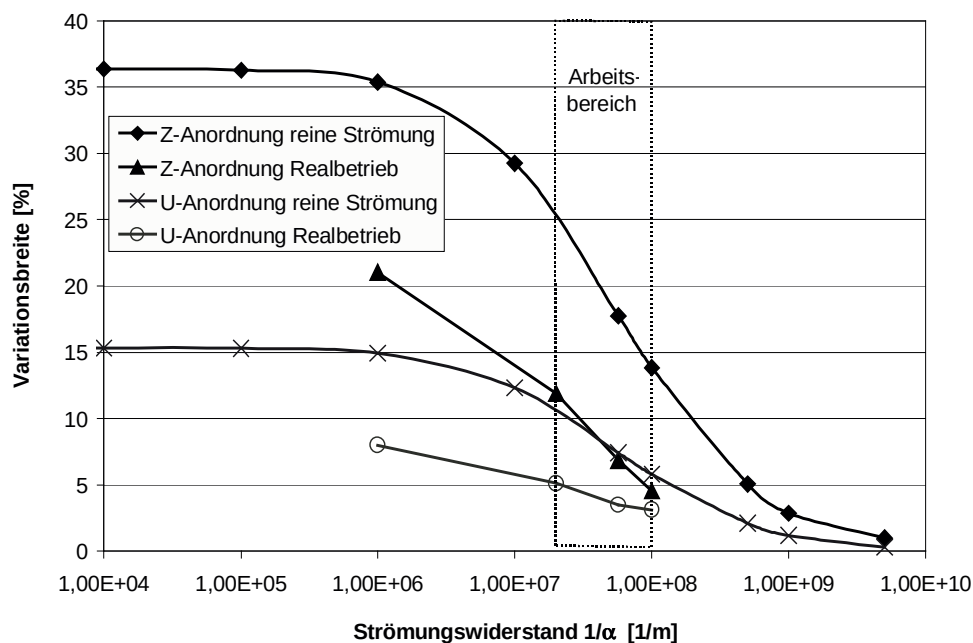


Bild 6.11: Variationsbreite in Abhängigkeit der Anströmung und des Strömungswiderstands, Wärmeübergangskoeffizient $5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$

Nach den Ergebnissen zur Strömungsverteilung weist die U-Anordnung gerade bei niedrigen Strömungswiderständen der Bipolarplatte Vorteile gegenüber der Z-Anordnung auf. Die Verwendung einer U-Anordnung wird weiterhin durch bauliche Vorteile unterstützt. Sie ermöglicht es, die Zuführrohre im Gegensatz zur Z-Anordnung auf einer Seite zu plazieren. Dieses resultiert in einem reduzierten Stackvolumen, das gerade bei kleinen DMFC-Stacks von entscheidender Bedeutung ist, die beispielsweise als Akku-Ersatz konzipiert sind.

Scott [29] hat in einer Modellierung vor allem bei Stacks mit mehr als 10 Zellen vorteilhafte Verteilungen bei Verwendung einer Z-Anordnung gefunden. Die Untersuchung wurde allerdings mit Zellen einer aktiven Fläche von 272cm² und Stackmanifolds mit Durchmessern von 10 bis 20mm durchgeführt. Dadurch entstehen höhere Druckverluste über der Zelle und geringere Druckverluste im Manifold als im hier betrachteten Basisfall, so daß ein Vergleich der Ergebnisse nicht möglich ist. Die Ergebnisse von Scott zeigen allerdings, daß von dem hier betrachteten Standardfall nicht unmittelbar auf andere Stackgeometrien zurückgeschlossen werden kann. Der Unterschied in den Ergebnissen kann neben den unterschiedlichen Zell- und Manifolddruckverlusten in der Zellenzahl, dem Massenstrom und unterschiedlichen Verhältnissen von offener Manifoldquerschnittsfläche zu Rohrquerschnittsfläche gesehen werden. Eine Untersuchung des Einflusses des Rohrquerschnitts und der Bipolarplattendicke, die dieses Verhältnis beeinflussen, erfolgt in Kapitel 6.3.2.

Der Einfluß der Strömungsanordnung auf die Einzelzellspannungen des Short-Stacks ist bei den betrachteten Fällen zu vernachlässigen. Die Variation der Zellspannungen und der Stackspannung betragen weniger als 1%. Daraus geht hervor, daß die Wahl einer U- oder Z-Anströmung im Arbeitsbereich einen vernachlässigbaren Einfluß beim betrachteten Basisdesign auf die Stackleistung hat. Aus baulichen und strömungstechnischen Überlegungen ist daher eine U-Anordnung für den Short-Stack zu bevorzugen.

6.3.2 Plattentiefe und Durchmesser der Zuführrohre

Die Untersuchung der Plattentiefe und des Durchmessers der Zuführrohre ist vor allem aus strömungstechnischer Sicht interessant. Beide Faktoren verändern das Verhältnis von Querschnittsfläche des Zuführmanifold F_{Mani} und der Summe der Querschnittsfläche der Ableitungen $F_{\text{Ableitung}}$ (offene Fläche der Einzelzellzuläufe). Dieses Verhältnis ist mitbestimmend für die Verteilung auf die Einzelzellen, da es das Verhältnis der Druckverluste in Manifold und Ableitung bestimmt. Hohe Verluste in den Ableitungen bei gleichzeitig niedrigen Druckverlusten im Manifold sorgen für eine gute Gleichverteilung. Zur Untersuchung wird das Flächenverhältnis f definiert. Es ergibt sich aus dem Rohrdurchmesser d_{Rohr} , der Zahl der Zellen n_{Zelle} , der Höhe $h_{\text{Ableitung}}$ und der Breite der Ableitung $b_{\text{Ableitung}}$:

$$f = \frac{F_{\text{Mani}}}{F_{\text{Ableitung}}} = \frac{\pi/4 \cdot d_{\text{Rohr}}^2}{n_{\text{Zelle}} \cdot b_{\text{Ableitung}} \cdot h_{\text{Ableitung}}} \quad (6.3)$$

Der Durchmesser des Zuführrohres und die Plattentiefe des Short-Stacks werden so variiert, daß sich Flächenverhältnisse im Bereich von 0,3 bis 1,3 ergeben. Tabelle 6.7 stellt die Variation und die Flächenverhältnisse zusammen. Der Rohrdurchmesser wird dabei nicht kleiner als 4mm gewählt, da bei Durchmessern von 2mm turbulente Strömungsverhältnisse im Manifold zu erwarten sind und das Modell seine Gültigkeit verlieren würde.

d_{Rohr} [mm]	$h_{\text{Ableitung}}$ [mm]	$b_{\text{Ableitung}}$ [mm]	F_{Mani} [mm ²]	$F_{\text{Ableitung}}$ [mm ²]	f [-]
4	0,5	4	12,6	10	1,257
	1	4	12,6	20	0,628
	2	4	12,6	40	0,314
6	1	6	28,3	30	0,942

Tabelle 6.7: Variation des Short-Stack Designs und Flächenverhältnis f

Bei den Untersuchungen werden der hydraulische Durchmesser und der Strömungswiderstand der Platte konstant gehalten, um den Einfluß des veränderten Designs auf die Verteilung der Massenströme auf die Einzelzellen zu beobachten. Der Einfluß von hydraulischem Durchmesser und Strömungswiderstand der Platte wurde bereits in Kapitel 5.2.2 diskutiert.

Bild 6.12 stellt die Abweichungen vom mittleren Massenstrom der Anode bei einer 1mm Füßchen Platte in Abhängigkeit des Flächenverhältnisses dar.

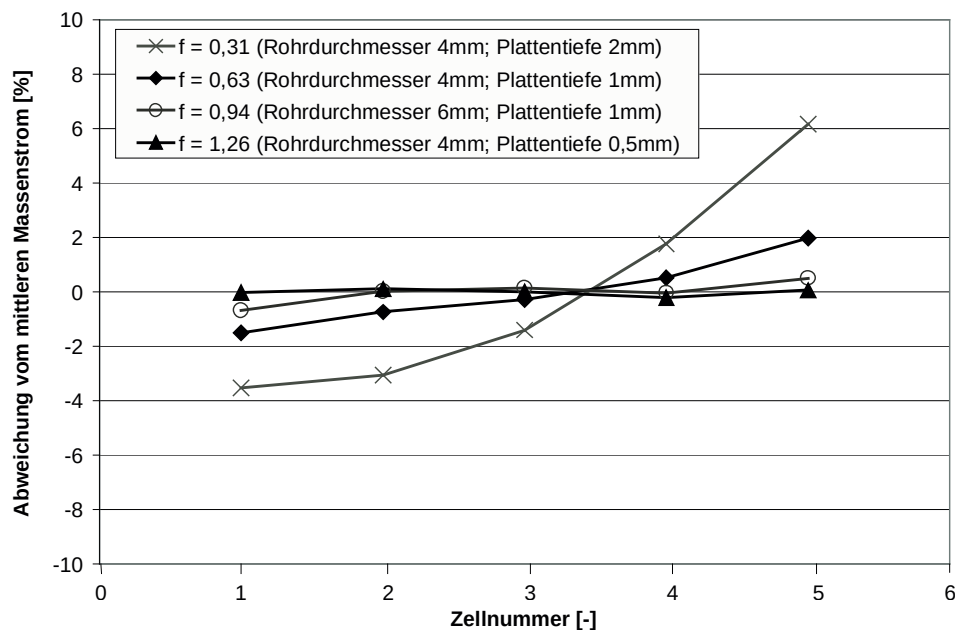


Bild 6.12: Verteilung des Massenstroms auf die Einzelzellen in Abhängigkeit des Flächenverhältnisses f , 1mm Füßchen

Die Verteilung wird wie erwartet mit zunehmendem Rohrdurchmesser und abnehmen-der Plattentiefe gleichmäßiger. Die Abweichung vom Mittelwert bleibt aber in allen Fällen unter 6%. Die Variationsbreite überschreitet einen Wert von 10% nicht. Diese Variation reicht bei den gewählten Betriebsbedingungen nicht aus, um die Leistung entscheidend zu beeinflussen. Die Leistung und die Einzelzellspannungen steigen bei Änderung der Zelldicke von 0,5 auf 2mm um weniger als 1%. Wird der Rohrdurchmesser von 4 auf 6mm erhöht, steigt die Leistung um 0,3%.

Wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben, verschlechtert ein geringerer Plattenwiderstand die Gleichverteilung. Daher werden die Verteilungen der Massenströme bei einer 1mm Füßchenstruktur mit einem Plattenwiderstand von $1/\alpha_x = 1/\alpha_y = 1/\alpha_z = 5 \cdot 10^7 \text{ 1/m}^2$ (Basisfall) und bei einer Gitterstruktur mit einem Widerstand von $1/\alpha_x = 1/\alpha_y = 1/\alpha_z = 1 \cdot 10^6 \text{ 1/m}^2$ (geringer Plattenwiderstand) bei Variation des Flächenverhältnissen bestimmt. Bild 6.13 zeigt die Variationsbreite der Massenströme auf Anode und Kathode in Abhängigkeit des Plattenwiderstandes und Flächenverhältnisses.

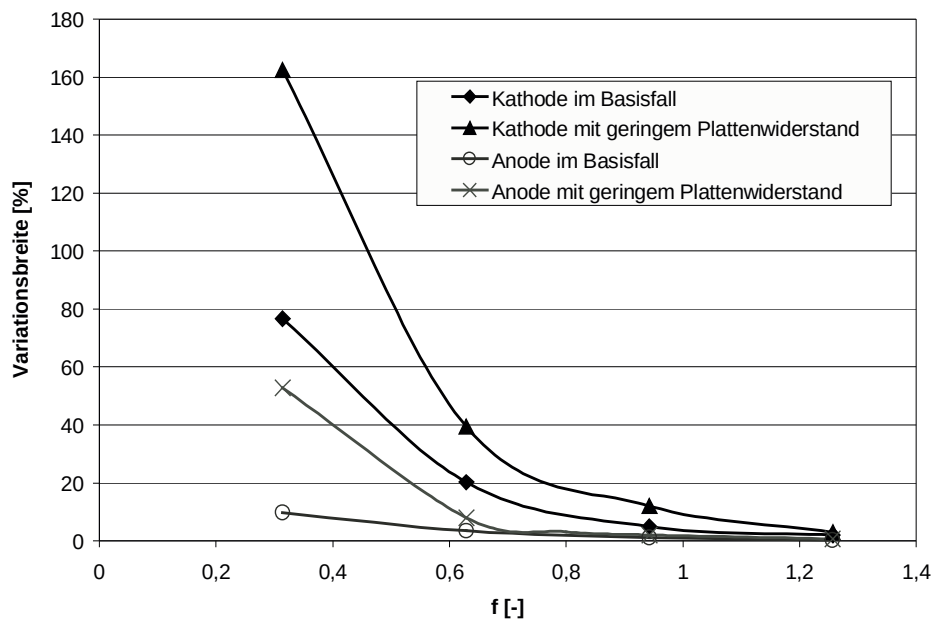


Bild 6.13: Variationsbreite der Massenströme in Anode und Kathode in Abhängigkeit des Plattenwiderstands und des Flächenverhältnisses

Bei kleinen Flächenverhältnissen wird der Massenstrom ungleichmäßiger auf die Zellen verteilt. Niedrige Plattenwiderstände verschlechtern die Verteilung. Die Kathode reagiert auf die Änderungen sensibler, da die Geschwindigkeiten im Kathodenverteiler größer sind und keine zusätzlichen zweiphasigen Druckverluste wie auf der Anode auftreten. Höhere Geschwindigkeiten bedeuten höhere Druckverluste im Manifold. Damit erhöht sich das Verhältnis des Druckverlustes im Manifold und der über den Zellen abfallenden Druckverluste. Die Verteilung auf die Einzelzellen wird ungleichmäßiger. Bei den betrachteten Designänderungen ergeben sich Variationsbreiten auf der Anode bis zu 50% und auf der Kathode bis zu 160%.

Tritt wie bei den betrachteten Betriebsbedingungen keine Verarmung von Sauerstoff im Kathodenverteiler auf, ist die Verteilung der Massenströme auf der Anode für die Stackspannung entscheidend. Der Einfluß der Ungleichverteilung auf die Stackspannung ist bei der durchgeführten Designvariation gering. Selbst eine Variationsbreite von über 50% ändert die Zellspannung im Vergleich zu einer gleichmäßigen Verteilung nur um 3%. Bei geringeren Plattenwiderständen und geringeren Flächenverhältnissen werden die ersten beiden Zellen gemäß der Verteilung aus Bild 6.12 schlechter versorgt als die hinteren Zellen. Dadurch wird weniger Wärme in diese Zellen eingetragen. Es liegt eine kleinere Temperatur vor und die Zellspannung sinkt in diesen Zellen. Die mittleren Temperaturen der Einzelzellen erhöhen sich mit zunehmender Zellenzahl gemäß der Strömungsverteilung. Bei Rechnungen mit einem Wärmeübergangskoeffizienten von $30 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ wird dieser Effekt durch den starken Einfluß der Wärmeabgabe nach außen überkompensiert.

Bei geringen Methanzahlen und geringen Konzentrationen kann eine große Ungleichmäßigkeit der Massenströme jedoch stärkere Auswirkungen haben. Daher ist aus den Rechnungen ein Flächenverhältnis von mehr als 0,6 zu wählen, um die Ungleichverteilung auf der Anode bei den verwendeten Plattenstrukturen unter 5% zu halten.

Auf der Kathode ist eine Verarmung von Luft in einzelnen Zellen zu vermeiden. Die Flächenverhältnisse sollten höher als auf der Anode gewählt werden, da kein zusätzlicher Druckverlust auf der Platte durch die CO_2 -Blasen vorliegt. Bild 6.13 zeigt, daß beim geringen Plattenwiderstand von $1/\alpha = 1 \cdot 10^6 \text{ 1/m}^2$ und einem Flächenverhältnis von 0,33 eine Variationsbreite von 160% vorliegt. Bei den gewählten Betriebsbedingungen reicht der Sauerstoff gerade aus, die Zelle mit dem geringen Massenstrom ohne Verluste zu betreiben. Der mit der Luftströmung geführte Wärmestrom beeinflusst die Spannung nicht. Wird die Luftzahl erniedrigt, sinkt die Zellspannung aufgrund einer Verarmung an Sauerstoff drastisch ab. Bei der Luftströmung und den untersuchten Betriebsbedingungen muß ein Flächenverhältnis von mindestens 0,9 gewählt werden, um eine gute Verteilung bei einer Varianz von unter 5% zu erreichen.

Die zur Strömungsverteilung auf Anode und Kathode hinsichtlich des Flächenverhältnisses getroffenen Empfehlungen sollten allerdings bei einer Übertragung auf größere Stacks kritisch betrachtet werden, da die Strömungsverteilung weiterhin durch die Zahl der Zellen und die Geschwindigkeiten in den Stackverteilern beeinflusst wird.

6.3.3 Plattenstruktur

In Kapitel 6.3.1 wurde bereits festgestellt, daß der Einfluß eines veränderten Strömungswiderstandes auf die Stackspannung gering ist. Dabei wurde eine Füßchenstruktur untersucht. Die über den untersuchten Platten mit Kanalstrukturen abfallenden Druckverluste liegen ebenfalls in dem diskutierten Bereich. Daher ist zu erwarten, daß die gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Verteilung auf die Einzelzellen für die Kanalstrukturen übernommen werden können. Deshalb soll exemplarisch an einer Struktur der Einfluß der Kanalstruktur auf die Stackspannung ermittelt werden.

Diese Untersuchung dient dazu, die mit dem Zellmodell ermittelten Ergebnisse und die in Kapitel 6.3.1 getroffenen Aussagen zu bestätigen. Die Untersuchung wird mit einer 3mm Kanal/1mm Steg Struktur durchgeführt, da diese den niedrigsten Plattenwiderstand aufweist und damit die größten Ungleichverteilungen zu erwarten sind. Die Variationsbreite für die Massenströme liegt, wie aus Bild 6.11 zu vermuten, bei 5%. Somit garantiert die Verwendung aller anderen Platten mit Kanalstrukturen eine Variationsbreite unter 5%.

In Bild 6.14 sind die Temperaturverteilungen der Stackaußenzellen und der mittleren Zelle dargestellt. Alle Zellen zeigen die schon bei der Zellmodellierung beobachtete Verteilung, wie der Vergleich von Bild 5.17 und Bild 6.14 verdeutlicht. Durch hohe Luftmassenströme im rechten Bereich der Zelle kommt es zu einer starken Verdampfung von Wasser und damit einer Abkühlung in diesem Bereich. Die in Kapitel 5.2.2 getroffenen Aussagen zum Einfluß der Plattenstruktur können somit auf den Short-Stack übertragen werden.

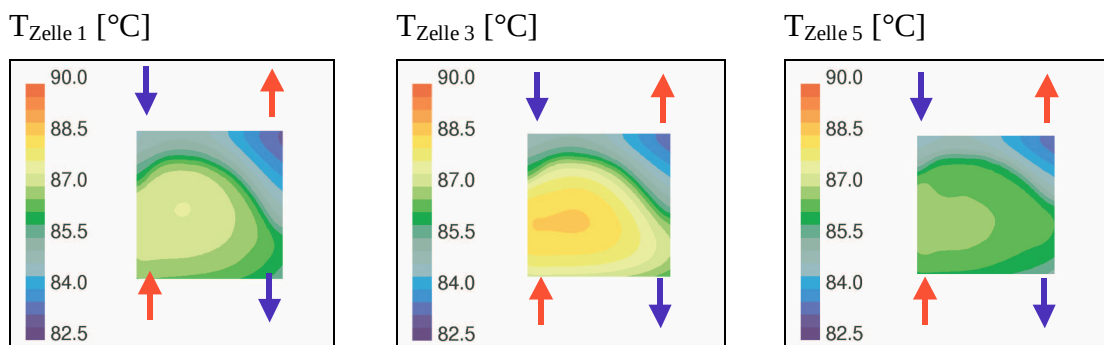


Bild 6.14: Temperaturverteilungen in den Einzelzellen bei einer 3mmKanal/1mmSteg Struktur; Wärmeübergangskoeffizient 5W/(m²K)

Wie im Basisfall wird die in Bild 6.15 dargestellte Temperaturverteilung bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von 30W/(m²K) stark durch das einströmende Methanol-Wasser-Gemisch bestimmt, da die Wärmeabgabe nach außen den Wärmeeintrag durch Irreversibilitäten und Direktumsetzung von permeiertem Methanol überwiegt. Die Temperatur auf der aktiven Fläche sinkt auf bis zu 69°C ab. In der Temperaturverteilung ist immer noch der Kühleffekt des Luftmassenstroms zu erkennen.

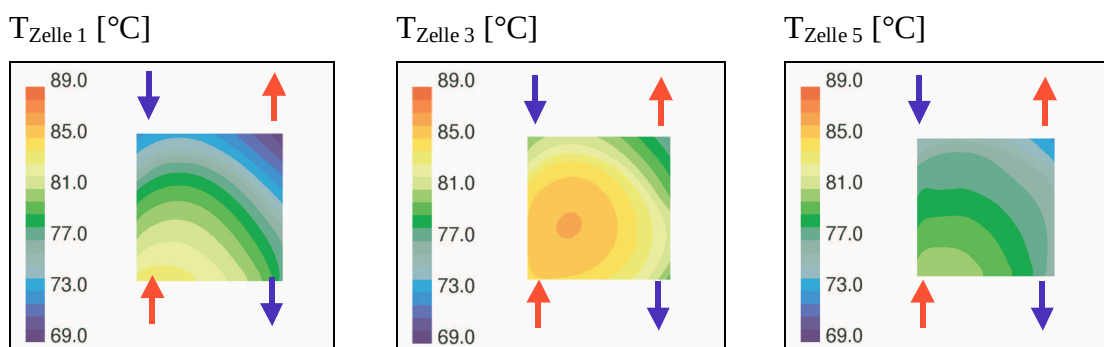


Bild 6.15: Temperaturverteilungen in den Einzelzellen bei einer 3mmKanal/1mmSteg Struktur; Wärmeübergangskoeffizient 30W/(m²K)

In Bild 6.16 ist die Stromdichteverteilung bei den beiden betrachteten Fällen dargestellt. Analog zum Basisfall folgt die Stromdichteverteilung aufgrund der großen Temperaturdifferenzen auf dem MEA-Element bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von $30 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ der Temperaturverteilung. Die Verteilung bei einem Wärmeübergangskoeffizienten von $5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ entspricht der bei der Zellmodellierung ermittelten. Da die Temperaturen auf dem Großteil der aktiven Fläche identisch sind, wird die Stromdichte durch die lokale Methanolkonzentration mitbestimmt.

$I_{\text{Zelle 3}} [^\circ\text{C}]$ bei $5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ $I_{\text{Zelle 3}} [^\circ\text{C}]$ bei $30 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$

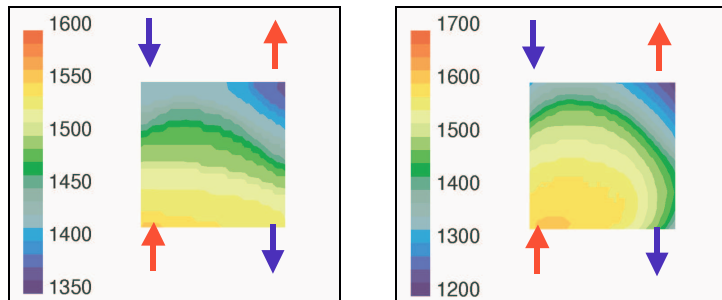


Bild 6.16: Stromdichteverteilungen in der mittleren Zelle bei einer 3mmKanal/1mmSteg Struktur; Variation des Wärmeübergangskoeffizienten

Die Untersuchung des Einflusses der Plattenstruktur zeigt, daß die bei der Zellmodellierung gewonnenen Ergebnisse zur Plattenstruktur auf den Short-Stack übertragen werden können. Die Massenverteilung auf die Einzelzellen des Stacks wird durch die Wahl der Plattenstruktur vernachlässigbar beeinflusst.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Stackmodellierung

Die mit dem Zellmodell erzielten Ergebnisse sind auf einen Short-Stack übertragbar. Stromführung und Wahl der Plattenstruktur zeigen die mit dem Zellmodell ermittelten Verteilungen von Temperatur und Stromdichte bei geringen Wärmeübergängen an den Außenwänden des Stacks.

Die Parameter des Stackbetriebes beeinflussen die Leistung des Stacks bei den betrachteten Betriebsbedingungen stärker als die Designparameter. Dieses liegt daran, daß die Betriebsparameter den größeren Einfluß auf die Temperaturverteilung haben und die Temperaturverteilung die Leistung des Stacks maßgeblich bestimmt. Die Designparameter wirken sich stark auf die Strömungsverteilung aus. Gerade bei geringen Überschüssen auf Anode und Kathode verarmen daher die Edukte und schlecht versorgte Zellen brechen zusammen. Die erzielten Ergebnisse geben ausgehend vom Basisdesign Anhaltspunkte für eine optimierte Betriebsführung und Stackkonstruktion:

- Als Stromführungsvariante ist der Gegenstrom zu bevorzugen. Zum einen liefert eine Gegenstromführung höhere Leistungen und gleichmäßigere Verteilungen von Temperatur und Einzelzellspannungen als die Gleichstromführung. Zum anderen ist es im Betrieb sinnvoll die Methanollösung von unten nach oben zu führen, um die entstehenden Blasen besser abführen zu können. Gleichzeitig unterstützt eine Führung der Luft mit der Schwerkraft (oben nach unten) den Austrag von flüssigem Wasser aus der Zelle. Diese Anordnung läßt sich durch eine Gegenstromführung realisieren.
- Der untersuchte kleine fünfzellige Stack sollte gut isoliert sein, da bei guten Wärmeübergängen an die Umgebung ungleichmäßige Verteilungen der Spannung und der Temperatur über die Einzelzellen des Stacks auftreten. Die Außenzellen fallen stark in der Leistung ab. Wird der Wärmeübergang im Bereich einer Luftströmung aufgrund natürlicher Konvektion variiert, ergibt sich eine Leistungsänderung beim Fünfceller von bis zu 12%. Mit zunehmender Zellenzahl des Stacks verliert dieser Effekt an Bedeutung für die Stackleistung. Allerdings treten immer große Temperaturdifferenzen in den Außenzellen des Stacks auf.
- Wird der Massenstrom der Methanollösung variiert, hat dies je nach Eintrittstemperatur einen positiven oder negativen Effekt auf die Leistung. Tritt die Methanollösung bei 60°C ein, resultieren höhere Massenströme in geringeren Stacktemperaturen und niedrigeren Leistungen. Bei höheren Eintrittstemperaturen von 85°C wird der Stack durch höhere Massenströme stärker aufgewärmt, so daß die Leistung steigt.
- Ist die Kathodenzuluft mit Wasserdampf gesättigt, vergleichmäßig sich die Temperatur im Stack und die Leistung wird um bis zu 3,5% gesteigert. Neben der Leistungssteigerung besteht durch Wärme- und Wasseraustausch der Kathodenzuluft mit der Kathodenabluft die Möglichkeit Wärme zu integrieren und permeiertes Wasser einfach flüssig zur Anode rückzuführen.

- Bei der Wahl des Plattenmaterial haben Graphit-Composit Materialien hinsichtlich der Gleichverteilung der Temperatur und der Stromdichte Vorteile gegenüber Stahl und Titan. Allerdings sind auch bei Stahl und Titan die Unterschiede in der Temperatur und der Stromdichte gering. Die Wahl des Plattenmaterials sollte daher aus Überlegungen hinsichtlich der Langzeitstabilität, der elektrischen Leitfähigkeit und der Kosten für Material und Bearbeitung fallen.
- Eine U-Anordnung zeigt beim betrachteten fünfzelligen Short-Stack gleichmäßigere Verteilungen des Massenstroms auf die Einzelzellen als die Z-Anordnung. Bei Verwendung von in Brennstoffzellen üblichen Verteilerstrukturen variieren die den Einzelzellen zugeführten Massenströme allerdings um weniger als 12% und beeinflussen die Leistung kaum. Die U-Anordnung bietet gerade bei kleinen Stacks Vorteile hinsichtlich des Bauraums und der Handhabbarkeit, da sich alle Anschlüsse an einer Seite befinden.
- Das Verhältnis f von Querschnittsfläche des Manifolds zur Summe der Querschnittsflächen der Einzelzellzuführungen sollte beim diskutierten Basisdesign auf der Anode größer als 0,6 und auf der Kathode größer 0,9 sein, um eine Variationsbreite von weniger als 5% zu erreichen. Dieses garantiert einen sicheren Betrieb der Zelle auch bei geringen Überschüssen. Niedrigere Verhältnisse gewährleisten eine Gleichverteilung nur bei höheren Druckverlusten über der Zelle.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der verfahrenstechnischen Untersuchung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen und Stacks. Besonderes Interesse gilt der Optimierung der Verteilung von Masse, Wärme und Stromdichte auf der aktiven Fläche der Zelle. Dazu wurden neuartige Meßverfahren konzipiert und umgesetzt. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse wurden zur Verifikation eines dreidimensionalen Rechenmodells verwendet. Mit diesem Modell wurden für den Betrieb von Zelle und Stack entscheidende Betriebs- und Designparameter identifiziert.

Bei der Untersuchung der einphasigen Luft- und Wasserströmung in zwei neu konzipierten und aufgebauten Testständen erweist sich das Verhältnis der im Manifold und der über der Verteilerstruktur abfallenden Druckverluste als entscheidend für die Gleichverteilung der Strömung. Je höher der Anteil der über der Verteilerstruktur anfallenden Verluste ist, desto besser ist die Gleichverteilung auf der aktiven Fläche. Große Manifolds und hohe Strömungswiderstände der Platte begünstigen daher eine Gleichverteilung. Kanalstrukturen weisen bei ausreichend großen Manifolds sehr gleichmäßige Verteilungen im gesamten Bereich der Verteilerstruktur auf. Füßchenstrukturen können aufgrund der Möglichkeit zur Querströmung Ungleichverteilungen bei kleinen Manifolds ausgleichen, weisen aber nahe des Sammlermanifolds ungleichmäßige Verteilungen auf. Eine Kombination von Füßchenmanifold und Kanalstruktur ist daher vorteilhaft. Diese Anordnung vergleichmäßigt die Strömung genau wie abgeschrägte Manifolds. Eine mittige und eine Z-Anordnung der Zellmanifolds zueinander führen zu gleichmäßigeren Verteilungen als eine U-Anordnung. Die Z-Anordnung benötigt in einem Stack einen geringeren Bauraum als die mittige Anordnung und ist daher als Zelldesign vorzuziehen.

Mit Hilfe eines neu entwickelten Verfahrens zur in-situ Erzeugung von Gasblasen in der Wasserströmung wurde die zweiphasige Strömung auf der Anode untersucht. Bei geringen Volumenströmen neigen Kanalstrukturen zu ungleichmäßigen Strömungen aufgrund von Gasverschlüssen einzelner Kanäle. Höhere Geschwindigkeiten in den Kanälen beseitigen die Verschlüsse. Füßchenstrukturen zeigen bei allen Geschwindigkeiten ein gutes Blasenablösungsverhalten. Ein weiteres wichtiges Kriterium für das zweiphasige Strömungsverhalten auf der Anode ist die Eignung des verwendeten Manifolds zum Blasenaustrag. Kanalmanifolds weisen gerade bei kleinen Manifoldbreiten Schwierigkeiten beim Austrag auf. Wird der Manifold abgeschrägt, verbessert sich das Blasenaustragsverhalten aus der Zelle wesentlich. Dieses garantiert eine gleichmäßige Strömungsverteilung auf der Anode der DMFC. Füßchenmanifolds zeigen gute Austrageigenschaften und bieten die Möglichkeit die Manifoldfläche als aktive Fläche mitzunutzen. Die aus den einphasigen Untersuchungen sinnvoll erscheinende Kombination von Füßchenmanifold und Kanalstruktur erweist sich auch für eine zweiphasige Strömung als geeignet.

Eine für die Strömungsverteilung in der Zelle entwickelte Modellvorstellung beschreibt das experimentell beobachtete Verhalten sehr gut. Die Vorstellung stellt die unterschiedlichen Verteilerstrukturen dabei als Schüttung mit charakteristischen Parametern dar. Die Verteilungen wurden mit dem kommerziellen CFD-Programm FLUENT berechnet.

Um eine Zelle im Realbetrieb zu berechnen, müssen neben der Strömung auch die Wärmeverteilung und die elektrochemischen Potentiale von Anode und Kathode bestimmt werden. Messungen der Wärmeverteilung mit einem aus einer Infrarot-Kamera und einer speziell konstruierten infrarotdurchlässigen Zelle bestehenden neuartigem Meßsystem bestätigen die getroffenen Modellannahmen hinsichtlich der Wärmeverteilung in den Zellen. Die elektrochemischen Potentiale und die Methanolpermeation wurden in einem vorhandenen Teststand in Abhängigkeit von Betriebstemperatur, Methanolkonzentration und Druck bestimmt. Anschließend wurden die Ergebnisse in das bestehende Modell zur Strömungs- und Temperaturverteilung integriert. Damit steht ein verifiziertes Modell zur Verfügung, das die Vorgänge in einer DMFC-Zelle dreidimensional beschreibt. Durch Kombination mehrerer Zellen wurde das Modell auf einen Short-Stack erweitert. Mit diesem Modellierungswerkzeug erfolgte eine Analyse des Einflusses von Betriebs- und Designparametern auf die Strömungs-, Temperatur- und Stromdichteverteilung einer Zelle mit einer aktiven Fläche von 20cm^2 und eines fünfzelligen Short-Stacks.

In Zell- und Stackrechnungen wird deutlich, daß die Stromdichteverteilung sehr stark an die Temperaturverteilung gekoppelt ist. Ist die Temperaturvariation auf der aktiven Fläche mit etwa 3°C gering, hat die lokale Konzentration von Methanol einen dominierenden Einfluß. Die Stromdichteverteilung wird weiterhin stark durch die Verdampfung von permeiertem Wasser bestimmt. Im Einströmbereich der Luft ist deutlich ein Einfluß auf die Stromdichte zu erkennen, da die aktiven Zellbereiche abkühlen. Diese Abkühlung ist jedoch stark lokal begrenzt. Daher ist der Einfluß auf die mittlere Stromdichte und damit auf die Leistung gering. Die mittlere Temperatur und damit die Leistung des Stacks und der Zelle wird maßgeblich durch die Temperatur, den Massenstrom und die Methanolkonzentration am Anodeneintritt bestimmt. Hohe Eintrittstemperaturen steigern die Leistung. Für den Einfluß der Konzentration und des Massenstroms auf die Variation der Temperatur, der Stromdichte, der mittleren Stromdichte und des Massenwirkungsgrades wurden Kennfelder erstellt, die als Orientierung für die Auswahl eines für die wirtschaftlichen und technischen Rahmenbedingungen optimalen Betriebspunktes dienen.

Werden die Edukte im Gegenstrom geführt, steigt im Vergleich zur Gleichstromführung die Stromdichte und die Verteilungen werden gleichmäßiger. Die Methanollösung ist von unten nach oben zu führen, um die entstehenden Blasen besser austragen zu können. Wird gleichzeitig die Luft mit der Schwerkraft (oben nach unten) geführt, kann flüssiges Wasser leichter aus der Zelle ausgetragen werden.

Ein Design von Zellverteiler- und Zellsammlermanifold in Z-Anordnung liefert die beste Verteilung der Teilmassen, der Temperatur und der Stromdichte. Beim Design der Zelle ist des weiteren vor allem das Zusammenspiel zwischen Manifold und Plattenstruktur wichtig. Schon bei einem Luftüberschuß von zwei kann Sauerstoff verarmen, wenn Plattenstrukturen mit geringem Widerstand in Verbindung mit kleinen Manifolds verwendet werden. Größere Manifolds verbessern die Gleichverteilung, erhöhen aber den Bauraum und können Probleme durch Hereindrücken der Membran in den Manifoldraum verursachen. Daher ist eine Strömungsstruktur mit einem Strömungswiderstand zu wählen, der eine Gleichverteilung der Edukte auch bei kleinen Manifolds gewährleistet. Welche die für den Anwendungsfall geeignete Struktur ist, kann unter Vorgabe des Zelldesigns und der Betriebsbedingungen mit dem vorhandenen Modellierungswerkzeug ermittelt werden.

Ein großes Potential zur Steigerung der Leistung hat im Vergleich zu Betriebs- und Designparametern die Methanolpermeation. Wird die Permeation bei gleichbleibender Protonenleitfähigkeit der Membran um einen aus heutiger Sicht erreichbar scheinenden Faktor von drei bis fünf reduziert, steigt die Leistung um bis zu 50%.

Bei der Untersuchung eines fünfzelligen Short-Stack zeigen die thermischen Randbedingungen den größten Einfluß auf die Stackleistung. Vor allem der Wärmeübergang an die Umgebung ist entscheidend für die Leistung. Bei guten Wärmeübergängen an die Umgebung kühlen die Außenzellen ab und die Zellspannung sinkt. Über den Wärmeübergang an den Endplatten kann somit das Wärmemanagement des Stacks gesteuert werden. Mit zunehmender Zellenzahl und Zellengröße verliert der Effekt für die Stackleistung an Bedeutung, beeinflußt die Außenzellen allerdings immer noch stark.

Wird die Kathodenluft dem Stack gesättigt zugeführt, vergleichmäßig sich die Temperatur im Stack und die Leistung steigt im betrachteten Beispiel um 3,5%. Dazu muß das flüssige Wasser aus der kathodischen Katalysator- und Diffusionsschicht abgeführt werden können. Neben der Leistungssteigerung bietet die Sättigung der Kathodenluft interessante Vorteile für ein Brennstoffzellensystem. Wird die gesättigte Luft mit Zelltemperatur zugeführt, verdampft kaum Wasser und das von der Anode zur Kathode permeierte Wasser kann ohne vorherige Kondensation direkt flüssig zur Anode zurückgeführt werden. Kann die Kathodenzuluft mit der Kathodenabluft und Teilen der Wärme des Anodenauslasses vorgewärmt und gesättigt werden, ist eine autarke Wärme- und Wasserversorgung des Systems gewährleistet. Das System kann auf einen zusätzlichen Wassertank verzichten.

Die Auswahl des Materials der bipolaren Platte zeigt einen geringen Einfluß auf die Wärmeverteilung im Stack. Die Wahl sollte daher auf Basis anderer Überlegungen wie Langzeitstabilität, Korrosionsanfälligkeit, elektrischer Leitfähigkeit und Kosten für Material und Bearbeitung getroffen werden.

Wie bei der Zelle beeinflussen die Designparameter des Short-Stacks eher die Strömungsverteilung als die Leistung. Erst bei starken Ungleichverteilungen sinkt die Leistung, da die Edukte verarmen. Als entscheidende Einflußgrößen für die Strömungs-

verteilung wurden die Anordnung der Stackmanifolds zueinander und Verhältnis f von Querschnittsfläche des Stackmanifolds zur Summe der Querschnittsflächen der Einzelauführungen identifiziert.

Das Design der Stackmanifolds in einer U-Anordnung zeigt für den Fünfceller eine gleichmäßigere Verteilung des Massenstroms auf die Einzelzellen als die Z-Anordnung. Die U-Anordnung bietet gerade bei kleinen Stacks Vorteile hinsichtlich des Bauraums und der Handhabbarkeit, da sich alle Anschlüsse an einer Seite befinden. Daher ist die U-Anordnung bei der Konstruktion eines kleinen Short-Stacks zu bevorzugen.

Beim untersuchten Short-Stack mit einem Verhältnis f von 0,6 wird der Anodenmassenstrom bei allen untersuchten Verteilerstrukturen im Betrieb gleichmäßig auf die Einzelzellen verteilt. Die Massenströme der Einzelzellen weichen um weniger als 5% voneinander ab. Auf der Kathode muß hingegen ein Verhältnis von 0,9 vorhanden sein, um die Massenströme ähnlich gut zu verteilen. Ist das Verhältnis kleiner, gewährleisten nur höhere Druckverluste über der Platte eine gleichmäßige Verteilung. Die Stackmanifolds sind daher möglichst groß zu gestalten. Größere Stackmanifolds verursachen außerdem geringere Druckverluste und halten die Strömung im laminaren Bereich. Für den Einzelfall muß entschieden werden, ob der vergrößerte Bauraum akzeptabel ist.

Die vorgestellten Ergebnisse sind nicht auf beliebige Stackkonstruktionen übertragbar. Die mit dem Modell durchgeführten Rechnungen geben Anhaltspunkte für eine Zell- und Stackkonstruktion. Die Konstruktion hängt immer stark von den technischen (zulässiger Druckverlust, Wärmevariation) und wirtschaftlichen (Preis, Brennstoffverluste) Rahmenbedingungen und Anforderungen ab. Mit dem entwickelten Stackmodell steht aber ein Modellierungswerkzeug zur Verfügung, das aufgrund seiner Flexibilität hinsichtlich der Geometrieerstellung die Errechnung der Stromdichte- und Temperaturverteilung unterschiedlichster Designs ermöglicht. Geplante Stack- und Zellkonstruktionen können somit mit dem Modell überprüft und bewertet werden.

Die im Rahmen der Arbeit neu entwickelten Meßmethoden eignen sich sehr gut zur Untersuchung der Strömungs- und Temperaturverteilung in Brennstoffzellen. Der zur Messung der Temperaturverteilung in DMFC-Zellen konzipierte und realisierte Aufbau kann auf ein Meßsystem zur Stromdichteverteilung erweitert werden. Das Modell hat gezeigt, daß starke Differenzen in der Stromdichte auch mit starken Differenzen in der Temperatur verbunden sind. So können Ungleichmäßigkeiten in der Stromdichte auch experimentell über die Temperatur identifiziert werden.

Um eine gleichmäßige Strömungsverteilung zu gewährleisten, ist die Abstimmung von Diffusionsschicht und Verteilerstruktur interessant. Erste Versuche mit einer Mäanderstruktur und einer üblicherweise verwendeten Diffusionsschicht haben eine Unterversorgung einiger Zellbereiche gezeigt. Große Teile des Eduktstroms strömen durch die Diffusionsschicht direkt vom Eintritt zum Austritt, da die Druckverluste im Mäander wesentlich größer als in der Diffusionsschicht sind.

8 Literaturverzeichnis

- [1] R. Menzer, B. Höhle, Th. Grube: „Potential unterschiedlicher Kraftstoffe bei ihrer Nutzung in Brennstoffzellensystemen“ in: VDI-Berichte Nr. 1565 – Innovative Fahrzeugantriebe, Düsseldorf, p 312, 2000.
- [2] P. J. de Wild, M. J. F. M. Verhaak: „Catalytic production of hydrogen from methanol“; Catalysis today 60, pp 3-10, 2000.
- [3] H. G. Düsterwald: „Untersuchungen eines Methanol-Reformerkonzepts unter den besonderen Bedingungen der Dynamik und Langzeitstabilität beim Einsatz im Brennstoffzellen PKW“; Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3452, 1997.
- [4] D. L. Brenchley: „Applications for micro chemical and thermal systems“ in Proceedings of the International Conference on Microreaction technology (IMRET) 5, Straßburg, 27-30. Mai, pp 343-349, 2001.
- [5] H. Dohle: „Entwicklung und Modellierung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC)“; Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3752, 2000.
- [6] S. von Andrian: „Verfahrensanalyse eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems für mobile Anwendungen“; Dissertation RWTH-Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3869, 2001.
- [7] R.W. Reeve, P.A. Christensen, A.J. Dickinson, A. Hamnet: „Development of a direct methanol fuel cell utilizing methanol tolerant cathode materials“ in: Proceedings of the 50th ISE Meeting, Pavia, Italien, 5-10. September, p 1029, 1999.
- [8] J.J. Zupancic, R.J. Swedo, S. Petty-Weeks: „Waterinsoluble proton conducting polymers“; US Patent Office, November 24, No. US4708981, 1987.
- [9] P.S. Kauranen, E. Skou, J. Munk: „Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and PtRu catalysts“; Journal of Electroanalytical Chemistry 404, pp 1-13, 1996.
- [10] B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, J.M. Leger: „Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum-based binary electrodes“; Journal of Electroanalytical Chemistry 127, pp 75-85, 1981.
- [11] F. Kadirgan, B. Beden, C. Lamy, J.M. Leger: „Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+palladium alloy electrodes“; Journal of Electroanalytical Chemistry 125, pp 89 -103, 1981.

- [12] D. R. Shin, D.H. Jung, C. H. Lee, Y. G. Chun: „Performance of direct methanol polymer electrolyte fuel cell“ in: Proceedings of the Fuel Cell Seminar, November 17-20, Orlando, Florida, pp 765, 1996.
- [13] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart: „The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen“; Journal of Electroanalytical Chemistry 261, pp 375-387, 1989.
- [14] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta: „Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells“; Journal of the Electrochemical Society 142, No. 12, pp 4143-4149, 1995.
- [15] M. Uchida, N. Eda, A. Ohta et al.: „Effects of microstructure of carbon support in the catalyst layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells“; Journal of the Electrochemical Society 143, No. 7, pp 2245-2251, 1996.
- [16] H. Dohle, H. Schmitz, T. Bewer, J. Mergel, D. Stolten: „Development of a compact 500W class Direct Methanol Fuel Cell Stack“; Journal of Power Sources, in Druck, 2002.
- [17] J. Stumper, S.A. Campbell, D. P. Wilkinson et al.: „In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells“; Electrochimica Acta 43, No. 24, pp 3773-3783, 1998.
- [18] K. Scott, P. Argyropoulos, W.M. Taama: „Carbon dioxide evolution patterns in direct methanol fuel cells“; Electrochimica Acta 44, pp 3575-3584, 1999.
- [19] D. Epp, D. Watkins, K. Dircks: „Fuel cell with a fluid flow field plate“; US Patent Office, No. US4988583, Juni 1991.
- [20] K. Scott, P. Argyropoulos, A. Simoglou, W.M. Taama: „Performance and modelling of direct methanol fuel cell stacks“ in: Proceedings of the International Fuel Cell Conference, Nagoya, Japan, 30. November–2. Dezember, pp 137-140, 1999.
- [21] T. V. Nguyen: „A gas distributor design for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells“; Journal of the Electrochemical Society 143, No. 5, pp L103-L109, 1996.
- [22] U. Reus: „Mathematische Simulation einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle“; Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3297, 1996.

- [23] Ch. Rechenauer: „Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen“; Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 2752, 1995.
- [24] J. T. Wang, R. F. Savinell: „Simulation studies on the fuel electrodes of a methanol air polymer electrolyte fuel cell“ in: Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, ECS Proceedings Volume 94-23, 1994, pp 326-344.
- [25] K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank: „Performance and modeling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell“, Journal of Power Sources 65, pp 159–171, 1997.
- [26] K. Scott, P. Argyropoulos, W.M. Taama, S. Kramer, K. Sundmacher: „The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell“; Journal of Power Sources 83, pp 204-216, 1999.
- [27] K. Scott, P. Argyropoulos, K. Sundmacher: „A model for the liquid feed direct methanol fuel cell“; Journal of Electroanalytical Chemistry 477, pp 97-110, 1999.
- [28] K. Scott, P. Argyropoulos, W.M. Taama: „Pressure Drop modelling for liquid feed direct methanol fuel cells“; Chemical Engineering Journal 73, pp 217-245, 1999.
- [29] K. Scott, P. Argyropoulos, W.M. Taama: „Hydrodynamic modelling of direct methanol liquid feed fuel cell stacks“; Journal of Applied Electrochemistry 30, pp 899-913, 2000.
- [30] K. Scott, P. Argyropoulos, W.M. Taama: „One-dimensional thermal model for liquid feed direct methanol fuel cell stacks“; Journal of Power Sources 79, pp 169-198, 1999.
- [31] J. Mosig: „Dreidimensionale mathematische Modellierung einer Brennstoffzelle mit Protonen-Austausch-Membran (PEMFC)“; Dissertation RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3480, 1997.
- [32] R. E. White, D. Thirumalai: „Mathematical modeling of Proton-Exchange-Membrane Fuel-Cell stacks“; Journal of the Electrochemical Society 144, No. 5, pp 1717-1723, 1997.
- [33] G. Belmonte, M. Chindemi, A. Malandrino, N. Mancini: „A bipolar plate and manifold design tool for Solid Oxide Fuel Cell Stacks“ in: Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern, Schweiz, 3-7. Oktober, pp 327-337, 1994.

- [34] J. Kaskimies: „Gas flow in the cathode of a solid polymer fuel cell“; Master Thesis, Helsinki university of technology, Department of engineering physics and mathematics, 2000.
- [35] K. Schäfer, E. Lax: „Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik -2. Teil, Bandteil b“; 6. Auflage, Berlin, pp 1-27, 1962.
- [36] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld: „Polymer Electrolyte Fuel Cell Model“; Journal of the Electrochemical Society 138, No.8, pp 2335-2341, 1991.
- [37] X. Ren, W. Henderson, S. Gottesfeld: “Electro-Osmotic drag of water in ionomeric membranes. New measurements employing a direct methanol fuel cell“; Journal of the Electrochemical Society 144, No.9, pp. 267-270, 1997.
- [38] M. Eikerling: „Theoretische Modellierung der elektro-physikalischen Eigenschaften, der Struktur und Funktion von Niedertemperatur-Ionenaustauschmembranen“; Dissertation TU München, 1999.
- [39] D. M. Bernadi, M. W. Verbrugge: „A mathematical model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell“; Journal of the Electrochemical Society 139, pp 2477-2491, 1992.
- [40] T. Elliger: „Analyse des hydraulischen Widerstandes der Diffusionselektrode einer Brennstoffzelle“; Diplomarbeit Universität Dortmund, 2001.
- [41] H. Brauer: „Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen“, Aarau, p 749, 1971.
- [42] M. Fourar, S. Bories: „Experimental study of air-water two-phase flow through a fracture (narrow channel)“; Int. Journal of multiphase flow, Vol. 21, No.4, pp. 621-637, 1995.
- [43] Verein Deutscher Ingenieure: „VDI-Wärmeatlas“; 4. Auflage, Düsseldorf, 1984.
- [44] W. Beitz, K.H.Küttner: „Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau“; 15. Auflage, Berlin, p 245, 1983.
- [45] C. Hamann, W. Vielstich: „Elektrochemie II – Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie“; 1. Auflage, Weinheim, pp 16-21, 1981.
- [46] R. Helmig: „Multiphase flow and transport processes in the subsurface: a contribution to the modeling of hydrosystems“; 1. Auflage, Berlin, p 75, 1997.
- [47] J. H. Spurk: „Strömungslehre – Einführung in die Theorie der Strömungen“; 4. Auflage, Berlin, pp 164-167, 1996.

- [48] R. Neitzel: „Experimentelle Untersuchung und Simulation der Strömungsverteilung in einer Brennstoffzelle“; Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1999.
- [49] T. Beckmann: „Untersuchung und Optimierung der anodenseitigen Strömungsverteilung einer DMFC“; Diplomarbeit, UGH Essen, 2000.
- [50] O. Klene: „Entwicklung eines hochauflösenden Meßverfahrens zur Bestimmung der Stromdichteverteilung in Brennstoffzellen“; Diplomarbeit, FH Bielefeld, 2001.
- [51] A. Palt: „Experimentelle Untersuchung des Wärmehaushalts in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC)“; Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2001.
- [52] Datenblatt der Firma „Phase4 Infrared“, USA.
- [53] W. Wagner: „Wärmeübertragung“; 5. Auflage, Würzburg, pp 217-231, 1998.
- [54] T. Nguyen-Xuan: „Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten zur Differenzierung der einzelnen Überspannungen in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen“; Diplomarbeit TU Berlin, 2001.
- [55] D. W. Marquardt: „An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters“; Journal of the Society of Industrial and Applied Mathematics 11, No. 2, pp 431-441, 1997.
- [56] D. Bevers, M. Wöhr, K. Yasuda, K. Ogura: „Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode“; Journal of applied electrochemistry 27, pp 1254-1264, 1997.
- [57] H. Bandemer, A. Bellmann: „Statistische Versuchsplanung“, 4. Auflage, Leipzig, pp 78-96, 1994.
- [58] J. T. Müller: „Direktverstromung flüssiger Energieträger in Brennstoffzellen“; Dissertation RWTH Aachen, 1999.
- [59] R. Jeschar, R. Alt, E. Specht: „Grundlagen der Wärmeübertragung“; 3. Auflage, Goslar, pp 332-344, 1990.
- [60] Datenblatt der Firma „Schunk Kohlenstofftechnik GmbH“, 35452 Heuchelheim.

Anhang A –Nomenklatur

Lateinische Buchstaben	Einheit	Bedeutung
A	[m ²]	Elektrodenfläche, Fläche
b	[V/dec]	Tafel-Steigung
c	[M]–[mol/l]–[mol/m ³]	Konzentration
C ₂	[1/m]	Druckverlustbeiwert
c _p	[J/(kg·K)]	Wärmekapazität
C _{satt}	[s/mol]	Proportionalitätskonstante
C _{spez}	[cm ³ /g _{H2O}]	CO ₂ Löslichkeit
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
d _h	[m]	Hydraulischer Durchmesser
E	[V]	Potential
F	[A·s/mol]	Faraday Konstante (96485 A·s/mol)
F	[N·m/m ³]	Spez. Momentensenke/quelle
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
ΔG	[J/mol]	Freie Reaktionsenthalpie
ΔH	[J/mol]	Enthalpie
I	[A]	Strom
i	[A/m ²]	Stromdichte
k	[m ²]	Permeationswiderstand
k	[l/(mol·s)]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k _{rel}	[-]	Relative Gaspermeabilität der Pore
L	[m]	Kanal- oder Rohrlänge
m	[kg]	Masse
ṁ	[kg/s]	Massenstrom
M	[kg/mol]	molare Masse
ṅ	[mol/s]	Molenstrom
Nu	[-]	Nusseltzahl

p	[bar]	Druck
Pe	[-]	Pecletzahl
P_i	[-]	Fitparameter
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
r	[-]	Dragfaktor
R	[J/(mol·K)]	allgemeine Gaskonstante
R	[Ω]	Ohm'scher Widerstand
Re	[-]	Reynoldszahl
S	[W/m ³]	spez. Energiesenke/quelle
ΔS	[J/(mol·K)]	Entropie
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
U	[V]	Spannung
u	[m/s]	Geschwindigkeit in x-Richtung
V	[m ³]	Volumen
$\dot{V}$	[l/min] – [l/h]	Volumenstrom
v	[m/s]	Geschwindigkeit in y-Richtung
w	[m/s]	Geschwindigkeit in z-Richtung
x	[-]	Molanteil
x	[-]	Raumrichtung
x	[m]	Ausdehnung in x-Richtung, Breite
z	[-]	Gasvolumenanteil
z	[-]	Ladungszahl, Anzahl an Elektronen
z	[-]	Raumrichtung

Griechische Buchstaben	Einheit	Bedeutung
α	[-]	Durchtrittsfaktor
α	[W/(m ² ·K)]	Wärmeübergangskoeffizient
α	[°]	Winkel
$1/\alpha$	[1/m ²]	Druckverlustbeiwert
χ	[V·s/mol]	Proportionalitätskonstante
η	[V]	Überspannungen
φ	[V]	Potential
λ	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit
λ	[-]	Luftzahl
η_{th}	[-]	Exergetischer Wirkungsgrad
Φ	[W/m ²]	Strahlungsfluß
Ψ	[-]	Wassergehalt der Membran
β	[cm ³ _{CO₂} /(g _{H₂O} · bar)]	Löslichkeitskoeffizient
δ	[m]	Dicke
ε	[-]	Lückengrad
ϕ	[-]	Korrekturfaktor für Druckverlust
ϕ	[W/m ²]	Strahlungsfluß
γ	[V]	Proportionalitätskonstante
κ	[-]	Methanolzahl
λ	[W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit
μ	[-]	Umwegfaktor
μ	[Pa·s]	dynamische Viskosität
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ρ	[kg/m ³]	Dichte
τ	[-]	Transmissionskoeffizient
ξ	[-]	Reibungsbeiwert
ζ	[-]	Massenanteil

Indizes	Bedeutung
0	Standardbedingungen, Leerlauf
An	Anode, anodisch
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
diff	Diffusion
direkt	Direktumsetzung von Methanol
drag	Elektroosmotischer Drag
H ₂ O	Wasser
K	Kondensation
Kat	Kathode, kathodisch
MeOH	Methanol
perm	Permeation
sim	Simulation
th	Thermodynamisch
V	Verdampfung
Verteil	Verteiler

Abkürzungen	Bedeutung
AFC	Alkaline Fuel Cell
CH ₃ OH	Methanol
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly
MeOH	Methanol
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEFC	Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell
Pt	Platin
Pt-Ru	Platin-Ruthenium
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

Anhang B – Ergänzende Gleichungen und Abbildungen

Ergänzende Gleichungen zur Modellierung

Polynomische Anpassung des technischen CO₂-Löslichkeitskoeffizienten

$$\beta = 8 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 0,0014 \cdot T^2 - 0,0633 \cdot T + 1,6747 \quad \left[\frac{\text{cm}^3_{\text{CO}_2}}{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{atm}} \right]$$

mit: T – Temperatur [°C]

Empirische Anpassung der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks

$$\log_{10} p_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}} = -2,1794 + 0,02953 \cdot T - 9,1837 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1,4454 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \quad [\text{bar}]$$

mit: T – Temperatur [°C]

Bestimmung der binären Diffusionskoeffizienten nach Fuller, Schettler und Giddings

$$D_{12} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \right)^{1/2} \cdot 1,013}{p \left[\left(\sum v_1 \right)^{1/3} + \left(\sum v_2 \right)^{1/3} \right]^2} \quad [\text{cm}^2/\text{s}]$$

mit: M – Molmasse [kg/kmol]

T – Temperatur [K]

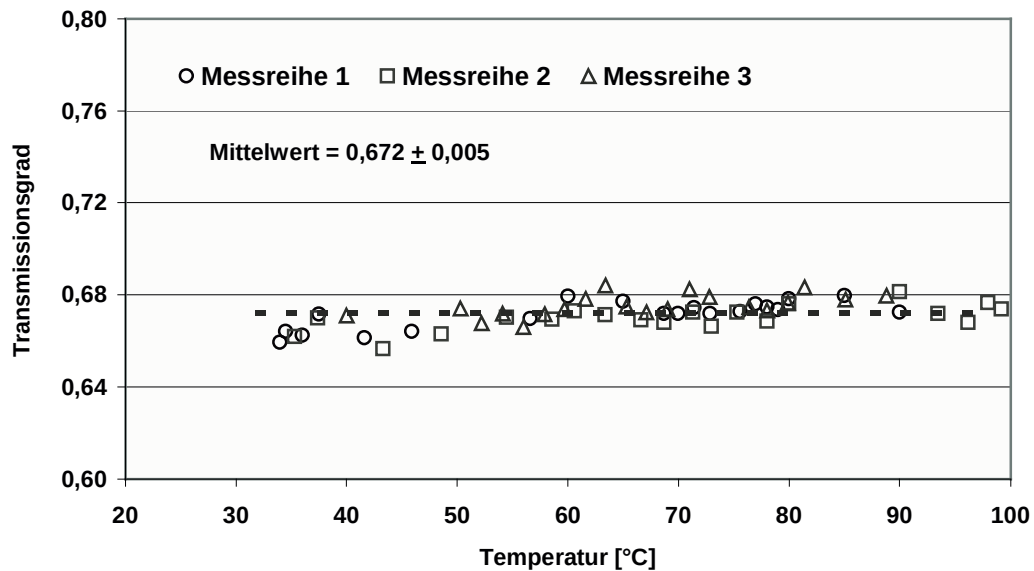
p – Druck [bar]

v – Diffusionsvolumen [-]

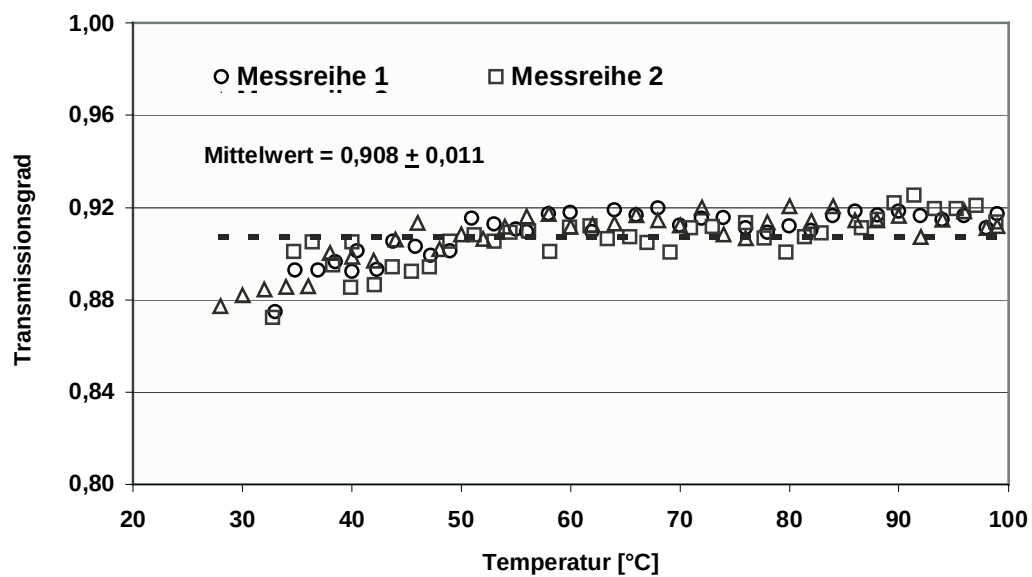
Stoff	Luft	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂	CH ₃ OH
v	20,1	16,6	17,9	35,9	26,9	29,9

Ergänzende Messungen

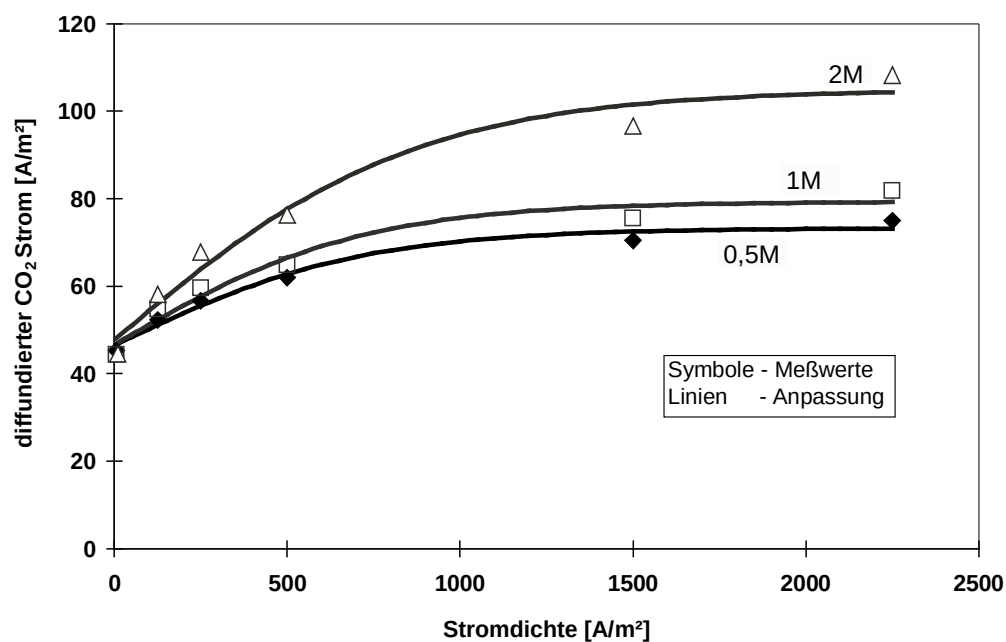
Transmissionsgrade von ZnSe und PTFE



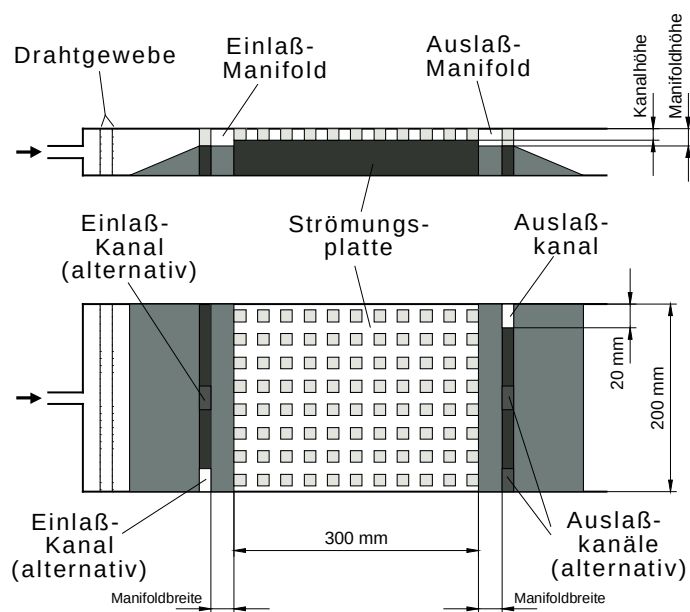
Temperaturabhängigkeit des Transmissionsgrades einer 10mm dicken ZnSe-Scheibe



Temperaturabhängigkeit des Transmissionsgrades einer 110µm dicken PTFE-Folie

CO₂-Diffusion

Vergleich von gemessener und nach Gleichung (2.8) angepaßter CO₂ Diffusion bei 85°C und 2bar

Aufbau der Druckverlusttestzelle

Aufbau der Strömungszelle zur Kathodenuntersuchung [48]

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-3) des Forschungszentrums Jülich.

Ich danke Herrn Professor Detlef Stolten für die sehr gute und wohlwollende Betreuung meiner Arbeit als Doktorvater. Bei Herrn Dr. Jiri Divisek bedanke ich mich für die fachliche Unterstützung und die anregenden Diskussionen, die wesentlich zur Entstehung der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Kurt Kugeler danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Die äußerst freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre am IWV-3 habe ich stets genossen. Ich danke allen die dazu beigetragen und mich unterstützt haben. Dabei möchte ich folgenden Personen meinen besonderen Dank aussprechen:

Herrn Jürgen Mergel für die organisatorische und fachliche Unterstützung als Abteilungsleiter der Abteilung „Elektrochemische Wandler Niedertemperatur“ und als Kollege.

Herrn Dr. Hendrik Dohle für die zahlreichen fachlichen Anregungen und die überaus kollegiale „Büroatmosphäre“.

Frau Rita Jung für die tatkräftige Unterstützung bei der Programmierung und die Geduld, die sie dabei mit mir bewiesen hat.

Herrn Dieter Froning und Herrn Alf Bauer für die Hilfestellung bei allen computertechnischen Problemen.

Besonders danken möchte ich auch den Herren Reinhard Neitzel, Thinh Nguyen-Xuan, Thomas Beckmann, Olaf Klene und Andreas Palt die im Rahmen Ihrer Diplomarbeiten maßgeblich zur Durchführung und zum Gelingen der Experimente beigetragen haben.

Besonders wichtig waren und sind mir all die Menschen in meinem privaten Umfeld, die mich moralisch unterstützt und motiviert haben.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4029
Februar 2003
ISSN 0944-2952