

Simulation von Brennstoffzellen am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

E. Fontes, Almut Seyderhelm*

Die mathematische Modellierung mit Hilfe von partiellen Differentialgleichungen wird zunehmend in vielen Bereichen der Chemietechnologie eingesetzt und in erster Linie zur Einschätzung und Beurteilung einer großen Anzahl von physikalisch-chemischen Phänomenen genutzt. Eine Forschungsgruppe am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg unter der Leitung von Dr. Jürgen Schumacher beschäftigt sich mit der Modellierung von Brennstoffzellen mit Hilfe eines kommerziellen Finite-Elemente-Programms [1 - 3].

Der Erfolg moderner Modellierungssoftware beruht auf ihrer Flexibilität. Traditionelle Finite-Elemente- oder Finite-Volumen-Pakete basieren auf fest programmierten multiphysikalischen Kopplungen, die oft eingebunden sind in sogenannte Kopplungselemente, oder durch vorgegebene Nutzerprogramme. Da sich jedoch nie alle Möglichkeiten gekoppelter Phänomene voraussagen lassen, muss eine geeignete Software gleichungsbasierte Eingaben ermöglichen und auch in der Lage sein, beliebige Gleichungssysteme mit fast allen multiphysikalischen Kopplungen, die überhaupt möglich sind, zu lösen [4, 5].

In Zukunft werden Brennstoffzellen als Stromquelle für Fahrzeuge, in tragbaren oder stationären elektronischen Geräten dienen. Die Modellierung von Brennstoffzellen ist eine multiphysikalische Aufgabe, weil sie Elektrostatik, Strömungsdynamik, Stoff- und Wärmetransport und elektrochemische Reaktionen umfasst. Die Kopplung in einem solchen Modell ist zudem häufig hochgradig nicht-linear.

Die Brennstoffzellen-Gruppe am Fraunhofer Institut beschäftigt sich mit der Verteilung der Stromdichte in Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC). Eine der größten Herausforderungen ist dabei die Entwicklung des Brennstoffzellen-Stacks, denn dieser steuert Energieverluste und Effizienz der Brennstoffzelle. Im Folgenden werden einige Modellierungen beschrieben, die Christoph Ziegler und Jürgen Schuma-

cher mit dem gleichungsbasierten Finite-Elemente-Paket FEMLAB durchgeführt haben [1 - 3].

Die Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle produziert keine Abfallprodukte wie NO_x und SO_x , die sonst üblicherweise bei Verbrennungsprozessen auftreten. Für die Automobilindustrie spielt vor allem die hohe Effizienz der Brennstoffzelle eine wichtige Rolle, während für tragbare elektronische Geräte die im Vergleich zu Batterien lange Betriebsdauer, bezogen auf die Gewichtseinheit, von großer Bedeutung ist. Die Gruppe von Jürgen Schumacher beschäftigt sich mit Brennstoffzellen für tragbare Elektrogeräte, die in erster Linie handlich und leicht sein müssen.

In der PEMFC dient Wasserstoff als Treibstoff, die Oxidation von Wasserstoff ist also die wichtigste anodische Reaktion. An der Kathode wird Sauerstoff als Oxidationsmittel zu Wasser reduziert (siehe auch die Reaktionsgleichungen). Diese Redoxreaktionen steuern, wie in Abb. 1 dargestellt, die Elektronen über einen externen Verbraucher.

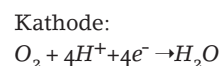
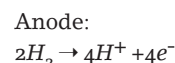


Abb. 1 zeigt eine am Fraunhofer Institut entwickelte Brennstoffzelle. Der Strom fließt von der Anode zur Kathode. Die Anode hat Kontakt zu einer Stromquelle,

die Kathode zu einem Stromabnehmer, der die Zelle mit einem externen Stromkreis verbindet und auch die Gasspeisungskanäle umfasst. Die Elektroden haben direkten Kontakt mit dem Elektrolyten und dem elektrolyttransportierenden Material.

Die Modellgleichungen

Die Schwierigkeiten bei der Modellierung einer Brennstoffzelle bestehen darin, dass verschiedene gekoppelte physi-

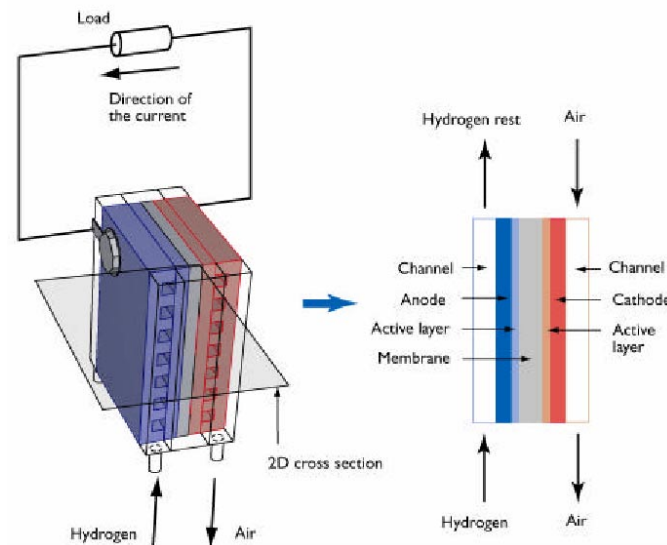


Abb. 1. Prinzip einer Einheit einer PEMFC Brennstoffzelle.

kalische Phänomene beteiligt sind und außerdem in verschiedenen Bereichen unterschiedliche abhängige Variablen gelten.

Es werden Subdomains modelliert, die im 2D-Querschnitt in Abb. 1 dargestellt sind. Im Gaskanal bestimmt die Navier-Stokes-Gleichung das Strömungsprofil:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla p = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

(1) Anoden- und Kathodenkanäle

wobei η die Viskosität der Flüssigkeit, ρ die Dichte, \mathbf{u} den Geschwindigkeitsvektor und p den Druck beschreibt. Die Randbedingungen sind durch die Geschwindigkeit am Einlass, den Druck am Auslass, no-slip-Bedingungen an den Kanalwänden und die Kopplung mit den Gleichungen für einen Fluss durch ein poröses Medium an der Schnittstelle zur Elektrode gegeben. Die Navier-Stokes-Glei-

* E. Fontes, A. Seyderhelm, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Heidenhofstraße 2, D-79110 Freiburg, Tel: (07 61) 45 88 53 35;

FEMLAB GmbH, Berliner Straße 4, D-37073 Göttingen, Tel: (05 51) 99 721-0, Fax: (05 51) 99 721-29, info@femlab.de; www.femlab.de.

chungen sind mit den Gleichungen für den Fluss durch ein poröses Medium über die Druckbedingungen und die Massenerhaltung gekoppelt. In der porösen Elektrode werden das Darcy'sche Gesetz und die Kontinuitätsgleichungen angewendet:

$$\nabla \cdot \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p \right) = 0 \quad (2) \text{ poröse Pufferschicht}$$

wobei k die Permeabilität des porösen Materials beschreibt. In der aktiven Schicht löst das Gas die Elektrolyte auf und reagiert auf der Oberfläche des Katalysators. Dies erzeugt in der Kombination von Darcy's Gesetz und der Kontinuitätsgleichung eine Senke, einen negativen Quellterm. Die Gleichung ist mit der obigen Gleichung durch die Kontinuität von Druck und Fluss gekoppelt. Die Senke ist nicht nur von der erwähnten Kombination, sondern auch von dem örtlichen Elektronen- und Ionenpotenzial abhängig.

$$\nabla \cdot \left(-\frac{k}{\eta} \nabla p \right) = f(c_i, \phi_i, \phi_e)$$

(3) aktive Schichten

wobei c_i die Konzentration der Reaktanden Wasserstoff oder Sauerstoff, ϕ_i das ionische und ϕ_e das elektronische Potenzial beschreiben. Die Funktion f stellt die Kinetik für die Ladungsdurchtritts-Reaktionen in den porösen Elektroden dar. Die Randbedingung für den Fluss durch die Membran ist eine isolierende Bedingung, d. h. der Gasfluss ist senkrecht zur Membran gleich Null. Außerdem wird der Wasserdurchfluss durch die Membran modelliert. Dies geschieht mit Hilfe der Schögl-Gleichung, die den ionischen Potenzialgradienten und den Druck mit dem Wassertransport koppelt:

$$\nabla \cdot \left(-\frac{k_{\phi,w}}{\eta_w} z_f c_f F \nabla \phi_i - \frac{k_w}{\eta_w} \nabla p_w \right) = g(c_i, \phi_i, \phi_e)$$

(4) aktive Schichten und Membran

In dieser Gleichung beschreibt g eine Quelle oder eine Senke für das sich bildende Wasser, $k_{\phi,w}$ beschreibt den proportionalen Anteil der Wassermoleküle, die durch ein Proton, das durch die Membran diffundiert, mitgezogen werden, z_f ist die Ladung der aktiven Gruppen in der Membran, c_f die Ladungsdichte in der Membran und F die Faraday'sche Konstante. Die Funktion g ist abhängig von der Wasserkonzentration in der Gasphase in den Elektroden und der Wasserproduktion in der sauerstoffreduzierten

Reaktion. Der Wassergehalt in der Gasphase bestimmt die Kondensation oder Verdampfung des gebildeten Wassers. Die Funktion g in der Membran ist gleich Null.

Durch die obigen Gleichungen wird der Fluss einer Einheitszelle im Zusammenhang mit der Ladungs- und der Stoffbilanz bestimmt. Die Stoffbilanzen im Gaskanal und den Diffusionsschichten werden durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\nabla \cdot (-D_{i,m} \nabla c_i + c_i \mathbf{u}) = 0$$

(5) Gaskanal und Diffusionsschicht

wobei $D_{i,m}$ den Diffusionskoeffizienten beschreibt und von der Zusammensetzung abhängig ist, c_i beschreibt die Konzentration des diffundierenden Stoffes. Die Massenbilanz kann für alle Stoffe außer einem definiert werden, weil die Kontinuitätsgleichung bereits die Massenbilanz definiert. Die Randbedingungen sind gegeben durch die Anordnung der Einlässe, die Kontinuität der Durchflussmenge durch die aktiven Schichten, die isolierenden Bedingungen aller festen Wände und die Konvektionsbedingungen am Auslass.

Die Massenbilanz-Gleichung der aktiven Schichten lautet:

$$\nabla \cdot (-D_{i,m} \nabla c_i + c_i \mathbf{u}) = k_1 f(c_i, \phi_i, \phi_e)$$

(6) aktive Schichten

wobei die Funktion f bereits oben für die Reaktionskinetik an den Elektroden eingeführt wurde und k_1 einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Die Randbedingungen für die obige Gleichung werden aufgrund der Kontinuität des Flusses durch die poröse Pufferschicht der Elektrode erreicht und mit den isolierenden Bedingungen aller festen Wände und der Membran. Die Stoffbilanzen müssen mit den Bilanzen für den Ionen- und Elektronenstrom gekoppelt werden, letzterer ist

durch das Ohmsche Gesetz und die Kontinuitätsgleichung gegeben. Für die Diffusionsschichten der Elektrode ergibt sich folgende Gleichung:

$$\nabla \cdot (-\kappa_e \nabla \phi_e) = 0 \quad (7) \text{ Diffusionsschicht}$$

wobei κ_e die elektronische Leitfähigkeit der Elektrode beschreibt. Die Randbedingungen bestimmen das Potenzial am Kontakt mit der Stromquelle, die Kontinuität des Stromflusses und das Potential der aktiven Schicht sowie die elektrische Isolation. Die Bilanz in der aktiven Schicht ergibt:

$$\nabla \cdot (-\kappa_e \nabla \phi_e) = k_2 f(c_i, \phi_i, \phi_e)$$

(8) aktive Schicht

wobei f wieder die Funktion beschreibt, die die Reaktionskinetik an der Elektrode bestimmt, und k_2 ein Proportionalitätsfaktor ist. Die Größe auf der rechten Seite beschreibt einen Abfluss an der Anode und eine Quelle an der Kathode. Die Randbedingungen werden durch die Kontinuität des Stroms und das Potenzial gegen die Diffusionsschicht und die gesamte Isolation gegeben. Der Ionenstrom bestimmt sich aus der Massenbilanz von Wasserstoffionen mit einem Diffusions-, Migrations- und Konvektionsterm. Der Transport des Ionenstroms durch Diffusion und Konvektion wird vernachlässigt, was die folgende Gleichung in den aktiven Schichten veranschaulicht:

$$\nabla \cdot (-\kappa_i \nabla \phi_i) = k_3 f(c_i, \phi_i, \phi_e)$$

(9) aktive Schichten

wobei κ_i die Ionenleitfähigkeit beschreibt, die vom Wassergehalt abhängig ist, f ist die Funktion für die Reaktionskinetik an der Elektrode, und k_3 beschreibt einen Proportionalitätsfaktor. Die rechte Seite der obigen Gleichung beschreibt eine Quelle in der anodischen und eine Senke der kathodischen aktiven Schicht.

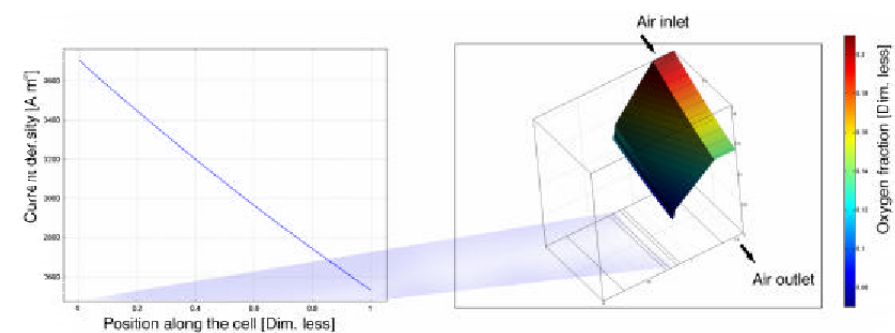


Abb. 2. Die Stromdichteverteilung (rechts) und die Sauerstoffkonzentration in der Kathode und dem Kathodenkanal.

Die Gleichung für die Membran wird durch die Konduktivität für den Strom gegeben:

$$\nabla \cdot (-\kappa_i \nabla \phi_i) = 0 \quad (10) \text{ Membran}$$

Die Randbedingungen für das Ionenpotenzial haben an allen Rändern isolierende Bedingungen. Die Größe des Ionenpotenzials wird durch die Quellen und Abflüsse bestimmt und wird daher nicht durch einen Rand begrenzt.

Die oben genannten Gleichungen zeigen komplizierte Kopplungen in einem relativ einfachen Brennstoffzellenmodell. Die Quellen und Abflüsse in den aktiven Schichten koppeln die Zusammensetzung des ionischen und elektrischen Potenzials. Die inneren Ränder bestimmen die Stoffkontinuität, Zusammensetzung, Potenzial oder Isolierung. Die Massenbilanz und die Stoffbilanz sind ebenso durch die Kontinuitätsbedingung gekoppelt.

Dieses Gleichungssystem kann für ein traditionell starres Finite-Elemente-Programm ein schwerwiegendes Problem darstellen. Relativ einfach dagegen ist die Lösung dieser Aufgabenstellung mit einem gleichungsbaisierten Programm wie FEMLAB.

Ergebnisse der Modellierung

Eine der wichtigsten Fragen bei der Entwicklung einer Brennstoffzelle ist die Verteilung der Stromdichte. Diese bestimmt sowohl den Wirkungsgrad des Katalysators als auch die gesamte Nutzleistung, die mit einer Brennstoffzelle erreicht werden kann. Im untersuchten Fall ist die Brennstoffzelle ziemlich klein, und die Temperatur bleibt konstant. In einer größeren Zelle können Ungleichförmigkeiten der Stromdichte aufgrund von Materialverschleiß größere Temperaturgefälle und eine geringere Leistung zur Folge haben.

Abb. 2 zeigt die Konzentrationsverteilung im Kathodenkanal, den Puffer- und den aktiven Schichten bei einer Zellenspannung von 5,0 V. Der x-y-Graph zeigt außerdem die Stromdichteverteilung entlang einer vertikalen Linie in der Mitte der Membran. Die Simulation ergibt, dass die Stromdichte in diesem Falle in erster Linie von der Sauerstoffverteilung bestimmt wird.

Außerdem ist in Abb. 2 ein großer Konzentrationsgradient entlang der Stärke der Pufferschicht in der Zelle zu erkennen. Die Konzentration entlang einer horizontalen Linie in Abb. 2 würde ein ziemliches Gefälle vom Kanal zur aktiven Schicht zeigen. Die Konzentration fällt

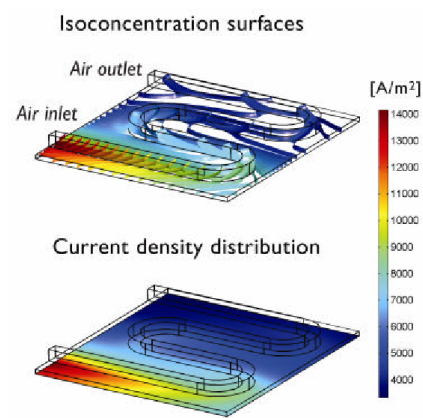


Abb. 3. Konzentration und Stromdichteverteilung in der Kathode und dem Gaskanal in einer PEMFC.

aufgrund des Sauerstoffverbrauchs bei der Elektronen-Transfer-Reaktion in der aktiven Schicht noch stärker.

An Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme wurde dieses Phänomen mit Hilfe eines 2D-Querschnitts einer PEMFC analysiert. Eine entsprechende Analyse kann auch in einer 3D-Zelle mit einer komplexeren Kanalstruktur durchgeführt werden. Abb. 3 zeigt Konzentration und Stromverteilung in einem Bereich einer PEMFC mit serpentin förmigen Gaskanälen. Auch in diesem Fall wird die Stromdichteverteilung durch die Einspeisung des Sauerstoffes bestimmt. Dennoch ist das Stromverteilungsmodell etwas komplizierter und die Entwicklung dieser Zelltypen schwieriger. Das Design der Dichte und der Struktur der aktiven Schicht kann zunächst in einer 2D-Struktur modelliert und dann in eine 3D-Struktur überführt werden.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen die Leistungsfähigkeit gleichungsbasierter Programme wie FEMLAB bei der Bearbeitung von nicht-standardisierten multiphysikalischen Kopplungen. Gleichungsbasierte Modellierungen bieten ein schnelle und effiziente Methode, um sich mit Katalysatorstrukturen und Elektrodenkinetik vertraut zu machen, denn die kinetischen Ausdrücke können direkt in die Bilanz-Gleichungen eingegeben werden. Die Tatsache, dass sich die Gleichungen vollständig koppeln lassen und nicht einzeln nacheinander berechnet werden müssen, wie das oft in benutzerdefinierten Funktionen der traditionellen Programme der Fall ist, hat eine numerische Stabilität und Robustheit zur Folge, die insbesondere für hochgradig nichtlineare Probleme, wie sie bei der Simulation von Brennstoffzellen auftauchen, notwendig ist.

Literatur

- [1] A. Schmitz, J. Schumacher, C. Ziegler, M. Tranitz, E. Fontes, C. Hebling, Modeling of the Planar Self-Breathing PEMFC, *European Fuel Cell Forum*, Luzern 2003.
- [2] A. Schmitz, J. Schumacher, C. Ziegler, M. Tranitz, E. Fontes, C. Hebling, Characterisation and Modeling of Planar Self-breathing PEMFC, Presented at the *Eighth Grove Fuel Cell Seminar*, London 2003.
- [3] E. Fontes, P. Byrne, J. Schumacher, N. Vasileiades, O. Parhammar, A. Schmitz, Influence of the Microstructure of the Catalyst Layer on the Performance of PEMFC Cathode, *Nanotech 2003*, San Francisco 2003.
- [4] E. Fontes, Phil Byrne, O. Parhammar, Mass and Momentum Transport in the PEMFC Cathode, *Electrochemical Society Meeting*, Extended Abstracts, Salt Lake City 2003.
- [5] N. Vasileiadis, N. Brandon, D. Brett, V. Vesovic, A. Kucernak, E. Fontes, Numerical Modeling of a Polymer Electrolyte Fuel Cell, Presented at the *Grove Fuel Cell Seminar*, Amsterdam 2002.

Nürnberg präsentiert Messeverbund

Vom 16. bis 18. März erwarten in Nürnberg drei Fachmessen mit etwa 850 Ausstellern ungefähr 15 000 Fachbesucher: die POWTECH, die TechnoPharm und die ExploRisk. Für die gesamte mechanische Verfahrenstechnik sowie die Partikelanalytik ist die POWTECH die Leitmesse. Zeitgleich findet der PARTEC-Kongress statt, zu dem Spezialisten der Partikeltechnologie, Wissenschaftler und Ingenieure aus aller Welt kommen. POWTECH und PARTEC werden u. a. faszinierende Einblicke in die Nanotechnologie geben. Die neuesten Entwicklungen für die Verfahrenstechnik und Analytik werden im Themenpavillon „Nano goes POWTECH“ vorgestellt. Schwerpunkt der TechnoPharm ist die Prozesstechnik für die Pharmaindustrie, die Kosmetik, Diätetik und Health Food. Sie wird vom „International Meeting on Pharmaceuticals, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology“ begleitet. Neu ist der Themenpavillon „Pharmaverpackung“. Schwerpunkte der dritten Fachmesse – der ExploRisk – sind Anlagensicherheit und Explosionsschutz. Zeitgleich findet ein Symposium dazu statt.