

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/012904 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/04 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH02/00382 (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 2002 (12.07.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 01810741.7 27. Juli 2001 (27.07.2001) EP
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ABB RESEARCH LTD [CH/CH]; Affolternstrasse 52, CH-8050 Zürich (CH). E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): OHLER, Christian [DE/CH]; Burghaldenstrasse 9, CH-5400 Baden (CH). CHRISTEN, Thomas [CH/CH]; Heigelweg 17, CH-5413 Birnenstorf (CH).
- (74) Anwalt: ABB SCHWEIZ AG; Intellectual Property (CH-LC/IP), Brown Boveri Strasse 6, CH-5400 Baden (CH).
- Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING THE METHANOL CONCENTRATION IN DIRECT METHANOL FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REGELUNG DER METHANOLKONZENTRATION IN DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a direct methanol fuel cell and to a method for controlling the methanol concentration without requiring the provision of additional methanol concentration sensors (47). Instead, the current-voltage characteristic curves of the fuel cell (40) are sampled using small variations of the system variables current I and methanol concentration M, and information used for controlling is obtained therefrom. In systems possessing an electrical buffer (49), a connected consumer is supplied without interruption despite the abandonment, as described by the invention, of the optimal operating point of the fuel cell.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle beziehungsweise ein Verfahren zur Regelung der Methanolkonzentration, welches ohne zusätzlichen Methanolkonzentrations-Sensor (47) auskommt. Statt dessen werden durch kleine Variationen der systemgrößen Strom I und Methanolkonzentration M die charakteristischen Strom-Spannungskennlinien der Brennstoffzelle (40) abgetastet und daraus Informationen zur Regelung gewonnen. Bei Systemen, welche über einen elektrischen Zwischenspeicher (49) verfügen, wird ein angeschlossener Verbraucher trotz des erfindungsgemässen Verlassens des optimalen Operationspunktes der unterbrechungsfrei versorgt.



WO 03/012904 A2

## BESCHREIBUNG

### VERFAHREN ZUR REGELUNG DER METHANOLKONZENTRATION IN DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLEN

5

#### TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (Direct Methanol Fuel Cells DMFC). Sie betrifft ein Verfahren zur Regelung der Methanolkonzentration in DMFC Systemen gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Bestimmung der Methanolkonzentration in DMFCs gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruchs 9.

#### STAND DER TECHNIK

Als Alternative zu fossilen Energieträgern hat Methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegenüber Wasserstoff  $\text{H}_2$  den Vorteil, dass es unter üblichen Umgebungsbedingungen flüssig ist und die bestehende Infrastruktur zur Verteilung und Lagerung genutzt werden kann. Zudem sind die Anforderungen an die Sicherheit wesentlich günstiger als bei Wasserstoff. Für einen Einsatz in Wasserstoff-Brennstoffzellen ist die Erzeugung von Wasserstoff aus Methanol am Einsatzort selbst mittels Reformierung zwar durchaus machbar, weist aber ein verzögertes Kaltstartverhalten auf.

Bei sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (Direct Methanol Fuel Cells DMFC) wird Methanol direkt elektrochemisch oxidiert, d.h. ohne den vorhergehenden Zwischenschritt einer Reformierung zu  $\text{H}_2$ . Im Allgemeinen wird mit einer verdünnten Methanollösung gearbeitet, wobei die Lösung zirkuliert und durch Zuführung von konzentriertem Methanol die für einen optimalen Betrieb gewünschte Konzentration geregelt wird. Dazu ist es nach dem Stand der Technik erforderlich, die jeweils aktuelle Konzentration der Lösung zu kennen. Zu diesem Zweck sind verschiedene Methoden mit zusätzlich zu installierenden Sensoren wie beispielsweise hochpräzise Dichtesensoren bekannt, bei deren Ausfall aber das ganze Brennstoffzellensystem lahmgelegt wird.

30

In der DE-A 199 38 790 wird die Methanolkonzentration bestimmt, indem mit der Lösung als Dielektrikum die Kapazität eines Kondensators gemessen wird, woraus die Dielektrizitätskonstante der Lösung gewonnen und über deren monotone Konzentrationsabhängigkeit die Methanolkonzentration bestimmt wird. Um die geforderte Auflösung zu erreichen, wird vorgeschlagen, zusätzlich einen Referenzkondensator mit einem Dielektrikum im Sollkonzentrationsbereich der Methanollösung vorzusehen.

In einem anderen Sensor wird zwischen zwei Elektroden einer kleinen, separaten elektrochemischen Zelle eine Spannung angelegt, so dass an einer Elektrode Methanol oxidiert und an der anderen Elektrode Wasserstoffionen reduziert werden. Diese Zelle wird so betrieben, dass der in der elektrochemischen Zelle fließende Strom durch die Kinetik des Massentransportes begrenzt ist und somit von der Methanolkonzentration abhängt. Analoge Verfahren werden auch zur Bestimmung des Alkoholgehalts in Humanatemluft eingesetzt.

## 15 DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Regelung der Methanolkonzentration eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems zu schaffen, welches es erlaubt, auf zusätzliche Methanolkonzentrationssensoren zu verzichten und entsprechend kostengünstig ist. Diese Aufgabe wird durch ein Regelungsverfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Kern der Erfindung ist es, bei einer Brennstoffzelle nicht auf einen Vergleich der absoluten Soll- und Ist-Konzentrationswerte der Brennstofflösung abzustellen, sondern die für die Brennstoffzelle charakteristischen Kennlinien der Spannung als Funktion von Systemgrößen wie der Stromstärke beziehungsweise Stromdichte oder der Methanolkonzentration zumindest ansatzweise abzutasten. Die infolge einer Variation einer Systemgröße beobachtete Spannungsänderung wird dabei zur Regelung der Methanolkonzentration herangezogen, d.h. zur Entscheidung, ob und wenn ja wieviel konzentriertes Methanol zur Brennstofflösung zugegeben werden soll. Die Erfindung basiert auf dem Erkenntnis, dass die meisten Systemparameter wie die Temperatur der Brennstofflösung, die Flussraten der Reaktanden, der Druck der gasförmigen Reaktanden oder die Menge an Katalysatormaterial auf bekannten Wegen einfach und unmittelbar bestimmt werden können beziehungsweise vorbekannt sind. Demgegenüber ist die Methanolkonzentration diejenige Systemgröße,

welche den am aufwändigsten zu bestimmenden Parameter der Strom-Spannungs-Kennlinien der Brennstoffzelle darstellt und somit am besten indirekt über ihren Einfluss auf ebendiese Spannungs-Kennlinien bestimmt wird.

In einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemässen Regelverfahrens wird deshalb  
5 mittels bekannter Methoden geprüft, ob einer der unmittelbar bestimmbaren Systemparameter sich geändert hat und die gemessene Spannung möglicherweise eine veränderte Methanolkonzentration vortäuscht. Als zusätzlicher Systemparameter tritt der schwer zu bestimmende Verstopfungsgrad der kathodenseitigen Elektrodenporen mit Wasser auf. Um dessen Einfluss zu minimieren, wird während des Regelungsprozesses die kathodenseitige  
10 Luftzufuhr erhöht.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform wird die Reaktion des Systems auf eine Variation der Stromstärke in Form eines Strom-Spannungs-Kennlinienausschnittes ermittelt. Dies erfolgt beispielsweise in vorgegebenen zeitlichen Abständen, insbesondere auch wenn aus den Betriebsparametern noch kein Hinweis auf eine Methanolkonzentrationsabnahme er-  
15 sichtlich ist. Eine Auswertung dieses Kennlinienausschnittes mit mathematischen Methoden erlaubt es, charakteristische Punkte der Kennlinie zu lokalisieren und durch Vergleich mit tabellierten Werten die absolute Methanolkonzentration zu bestimmen.

Alternativ dazu kann auch der Methanolgehalt bei unbekanntem Ist- oder Ausgangswert um einen bekannten Wert verändert werden, währenddem die Stromstärke festgehalten  
20 wird. Dieser versuchsweise Regeleingriff wird insbesondere dann ausgelöst, wenn aufgrund eines beobachteten Abfalls der Spannung ein Verdacht auf eine Methanolreduktion besteht. Steigt in der Folge die Spannung wieder an, ist ein erster Schritt in die richtige Richtung bereits getan, der gegebenenfalls durch weitere Methanolzugaben verstärkt wird, andernfalls muss die Ursache des Spannungsabfalls woanders gesucht werden.

Bei Stapeln aus mehreren, bipolar angeordneten, seriegeschalteten Brennstoffzellen, welche alle durch dieselbe Brennstofflösung gespeist werden, kann als Spannung direkt die Spannung des ganzen Stapels genommen werden. Insbesondere bei einem System mit einem elektrischen Zwischenspeicher ist das vorgeschlagene Regelungsverfahren vorteilhaft, da während dem Regelungsprozess eine Abweichung der Systemgrössen vom optimalen  
30 Operationspunkt erfolgt, der Zwischenspeicher aber eine ununterbrochene und konstante Versorgung eines Konsumenten sicherstellt.

Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

## KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

- 5 Fig.1 einen Querschnitt durch eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle,  
Fig.2 Potentialkurven einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle,  
Fig.3 Strom-Spannungs-Kennlinien für unterschiedliche Methanokonzentrationen, und  
Fig.4 ein Schema eines Brennstoffzellensystems.

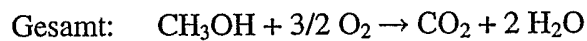
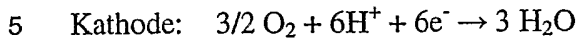
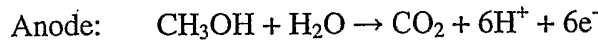
Die in den Zeichnungen verwendeten Bezugszeichen sind in der Bezugszeichenliste zu-  
10 sammengefasst. Grundsätzlich sind gleiche Teile mit denselben Bezugszeichen versehen.

## WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Detaillierte Angaben zum Aufbau und zur Funktionsweise von Direkt-Methanol-  
Brennstoffzellensystemen können beispielsweise dem Artikel von M. Baldauf et al „Di-  
15 rekt-Methanolbrennstoffzellen“, erschienen in „Brennstoffzellen“, K. Ledjeff-Hey et al.  
(Hrsg.), C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001, Seiten 77 – 100, entnommen werden. Im  
Folgenden wird nur in zusammenfassender Form darauf eingegangen.

In Fig.1 ist ein Aufbau einer sogenannten Membranbrennstoffzelle 1 schematisch darge-  
stellt. Diese umfasst zwischen einer Anode 10 und einer Kathode 12 einen geeigneten pro-  
20 tonenleitenden Feststoffelektrolyten 11, beispielsweise eine 100 µm dicke befeuchtete Po-  
lymermembran. Die Elektroden 10, 12 weisen eine offenporöse Struktur auf, vorzugsweise  
mit Öffnungen im Nanometerbereich, und bestehen aus einem elektrisch leitfähigen Mate-  
rial, typischerweise Kohlefasergewebe, welches mit in Fig.1 nicht dargestellten Katalysato-  
ren wie Pt oder Pt/Ru bedeckt ist. Die Elektroden 10, 12 sind auf ihrer dem Elektrolyten 11  
25 abgewandten Seite jeweils durch einen Stromkollektor 14, 16 aus einem Werkstoff auf  
Kohlenstoffbasis kontaktiert. Die Kontaktierung der Elektroden 10, 12 muss beidseitig so  
gut sein, dass die Protonen  $H^+$  und die Elektronen  $e^-$  problemlos weg- beziehungsweise zu-  
geleitet werden können. Durch die eine Gasdiffusionsschicht bildenden Poren der Elektro-  
den 10, 12 werden die Reaktanden  $CH_3OH$ ,  $H_2O$  und  $O_2$  oder Luft zugeführt und die Pro-  
30 dukte  $CO_2$  und  $H_2O$  abgeleitet.

Die elektrochemische Oxidation von Methanol liefert bei vollständiger Umsetzung sechs Elektronen  $e^-$  pro Formeleinheit, und zwar vereinfacht gemäss den folgenden Teilreaktionen:



In Fig.2 sind getrennte Potentialkurven von Anode 20 und Kathode 22 einer DMFC dargestellt. Die Zellspannung  $U_C$  einer realen Zelle ist die Differenz des Potentials von Anode und Kathode beim jeweiligen Strom  $I$  und entspricht nur im stromfreien Zustand der Differenz der Standardpotentiale  $E_0$  der beiden Elektrodenreaktionen (1.18 V). Fliesst ein Strom  $I$  durch die Zelle, nähern sich die Potentialkurven von Anode 20 und Kathode 22 wegen der auftretenden Verluste an. Letztere sind einerseits die sogenannten kinetischen Verluste von Anode 21 und Kathode 23 auf Grund von Reaktionsüberspannungen an den Elektroden sowie die Ohm'schen Verluste im Elektrolyten, erkennbar an der linearen Abnahme  
10 der Zellspannung  $U_C$  bei höheren Stromstärken  $I$ .

In Fig.3 ist ein typischer Verlauf einer Schar von drei Strom-Spannungs-Kennlinien 30, 31, 32 mit unterschiedlichen Methanolkonzentrationen  $M$  ( $M_{30}$ : 0.5 molar,  $M_{31}$ : 0.75 molar,  $M_{32}$ : 1 molar) bei ansonsten gleichen Systemparametern und/oder Betriebsbedingungen dargestellt. Ab einer gewissen Stromstärke ist die Methanolkonzentration  $M$  in der Anodenarbeitsschicht nicht mehr ausreichend, so dass bei noch höheren Stromstärken die Zellspannung  $U_C$  überproportional abnimmt. Für die geringste Methanolkonzentration (Kennlinie 30) ist dementsprechend bei einer Grenzstromstärke  $I_L$  ein deutlicher Knick in der Kennlinie ersichtlich.  
20

Ein Problem der DMFC stellt die Verstopfung der kathodenseitigen Gasdiffusionsschicht beziehungsweise der Poren durch Wassertröpfchen dar. Das Wasser diffundiert als Hydrathülle mit dem Proton  $\text{H}^+$  durch den Elektrolyten (Elektrosmose) oder wird durch die Kathodenreaktion erzeugt. Als Folge davon ist der Zugang von Sauerstoff zur aktiven Elektrodenfläche erschwert und die von der Zelle erzeugte elektrische Leistung nimmt ab. Ein weiteres prinzipielles Problem ist die Methanoldiffusion durch den Feststoffelektrolyten, welche umso bedeutender ist, je höher die Methanolkonzentration  $M$  ist. Bei Stromfluss wird nämlich Methanol zur Kathode transportiert, da ebenso wie Wasser auch Methanol das Proton  $\text{H}^+$  solvatisiert. Dabei wird Methanol an der Kathode oxidiert, was zu einer spürbaren Absenkung des dortigen Elektrodenpotentials, d.h. der Ausbildung eines  
30

Mischpotentials, führt. Die Versorgung der Anode mit Methanol ist somit derart einzustellen, dass zum einen die Konzentration an der Anodenarbeitsschicht möglichst optimal für den Katalysator ist, zum anderen aber die geschilderte Methanoldiffusion in einem akzeptablen Rahmen bleibt.

- 5 Zur Erzeugung höherer Spannungen werden bei praktischen Brennstoffzellensystemen mehrere Brennstoffzellen bipolar in Reihe geschaltet und nur stirnseitig kontaktiert. Die Stromkollektoren 14, 16 zwischen zwei benachbarten Brennstoffzellen sind in diesem Fall ersetzt durch bipolare Platten, welche beispielsweise aus Graphit bestehen und mittels entsprechender Kanäle gleichzeitig die Reaktanzuführung übernehmen. Die Brennstofflösung wird dabei parallel zu den Zellen geführt, so dass die Methanolkonzentration überall  
10 ungefähr dieselbe ist.

Fig.4 zeigt ein Brennstoffzellensystem mit einem Brennstoffzellenstapel 40, wie es insbesondere für einen autarken Betrieb (stand alone) vorgesehen ist. Kathodenseitig wird mit einem nicht dargestellten Gebläse Sauerstoff  $O_2$  vorzugsweise als Bestandteil von Luft zugeführt. Das in der Abluft vorhandene Wasser wird in einem Kondensator 41 wieder abge-  
15 schieden und in einen Wassertank 42 geführt. Die anodenseitige Brennstofflösung wird in einem Anodenkreislauf 43 zirkuliert, zu welchem ein Brennstofflösungsreservoir 44 als Puffer gehört. Sowohl das Wasser wie auch die Brennstofflösung werden durch nicht dargestellte Pumpen bewegt. Da die elektrochemische Reaktion in den Brennstoffzellen 40  
20 Methanol konsumiert und wie dargelegt Letzterer durch den Elektrolyten diffundiert, muss das Brennstofflösungsreservoir 44 mit konzentriertem Methanol aus einem Methanoltank 45 und Wasser aus dem Wassertank 42 nachgefüllt werden. Nur der Methanoltank 45 muss bei diesem autarken System periodisch wieder von extern aufgefüllt werden.

An die Stirnseiten des Brennstoffzellenstapels 40 beziehungsweise dessen aussenliegenden  
25 Stromkollektoren wird ein Stromkreis mit einem nicht dargestellten Verbraucher elektrisch angeschlossen. Der Stromkreis umfasst vorzugsweise einen Wechselrichter oder Gleichrichter 48, welcher die Spannung des Systems auf ein gewünschtes Niveau von beispielsweise 220 V Wechselstrom umformt. Ein Zwischenspeicher 49 in Form einer Batterie sorgt bei Lastspitzen für ausreichend Leistung. Der Verbraucher ist in dieser Konfiguration  
30 auch bei einem kurzzeitigen Ausfall des Brennstoffzellensystems immer mit Strom versorgt.

Weder der Methanolverbrauch noch die Rate der oben erwähnten Diffusion von Wasser aus dem Anodenkreislauf zur Kathode sind vollständig bekannt und ändern zudem mit der

Last beziehungsweise der bezogenen Leistung. Aus diesem Grund muss erstens der Füllstand der Brennstofflösung im Lösungsreservoir mit einem Niveausensor 46 überwacht und zweitens die korrekte Methanolkonzentration, typischerweise zwischen 0.5 und 5 Gewichtsprozent, gehalten werden. Ein Nachfüllen des Brennstoffreservoirs geschieht durch  
5 Wasserzugabe aus dem Wassertank 42.

Erfindungsgemäss wird nun zur Regelung der Methanolkonzentration  $M$  kein zusätzlicher Sensor 47 zur Messung des aktuellen Ist-Wertes benötigt, sondern die Brennstoffzelle selbst zu einer zumindest qualitativen Korrektur der Methanolkonzentration eingesetzt. Dabei wird im Betrieb des Systems die Reaktion der Zellspannung  $U_C$  oder, im Falle eines  
10 Brennstoffzellenstapels, der Gesamt-Systemspannung  $U$  untersucht, welche sich als Folge einer Variation von einer der zwei Systemgrössen Stromstärke  $I$  beziehungsweise Stromdichte oder Methanolkonzentration  $M$  ergibt.

Beispielsweise wird im Betrieb des Systems periodisch im Abstand von typischerweise jeweils zehn Minuten, während ein paar Sekunden die Strom-Spannungs-Kennlinie abge-  
15 tastet. Da sich der optimale Operationspunkt des Systems, definiert durch Strom und Spannung im Dauerbetrieb, in der Nähe des zur Soll-Methanolkonzentration gehörenden Knicks bei  $I_L$  befindet, wird Letzterer dabei entdeckt. Falls die Grenzstromstärke  $I_L$ , d.h. der Übergang zur massentransportbegrenzten anodenseitigen Reaktionsrate, sich nun gegenüber der letzten Abtastung verschoben hat, kann daraus auf eine veränderte Methanolkonzentration  
20  $M$  geschlossen werden. Ist insbesondere die Differenz zwischen der Grenzstromstärke  $I_L$  und dem Operationspunkt kleiner oder gar negativ geworden, ist dies gleichbedeutend mit einer Abnahme der Methanolkonzentration  $M$ , so dass die Zuführung einer gewissen Methanolmenge  $\Delta M$  nötig ist.

Andererseits kann die genannte Grenzstromstärke  $I_L$  als Ort des Maximums der zweiten  
25 Ableitung der  $U(I)$  Kennlinie auch möglichst genau lokalisiert werden, beispielsweise mittels mathematisch beliebig komplexer Interpolationsprozeduren. Dazu kann es vorteilhaft sein, den linearen Teil der Strom-Spannungs-Kennlinie, welcher sich unter Anderem mit dem elektrischen Widerstand und damit dem Alter der Polymermembrane ändert, vorgän-  
gig zu subtrahieren. Weiter sollte eine mögliche Abhängigkeit der Kennlinie von deren  
30 Abtastgeschwindigkeit in Betracht gezogen werden. Aus der exakten Kenntnis der Grenzstromstärke lässt sich durch Vergleich mit tabellierten Werten die dazugehörige Konzentration  $M$  bestimmen.

Um die zeitlichen Abstände zwischen den besagten Abtastungen zu verlängern, kann auch mittels Modellrechnungen, basierend auf dem integriertem Zellstrom und dem Faradaygesetz sowie Schätzungen betreffend die Diffusion von Methanol durch die Membran, der Methanolbedarf abgeschätzt und periodisch Methanol nachgefüllt werden. Die vorgeschlagenen Abtastungen dienen in diesem Fall zur Kalibration des Verfahrens zwecks Eliminierung der unausweichlichen Unzulänglichkeiten des benutzten Modells beziehungsweise seiner Parameter.

Alternativ zur vorhergehend beschriebenen Methode kann auch spekulativ die Methanolkonzentration um einen bestimmten Wert erhöht werden, insbesondere falls am Operationspunkt bereits eine Abnahme der Spannung festgestellt wurde. Diese kann bekanntlich durch eine Änderung eines beliebigen Systemparameters verursacht worden sein. Sollte sich auf die Methanolzugabe  $\Delta M$  hin die Spannung  $U$  wieder erholen, kann davon ausgegangen werden, dass tatsächlich eine Reduktion der Methanolkonzentration vorgelegen hatte. Andernfalls muss die Ursache anderweitig gesucht werden. Vorzugsweise werden jedoch die weiteren Systemparameter, wie die Temperatur  $T$  der Brennstofflösung, der Sauerstoffpartialdruck  $p$  oder die Sauerstoffflussrate  $F$ , vorgängig auf eine Änderung untersucht.

Um sicher zu gehen, dass ein beobachteter Spannungsabfall nicht kathodenseitig durch Massentransportbegrenzung der gasförmigen Reaktanden oder durch die beschriebene Verstopfung der Elektrodenporen durch Wassertröpfchen verursacht ist, kann bei einer Abtastung der kathodenseitige Gasdurchfluss vorübergehend erhöht werden. Allerdings verbraucht ein Gebläse dazu Energie, so dass sich die Energiebilanz des Systems dadurch verschlechtert.

Obschon die vorliegende Erfindung am Beispiel einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle beschrieben wurde, ist es klar, dass sie auch auf Brennstoffzellen anwendbar ist, die Wasserstoff oder andere Kohlenwasserstoffe wie Methan, Propan oder Ethanol direkt anodenseitig oxidieren. Dies gilt für den Fall, dass diese gasförmigen oder flüssigen Reaktanden nicht in reiner Form sondern als Gemisch, beispielsweise mit Stickstoff als Inertgas, vorliegen.

## BEZUGSZEICHENLISTE

	1	Membranbrennstoffzelle
	10	Anode
	11	Feststoffelektrolyt
5	12	Kathode
	14, 16	Stromkollektor
	20	Potentialkurve der Anode
	21	Spannungsabfall an der Anode
	22	Potentialkurve der Kathode
10	23	Spannungsabfall an der Kathode
	30, 31, 32	Strom-Spannungs-Kennlinien
	40	Brennstoffzellenstapel
	41	Kondensator
	42	Wassertank
15	43	Anodenkreislauf
	44	Brennstofflösungsreservoir
	45	Methanoltank
	46	Brennstoffniveausensor
	47	Methanolkonzentrationssensor (Stand der Technik)
20	48	Wechselrichter
	49	Zwischenspeichereinheit
	$U_C$	Zellspannung
	$I_L$	Grenzstromstärke

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Verfahren zur Regelung der Methanolkonzentration (M) eines Direkt-Methanol-  
5 Brennstoffzellensystems mit mindestens einer Brennstoffzelle und einem separaten  
Methanolreservoir (45), wobei die Brennstoffzelle durch Kennlinien (30, 31, 32) einer  
Spannung (U) in Abhängigkeit der Systemgrößen Stromstärke (I) und Methanolkon-  
zentration (M) sowie weiterer Systemparameter (T, p, F) charakterisiert ist,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Stromstärke (I) variiert wird, und in Abhängigkeit  
10 der resultierenden Spannung (U) der Brennstofflösung Methanol aus dem Methanolre-  
servoir (45) zugeführt wird.
2. Regelverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass vor besagter Variation  
der Stromstärke (I) die weiteren Systemparameter (T, p, F) auf erfolgte Änderungen  
untersucht werden.
- 15 3. Regelverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während besagter Va-  
riation ein kathodenseitiger Gasdurchfluss erhöht wird.
4. Regelverfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Stromstärke (I) in einem bestimmten Bereich variiert und ein Strom-Spannungs-  
Kennlinienausschnitt ermittelt wird.
- 20 5. Regelverfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Variation der  
Stromstärke (I) in bestimmten zeitlichen Abständen erfolgt.
6. Regelverfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Variation der  
Stromstärke (I) nach einer beobachteten Spannungsabnahme erfolgt.
7. Regelverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Brennstoffzel-  
25 lensystem einen Stapel (40) von mindestens zwei, bipolar angeordneten und elektrisch  
in Serie geschalteten Brennstoffzellen umfasst,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung (U) die Gesamtspannung des Brennstoff-  
zellenstapels (40) ist.

8. Regelverfahren nach Anspruch 1 oder 7, wobei das Brennstoffzellensystem im Normalbetrieb elektrische Energie in eine Zwischenspeichereinheit (49) speist, aus welcher wiederum ein Verbraucher versorgt wird,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass bei besagter Variation der Stromstärke (I) der Verbraucher durch die Zwischenspeichereinheit (49) unterbruchsfrei versorgt wird.
9. Verfahren zur Bestimmung einer Methanolkonzentration in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, welche durch Kennlinien (30, 31, 32) der Spannung (U) in Abhängigkeit der Systemgrößen Stromdichte (I) und Methanolkonzentration (M) sowie weiterer  
10 Systemparameter (T, p, F) charakterisiert ist,  
dadurch gekennzeichnet, dass durch eine Variation einer Systemgröße (I; M) und gleichzeitiger Messung der Spannung (U) ein Kennlinienausschnitt ermittelt wird, aus welchem durch geeignete mathematische Analysen ein Wert ( $I_L$ ) abgeleitet wird, aus welchem wiederum durch Vergleich mit tabellierten Werten die Methanolkonzentration (M) bestimmt wird.  
15

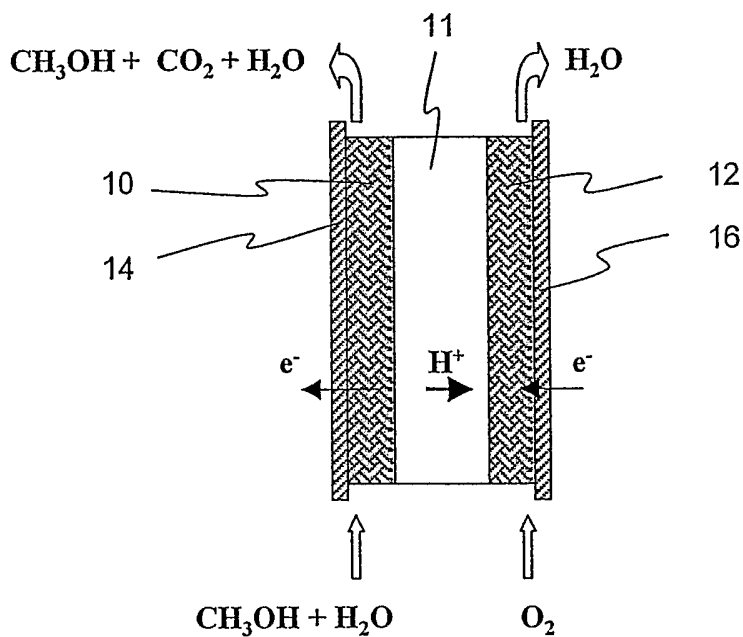


Fig. 1

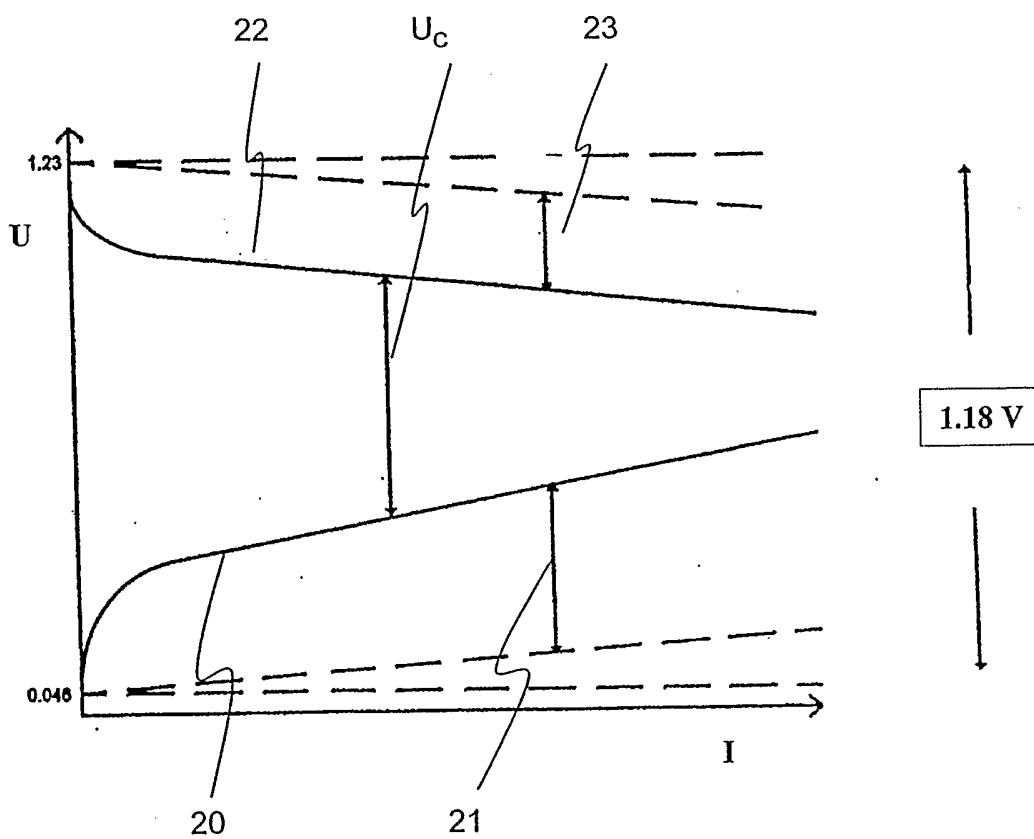


Fig. 2

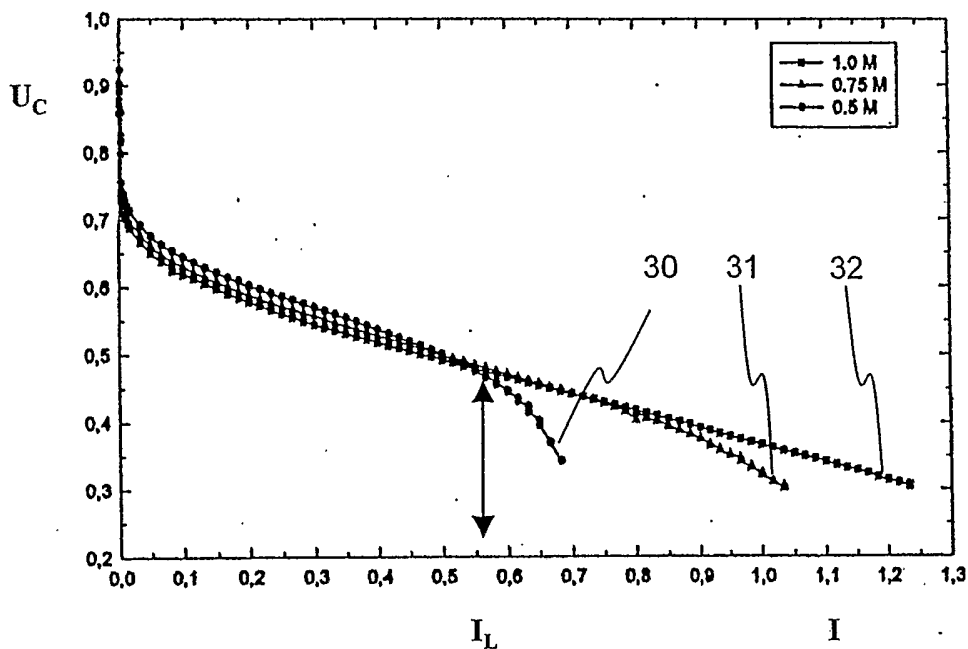


Fig. 3

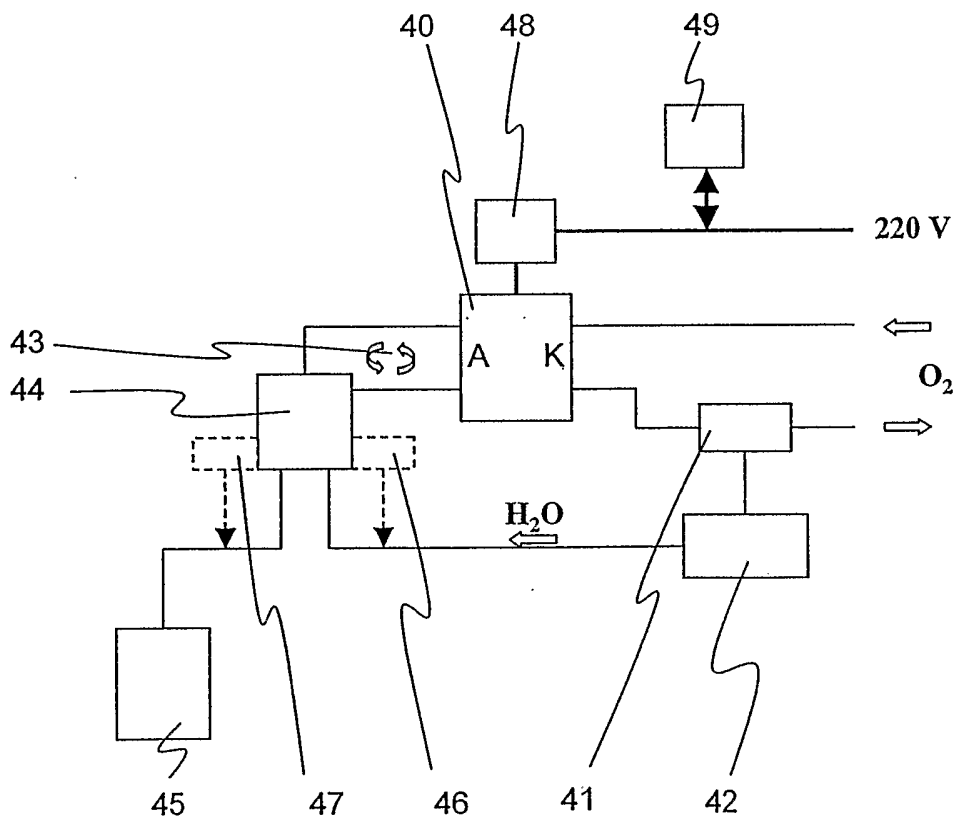


Fig. 4