



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 020 249 A1** 2006.11.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 020 249.7**

(22) Anmeldetag: **28.04.2005**

(43) Offenlegungstag: **02.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/02** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich,
DE**

(72) Erfinder:

**Janßen, Holger, Dr., 52428 Jülich, DE; Nölke,
Marcus, 40878 Ratingen, DE; Reichel, Rolf, 41849
Wassenberg, DE; Utecht, Stefan, 52224 Stolberg,
DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

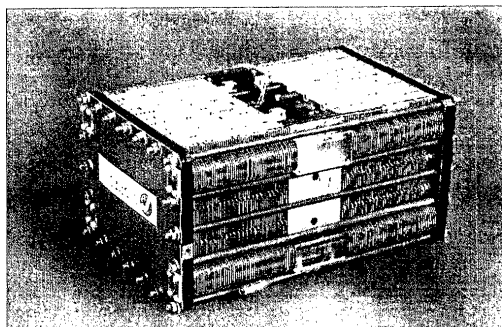
**DE 197 46 074 C2
US2005/00 03 256 A1
US2004/01 46 769 A1
US 63 87 559 B1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem und Verfahren zum Betreiben eines solchen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem, umfassend mehrere Brennstoffzellen, eine Methanolzuführung, eine Umwälzpumpe, wenigstens einen CO₂-Abscheider sowie anodenseitige Leitungen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Methanolzuführung, die Umwälzpumpe, wenigstens ein CO₂-Abscheider sowie die anodenseitigen Leitungen in einem Systemblock angeordnet sind, an den auf beiden Seiten Brennstoffzellen angrenzen. Durch diese integrierte Anordnung wird vorteilhaft nur wenig Bauraum benötigt. Die Strömungswege sind kurz und die Wärmeverluste durch einzelne Komponenten können deutlich reduziert werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem, insbesondere ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem (DMFC), sowie ein geeignetes Verfahren zum Betreiben dieses Systems.

Stand der Technik

[0002] Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-FC) sind die zur Zeit am weitesten entwickelten Brennstoffzellen. Sie weisen eine kompakte Bauweise auf und erzielen ein gutes Energie/Gewichtsverhältnis. Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle arbeitet bei moderaten Temperaturen um 80 °C. Der Wirkungsgrad beträgt annähernd 50 Prozent.

[0003] Nachteilig beim Betrieb einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle ist, dass reiner Wasserstoff als Brenngas benötigt wird, der bei der Lagerung und Speicherung den Umgang mit komprimierten oder sehr kalten, verflüssigten Gasen erforderlich macht. Zudem wird reiner Wasserstoff benötigt. Die Toleranz für Vergiftungen mit Schwefel und/oder Kohlenmonoxid ist sehr gering.

[0004] Bislang gibt es mehrere Methoden hochreinen Wasserstoff für den Betrieb einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle bereit zu stellen. Dazu gehören insbesondere die Dampfreformierung von Erdgas und die Reformierung eines bei Raumtemperatur flüssigen Brennstoffs, wie beispielsweise Methanol.

[0005] Als Alternative zu mit Wasserstoff betriebenen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen werden auch die sogenannten Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen untersucht. Diese verwenden einen bei Raumtemperatur flüssigen Brennstoff, wie beispielsweise Methanol, welches in der Brennstoffzelle direkt, das heißt ohne vorherige Reformation, elektrochemisch umgesetzt wird.

[0006] Die Vorteile der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) gegenüber der reinen wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen sind insbesondere das geringe Systemvolumen und -gewicht, das einfache Design, eine einfache Betriebsweise mit schnellem Ansprechverhalten sowie geringe Investitions- und Betriebskosten. Nachteilig werden bei der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle derzeit noch deutlich geringere Wirkungsgrade als bei einer mit Wasserstoff betriebenen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle erzielt.

[0007] Jedoch reicht die Technologie dieser Direkt-Methanol-Brennstoffzellen bislang noch nicht für den Einsatz in kleinen, mobilen Systemen, wie beispielsweise in Laptops, APUs, Notstromaggregaten oder in Kleinfahrzeugen wie einem Scooter aus. Hierzu sind in der Regel ein hochkomplexer Systemaufbau, der jedoch flüssigkeitsdicht ausgestaltet sein muss, sowie eine sehr hohe Leistungsdynamik erforderlich.

[0008] Ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellenstapel weist in der Regel ein anodenseitiges System aus Methanoleinspeisung, Anodenraum, CO₂-Abscheider, Umwälzpumpe sowie entsprechende Verbindungsleitungen auf. Bisherige DMFC-Systeme verschalten diese Einzelkomponenten bislang einzeln durch geeignete Rohrleitungen oder Kanäle. Dadurch kommt es zu einer großen Anzahl an extern verschalteten Komponenten, die dementsprechend ein relativ großes Bauvolumen einnehmen. Ferner können lange Rohrleitungen und entsprechend lange Strömungswege nachteilig zu einer langen Ansprechzeit des Systems auf eine Änderung der Methanolzugabe führen. Neben entsprechend hohen Investitionskosten für die vielen externen Bauteile kommt es auch zu erheblichen Wärmeverlusten durch die vielen Einzelkomponenten.

Aufgabenstellung

Aufgabe und Lösung

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem (DMFC) zu schaffen, das eine sehr kompakte Bauweise aufweist, flüssigkeitsdicht ausgestaltet ist und zudem eine hohe Leistungsdichte aufweist. Ferner ist es die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Betreiben dieses vorgenannten Brennstoffzellensystems bereit zu stellen.

[0010] Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch ein Brennstoffzellensystem mit der Gesamtheit an Merkmalen gemäß Hauptanspruch, sowie durch ein Verfahren zum Betreiben dieses Brennstoffzellensystems gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungen des Brennstoffzellensystems und des Verfahrens finden sich in den darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

[0011] Der Gegenstand der Erfindung betrifft ein neuartiges integriertes System für ein Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem. Dabei sind insbesondere die anodenseitigen Systembestandteile eines Brennstoffzellensystems wie die Methanoleinspeisung, der Anodenraum, der CO₂-Abscheider, die Umwälzpumpe sowie entsprechende Verbindungsleitungen nicht außerhalb des Brennstoffzellenstapels angeordnet, sondern vorteilhaft in diesem integriert.

[0012] In einer ausgewählten Ausführung wird das integrierte System mittig zwischen zwei Brennstoffzellenstapelhälften eingebaut. Damit verkürzen sich einerseits die notwendigen Zuleitungen und die entsprechenden Strömungsverhältnisse können verbessert werden. Zudem lässt sich die Wärmeentwicklung innerhalb des Brennstoffzellensystems besser managen.

[0013] Das integrierte System umfasst einen elektrisch gut leitfähigen Block, der zwischen den Brennstoffzellenstapelhälften angeordnet und mit diesen verspannt ist. Der Block enthält die Systemkomponenten wie Umwälzpumpe und CO₂-Abscheider und ist Teil des Anodenraumes und der notwendigen anodenseitigen Zu- und Ableitungen.

[0014] Die an die Brennstoffzellenstapelhälften angrenzenden Kontaktflächen des integrierten Blocks sind vorteilhaft derart ausgebildet, dass sie einen geringen Übergangswiderstand und eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Dies kann zum Beispiel durch eine Goldbeschichtung der Kontaktflächen des integrierten Systems erzielt werden.

[0015] Durch diese erfindungsgemäße integrierte Anordnung des Systemblocks zwischen den Stapelhälften wird nur wenig Bauraum benötigt. Vorteilhaft sind die Strömungswege kurz und die Wärmeverluste durch einzelne Komponenten können deutlich reduziert werden.

Ausführungsbeispiel

Spezieller Beschreibungsteil

[0016] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

[0017] Die [Fig. 1](#) zeigt einen Prototyp, bei dem der Einbau des erfindungsgemäßen integrierten Systems zwischen zwei Hälften eines DMFC-Brennstoffzellenstapels vorgenommen wurde. Auf beiden Seiten des integrierten Systems sind jeweils 50 Einzelzellen angeordnet, die insgesamt zu einem Stapel zusammengefasst sind. Der gesamte Stapel inklusive des integrierten Systemblocks wird mit Hilfe von Zugankern zur Abdichtung der Strömungskanäle verspannt. Die in der [Fig. 1](#) eingezeichneten grauen Pfeile deuten die Hauptströmungsrichtungen des Anodengemisches an. Im unteren Teil des integrierten Systems fördert die im Zentrum eingebaute Umwälzpumpe die Flüssigkeit parallel zu den Zellflächen in beide Richtungen nach außen. Am Ende des Bodenteils wird die Flüssigkeit jeweils in zwei Teilströme aufgeteilt, die nach rechts und links in den Verteilerkanal der jeweiligen Stapelhälfte fließen. In den oben liegenden Sammelkanälen der Stapelhälften wird das Anodengemisch aus den Zellen gesammelt und dem integrierten System zugeführt. Nach der Zusammenführung der Teilströme tritt das Gemisch, welches durch die Anodenreaktion nun mit zusätzlichem Kohlendioxid angereichert ist, in die zwei CO₂-Abscheider.

[0018] In der [Fig. 2](#) ist der Aufbau des integrierten System nochmals verdeutlicht. Das integrierte System besteht aus einem elektrisch gut leitfähigen Block. Dieser kann beispielsweise aus Aluminium gefertigt sein, wobei für die Kontaktflächen eine entsprechende Beschichtung vorgesehen ist. Alternativ kann der Block auch aus Kunststoff hergestellt sein. Dies ist fertigungstechnisch sehr kostengünstig zum Beispiel durch Spritzgießen zu realisieren. Der Kunststoffblock muss dann noch mit einem stromleitenden Material um- oder durchzogen werden.

[0019] In diesem Block sind Öffnungen für den Einbau einer Umwälzpumpe und wenigstens eines CO₂-Abscheiders vorgesehen. Den oberen und unteren Abschluss bilden ein Deckel und ein Bodenteil. Der Deckel dient unter anderem dem Spritzschutz. Die im Deckel angeordneten Bohrungen erlauben eine gezielte Abfuhr des Anodenabgases. Im Bodenteil sind vorteilhaft die Zu- und Abfuhrleitungen für die Umwälzpumpe eingearbeitet. Ferner sind wenigstens ein Ausgleichsbehälter, bzw. Pufferbehälter für das Anodengemisch sowie ein Anschlussstück zwischen den Sammelkanälen des Stapels und dem CO₂-Abscheider vorgesehen. Diese kön-

nen optional seitlich am Hauptteil befestigt werden, und werden gegebenenfalls benötigt, sofern das Flüssigkeitsniveau im Anodensystem im Anfahrmodus sowie bei Maximallast des Brennstoffzellenstapels durch die unterschiedliche Gasentwicklung zu sehr schwankt.

[0020] In den [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) wird nochmals der vereinfachte erfinderische Systemaufbau für einen Direkt-Methanol-Brennstoffzellenstapel deutlich.

Legende zu Figur 3:

A1	DMFC-Stapel
B1	CO ₂ -Abscheider
B2	Methanoltank
B3	Tropfenabscheider
B4	Tropfenabscheider
G1	Kathodengebläse
P1	Umwälzpumpe
P2	Dosierpumpe
P3	Kondensatpumpe
WT1	Anodenkühler
WT2	Wärme- und Stoffübertrager

[0021] Gemäß dem Stand der Technik wird in [Fig. 3](#) auf der Kathodenseite das Oxidationsmittel über ein Gebläse in einem Wärme- und Stoffübertrager vorgewärmt und vorbefeuchtet und anschließend dem Brennstoffzellenstapel zugeführt. Das abgereicherte Oxidationsmittel wird über Tropfenabscheider vom überschüssigen flüssigen Wasser getrennt. Die Abwärme sowie die Gasfeuchte wird zum Vorwärmen und Vorbefeuchten des frischen Oxidationsmittels genutzt.

[0022] Auf der Anodenseite wird Methanol, bzw. ein Methanol/Wassergemisch über einen Wärmeübertrager den Anoden zugeführt. Die abgereicherte Methanollösung wird aus dem Brennstoffzellenstapel geleitet, in einem CO₂-Abscheider vom gasförmigen Anteil befreit und bei Bedarf mit hochkonzentriertem Methanol angereichert, bevor es wieder in den Stapel zurückfließt. Die Abwärme des Brennstoffzellenstapels muss bei diesem Konzept vor Eintritt in den Brennstoffzellenstapel weitgehend mit Hilfe eines anodenseitigen Kühlers abgeführt werden.

Legende zu Figur 4:

A1	DMFC-Stapel
B1	CO ₂ -Abscheider
B2	Methanoltank
B3	Wassertank
G1	Kathodengebläse
G2	Kondensatorlüfter
P1	Umwälzpumpe
P2	Dosierpumpe
P3	Kondensatpumpe
WT1	Kondensator

[0023] In [Fig. 4](#) ist nun der vereinfachte Systemaufbau eines Brennstoffzellenstapels zu sehen. Das System kommt vorteilhaft mit nur einem kathodenseitigen Wärmeübertrager aus und verzichtet zudem auf externe Tropfenabscheider. Der Wärmeübertrager erfüllt hierbei die Funktion eines Kondensators und ist allein für die Wasserautarkie des Systems bei Verwendung von reinem Methanol als Brennstoff zuständig. Bei Verwendung eines Methanol/Wasser-Gemisches als Brennstoff kann auf diesen Kondensator verzichtet werden. Damit lässt sich das System weiter vereinfachen.

[0024] Das Oxidationsmittel wird weitgehend ohne Vorwärmung in den Brennstoffzellenstapel geleitet. Das abgereicherte Oxidationsmittel wird mit Hilfe des Kondensators abgekühlt und über ein Gebläse in die Umwelt

geleitet. Das auskondensierte flüssige Wasser wird zur Anodenseite gepumpt.

[0025] Auf der Anodenseite wird Methanol, bzw. ein Methanol/Wassergemisch den Anoden zugeführt. Die abgereicherte Methanollösung wird aus dem Brennstoffzellenstapel geleitet, in einem CO₂-Abscheider vom gasförmigen Anteil befreit und bei Bedarf mit hochkonzentriertem Methanol angereichert, bevor es wieder in den Stapel zurückfließt. Das Anodenmedium wird vor Eintritt in den Brennstoffzellenstapel nicht weiter abgekühlt.

[0026] Im Unterschied zu den herkömmlichen Brennstoffzellensystemen setzt die Erfindung bezüglich der Betriebsweise auf eine Abwärmeauskopplung, die ausschließlich auf der Kathodenseite erfolgt. Dies ermöglicht eine drastische Reduzierung der anodenseitigen Systemtechnik. Die erforderlichen Komponenten (Umwälzpumpe, CO₂-Abscheider, Anschlussleitungen) lassen sich sehr kompakt in einen Systemblock integrieren, der zum direkten Bestandteil des Brennstoffzellenstapels wird.

[0027] Die kathodenseitige Abwärmeauskopplung erfolgt durch Wasserverdampfung. Bei Direktmethanol-Brennstoffzellen ist hierfür ausreichend flüssiges Wasser vorhanden, da auf der Kathodenseite neben dem Reaktionswasser zusätzliches Wasser durch Diffusion und Permeation (Transportprozesse durch die protonenleitende Membran) vorliegt. Der zur Wärmeauskopplung erforderliche Luftmengenstrom muss allerdings ausreichend hoch sein. Die Temperatur des Brennstoffzellenstapels wird durch die Höhe des Luftmengenstromes direkt beeinflusst. Bei einem etwa vierfachen Luftüberschuss (entspricht zur Zeit dem Stand der Technik) stellt sich eine Betriebstemperatur zwischen 60 °C und 80 °C ein.

[0028] Zusammenfassend bringt das integrierte System folgende Vorteile:

- kompakter Systemaufbau durch Integration des anodischen Teilsystems in den Stack
- hohe Dynamik bezüglich Methanolkonzentrationsänderungen durch geringes Anodenvolumen und kurze Leitungswege
- gezielte Wärmeauskopplung ausschließlich auf der Kathodenseite
- vereinfachter Systemaufbau durch Verzicht auf anodenseitigen Wärmeübertrager

Patentansprüche

1. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem umfassend mehrere Brennstoffzellen, eine Methanolzuführung, eine Umwälzpumpe, wenigstens einem CO₂-Abscheider, sowie anodenseitige Leitungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Methanolzuführung, die Umwälzpumpe, wenigstens ein CO₂-Abscheider, sowie die anodenseitigen Leitungen in einem Systemblock angeordnet sind, an den auf beiden Seiten Brennstoffzellen angrenzen.

2. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, bei dem auf beiden Seiten des Systemblocks eine identische Anzahl an Brennstoffzellen angeordnet sind.

3. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Systemblock mit den beidseitig angeordneten Stapelhälften fest verspannt ist.

4. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 3, bei dem der Systemblock elektrisch leitend ausgestaltet ist.

5. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Kontaktflächen des Systemblocks zu den angrenzenden Brennstoffzellen einen geringen Übergangswiderstand aufweisen.

6. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 5, bei dem die Umwälzpumpe zentral in dem Systemblock angeordnet ist.

7. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 6, bei dem aus dem Systemblock wenigstens 2 Anodenleitungen zu den beidseitig angrenzenden Brennstoffzellen führen.

8. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 6, bei dem aus den beidseitig angrenzenden Brennstoffzellen wenigstens 2 Anodenleitungen in den Systemblock führen.

9. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 8, bei dem die aus den beidseitig angrenzenden Brennstoffzellen in den Systemblock führenden Leitungen mit wenigstens einem CO₂-Abscheider verbunden sind.

10. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 9, bei dem der Systemblock hauptsächlich Aluminium umfasst.
11. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 10, bei dem die flüssigkeitsberührenden Innenflächen des Aluminiumblockes eine flüssigkeitsresistente Beschichtung zum Beispiel aus Polytetrafluorethylen (PTFE) haben.
12. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 9, bei dem der Systemblock hauptsächlich Kunststoff umfasst.
13. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 12, bei dem in dem oder um den Kunststoffblock stromleitende Elemente angeordnet sind.
14. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 13, bei dem der Systemblock Kontaktflächen zu den angrenzenden Brennstoffzellen aus einer Beschichtung aus Gold aufweist.
15. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 14, bei dem der Systemblock spiegelsymmetrisch ausgestaltet ist.
16. Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 bis 15, bei dem an den Systemblock ein Ausgleichsbehälter für die Methanollösung angeordnet ist.
17. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 16, mit den Schritten
- eine im Systemblock angeordnete Umwälzpumpe leitet über wenigstens zwei Leitungen Methanol in die beiderseitig des Systemblocks angeordneten Brennstoffzellen,
 - das in den Brennstoffzellen umgesetzte und mit CO_2 angereicherte 2-phasige Methanolgemisch wird zurück in den Systemblock geführt und dort in wenigstens einen CO_2 -Abscheider geleitet.
18. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems nach Anspruch 17, bei dem die Methanollösung gleichzeitig in beide Stapelhälften geleitet wird.
19. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems nach Anspruch 17 oder 18, bei dem das 2-phasige Gemisch aus Methanol, Wasser und CO_2 in zwei CO_2 -Abscheider geleitet wird.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

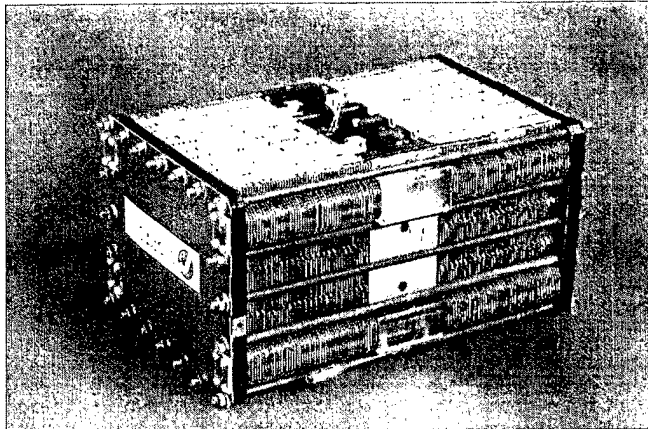
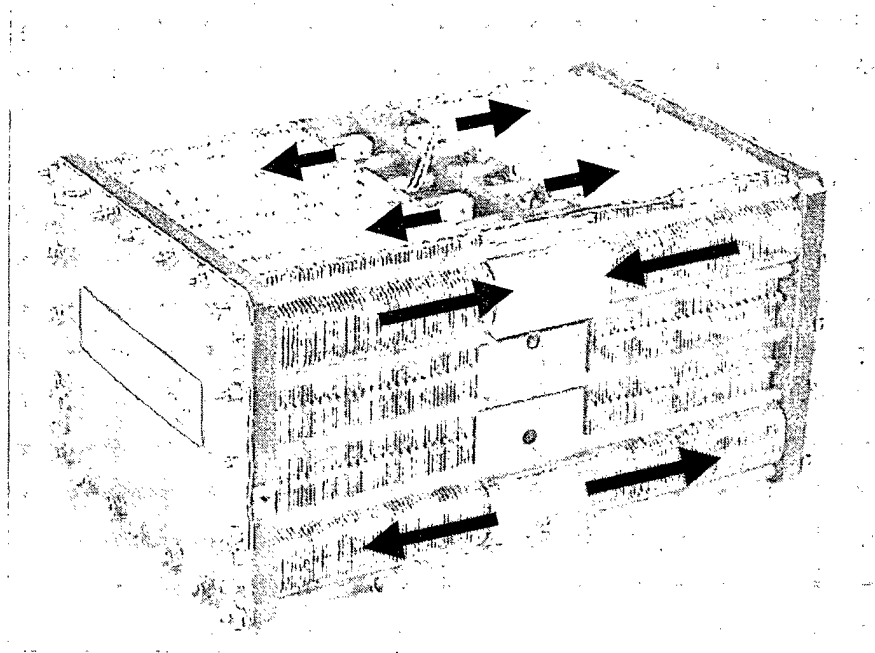


Fig. 1



➡ Anodengemisch

➡ CO₂-Abgas

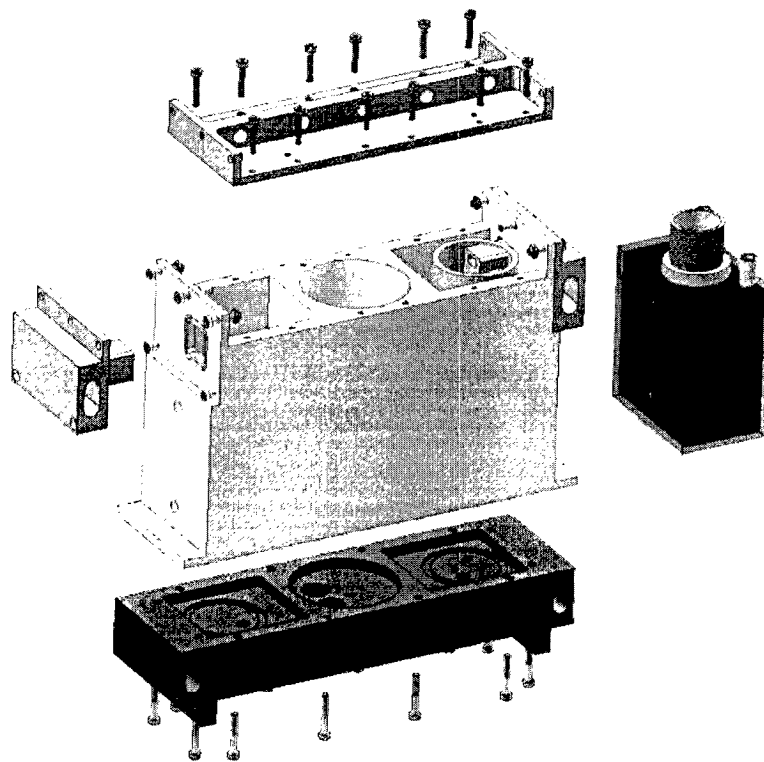


Fig. 2

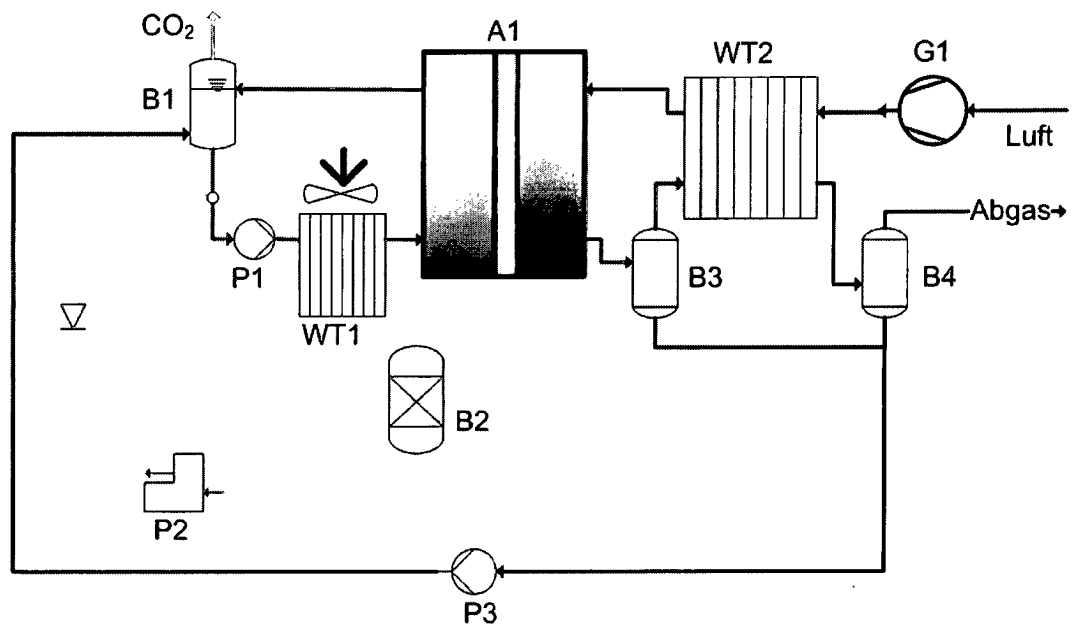


Fig. 3

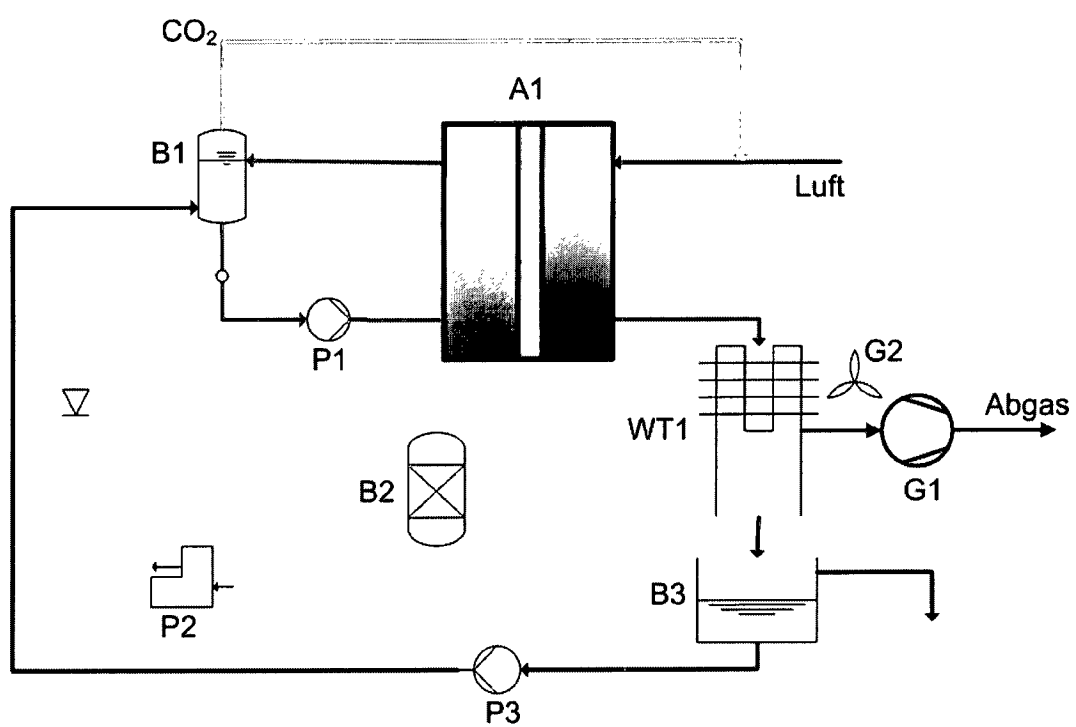


Fig. 4