Universität Augsburg
Mathematisch–Naturwissenschaftlich–Technische Fakultät

Mathematische Modellierung und Simulation der Reaktionskammer einer Zink–Luft–Brennstoffzelle

Masterarbeit

Vorgelegt von:
Isabel Cristina Restrepo Rojas

Betreuung Prof. Dr. Malte Peter, Universität Augsburg
Betreuung M.Sc. Victoria Blendl, REVONEER GmbH

18. September 2019
Sommersemester

Erklärung

Name: Isabel Cristina Restrepo Rojas
Geburtsdatum: 02.03.1984
Matrikelnummer: 1464976
Mathematisch–Naturwissenschaftlich–Technische Fakultät SS 2019

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit mit dem Titel

Mathematische Modellierung und Simulation der Reaktionskammer einer Zink–Luft–Brennstoffzelle

selbstständig verfasst, noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Ort, Datum Unterschrift

Vorwort

Mit der ersten Energiewende–Studie 1980 vom Institut für angewandte Ökologie (Öko–Institut e. V.) wurde die Grundlage für die Etablierung erneuerbarer Energien gelegt [62]. Die unterschiedlichen Technologien der erneuerbaren Energien wie Wasserkraftwerke, Wind- und Solarenergie sowie Biomasse stellen neue Herausforderungen für die Erweiterung, die Effizienz und die Stabilität von elektrischen Leitungsnetzen dar. Aktuell wird in Deutschland ungefähr ein Drittel des Energiebedarfs durch erneuerbare Energie abgedeckt, vorwiegend durch Windkraft, gefolgt von Biomasse- und Solarenergie. Laut [7] betrug 2013 die Bruttostromerzeugung vorläufig rund 630 TWh, wovon entsprechend 23,4 % der Anteil für erneuerbare Energien waren. Davon sind 3,4 % der Anteil für Wasserkraft, 7,9 % für Windkraft, 4,5 % Photovoltaik und 6,8 % für Biomasse. Der Anteil für regenerative Hausmüllnutzung beträgt 0,8 %. Die Klassiker in der Energiebereitstellung sind in Deutschland Kohlekraft mit dem größten Anteil von rund 45 % sowie Atomkraft (15,4 %) und Energie aus Erdgas (10,5 %) [7].

Erneuerbare Energien sind auf dem Vormarsch. Fast 73 % der erneuerbaren Energien weltweit kommen von Wasserkraftwerken. Theoretisch können 80 % der weltweit benötigten Energie durch Wasserkraftwerke zur Verfügung gestellt werden, das entspricht rund 20.000 GWh/a. In Deutschland stellt die Wasserkraft nur einen geringen Anteil dar. Gegen eine Realisierung eines zeitnahen umfassenden Ausbaus der Leitungsnetze für eine flächendeckende, ausschließliche Nutzung regenerativer Energien sprechen neben den Aufwänden für diese auch ökologische Aspekte, z. B. wegen den negativen Auswirkungen auf Fische sowie die Laichplätze [60]. Laut [29] ist die Entwicklung von Windkraftanlagen in den letzten zwei Jahrzehnten gestiegen. Nach [60] steht der Wind als unerschöpflicher Primärenergieträger zur Verfügung, jedoch ist der Aufbau solcher Anlagen kostenintensiv. Ohnehin stellt die Windkraft in vielen Ländern in Zukunft eine günstige Alternative dar, die Strom liefern kann und die Strompreise langfristig reduziert. Ähnlich wie die Windkraftanlagen erfreuen sich Solarenergieanlagen einer großen Beliebtheit. Die Solarenergieanlagen sind zuverlässig. Dabei existieren grundsätzlich zwei Arten von Solarmodulen auf dem Markt: Silizium–Solarmodule und aus Umweltschutzsicht bedenklichere, dafür günstigere Dünnschicht–Module. Die Letzteren sind etwa haarbreit und enthalten Cadmiumtellurid, davon etwa 7 g reines Cadmium. Cadmium ist ein giftiges Schwermetall und ein Restprodukt aus der Verarbeitung von Zink und Blei. Deswegen ist immer wieder in Diskussion, ob diese Solarenergieanlagen mit Cadmium–Anteilen überhaupt unter erneuerbaren Energien mitgezählt werden sollen [60]. Trotzdem prägen Solaranlagen im Allgemeinen zunehmend die Energiebereitstellung und der Anteil nimmt weiter zu [29], [44].

Die Entwicklung im Bereich erneuerbarer Energien geht stetig voran und erfordert demnach die Entwicklung geeigneter Speichersysteme. Eine Alternative stellen Brennstoffzellen dar, welche durch eine chemische Reaktion von möglichst umweltschonenden Materialien zu ebenso unbedenklichen Reaktionsprodukten elektrische Energie bereitstellen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract I

Abkürzungsverzeichnis II

Symbolverzeichnis III

1. Einleitung 1
- 1.1. REVONEER GmbH und Open Source Ecology Germany e. V. . . . 2
- 1.2. Motivation und Zielsetzung . . . 2
- 1.3. Vorgehensweise und Struktur der Arbeit . . . 4

2. Stand der Technik 5
- 2.1. Von galvanischen Elementen zu Brennstoffzellen . . . 5
- 2.2. Das Brennstoffzellenkraftwerk von OSEG . . . 9
- 2.3. Die Reaktionskammer des OSEG–Brennstoffzellensystems . . . 11
  - 2.3.1. Der Vorprototyp . . . 11
  - 2.3.2. Der Prototyp . . . 12

3. Theoretische Grundlagen 14
- 3.1. Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen . . . 14
- 3.2. Kinetik von Zink–Luft–Galvanikzellen . . . 17
  - 3.2.1. Charakterisierung der Gaselektrode . . . 18
  - 3.2.2. Charakterisierung der Zinkelektrode . . . 19
- 3.3. Physikalische Grundlagen . . . 20
  - 3.3.1. Erhaltungsgleichungen . . . 21
  - 3.3.2. Transportprozessen . . . 22
- 3.4. Numerische Methode: die Finite–Volumen–Methode . . . 24
- 3.5. Software . . . 29

4. Modellbildung der Reaktionskammer 31
- 4.1. Modellbildung des Vorprototyps . . . 31
  - 4.1.1. Beschreibung der Ausgangssituation . . . 32
  - 4.1.2. Beschreibung des Vorprototyps . . . 33
  - 4.1.3. Bilanzgleichungen des Vorprototypen . . . 33
  - 4.1.4. Chemische Reaktionen an den Phasengrenzen den Elektroden . . . 34

4.2. Diskretisierung des Modells 38
4.2.1. Fehlerabschätzung 41
4.2.2. Anpassung und Vereinfachung des Modells 44
4.2.3. Implementierung des Modells mit FiPy 45

5. Ergebnisse **49**
5.1. Analyse der Konzentration der Spezies 49
5.2. Analyse des numerischen Verfahrens 52

6. Zusammenfassung und Ausblick **54**

Abbildungsverzeichnis **56**

Tabellenverzeichnis **VII**

Literatur **VIII**

A. Anhang **XIII**
A.1. Standard Parameter XIII
A.2. Anfangskonzentrationen XIV
A.3. Diffusionskoeffizienten XIV
A.4. Reaktionsgeschwindigkeiten XIV

Kurzfassung/Abstract

Kurzfassung

Im Sinne der Nachhaltigkeit ist es notwendig, Konzepte für das Energiesystem der Zukunft zu entwickeln. Um die Entwicklung einer Open-Hardware-Brennstoffzelle als eine mögliche Energiequelle der Zukunft voranzubringen und dieses System optimal auszulegen, ist es erforderlich, die elektrochemischen Prozesse zu verstehen. Versuchsaufwände können mittels mathematischer Modelle und geeigneter numerischer Methoden minimiert werde. Damit können Vorhersagen über Modelle getroffen werden, Analysen erstellt und Optimierungen durchgeführt werden. Diese Arbeit befasst sich mit den elektrochemischen Prozessen in der Reaktionskammer einer Zink-Luft-Brennstoffzelle basierend auf Open-Hardware und Open-Source-Software.

Die elektrochemischen Grundlagen basieren auf einer ausführlichen Literaturrecherche im Bereich Zink-Luft-Batterien. Für die Analyse des Verhaltens der Reaktionskammer werden Konzentrationsverteilungen der Spezies, die an die elektrochemische Reaktionen teilnehmen, modelliert und simuliert. Weiterhin wird aufgrund der Transportprozesse wie Diffusion und Migration das Verhalten der Stromdichte simuliert. Die Simulation des mathematischen Modells erfolgt unter Anwendung der Open-Source-Software Python mit dem Paket FiPy, das sich für die numerische Finite–Volumen–Methode eignet.

Abstract

In terms of sustainability, it is necessary to develop concepts for the energy system for the future. In order to contribute to the development of an open-hardware zinc–air fuel cell as a potential energy source and to optimally design this system, it is necessary to understand the electrochemical processes. Experimental effort can be minimized using mathematical models and appropriate numerical methods. This can be used to make predictions about models, to create analysis and to carry out optimizations. This thesis handels the electrochemical processes in the reaction chamber of a zinc–air fuel cell based on open hardware and open-source software.

The electrochemical principles are based on a detailed literature search in the field of zinc–air batteries. For the analysis of the behavior of the reaction chamber, the distribution of concentration of the species participating in the electrochemical reactions are modeled and simulated. Furthermore, due to the transport processes such as diffusion and migration, the behavior of the current is simulated. The mathematical model is simulated using the open source software Python with the FiPy package, which is suitable for the numerical finite volume method.

Abkürzungsverzeichnis

AFC	Alkalische–Brennstoffzelle
DMFC	Direkt–Methanol–Brennstoffzelle
EPDM	Ethylen–Propylen–Dien–Kautschuk
FDM	Finite–Differenzen–Methode
FEM	Finite–Elemente–Methode
FVM	Finite–Volumen–Methode
GDL	Gas–Diffusion–Layer
LUDS	Lineares Upwind–Schema
MCFC	Schmelzkarbonat–Brennstoffzelle
OSEG	Open Source Ecology Germany e. V.
PAFC	Phosphorsäure–Brennstoffzelle
PEMFC	Polymerelektrolyt–Brennstoffzelle
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
QUICK	Quadratische Upwind–Interpolation
SOFC	Festelektrolyt–Brennstoffzelle
TPB	Tripel–Phasen–Grenze dt. Dreiphasengrenze
UDS	Upwind–Interpolation
ZAC	Zink–Air–Cell dt. Zink-Luft-Zelle
ZAC+	Zink–Air–Cell plus Recycler

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
A, B	Reaktanten einer chemischen Reaktion	–
a	Aktivität	–
C, D	Produkte einer chemischen Reaktion	–
c	Konzentration	$\mathrm{mol/m^3}$
D	Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
E	Elektrodenpotential	V
e^-	Elektron	–
E	Elektrisches Feld	V/m
F	Faraday–Konstante	As/mol
G	freie Gibb'sche Energie	J
H	Enthalpie	J
H^{cp}	Henry–Konstante	$\mathrm{mol/m^3Pa}$
p	Impuls	Ns
j_0	Austauschstromdichte	$\mathrm{A/m^2}$
F	Kraft	N
K	Permeabilität	$\mathrm{m^2}$
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	Pa
Q	Wärme	J
R	universelle Gaskonstante	J/Kmol

r	Geschwindigkeitsrate	mol/s
ρ	Dichte	kg/m^3
S	Entropie	J
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Innere Energie	J
u	Ionenbeweglichkeit	cm^2/Vs
V	Volumen	m^3
v	Geschwindigkeit	m/s
W	Arbeit	J
X	Position	–
z	Ladungszahl	–
z_e	Äquivalentzahl	–

Griechiesche Symbole

Symbol	**Beschreibung**	**Einheit**
ϵ	Porosität	–
γ	Aktivitätskoeffizienten	–
μ	Chemisches Potential	J
ν	Ströchiometrischer Faktor	–
Ω	Gebiet	–
Φ	Elektrisches Potential	V
σ	Spannungstensor	–

Supraindex

Symbol	**Beschreibung**
0	Standard
E	Elektrolyt

Subindex

Symbol	**Beschreibung**
$Elek$	Elektrisch
g	Gasphase
i	Teilsysteme
i	Komponenten
Ox	Oxidation
Red	Reduktion
0	Anfang

1 Einleitung

Mit der steigenden Fokussierung auf erneuerbare Energien wird die Speicherung von Energie immer relevanter. Konventionelle Kraftwerke wie Kohlekraftwerke und erneuerbare Energien stellen v. a. Strom für die Grundlast zur Verfügung. Spitzenlastkraftwerke mit Erdgas- oder alternativ Biogasbetrieb, Druckluftspeichersysteme und Pumpwerke fangen Bedarfsschwankungen über den Tag ab. Die meisten Schwankungen sind in der Planung gut vorhersehbar, aber Überschüsse können aktuell nicht optimal gespeichert werden.

Der Weg hin zu neuen Technologien ist aber bereits geebnet. 2016 ging das erste Brennstoffzellenkraftwerk Europas im Megawattbereich, basierend auf der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, auf dem Firmengelände des Mannheimer Spezialwerkstoffhersteller Friatec an das Netz. Aktuell wird das Brennstoffzellenkraftwerk noch mit Erdgas betrieben, d. h. Kohlendioxid entsteht bei der Abspaltung von Wasserstoff aus dem Brenngas, wenn auch in deutlich geringeren Mengen als bei konventioneller Verbrennung von Erdgas. In geringeren Mengen fallen auch Feinstaub, Stickoxide und Schwefeloxide an, dabei ist ein großer Schritt in Richtung Umweltschutz erfolgt [76], [25]. Eine Möglichkeit, den Prozess zu verbessern, ist die Nutzung von reinem Wasserstoff aus industrieller Elektrolyse mit der Voraussetzung, dass sich die sog. Power–to–Gas–Technologie etabliert und in großem Maß mit Strom aus erneuerbaren Energien genutzt werden kann. Dann kann ein Brennstoffzellenkraftwerk flexibel Strom entsprechend dem aktuellen Bedarf zur Verfügung stellen, analog zu der schnellen Reaktionsfähigkeit von Spitzenlastkraftwerken. Gleichzeitig kann diese Technologie auch die eher reaktionsträgen Grundlastkraftwerke ablösen. Aktuell ist der Aufbau und die Nutzung einer vergleichbaren Anlage nicht für jeden zugänglich. Diese Technologie ist nur kostenintensiv und mit größerem Aufwand mit entsprechender Verfügbarkeit an Know-How und Materialien realisierbar.

Ein alternativer Lösungsansatz ist die Entwicklung solcher Anlagen über sogenannte Open–Source–Projekte. Bei dieser Art von Projekten, die von verschiedenen Gruppierungen betrieben werden, werden die Ergebnisse von Forschung und Entwicklung wie Baupläne, Designs, Stücklisten und Programme wie Steuerungs–Software neuer Technologien nach Projektabschluss offengelegt oder sie werden sogar auf öffentlich einsehbaren Plattformen erarbeitet. In der Regel wird auch explizit darauf geachtet, frei zugängliche Soft- und Hardware zu verwenden, um einen möglichst breiten Zugang zu gewährleisten. Das Thema Open–Hardware beschreibt dabei zudem, dass die verwendeten Materialen einfach verfügbar sowie umweltfreundlich sind und wieder recycelt werden können. Oft ist diese Art von Projekten modular aufgebaut und das notwendige Know–How zur Erstellung und Reparatur wird in Foren und auf Messen zur Verfügung gestellt [4], [17], [33].

Brennstoffzellen gehören im Allgemeinen zu einer der wichtigsten Technologien für das Energiesystem der Zukunft, basierend auf flächendeckender Nutzung von erneuerbaren Energien und umweltschonender Strombereitstellung [44]. Daher, um die Entwicklung des Energiesystems der Zukunft voranzubringen, soll die vorliegende Masterarbeit einen Teil zur Weiterentwicklung einer Zink–Luft–Brennstoffzelle beitragen, in Anlehnung an die Open–Source–Bewegung. Wichtig für die Entwicklung ist die technische Realisierbarkeit und Effizienz des Systems. Diese Arbeit setzt sich mit der Erstellung eines mathematischen Modells der chemischen Reaktion der Reaktionskammer der Zink–Luft–Brennstoffzell auseinander. Die Entwicklung der betrachteten Zink–Luft–Brennstoffzelle wurde von Open Source Ecology Germany e. V. 2012 gestartet. 2018 begann in Kooperation mit der REVONEER GmbH die Weiterentwicklung und Optimierung der Zink–Luft–Brennstoffzelle.

1.1 REVONEER GmbH und Open Source Ecology Germany e. V.

Die REVONEER GmbH, weiterführend REVONEER genannt, ist ein zu Beginn 2018 gegründeter Dienstleister für Ingenieurtätigkeiten in den Bereichen Maschinenbau, Elektrotechnik und Informatik. Als moderner und innovativer Entwicklungspartner grenzt sich REVONEER mit der Namensherkunft „Revolution of Engineering“, zusammengefasst zu REVONEER, durch folgende zwei Merkmale ab. Im Vergleich zu konventionellen Ingenieurbüros ist die Arbeitsweise an das Konzept des „Remote Engineering“, für welches die IT–Branche Vorreiter ist, angelehnt. Des Weiteren befasst sich REVONEER ehrenamtlich mit Projekten im Bereich Umweltschutz und sozialem Engagement durch Nutzung der firmeninternen Ressourcen, z. B. Lizenzen und Know–How. Bereits 2017 ist in der Konzeptphase der GmbH daraus die Kooperation zu Open Source Ecology Germany e. V. entstanden.

Open Source Ecology Germany e. V. (OSEG) mit Sitz in Berlin ist ein Verein und Teil der weltweiten Open Source Ecology–Bewegung, die sich für einen nachhaltigen, technischen Fortschritt mittels Forschung und Wissenschaft einsetzt. 2016 wird die OSEG–Gruppe als Verein anerkannt, jedoch existiert sie bereits seit Ende 2012. Seitdem leisten sie in den Bereichen der angewandten Wissenschaften eigene wissenschaftliche Tätigkeit und Forschung. Die Arbeitsweise von OSEG ist gekennzeichnet durch das Konzept Open–Source. So können die Nutzer die Konzepte ohne Zugangsbeschränkung beurteilen und verwenden sowie sich aktiv am Prozess beteiligen. Damit möchte OSEG zu einer Verbesserung der ökologischen und sozioökonomischen Bedingungen beitragen. Die Entwicklungsbereiche von OSEG sind u. a. Maschinenbau, Transport- und Bauwesen, Landwirtschaft und dezentrale, autarke Versorgung mit Energie bzw. mit Wasser. [38], [83].

1.2 Motivation und Zielsetzung

Aufgrund des Zuwachses an Entwicklung von erneuerbaren Energien, um den Energiebedarf der wachsenden globalen Gesellschaft zu decken, gewinnen die Brennstoffzellen an Bedeutung, da diese zu einer der effizienten Formen von Energiegewinnung gehören. Der theoretische Wirkungsgrad von Wasserstoff–Sauerstoff–Brennstoffzellen bei einem Zweiphasensystem sowie von Polymer–Membran–Elektrolyt–Brennstoffzellen im Spannungsbereich von 0,6 bis 0,8 Volt liegt laut [44] und [46] zwischen 50 und 65 %. Diese Wirkungsgrade liegen deutlich höher, als bei herkömmlichen Energiewandlern, weil sie die chemische Reaktionsenergie direkt in Elektrizität und Wärme umwandeln. Zum Beispiel gemäß [29] besitzen Solaranlage im

Durchschnitt einen Wirkungsgrad von ca. 20 % und Kohlekraftwerke bei 600 °C erreichen einen theoretische Wirkungsgrad von ca. 66 %. Jedoch sind aktuell v. a. Brennstoffzellen auf Wasserstoffbasis Stand der Technik, bei denen zudem der Wasserstoff aus Erdöl, Erdgas oder als Nebenprodukt von chemischen Produktionsprozessen erzeugt wird, was wiederum nicht der ökologisch optimalen Lösung einer flächendeckenden Nutzung erneuerbarer Energien entspricht. Der Erfolg von Brennstoffzellen als Energiequelle hängt wesentlich von den Entwicklungen neuer Technologien ab, durch die entweder die Gewinnung von Wasserstoff aus erneuerbaren Energien technologisch einfach und kostengünstig erfolgen kann oder ein alternativer, umweltfreundlicher Brennstoff verwendet wird.

Eine Alternative zu Wasserstoff ist Zink. Seit der Erfindung der ersten Batterie war metallisches Zink das bevorzugte Material der negativen Elektrode für viele primäre Systeme. Für die Anwendung als Anode in Brennstoffzellen besitzt Zink vorteilhafte Eigenschaften wie geringes Gewicht, eine hohe spezifische Energiedichte, eine hohe Verfügbarkeit und eine geringe Toxizität. Darüber hinaus ist Zink das elektropositivste Metall, das in wässrigem und alkalischem Medium ohne signifikante Korrosion vergleichsweise stabil ist [47], [50], [61].

Die Verwendung von Zink als Anode ist vor allem in primären und sekundären Galvanikzellen bekannt. Zurzeit wird bei OSEG Zink als Anode in einer Brennstoffzelle erforscht und entwickelt. Das Projekt Zink–Luft–Brennstoffzelle plus Zinkoxid–Recycler wird ZAC+[1] genannt und beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Brennstoffzellenkraftwerks, das neben der Erzeugung von elektrischer Energie auch diese Energie möglichst langfristig speichern soll. Das Brennstoffzellenkraftwerk besteht aus zwei Hauptkomponenten: das Brennstoffzellensystem und der Recycler. Das Brennstoffzellensystem setzt sich wiederum zusammen aus den tatsächlichen Brennstoffzellen, in denen die chemische Reaktion stattfindet, und einer Elektrolyt–Aufbereitung.

Das Ziel dieses Open–Source–Projekts ist es, eine funktionsfähige Zink–Luft–Brennstoffzelle zu entwickeln, auszulegen und materiell herzustellen, die den chemischen Anforderungen entsprechend Strom bei Entstehung des Reaktionsproduktes Zinkoxid erzeugt. Im weiteren Schritt soll das Recycler–System genutzt werden, welches den Kreislauf schließt und für die langfristige Stromspeicherung zuständig ist. Die bisherige Vorgehensweise dieses Projekts erfolgte empirisch durch die sog. „Trial and Error"-Methode, d. h. auf experimenteller Basis, um für die ersten Schritte Erfolge und eine Entwicklungsrichtung basierend auf der Grundidee zu schaffen. Aus diesem Prozess ist bereits ein Vorprototyp entwickelt worden, der sog. „Kathodentester", und es ist gelungen, Strom und Zinkoxid zu erzeugen. Daher ist der erste Schritt dieser Arbeit, für den Vorprototyp ein thermodynamisch konsistentes, mathematisches Modell zu erstellen, das die Reaktionsvorgänge in der Reaktionskammer der Zink–Luft–Brennstoffzelle beschreibt. Des Weiteren wird für den Folge–Prototyp, entsprechend dem aktuellen Entwicklungsstand, im Rahmen dieser Arbeit eine mathematische Beschreibung erstellt, unter Berücksichtigung der Transport- und Strömungsmechanismen des Elektrolyts in der Zelle. Bei Letzterem ist besonders das Ziel gesetzt, die Grundlagen für eine numerische Simulation zu erstellen, sodass im weiteren Verlauf der Entwicklung anhand des Modells Optimierungsmöglichkeiten gefunden und bewertet werden können. Das langfristige Ziel ist dabei die Optimierung des Wirkungsgrads der Brennstoffzelle.
Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der mathematischen Modellierung des chemischen

[1] Zink–Air–Cell plus Recycler (ZAC+): Brennstoffzellensystem ZAC und Recycler mit dem „Plus"-Zeichen ergänzt.

Prozesses der Reaktionskammer der Zink–Luft–Brennstoffzelle von OSEG und der anschließenden rechnergestützten Simulation. Damit soll langfristig durch das Modell ermöglicht werden, die chemische Reaktionen zu berechnen und in Bezug auf die Elektrolyt–Zufuhr optimieren zu können. Anhand dieser Ergebnisse können die Auswahl der Komponenten sowie die Anpassung der Bauteilgeometrien- und -abmaße der Zelle unterstützt werden. Weiterhin soll diese Arbeit dazu beitragen, die Entwicklungsarbeit hin zu einem fortschrittlichen Design und Verfahrensprozess für eine neuartige Brennstoffzelle mit einer kontinuierlichen Elektrolyt–Zufuhr führen.

1.3 Vorgehensweise und Struktur der Arbeit

Um dieses Ziel zu erreichen, beschäftigt sich das Kapitel 2 zunächst mit dem Stand der Technik. Dieses besteht aus den allgemeinen Grundlagen von Zink–Luft–Batterien bzgl. der chemischen Reaktionen sowie den aktuellen Ergebnissen und Forschungen von Zink–Luft–Brennstoffzellen. Im Anschluss daran werden die bisherigen Erkenntnisse und Ergebnisse der Zink–Luft–Brennstoffzelle von OSEG betrachtet. Darauf aufbauend werden im Kapitel 3 (elektro)chemische, physikalische und die dazu benötigten mathematischen Grundlagen für die ausgewählte numerische Methode erläutert. Im Kapitel 4 erfolgt die Entwicklung des Modells anhand der elektrochemischen und mathematischen Grundlagen und dem entsprechenden numerischen Lösungsverfahren. Diese Kapitel basieren auf systematischer Literaturrecherche und Auswertung von Fachliteratur.

Für die Modellierung des Verhaltens des Systems werden die Reaktions- und Transportprozessen innerhalb der Reaktionskammer der Zink–Luft–Brennstoffzelle betrachtet, um einen besseren Einblick in den Betrieb der Reaktionskammer zu erhalten und diese zu verstehen. Anschließen wird das Modell mithilfe der Finite–Volumen–Methode diskretisiert. Damit wird das Modell simuliert und es können die bisherigen Experimente mit dem theoretischen Modell verglichen werden. Mit diesen Kenntnissen können am Modell entsprechende Anpassungen durchgeführt werden. Dies wird im Kapitel 5 beschrieben. Schließlich finden sich im Kapitel 6 die Zusammenfassung und ein Ausblick über die Arbeit hinaus.

2 Stand der Technik

Dieses Kapitel gibt einen Überblick zur Entdeckung und Entstehung von Brennstoffzellen sowie ihrer Klassifikationen. Im Anschluss daran wird die Brennstoffzelle von OSEG im Detail betrachtet. Dieses Kapitel lehnt sich an Ausführungen von [10], [27], [43], [46], [56], [67], [75] und [80] an.

2.1 Von galvanischen Elementen zu Brennstoffzellen

Brennstoffzellen existieren bereits seit vielen Jahren und ihre Ursprünge liegen bei der galvanischen Zelle. Eine galvanische Zelle ist ein System, in dem zwei Elektroden in eine leitfähige Ionenlösung (sog. Elektrolyt) eingetaucht und mit einer Spannung (U) betrieben werden. Dabei wandelt die Zelle chemische in elektrische Energie (I) durch eine spontane chemische Reaktion um. Das Prinzip einer galvanische Zelle ist in der Abbildung 2.1 schematische dargestellt.

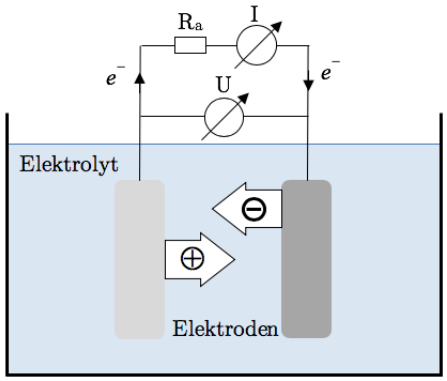

Abbildung 2.1.: Prinzip einer galvanischen Zelle. In Anlehnung an [31].

Die Entdeckung geht auf Luigi Galvani zurück, der 1780 die Theorie der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie aufstellt und dabei den Grundstein der Wasserstoff–Technologie legt. 1838 erzeugt C. F. Schönbein in einem Versuch Elektrizität aus der elektrochemischen Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff oder Chlor. Ein Jahr später erfindet W. R. Grove mit dem Polarisationseffekt als Umkehrung der Elektrolyse das Prinzip der Brennstoffzelle und erkennt das Potential zur Erzeugung elektrischer Energie. Zwischen 1880 und 1901 führen große Schritte zu weiteren Entwicklungen im Bereich der Brennstoffzellen. Darunter zählen die Entdeckung des höheren Wirkungsgrades von Brennstoffelementen als die

von Wärmekraftwerken sowie die erstmalige Speicherung von Wasserstoffgas in Stahlflächen. In der 50er Jahren begannen Varta und Siemens die Arbeiten mit alkalischen Brennstoffzellen. Weiterhin beginnt die Anwendung der Brennstoffzellen in der Raumfahrt und in Fahrzeugen wie City-Bussen. Ausführliche Informationen über die Geschichte können z. B. in [79] gefunden werden.

Konventionelle Stromerzeuger benötigen mehrere Stufen für die Umwandlung der Energie. Brennstoffzellen wandeln chemische Reaktionsenergie direkt in elektrische Energie um, ohne Umwege. Sie gehören zu der tertiären Art von galvanischen Elementen, die sich durch die kontinuierliche Zufuhr aus einem externen Vorrat chemischer Reaktionsteilnehmer in die Zelle charakterisiert. Diese kontinuierliche Zufuhr der Reaktionsstoffe sorgt für einen andauernden Betrieb, solange die Versorgung gewährleistet werden kann. Da Brennstoffzellen keine Wärme–Kraft–Maschinen sind, findet kein Kreisprozess statt, welcher über den Carnot–Faktor begrenzt ist. Stattdessen gilt der Gibbs–Helmholtz–Wirkungsgrad und dieser hängt von der Temperatur ab, wie in der Abbildung 2.2 dargestellt ist. Der Wirkungsgrad einer idealen Brennstoffzelle beträgt ca. 83 % bezogen auf den oberen Heizwert [27].

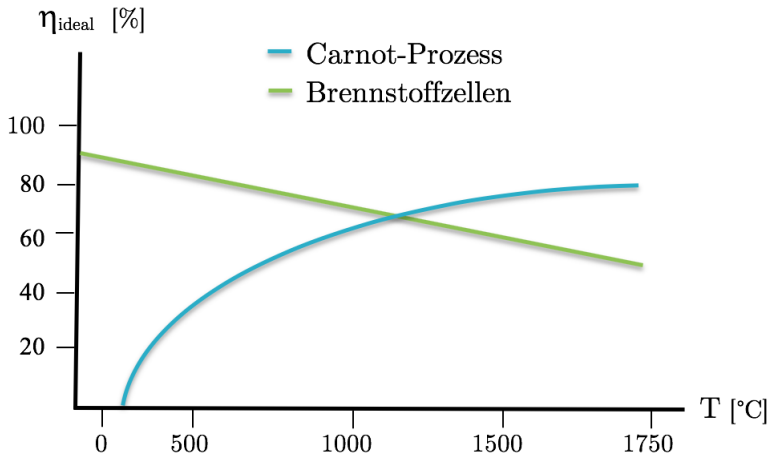

Abbildung 2.2.: Wirkungsgradsvergleich: Carnot vs. Gibbs–Helmholtz. In Anlehnung an [27].

Der Reaktionsbereich einer allgemeinen Brennstoffzellen liegt zwischen zwei Elektroden, der Anode und der Kathode. Zwischen diesen befindet sich wieder Elektrolyt. Die Reaktion ist in zwei Teilreaktionen getrennt, d. h. an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt laufen stromerzeugende Reaktionen ab. An der Anode werden Elektronen freigesetzt, es findet also ein Oxidationsprozess statt. An der Kathode findet eine Reduktion statt, es werden Elektronen aufgenommen. Zwischen der Anode und der Kathode entsteht eine Spannungsdifferenz, d. h. ein Potential. Die frei werdenden Elektronen an der Anode werden als elektrischer Strom benutzt. Damit Strom erzeugt wird, werden die Elektroden mit einem Verbraucher verbunden, um den Transport der Elektronen von Anode zu Kathode in den äußeren Stromkreislauf zu ermöglichen.

Bei der herkömmlichen Brennstoffzelle wird meistens für die Anode Wasserstoff (H_2) als Brennstoff verwendet. Alternativ nutzbare Brennstoffe sind Erd-, Flüssig-, Biogas oder Methanol. Für die Kathode wird Luftsauerstoff (O_2) verwendet. Die Elektroden sind meist poröse Materialien, damit eine große Oberfläche für die elektrochemische Umsetzung vorliegt. Beispielweise werden bei einer Wasserstoff–Brennstoffzelle innerhalb der Reaktionskammer ohne Zündquelle H_2 und O_2 indirekt reagiert und diese erzeugen dabei unter Wärmeentwicklung Nebenprodukte wie Wasser. Dazu bedarf es keiner externen Energiezufuhr, stattdessen

wird Energie abgegeben, was einer exothermen Reaktion entspricht.

Im Allgemeinen weisen Brennstoffzellen einen hohen Wirkungsgrad im Vergleich zu den herkömmlichen erneuerbaren Energiespeichersystemen auf. Darüber hinaus verursacht die Brennstoffzelle laut [27] aufgrund der direkten Umwandlung der Energie keinen Verschleiß, weniger Geräusche und keine Reibungsverluste. Jedoch können während des Betriebs Verluste durch Nebenaggregate oder durch innere Umwandlungsprozessen entstehen, verursacht z. B. durch Ohm'sche Verluste an den Elektroden und Elektronenleitern, Ladungsverluste bei eingeschränkten Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt, Coulmb'sche Reibung bzw. Diffusionsrate wegen eingeschränktem Stofftransport. Zusätzlich können ungeeignete Auswahl der Elektrodenmaterialien sowie Umgebungseinflüsse den Wirkungsgrad minimieren. Trotzdem bleiben diese Einflüsse im Vergleich zu Einflüssen bei konventionellen Energiewandlern gering.

Brennstoffzellen unterscheiden sich im Aufbau durch verwendete Materialien, Reaktanden und Betriebstemperatur. Jedoch liegt bei allen dasselbe Funktionsprinzip zugrunde. Diese Unterteilung ist in der Abbildung 2.3 zusammengefasst. Ausführliche Informationen können in [79] gefunden werden.

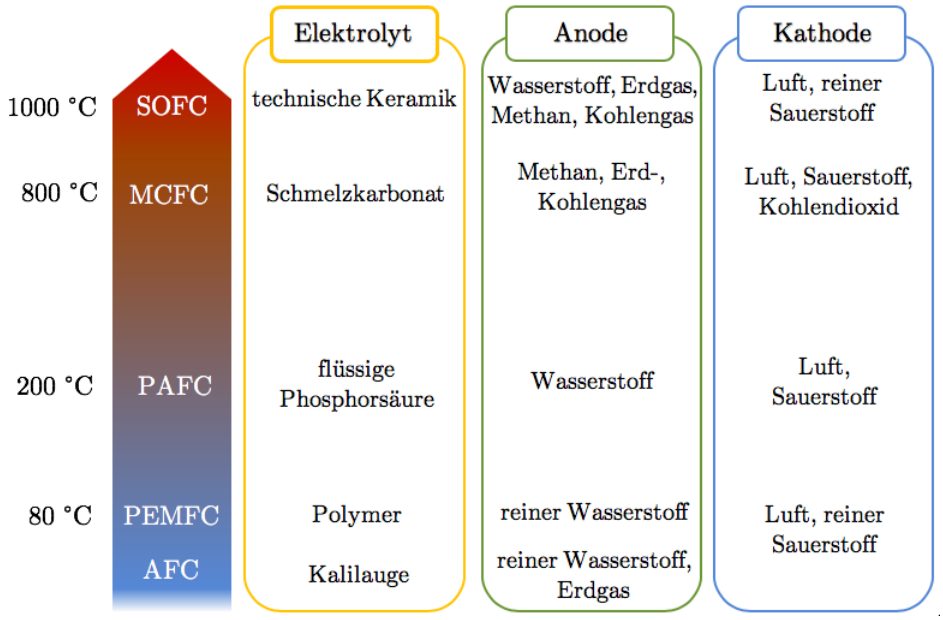

Abbildung 2.3.: Brennstoffzellentypen. In Anlehnung an [10], [43].

Festelektrolyt–Brennstoffzellen werden bei 800 °C bis 1000 °C betrieben. Festelektrolyt ist normalerweise eine technische Keramik, ca. 50 μm dünn, die Sauerstoffionen leitet. Damit hat die Brennstoffzelle den Vorteil, dass kein Elektrolytverlust stattfindet. Als Oxidationsmittel wird Luft oder (reiner) Sauerstoff verwendet. Als Brenngas kann Wasserstoff aus Methan, Erd- oder Kohlegas genutzt werden. Der Wirkungsgrad liegt zwischen 47 % und 65 %. Aufgrund der hohe Betriebstemperatur können Kohlenstoffmonoxid (CO) und die Kohlenwasserstoffe direkt als Brennstoff eingesetzt werden. Die hohen Temperaturen verlangen auch, dass Werkstoffe und Dichtungen für den Aufbau temperaturbeständig sind. Thermische Spannungen und die Notwendigkeit einer Anlaufzeit sind Nachteile von SOFC. Bei vergleichsweise niedrigen Betriebstemperaturen (zwischen 600 °C und 800 °C) sind die Schmelzkarbonat–Brennstoffzellen einzuordnen. Hier werden schmelzflüssige Alkali–Karbonate als Elektrolyt verwendet. Wasserstoff aus Methan, Erd- oder Kohlegas kann als Brenngas eingesetzt werden.

Das Oxidationsmittel bei diesen Reaktionen ist ein Kohlendioxid–Sauerstoff–Gemisch oder normale Luft. Der Wirkungsgrad liegt bei ca. 48 %. Es treten hierbei Korrosions- und Phasenumwandlungsprobleme auf und es besteht Kurzschlussgefahr aufgrund der Verwendung von Nickelelektroden. In der Wirtschaft besitzten MCFC einen moderaten Markt. In Japan bleibt diese Technologie im Vergleich zur Phosphorsäure–Brennstoffzellen zurück. Phosphorsäure–Brennstoffzellen können in einem Temperaturbereich zwischen 160 °C und 200 °C betrieben werden. Die bei diesen Temperaturen flüssige Phosphorsäure ist als protonenleitendes Elektrolyt in einem schwammartigen Material gebunden. Auch bei diesem Brennstoffzellentyp kommen Luft oder Sauerstoff als Kathodengase infrage. Als Brenngas wird Wasserstoff eingesetzt. Im Vergleich zu SOFC sind MCFC korrosionbehaftet, Kohlenstoffmonoxide und Schwefelwasserstoff (H_2S) schädigen die Wasserstoffelektrode. Trotz ihres niedrigeren Wirkungsgrades (38 %) haben sie einen hohen technischen Stand erreicht. Sie werden z. B. in Anlagen im Bereich 200 kW eingesetzt. Japan ist weltweiter Marktführer dieser Art von Brennstoffzellen. Energiekonzerne installieren vor allem im Megawattbereich–Bereich PAFC–Anlagen. Die Polymerelektrolyt–Brennstoffzelle (PEMFC) ist aktuell die bevorzugte Art von Brennstoffzellen, an der weiterhin geforscht und weiterentwickelt wird. Der Elektrolyt ist hier ein protonenleitendes Polymermembran. Diese Zellen werden bei Temperaturen bis etwa 80 °C (je nach Membran kann die Temperatur bis auf 120 °C erhöht werden) unter Verwendung von reinem Wasserstoff als Brenngas betrieben. Als Oxidationsmittel sind Luft und reiner Sauerstoff möglich. Diese Art wird bei Kleinanlagen bis zu 250 kW eingesetzt. Die PEMFC findet auch Anwendungen in der Raumfahrt, beim Militär und ist geeignet als Stromversorgung für mobile Anwendungen. Darüber hinaus wird sie in Serien–Fahrzeugen benutzt. Ihre Vorteile sind ihre hohe Leistungsdichte, eine einfach Herstellung und Regelung sowie, dass sie geräuschlos und ohne die Erzeugung von Abfallprodukten betrieben werden kann. Bei der Polymermembran besteht die Gefahr des Austrocknens und des Einfrierens. Eine Variante der PEMFC ist die Direkt–Methanol–Brennstoffzelle (DMFC), die als Brennstoff Methanol verwendet. Das Methanol kann durch die Membran auf die Kathodenseite diffundieren und erzeugt eine Inaktivierung der Kathode. Der Wirkungsgrad liegt nur bei 20 % bis 30 %, dabei ist die Betriebstemperatur höher als bei PEMFC (60 °C bis 130 °C). Anwendungsbereiche sind u. a. Mofas und Stromgeneratoren. Ein verbreitetes Anwendungsgebiet haben die alkalischen–Brennstoffzellen, deren Elektrolyt Kalilauge ist und Hydroxid–Ionen leitet. Diese Variante wird bevorzugt mit reinem Wasserstoff und reinem Sauerstoff bei einer Betriebstemperatur zwischen 20 °C und 90 °C betrieben. Von allen Brennstoffzellen besitzt die AFC den höchsten Wirkungsgrad von 60 % bis 70 %. Weitere Vorteile sind, dass die Sauerstoffreaktion in der alkalischen Umgebung schnell abläuft und die Katalysatoren kostengünstig sind. Da sie Kohlenstoffdioxid–unverträglich sind, müssen sie mit aufbereitetem, reinen Gas betrieben werden, was von Nachteil ist. Darüber hinaus sind sie generell korrosionsanfällig, wodurch die Gas–Diffusion–Layer (GDL)[1] bei den Kathoden verstopfen kann, weswegen die Lebensdauer von den Elektroden begrenzt wird. Angewandt wird diese Brennstoffzellenart bei der Raumfahrt, in U–Booten, bei Fahrzeugantrieben, bei der Hausenergieversorgung und Kleinanlagen.

Der Einsatz einer Brennstoffzelle ist von verschiedenen Faktoren abhängig und für jeden Anwendungsfall sind die unterschiedlichen Vor- und Nachteile der Zellen zu berücksichtigen. Beispielsweise erzeugen Brennstoffzellen je nach Funktionsweise und verwendeten Materialien unterschiedliche hohe Emissionen. Zum aktuellen Stand haben Brennstoffzellen im Allgemeinen weiterhin Optimierungspotenzial und die Anschaffungskosten sind hoch, weswegen Zellen wie PAFC an Bedeutung verlieren, während andere Brennstoffzellen erforscht und weiterentwickelt werden.

[1] Im Rahmen dieser Abschlussarbeit als Gaskathode abgekürzt

2.2 Das Brennstoffzellenkraftwerk von OSEG

Als Anodenmaterial von Brennstoffzellen muss nicht nur Wasserstoff oder Gas verwendet werden. Alternativen dafür sind Metalle wie Magnesium, Aluminium oder Zink. Die Verwendung von Zink als Anodenmaterial für Brennstoffzellen basiert auf die Erfindung von T. A. Edison. Er entdeckte die Erzeugung von elektrischem Strom aus der Reaktion von Zink mit Luftsauerstoff, dabei entstand Zinkoxid. Bereits 2002 führte das US–amerikanische Unternehmen Arotech Corporation[2] Tests mit Metall–Luft–Brennstoffzellen in einem Hybrid–Bus durch. Aktuell verfügt Arotech über ein breites Spektrum im Bereich der portablen Zink–Luft–Brennstoffzellen–Technologie.

An der Entwicklung einer stationären Zink–Luft–Brennstoffzelle arbeitet zurzeit OSEG. Die Entwicklung des OSEG–Brennstoffzellenkraftwerks ZAC+ beschreibt die Vision eines Kraftwerks, bestehend aus zwei Hauptkomponenten: dem Brennstoffzellensystem ZAC und dem Recycler–System. Letzteres ist zeitlich und räumlich unabhängig vom ZAC–System. Die einzelnen ZAC–Zellensysteme sollen langfristig zu einem sog. Stack zusammengefügt werden. Das Schema des Gesamtprojektes ZAC+ ist in der Abbildung 2.4 dargestellt.

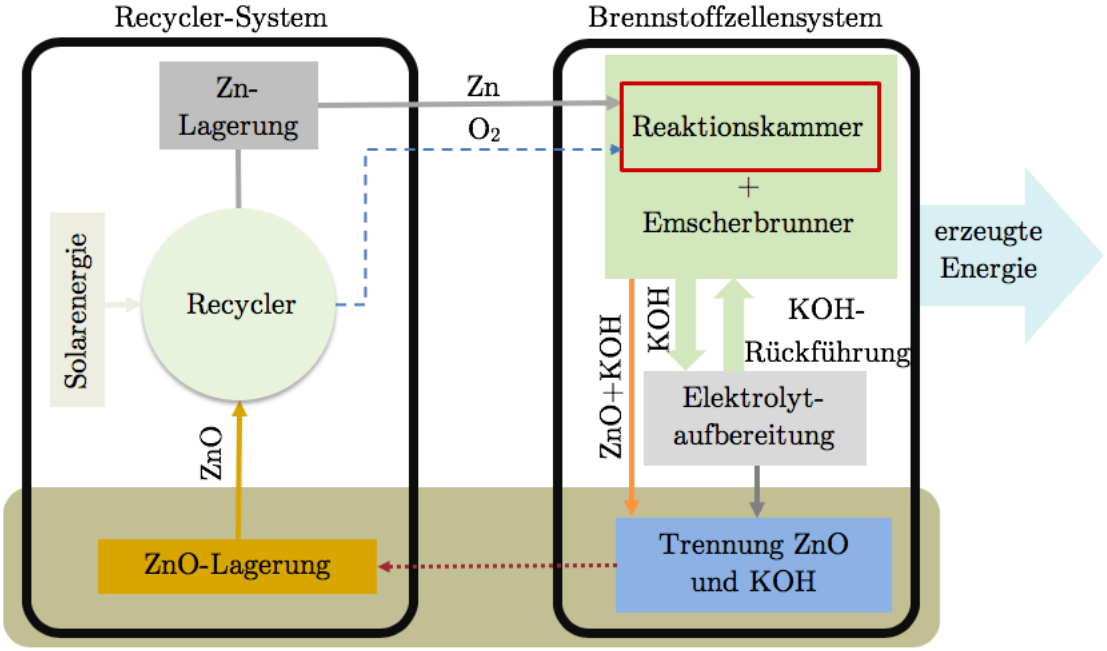

Abbildung 2.4.: Komponenten des Brennstoffzellenkraftwerks ZAC+

Das Brennstoffzellensystem enthält eine Reaktionskammer, einen sog. Emscherbrunnen, einen Auslaufbereich mit einer Sedimentierungskaskade zur Trennung von Elektrolyt[3] und dem Reaktionsprodukt Zinkoxid (ZnO). Im Reaktionsbereich werden die Zinkanode und die sog. Gaskathode eingefügt. In diesem Bereich findet die tatsächliche chemische Reaktion statt. Die Anode ist eine Zink–Platte, welche nach dem Recyclingprozess langfristig aus gepresstem Zinkgranulat bestehen soll. Derzeit werden gängige Zink–Bleche[4] verwendet, welche auf die benötigte Größe gebracht werden.

Die Gaskathode ist eine Kohlenstoffkathode, welche den Luftsauerstoff weiterleitet. Laut [12]

[2]Bis 2003 hieß das Unternehmen Electric Fuel Corp.
[3]Der verwendeten Elektrolyt ist eine wässrige Lösung mit Kaliumhydroxid (KOH), die sog. Kalilauge
[4]Legierung aus Zink und Titan

werden GDL in Metall–Luft–Batterien eingesetzt, da die Reaktion mit Sauerstoff zu hohen Energiedichten führt. Sie besitzen ein hydrophobes Bindematerial, das Koexistenz von Gas- und Flüssigphase an der Schicht der Gaskathode gewährleistet. Darüber hinaus besitzt die GDL einen Katalysator, der die Aufgabe besitzt, die Reaktion zu beschleunigen und optimieren. Eigenschaften, die ein Katalysator besitzen sollte, sind u. a. hohe mechanische Festigkeit, hohe elektrische Leitfähigkeit, geringe Korrosion, hohe Porosität und hohe katalytische Aktivität. Das getrennte ZnO entspricht dem Reaktionsprodukt, das wieder zur Erzeugung von Energie verwendet werden kann. Um dieses ZnO für einen neuen Zyklus zu verwenden, wird es in den Recycler geführt und galvanisch mithilfe von Photovoltaik–Zellen erzeugter elektrischer Energie zu elementarem Zink (Zn) und Sauerstoff (O_2) aufgespalten. Das Zink wird dann nach einem Pressvorgang wieder als Anode genutzt [66].

In dem Reaktionsprozess von Zn zu ZnO findet keine eigentliche Verbrennung, aber eine sog. „kalte Verbrennung“, statt, deswegen werden keine Schadstoffe produziert. Im Emmscherbrunnen sinkt das gegenüber dem Elektrolyt schwerere entstandenen Reaktionsprodukt an den schrägen Wänden in den eigentlichen Absetzraum, welcher strömungsberuhigt ist, herab. In diesem Bereich bereits abgesetzte Partikel sollen mithilfe eines sich in der Entwicklung befindenden Entfernungsprozesses vom Elektrolyt abgesondert und aus dem System herausgeführt werden. Über den weiteren Prozess sollen durch die klärstufige Anlage (Auslaufbereich) die verbleibenden Zinkoxid-Partikel vom gemäß den Molmassen leichteren Elektrolyt getrennt werden. In der Elektrolyt–Aufbereitung wird mittels einer Peristaltikpumpe der Elektrolyt aus der Klärstufe in einen Hochtank geführt. Dort wird der Elektrolyt gespeichert und aufbereitet rückgeführt. Das abgesetzte und gesammelte Zinkoxid wird nach der mechanischen Trennung aus dem System entfernt. Das Reaktionsprodukt ZnO wird gelagert und zeitlich und räumlich entkoppelt dem Recycler–System zugeführt. Das gewonnene Zink aus dem Recyclingprozess kann gelagert werden und anschließend in Form von gepressten Platten wieder dem Reaktionsbereich zugeführt werden.

Das System ZAC+ bietet im Vergleich zu den herkömmlichen Brennstoffzellensysteme u. a. die Vorteile, die in der Abbildung 2.5 zusammengefasst sind. Alle Komponenten außer der Gaskathode sind theoretisch auf eine unbegrenzte Zyklenzahl ausgelegt. In der Realität können bei dauerhafter Nutzung jedoch Verschleißerscheinungen auftreten. Die Gaskathode weist eine begrenzte Lebensdauer auf. Eine quantitative Aussage über die Dauer bis zum erforderlichen Austausch der Gaskathode ist im Rahmen der weiteren Entwicklung des Systems zu ermitteln. Die Komponenten des Systems ZAC+ sind ökologisch unbedenklich, ungiftig und grundsätzlich verfügbar. Zum Beispiel das Hauptelement des Brennstoffzellensystems, die Reaktionskammer, besteht aus einem Polymer, welches zu der Familie der Thermoplaste gehört. Für erste Versuche wurde Polystyrol (PS) verwendet. Alternativ und für diese Zweck geeigneter ist der Einsatz von Polymethylmethacrylat (PMMA). Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften ist dies ein Werkstoff, der für hochwertige, langlebige Gebrauchsgüter eingesetzt wird. Seine Alterungs- und Witterungsbeständigkeit sorgt dafür, dass PMMA auch nach mehrjährigem Einsatz noch voll funktionsfähig ist. Als Anodenmaterial wird Zink verwendet. Zink ist eines der verbreitetsten Metalle auf der Erde [21], [27], [39], [42], [51], [63], [65]. Zink und seine Verbindungen sind schwach toxisch, aber unbedenklich. Es wird kommerziell i. d. R. nicht in Reinform verkauft, sondern mit Verunreinigungen bzw. Zusätzen (z. B. mit Kadmium, Eisen, Blei). Zink als Speichermedium wird mit über 99,9 % Reinheit hergestellt [42].

Die Anwendung von Zink ist ein großer Vorteil gegenüber z. B. der Wasserstoff–Brennstoffzelle. Während Wasserstoff schwierig zu handhaben ist und sich selbst die Lagerung als kostspielig gestaltet und mit viel Sorgfalt betrieben werden muss, sind Zinkplatten robust und leicht

verfügbar. Das Zinkoxid aus dem Recycler kann unter nahezu allen Bedingungen unkompliziert in einfachen, verschlossenen Behältnissen gelagert werden [27]. Zusätzlich ist das Brennstoffzellenkraftwerk ZAC+ von OSEG unempfindlich gegen Tiefentladung und Überladung, welche bei der gängigen Akku–Technologie besonders kritisch sind und die Prozesse mithilfe von Tiefentladungsschutz abgesichert werden sollen.

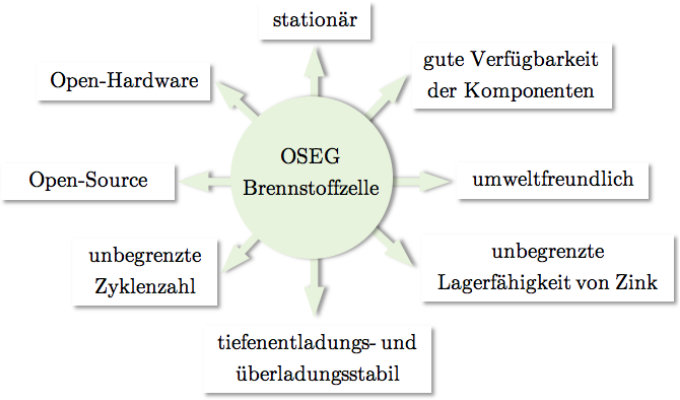

Abbildung 2.5.: Besonderheiten des OSEG-Brennstoffzellenkraftwerks

ZAC+ ist ein innovatives System in stationärer Ausführung, welches nach dem Prinzip von Open–Source allen Interessierten einen Zugriff auf die Technologie verschafft. Das technische Wissen sowie die theoretischen Grundlagen sind offengelegt, damit jeder diese einsehen und verwenden kann. Darüber hinaus sind die Technik und die verwendeten Komponenten möglichst simpel gehalten und per Design günstig in der Anschaffung, um dieses System vor allem auch privaten Haushalten zugänglich zu machen und nicht nur industriellen Unternehmen und Konsortien.

2.3 Die Reaktionskammer des OSEG–Brennstoffzellensystems

In dem Brennstoffzellensystem befindet sich die Reaktionskammer, in welcher die chemische Reaktion zur Erzeugung vom Strom stattfindet. Die folgenden Abschnitten sind in Anlehnung an [66] und erläutern den Aufbau und die Funktionsweise des Vorprototyps sowie des Prototyps des OSEG–Brennstoffzellensystems.

2.3.1 Der Vorprototyp

Die Reaktionskammer, die in diesem Abschnitt betrachtet wird, wird Vorprototyp genannt. Der Vorprototyp wurde als Testsystem für Materialien der Gaskathoden entwickelt. Darüber hinaus dient er dazu, die Funktionsfähigkeit des Grundsystems, d. h. die chemische Reaktion zur Stromerzeugung, nachzuweisen. In diesem System wird der statische Fall des Elektrolyten betrachtet. Das bedeutet, es existiert keine kontinuierliche Elektrolyt–Zufuhr, sondern es wird grundsätzlich neuer Elektrolyt nachgefüllt. Im Rahmen von ersten Versuchen wurde festgestellt, dass ein manueller Austausch des Elektrolyten in regelmäßigen Abständen erforderlich ist, da ansonsten der Prozess der chemischen Reaktion zum Erliegen kommt. Gründe dafür können u. a. eine Sättigung des Elektrolyten mit ZnO und/oder Entstehung von Kurzschlüssen durch abgesunkene Zinkate sein. Der Vorprototyp ist in der Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

Der Vorprototyp für die Reaktionskammer des Zink–Luft–Brennstoffzellensystems von OSEG besteht aus einer Zink-Anode, einer Gaskathode, einer Dichtung aus Ethylen–Propylen–

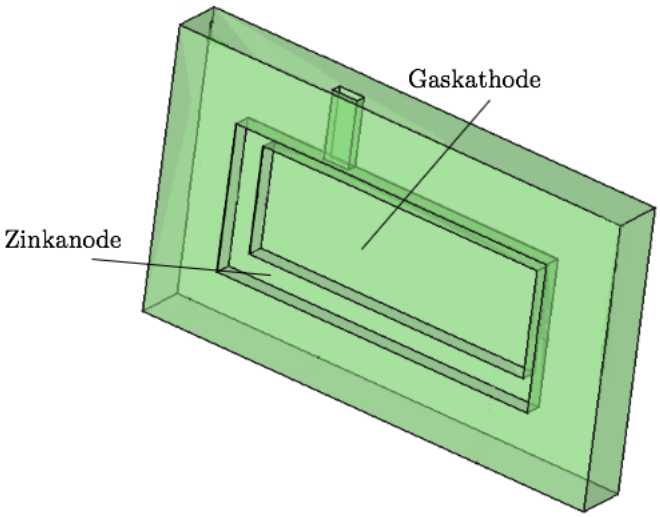

Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Vorprototyps [66]

Dien–Kautschuk (EPDM) und einem Separator, der sich zwischen der Anode und der Kathode befindet. Es wird bei alkalischen Brennstoffzellen eine GDL genutzt, die für eine optimale Einströmung des Luftsauerstoffs in die Zelle aus der Umgebung ohne Austritt des Elektrolyts im Inneren der Zelle sorgt. Das heißt, es befindet sich an der Gaskathode eine zeitgleiche Koexistenz des flüssigen Elektrolyten und der Gasphase, dem Luftsauerstoff. Die Kathode wird plattenförmig aufgebaut und besteht aus einer Zink–Titan–Legierung mit ca. 1 % Titan. Der Separator besteht aus einem mikroporösen Papier und hat die Aufgabe, die Elektroden elektrisch voneinander zu trennen. Die Verwendung von Kalilauge als Elektrolyt ist begründet durch die elektrische Leitfähigkeit. Jedoch hängt dies von der Konzentration des KOH ab. In verdünnten Lösungen führt einer Erhöhung der Salzkonzentration zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit als bei reinem Wasser. Bei hoch konzentrierten Lösungen wird dieser Effekt jedoch durch die steigende Viskosität kompensiert.

An der Anode, bei der die Oxidation stattfindet, sollen Anforderungen wie hohe elektrische Leitfähigkeit ausgeführt werden. An der Kathode, an der die Reduktion stattfindet, sind Anforderungen an die Stabilität und hohe elektrochemische Aktivität relevant. Darüber hinaus ist das Ziel geringerer Materialkosten und geringerer Toxizität zu berücksichtigen. Der Elektrolyt hat die Aufgabe, die ionischen Ladungsträger (Kationen und Anionen) zu transportieren sowie Edukte und Produkte zu lösen. Dabei soll er eine ionische Leitfähigkeit besitzen, chemisch inert (keine Zersetzung) sein und einen geringen Dampfdruck haben. Für den Separator ist relevant, dass dieser elektrisch isolierend, elektrochemisch inert und ausreichend aufnahmefähig für den Elektrolyten ist.

2.3.2 Der Prototyp

Der Modell des Prototyps basiert auf vorherigen experimentellen Erfahrungen mit dem Vorprototyp. Die Reaktionskammer ist ein geschlossenes Gefäß, welches im oberen Bereich zwei Gaskathoden–Module und mittig dazwischen ein Zinkanoden–Modul beinhaltet. Eine schematische Darstellung des Prototyps ist in der Abbildung 2.7 aufgezeigt. Die folgende Beschreibung fokussiert sich auf die Reaktionskammer. Ausführungen zum gesamten System sind Kapitel 2.2 zu entnehmen. In dem Modell des Prototyps findet eine kontinuierliche Elektrolyt–Zufuhr statt. Die Elektrolyteinströmung soll so ausgelegt sein, dass der Elektrolyt den möglichst kürzesten Weg nimmt, um die Eigenschaft zu nutzen, dass Zinkoxid–Moleküle

schwerer als Wasser-Moleküle sind. Seitlich wird kontrolliert Luftsauerstoff an der Kathode zur Verfügung gestellt, welcher durch separate Luftzufuhr–Kanäle geführt wird. Laut [66] vermeidet eine kontrollierbare Luftzuführung die Bildung von Karbonaten in dem Elektrolyten, die von CO_2 verursacht werden und wiederum die Poren der Gaskathode zusetzten, was zur Verringerung deren Lebensdauer führt.

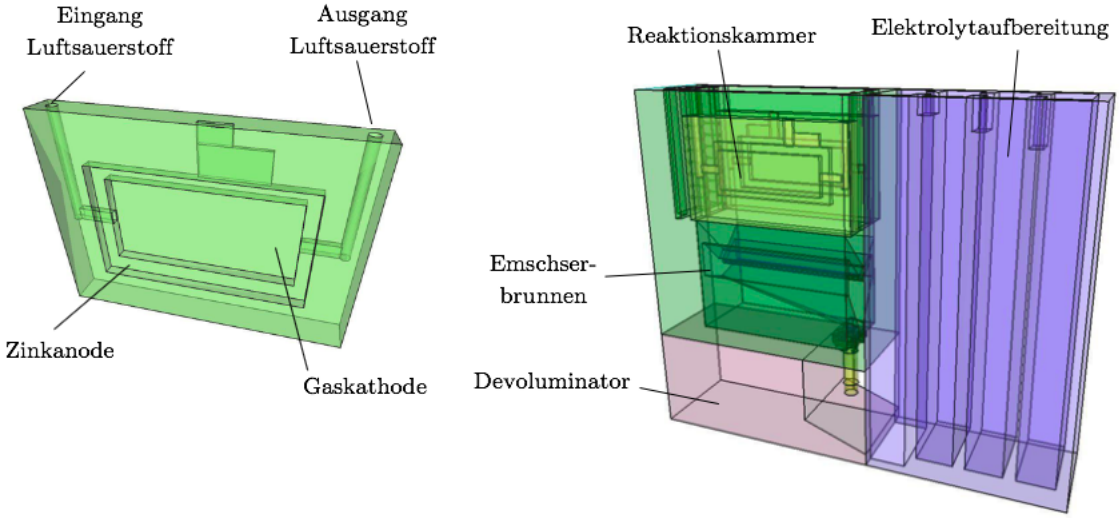

Abbildung 2.7.: Links: schematische Darstellung der Reaktionskammer des Prototyps [66]. Rechts: schematische Darstellung des Prototyps [66].

Dem Reaktionsraum ist noch ein separater Einlaufbereich vorgelagert, der bewirken soll, dass der zugeführte frische Elektrolyt möglichst wenig Verwirbelungen verursacht und somit die Ausbildung von Schichten im Reaktionsraum wenig stört. Beide Bereiche sind durch zwei vertikale Reihen von Kanälen miteinander verbunden. Die Lochblenden entsprechen einem Entwicklungsstand für die Bauteiloptimierung (Variationsmöglichkeit der Lochpositionen und Anzahl geöffneter Löcher). Aufbauend auf erweiterten Simulationen im Anschluss an vorliegende Arbeit gilt es, auf Basis der Simulation- sowie Testergebnissen die Lochposition für den Einströmbereich in der Reaktionskammer festzulegen.

An der Zinkanode erfolgt die Zuführung des Brennstoffs in Form einer länglichen Zinkplatte, die von oben zugeführt wird und dann einfach aufgrund ihres Eigengewichtes nach unten rutscht, im gleichen Maße wie das Zink an der unteren Kante im Verlauf der Reaktion oxidiert wird. Aus diesem Grund ist es erforderlich, dass die chemische Reaktion in dem unteren Bereich der Zink–Platte stattfindet sowie zu einer vollständige Zersetzung der Platte führt. Um dies zu erreichen, gibt es laut [66] zwei Ansätze. Zum einen wird die Zinkanode so positioniert, dass deren untere Kante nicht deckungsgleich mit der unteren Kante der Gaskathode ist, sondern etwas höher angeordnet ist, also etwa zu Beginn des unteren Drittels. Dadurch bleibt ein Teil der Reaktionsfläche der Gaskathode zwar gewissermaßen ungenutzt, aber es wird im Gegenzug eine vollständigere Zersetzung erzielt. Als zweiter Ansatz kommt die Verwendung von zwei Gaskathoden gegenüber nur einer Zinkanode zum Einsatz, was bedeutet, dass die Zersetzung gleichzeitig an beiden Seiten der Zinkanode angreift und somit die Zersetzung möglichst vollständig erfolgen kann. Der Aufbau des Gaskathoden–Moduls des Prototyps soll praktisch auswechselbar sein. Die GDL wird in eine Falz eingebaut, die durch einen dünnen Rahmen verstärkt wird. Diese Verbindung muss absolut dicht sein, da hierdurch die flüssige Elektrolytphase von der Luftkammer separiert wird. Der Elektrolyt befindet sich in einer wannenförmigen Kammer, in welche die Kathoden- und Anoden–Module eingehängt werden können und damit auch leicht auswechselbar sind.

3 Theoretische Grundlagen

Für die Betrachtung von Batterien und Brennstoffzellen werden in folgenden Abschnitten wesentliche Kenntnisse aus den Bereichen Thermodynamik und Elektrochemie erläutert. Mit den thermodynamischen Grundlagen werden Eigenschaften von Systemen, u. a. die Umwandlung der Energie, Phasenübergänge und Transportprozesse, beschrieben. Für die Modellierung thermodynamsicher Prozesse ist die Konsistenz wichtig, bei der die Gesetze der Thermodynamik nicht im Widerspruch stehen [48]. Für elektrochemische Reaktionen spielen die Struktur der Oberfläche der Elektroden, der Ionentransport sowie der Elektrolyt und seine Zusammensetzung eine wichtige Rolle. Diese Aspekte können Auswirkungen auf die Umwandlung der chemischen in elektrische Energie besitzen. Diese Abschnitte sind u. a. in Anlehnung an [1], [3], [44], [15], [18], [19], [21], [23], [39], [42], [43], [32], [35], [37], [46], [47], [50], [53], [54], [56], [67], [68], [72], [77], [79], [84] erarbeitet.
Darüber hinaus werden in diesem Abschnitt die benötigten Grundlagen der Erhaltungssätze und numerische Methoden betrachtet. Anschließend werden für die Diskretisierung die numerischen Methoden der Modellbildung in Anlehnung an [24], [37], [28], [49], [57], [55], [71], [78], [82] beschrieben.

3.1 Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen

Ein thermodynamisches System wird allgemein nach einer makroskopischen Stoffanordnung charakterisiert, die der physikalisch-chemischen Analyse unterworfen wird. Dies wird durch die Systemgrenzen festgelegt. Thermodynamische Systeme können insbesondere Systeme, die aus mehrere Teilsysteme bestehen, Systeme mit einer gegebenen Menge eines bestimmten Reinstoffes oder Systeme aus einer Mischung mit bekannter Zusammensetzung sein. Darüber hinaus können solche Systeme offen, geschlossen oder isoliert sein. Offene Systeme sind durch Übertragung von Materie und Energie gekennzeichnet, anders beim geschlossenen Systemen, bei dem nur Energietransfer stattfindet. Isolierte Systeme erlauben keine Wechselwirkung mit der Umgebung [1].
Laut [19] kann im einfachsten Fall dem thermodynamischen System ein pVT–System zugeordnet werden, das aus der inneren Energie U und dem Volumen V des Systems besteht. Bei komplexeren Systemen müssen mehrere innere Energien U_i und mehrere Volumina V_i von Teilsystemen berücksichtigt werden. Der Zustand solcher Systeme kann durch unterschiedliche Effekte beeinflusst werden. Zum Beispiel das Entmischen von Teilsystemen kann mithilfe von Phasenübergängen geschehen. Thermodynamische Systeme bilden ein thermodynamisches Gleichgewicht, wenn sie unter konstanten äußeren Bedingungen gehalten werden. Bei

Zustandsänderungen können solche Systeme auch nahe an einem Gleichgewichtszustand liegen. Derartige Vorgänge werden durch infinitesimal kleine Veränderungen einer das System bestimmenden Variablen erzeugt und werden als reversible Zustandsänderung bezeichnet. Diese Tatsache ist bei Zustandsänderungen anwendbar, die hinreichend langsam ablaufen. Makroskopische Eigenschaften, die durch diese Zustandsänderung definiert werden, sind der Druck p, das Volumen V, die Temperatur T und die innere Energie U und werden Zustandsfunktionen genannt. Alle Zustandsänderungen an makroskopischen Systemen folgen den Hauptsätzen der Thermodynamik. Mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik können Bilanzen über die die Systemgrenzen transportierten Energieformen aufgestellt werden. Darüber hinaus drückt der Satz die Änderung der innere Energie ΔU als Zustandsfunktion aus, da die Änderungen eines Systems ohne Austausch mit der Umgebung untersucht werden. Laut [19] kann die Zustandsänderung durch die Änderung der Wärme Q und die Änderung der Arbeit W in der abgeleiteten Form geschrieben werden, falls $[0,1] \ni t \to (U(t), V(t))$ gilt. Dabei sind $U(t), V(t), p(t) = p(U(t), V(t))$ stetig differenzierbare Funktionen [19]:

$$\mathrm{dU} = \mathrm{dQ} + \mathrm{dW}.$$

Laut [14] betrifft der zweite Hauptsatz der Thermodynamik die Entropie und die Spontanität von Prozessen, zum Beispiel die Spontanität eines Transfers eines gelösten Stoffes von einer Lösungsphase in eine andere oder das spontane Auftreten einer chemischen Reaktion unter bestimmten Bedingungen. Gemäß [68] gilt für ein thermodynamisches System im Gleichgewicht bei konstantem Druck und konstanter Temperatur bei reversiblen Prozessen, dass die elektrische Arbeit W_{Elek} mit der freien Gibb'schen Energie ΔG gleichgesetzt werden kann [2], [20]. Für eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung kann ΔG aus der Reaktionsenthalpie ΔH und Reaktionsentropie ΔS unter folgender Beziehung beschrieben werden:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{3.1}$$

Änderungen der Energie bei offenen Systemen, z. B. die gesamte Wärme, die aus chemische Reaktionen bei Brennstoffzellen freigesetzt wird, können über die Enthalpie ausgedrückt werden [2]. Die Enthalpie H ist ein Maß für die gesamte Energie eines Systems. Diese kann nicht direkt bestimmt werden, deswegen wird sie durch ihre Änderung ermittelt:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV).$$

Für eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung mit den Reaktanten A, B, den Produkte C, D und den stöchiometrischen Faktoren ν_i der Form

$$\nu_A A + \nu_B B \to \nu_c C + \nu_D D \tag{3.2}$$

kann ΔG mit der Gleichung (3.1) berechnet werden. Für flüssige und feste Komponenten in einer Reaktion der Form (3.2) kann im Allgemeinen eine Druckunabhängigkeit angenommen werden, da sich das Volumen während der Reaktion meist nur geringfügig ändert. Im Fall einer zeitlichen oder räumlichen Änderung in der Zusammensetzung einer Mischung muss der Einfluss dieser Änderung berücksichtigt werden [19]. Dies ist unter anderem bei Modellen für Diffusionsprozesse und für chemische Reaktionen wichtig. Laut [32] gilt für das Differential der inneren Energie U für offene Systeme, wenn eine homogene Mischphase, die aus i Komponenten mit den Stoffmengen $n_1, n_2, ..., n_i$ besteht, betrachtet wird, folgende

Beziehung

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W + \sum_{l=1}^{i} \mu_l \mathrm{d}n_l$$

mit dem chemischen Potential μ_i. Dieses ist eine thermodynamische Zustandsgröße und entspricht der Energie, um 1 Mol des Stoffes i aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in die Mischphase zu bringen, und ist definiert als

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}.$$

Mit den Ableitungen von Potentialen wird das System in Richtung des negativen Gradienten des Potentials gestrebt und erreicht im Laufe der Zeit ein Minimum des Potentials. Jede Stoffkomponente einer jeden homogenen Phase eines thermodynamischen Systems ist einem chemischen Potential zugeordnet. Für eine ideale Lösung hängt μ_i der i-ten Komponente vom Wert des chemischen Standardpotentials bei Standardbedingungen und von ihrer Konzentration c_i ab. Diese Beziehung lautet

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \tag{3.3}$$

wobei μ_i^0 das elektrochemische Standardpotential, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur darstellt. Die Aktivität a_i kann mittels dem Konzentrationsverhältnis $a_i = c_i/c_0$ ausgedrückt werden [79]. In einer realen Mischung wird es durch die vorhandenen Wechselwirkungen zu einer Veränderung der Fähigkeit des Systems zur Arbeitsleistung kommen. Dies beschreibt sich durch den Beitrag einer Einzelkomponente i in einer Erweiterung der Gleichung (3.3), bei der eine Aktivität $a_i = \gamma_i c_i$ mit dem Aktivitätskoeffizient γ_i betrachtet wird. Die Abhängigkeit zwischen ΔG einer Zelle und a_i kann durch die Nernst–Gleichung beschrieben werden [2]

$$E = E^0 + \frac{\mathrm{RT}}{z_e \mathrm{F}} \ln\left(\frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}}\right), \tag{3.4}$$

wobei E das Elektrodenpotential, E^0 das Standardelektrodenpotential, F die Faraday–Konstante, z_e die Äquivalentzahl und a_{Ox} bzw. a_{Red} die Aktivität des Redox–Paares darstellt. Mit der Butler–Volmer–Gleichung kann die Reaktionskinetik in der Nähe des Gleichgewichtspotentials beschrieben werden:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\eta\right) \right\}. \tag{3.5}$$

Hier bezeichnet j_0 die Austauschstromdichte (Gleichung (3.6)), η das Aktivierungsüberpotential (Gleichung (3.7)), α den Symmetriefaktor und z die Anzahl der Elektronen, die bei der Reaktion ausgetauscht werden.

$$j_0 = \kappa \left(\frac{c_{\mathrm{Ox}}^{(1-\alpha)}}{c_{\mathrm{std}}}\right)\left(\frac{c_{\mathrm{Red}}}{c_{\mathrm{std}}}\right), \tag{3.6}$$

$$\eta = \eta^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c_{\mathrm{Ox}}}{c_{\mathrm{Red}}}\right). \tag{3.7}$$

Laut [79] entstehen ionische Leiter, wenn mobile Ionen vorhanden sind. In Elektrolytlösungen werden solche Ionen durch das Auflösen eines ionischen Feststoffs gebildet. Sofern die

Auflösung zur vollständigen Trennung der ionischen Komponenten führt, wird der Elektrolyt als stark bezeichnet. Die Energie eines Ions in einem bestimmten Medium hängt nicht nur von den chemischen Kräften ab, sondern auch vom elektrostatischen Feld. Ein elektrisches Feld $\vec{E}$ bildet sich, wenn die Ionen einer solchen Elektrolytlösung ausgesetzt werden und die Kraft $\vec{F} = ze\vec{E}$ ausüben, die eine Bewegung in oder gegen die Richtung des Feldes induziert. Diese Ionenbewegung führt zum Ladungstransport und damit zum Stromfluss durch die Elektrolytlösung. Wegen der Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden entstehen elektrostatische Effekte wie die Migration. Dieser Effekt erzeugt eine geladene Grenzschicht, in dem geladene Spezies von elektrostatischen Kräften beeinflusst werden. Migrationstransport wird durch den Gradienten des elektrischen Potentials Φ beschrieben [5]:

$$\partial_t c_i = -u_i c_i \nabla\Phi, \tag{3.8}$$

wobei u die Ionenbeweglichkeit (auch Mobilität genannt) der Ionenspezies darstellt. Die Ionenbeweglickeit ist laut [5] durch die Einstein–Smoluchowski–Gleichung mit dem Diffusionskoeffizienten D_i durch folgende Beziehung verknüpft:

$$u_i = \frac{|z_i| F D_i}{RT}$$

Diese Prozesse können vernachlässigt werden, wenn z. B. ein inertes Elektrolyt mit einer Konzentration höher als bei der aktiven Spezies verwendet wird. Zu den Bewegungsmechanismen, die zum Massentransport während des Stromflusses durch Elektrolytlösungen beitragen, gehören neben der Ionenmigration die Diffusions- und Konvektionsprozesse. Damit kann ein Massengleichgewicht im System sichergestellt werden. Der Diffusionsfluss ist proportional zum Konzentrationsgradienten der Diffusionssubstanz. Konvektionsprozesse werden durch Bewegungen oder hydrodynamische Transportphänomene hervorgerufen [5].

3.2 Kinetik von Zink–Luft–Galvanikzellen

Eine elektrochemische Oxidationsreaktion findet statt, wenn die Elektronen, die aus dem Elektrolyten austreten, in der Anode eintreten. Dabei nimmt die Anode von dem im Elektrolyten vorliegenden Reaktionspartner Elektronen auf.

$$\mathrm{Red} \rightarrow \mathrm{Ox} + ze^- \tag{3.9}$$

Dabei bildet sich eine oxidierte Spezies Ox. An der Kathode treten Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyten. Es findet eine Reduktion statt, wenn die oxidierte Spezies die Elektronen aufnimmt.

$$\mathrm{Ox} + ze^- \rightarrow \mathrm{Red} \tag{3.10}$$

Es bildet sich eine reduzierte Spezies Red. Die Ladungszahl z stellt die Zahl der pro elektrochemisch aktivem Teilchen ausgetauschten Elektronen in den Gleichungen (3.9) und (3.10) dar. Bei elektrochemischen Systemen ist die Ursache bei chemischen Oxidationen bzw. Reduktionsprozessen eine Aktivierung von thermischen, elektrochemischen oder elektromagnetischen Prozessen. Beim Eintauchen einer Elektrode in den Elektrolyten bildet sich eine Phasengrenze zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten, die als elektrolytische Doppelschicht bezeichnet wird. Weiterhin werden durch den Elektrolyten die gebildeten Produkte durch Diffusion oder Konvektion zum Reaktionsort, der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt, abtransportiert. Elektrolyte sind definitionsgemäß Stoffe und Stoffmischun-

gen, in denen sich geladene Atome oder Moleküle frei bewegen können.

3.2.1 Charakterisierung der Gaselektrode

Die GDL ist ein poröses Material aus aktiven Kohlenstoffmaterialien, einem hydrophoben Bindematerial, einem Katalystor und einem Stromkollektor. Das Bindematerial sorgt für die gleichzeitige Koexistenz von Gas- und Flüssigphase in den Poren der Elektroden. Es verbesert ebenfalls die mechanische Stabilität der Elektrode. Aufgrund der hohen Energiedichte, die mit Gaskathoden erreicht werden kann, werden diese in Metall–Luft–Batterien bzw. Brennstoffzellen eingesetzt. In der Gaskathode findet während der Entladung die Reduktion von Sauerstoff statt.

An der Gaskathode durchläuft der gasförmige Sauerstoff O_2^g mehrere Transportschritte, bevor er an den Reaktionsstellen elektrolytisch reduziert wird. Diese Schritte umfassen das Übertragen in die mit Gas durchflutete, poröse Schicht durch Diffusion und Konvektion in der Gasphase (Reaktion (3.11)), das Auflösen in den Elektrolyten und die Diffusion in der Elektrolytphase zu den Reaktionsstellen, bei der der aufgelöste Sauerstoff anschließend zu Hydroxid reduziert wird. Die elektrochemische Gesamtreduktion wird im Allgemeinen ausgedrückt gemäß Reaktion (3.12). Eine schematische Darstellung der GDL ist in der Abbildung 3.1 zu sehen.

$$O_2^{\mathrm{g}} \rightleftharpoons O_2^{\mathrm{E}} \tag{3.11}$$

$$0.5O_2^{\mathrm{E}} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- \tag{3.12}$$

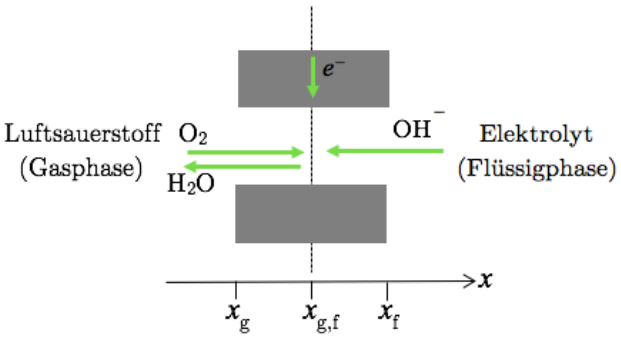

Abbildung 3.1.: Schematische Darstellungen der Gaskathode in Anlehnung an [68]

Die Sauerstofflöslichkeit und die Elektrodenkinetik bestimmen das elektrochemische Verhalten dieser Elektrode. Im Vergleich zu den Zink–Elektroden verläuft die Gaskathodenreaktion langsamer. Die Sauerstofflöslichkeit in einer KOH–Lösung ist gering und wird von den jeweiligen Konzentrationen beeinflusst. Diese kann thermodynamisch mithilfe des Henry–Gesetzes beschrieben werden [36], [58]. Laut diesem Gesetz ist die Konzentration eines Gases proportional zu dessen Partialdruck. Die Proportionalitätskonstante wird durch die Henry–Konstante H^{cp} wie folgt beschrieben:

$$H^{\mathrm{cp}} = \frac{c_{\mathrm{g}}}{p_{\mathrm{g}}}, \tag{3.13}$$

wobei c_{g} die Konzentration in der Gasphase und p_{g} den Partialdruck darstellt. Zusätzlich spielt für die Leistung der GDL die Dreiphasengrenze (Tripel–Phasen–Bundary (TPB)) eine

wichtige Rolle. An dieser Phasengrenze stehen Gas-, Flüssig- und Festphase so nahe zusammen, dass sich nicht voneinander zu unterscheiden sind. Die Phasenverteilung hat einen Einfluss auf die Transportprozesse und die elektrochemischen Reaktionen. Dies beeinflusst ebenfalls die Elektrolytverteilung und kann zu Transporteinschränkungen des Sauerstoffs führen. Das Verhalten der Dreiphasengrenze variiert in Abhängigkeit von der Sättigung des Elektrolyten. Bei einer hohen bis mittleren Sättigung verbessert sich die Leistung der GDL. Das Sättigungsverhalten von porösen Medien kann durch Kapillardrucksättigungskurven charakterisiert werden. Drucksättigungskurven werden mit der sog. Leverett-Funktion beschrieben [12]

$$J(s) = \frac{\Delta p_c}{\sigma}\sqrt{\frac{K}{\epsilon_{\mathrm{GDL}}}},$$

wobei K die Permeabilität und ϵ_{GDL} die Porosität der Gaskathode beschreibt. Die Diffusivität der Gasphase nimmt mit zunehmender Sättigung des Porenraums mit der flüssigen Phase ab. Bei der Modellierung eines elektrochemischen Verhaltens wird häufig die Bruggeman-Korrelation zur Approximation effektiver Transportparameter verwendet. Die Diffusivität, die das Verhältnis zwischen effektiven Diffusionskoeffizienten und Volumendiffusionskoeffizienten ist, kann durch

$$\frac{D_k^{\mathrm{eff}}}{D_k^0} = \varepsilon_k^{\beta} \tag{3.14}$$

beschrieben werden [12]. Einschränkung für die Verwendung dieser Art von Elektroden ist die Absorption von Kohlenstoffdioxid. Die erzeugten Karbonate ($CO_3^{=}$) ersetzen die OH^- und daher wird die Leitfähigkeit des Elektrolyten beeinflusst [40], [70]. Das aus der Umgebung absorbierte Kohlenstoffdioxid in einem alkalinen Medium wird zu Karbonaten aufgelöst:

$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{=} + H_2O.$$

3.2.2 Charakterisierung der Zinkelektrode

Laut [48], [54] werden Zinkionen aus dem Metall aufgelöst, wenn der Elektrolyt in Kontakt mit der Zinkanode gerät. Die Löslichkeit von Zinkoxid ist in alkalischer Lösung hoch, da gelöstes Zink verschiedene Komplexe mit Hydroxidionen bildet. Für die Elektrochemie der anodischen Auflösung auf der Oberfläche von Zink in den alkalischen KOH–Lösung ist allgemein bekannt, dass die anodische Zinkauflösung durch mehrere Schritte beschrieben werden kann [54], [74]:

$$\begin{aligned} Zn + OH^- &\rightleftharpoons Zn(OH) + e^- \\ ZnOH + OH^- &\rightleftharpoons Zn(OH)_2^- \\ Zn(OH)_2^- + OH^- &\rightleftharpoons Zn(OH)_3^- + e^- \\ Zn(OH)_3^- + OH^- &\rightleftharpoons Zn(OH)_4^{=}. \end{aligned}$$

Das ergibt

$$Zn + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{=} + 2e^-. \tag{3.15}$$

Es ist aus [15], [23] bekannt, dass die Konzentration an $Zn(OH)_4^{=}$ im Vergleich zu den anderen im Elektrolyten vorhandenen Spezies signifikant ist. Wenn ionische Zinkspezies durch Auflösen von Zink in die Lösung eingeführt werden, können sie als Zinkationen im Elektrolyten verbleiben oder sich als ZnO(s) abscheiden [50], [54], [70], [72], [84]:

$$Zn(OH)_4^{=} \rightleftharpoons ZnO + H_2O + 2OH^-. \tag{3.16}$$

Für die Gesamtreaktion bei der Zinkanode ergibt sich

$$Zn + 4OH^- \rightleftharpoons ZnO + H_2O + 2OH^-. \tag{3.17}$$

Es bildet sich eine poröse Zinkoxidschicht aufgrund des Zinkoxidausfalls (Reaktion (3.16)) während des Entladungsprozesses [8], [13], [52], [54] [70]. Dieser ist in der Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

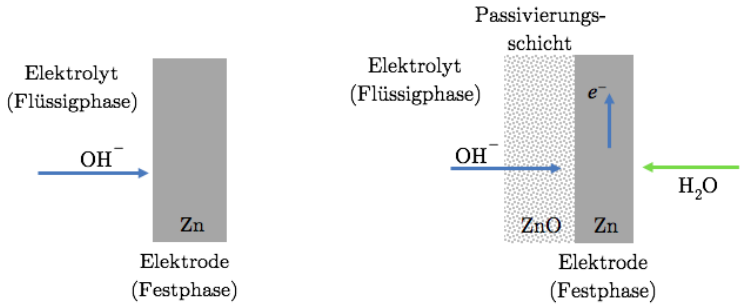

Abbildung 3.2.: Passivierungsschicht der Zinkanode. Schematisch Darstellung in Anlehnung an [68].

Mit dem Wachstum der Schicht müssen die Hydoxidionen OH^- durch die Zinkoxidschicht transportiert werden. Dieser Prozess verursacht eine Verzögerung der Bewegung der Hydoxidionen, anschließend nimmt ihre Konzentration an der Oberfläche ab [74].

3.3 Physikalische Grundlagen

Im Rahmen dieser Abschlussarbeit werden im folgenden Abschnitt die benötigten physikalischen Grundlagen, die für den Bereich der Fluidmechanik wichtig sind, beschrieben. Dazu gehören u. a. die Erhaltungssätze der Kontinuumsmechanik und Transportmechanismen. Folgende Abschnitte sind in Anlehnung an [19], [24], [45], [49], [57], [69], [82] formuliert.
Fluide[1] sind dadurch charakterisiert, dass ihre Molekularstruktur keinen Widerstand gegen Scherkräfte leistet. Ihre Bewegungen sind durch externe Kräfte verursacht. Einzelne Moleküle können sich über die Grenzfläche bewegen, auch wenn die Flüssigkeit in Ruhe ist und somit werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften vom Fluiden von der jeweiligen Umgebung beeinflusst. Jedoch unterscheiden sich Fluide aus der makroskopischen Sicht zum Beispiel in Bezug auf ihre Eigenschaften wie die Dichte, die Viskosität und die Geschwindigkeit. Wenn die Viskosität des Fluides ein lineares Fließverhalten besitzt, das heißt, die Schergeschwindigkeit proportional zur Scherspannung ist, wird diese ein solches Fluid Newton'sches Fluid genannt. Darüber hinaus wirkt sich die Geschwindigkeit auf die Eigenschaften des Fluides aus. Dabei kann es sich u. a. um laminare oder turbulente Strömung handeln.

In der Kontinuumsmechanik kann die Entwicklung eines physikalischen Systems durch Erhaltungssätze bestimmt werden, d. h. die grundlegenden Eigenschaften wie Masse, Impuls und Energie bleiben während des betrachteten Prozesses jederzeit erhalten. Jedes physikalische System kann durch diese Konservierungseigenschaften vollständig bestimmt werden unter der Berücksichtigung von Konstitutionsgesetzen, welche die Eigenschaften des Materials

[1] Der Begriff Fluid wird für Flüssigkeiten oder Gase verwendet.

beschreiben und die Konsistenz des Systems gewährleisten. Die Herleitung der Erhaltungsgleichungen basiert auf Erhaltungsprinzipien, die auf ein beliebiges Kontrollvolumen $V \subset \mathbb{R}^d$ angewandt werden, wobei $d = 1, 2, 3$ die Anzahl der Raumdimensionen ist. Die Größen, die erhalten bleiben, sind Masse, Impuls und Energie.

Für die Betrachtung von kontinuumsmechanischen Problemen ist es wichtig, das Koordinatensystem, in dem gearbeitet wird, zu definieren. Dafür wird ein Körper abhängig von der Zeit betrachtet. Ein Materiepunkt in einem Gebiet kann durch seine Position X in einer Referenzkonfiguration $\Omega(t) \subset \mathbb{R}^n$ beschrieben werden, mit Ω offen und zusammenhängend. Der zeitliche Verlauf der Position des Punktes $X \in \Omega$ wird beschrieben durch die Abbildung $t \mapsto x(X, t)$. Dabei sind folgende Annahmen sinnvoll:

i. Der Punkt $x(X, t_0) = X$ wird durch seine Position zur Zeit $t = t_0$ beschrieben.

ii. Die Abbildung $(X, t) \mapsto x(X, t)$ ist stetig differenzierbar.

iii. $\forall t \geqslant t_0 : \Omega \ni X \mapsto x(X, t) \in x(\Omega, t)$ sei invertierbar.

iv. Die Jacobi–Determinante $J(X, t) := \det \left[\frac{\partial x_j}{\partial X_k}(X, t) \right]_{j,k=1}^{n}$ ist positiv $\forall t \geqslant t_0, X \in \Omega$.

Je nach Anwendungsbereich können die Lagrange'schen Koordinaten X oder die Euler'schen Koordinaten x benutzt werden. In den Lagrange'schen Koordinaten wird ein bestimmter Materiepunkt betrachtet und dessen Bewegung verfolgt. In den Euler'schen Koordinaten wird ein fester Punkt im Raum betrachtet, wobei sich an diesem Punkt zu verschiedenen Zeitpunkten in der Regel verschiedene Materiepunkte befinden. Für die Betrachtung der Erhaltungssätze nach Euler ist der Reynold'sche Transportsatz bedeutend. Mit diesem Satz kann das Euler–Äquivalent eines Integrals, das über ein sich bewegendes Materialvolumen von Flüssigkeit aufgenommen wird, ausgedrückt werden. Dabei sei es $(X, t) \mapsto x(X, t)$ die Abbildung, die die Bedingungen i.-iv erfüllt. Darüber hinaus seien $(X, t) \mapsto \partial_t x(X, t)$ und $(x, t) \mapsto \varphi(x, t)$ stetig differenzierbare Funktionen, dann gilt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{\Omega(t)} \varphi(x, t) \mathrm{d}x = \int_{\Omega(t)} \partial_t \varphi(x, t) + \nabla \cdot (\varphi(x, t) v(x, t)) \mathrm{d}x. \tag{3.18}$$

3.3.1 Erhaltungsgleichungen

Die Erhaltungssätze sind die Grundgleichungen der Kontinuumsmechanik. Für die Erläuterung der Sätze werden für das Koordinatensystem die Euler'schen Koordinaten angenommen. Für die Kontinuitätsgleichung ist Massenerhaltung nötig. Es sei $v(x, t) \in \mathbb{R}$ die Größe, welche z. B. die Konzentration (Menge pro Masseneinheit) einer skalar konservierten Menge am Punkt $x \in \Omega$ und an der Zeitpunkt $t \geqslant 0$ bezeichnet. Die entsprechende Konzentration pro Volumeneinheit ergibt sich aus $u = \rho v$, wobei ρ die Dichte der Trägerflüssigkeit ist. Die Gesamtmenge der konservierten Variablen innerhalb von Ω ist durch das Volumenintegral gegeben:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{\Omega(t)} \rho c \mathrm{d}x = 0. \tag{3.19}$$

Dieses ist das entsprechende Integral der Massenerhaltung. Dabei kann v die Energie, eine einzelne Geschwindigkeitskomponente oder eine andere dimensionale Größe darstellen. Unter Anwendung der Gleichung (3.18) und (3.19) gilt, wenn v glatt genug ist, dass die Differentialbeziehung wie folgt geschrieben werden kann:

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho v) = 0. \tag{3.20}$$

Der Impulserhaltungssatz besagt, dass die zeitliche Änderung des Impulses $\vec{p} = m\vec{v}$ einer Masse m mit einer bestimmten Geschwindigkeit v gleich der auf die Masse wirkenden Kraft F ist. Für die Formulierung des Impulserhaltungssatzes ist es nötig, eine massenbezogene Kraftdichte $f : \Omega(t) \to \mathbb{R}^d$ und eine flächenbezogene Kraftdichte $b : \partial\Omega(t) \to \mathbb{R}^d$ zu berücksichtigen. Die kontinuumsmechanische Formulierung ist

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{\Omega(t)} \rho(x,t)v(x,t)\mathrm{d}x = \int_{\Omega(t)} \rho(x,t)f(x,t)\mathrm{d}x + \int_{\partial\Omega(t)} b(x,t)\mathrm{d}s_x. \tag{3.21}$$

Unter der Anwendung der Gleichung (3.18), des Cauchy–Spannungstensors σ und der Kontinuitätsgleichung (3.20) lautet der Impulserhaltungssatz in seiner differentiellen Form ausdrückt für differenzierbare ρ, σ und v mithilfe des Differentialoperators $v \cdot \nabla = \sum_{j=1}^{d} v_j \partial_{x_j}$

$$\rho(\partial_t v + (v \cdot \nabla)v) - \nabla \cdot \sigma = \rho f. \tag{3.22}$$

Eine ähnliche Vorgehensweise führt zu dem Energieerhaltungssatz, welcher lautet

$$\rho\partial_t u + \rho v \cdot \nabla u - \sigma : Dv + \nabla \cdot q - \rho g = 0. \tag{3.23}$$

Dabei sind $u(x,t), q(x,t)$ und $g(x,t)$ entsprechend eine massenbezogene Dichte der inneren Energie, ein Wärmefluss und eine massenbezogene Dichte. Bei Mischungen aus mehreren Komponenten gilt zusätzlich eine Erhaltungsgleichung für jede dieser Komponenten. Die Zusammensetzung der Mischung kann durch massenbezogene Konzentrationen c_i der Komponenten $i \in \{1, ..., M\}$ beschrieben werden. Es gilt $\sum_{i=1}^{M} c_i(x) = 1$. Außerdem ist es nötig, den Fluss j_i der Komponente i und eine Geschwindigkeitsrate r_i , die mit der Komponente i produziert oder verbraucht wird, wie bei dem Fall von chemischen Reaktionen, zu definieren. So lautet der Erhaltungssatz für jede Komponente i durch die Anwendung der Gleichung (3.18) und der Kontinuitätsgleichung (3.20) in der differentiellen Form:

$$\rho\partial_t c_i + \rho v \cdot \nabla c_i + \nabla \cdot j_i - \rho r_i = 0. \tag{3.24}$$

Die Gleichungen (3.20), (3.22), (3.23) und (3.24) benötigen zusätzlich konstitutive Gesetze, die das Verhalten und die Eigenschaften der unterschiedlichen Materialien modellieren bzw. beschreiben und in der Regel im Zusammenhang mit experimentellen Messungen bestimmt werden. Ein Beispiel für ein konstitutives Gesetz für den Fluss j ist das Diffusionsgesetz. Der Fluss mittels Diffusionsmechanismen entsteht aufgrund von Konentrationsunterschieden, also von Bereichen mit höherer Konzentration zu Bereichen mit niedriger Konzentration. In thermodynamischen Prozessen, z. B. bei isothermen und isobaren Prozessen, strebt die Mischungen danach, die freie Enthalpie oder das Äquivalent dazu, die freie Energie, zu minimieren. Das chemische Potential, das sich als Ableitung der freien Energie nach der Konzentration ergibt, ist dann die Triebkraft für die Diffusion [19].

3.3.2 Transportprozessen

Für den Transportvorgänge spielen Diffusions- und Konvektionsmechanismen eine wichtige Rolle. Für Transportvorgänge wird die Konvektions-Diffusions-Gleichung verwendet. Sie beschreibt den Transport von Teilchen, Energie, Temperatur usw. durch eine Kombination von

Diffusion und Fluss. Die Herleitung dieser Gleichung beruht auf der allgemeinen Erhaltungsgleichung. Diese besteht aus einem transienten, einem konvektiven, einem diffusiven Anteil und einem Quellterm [1], [49], [57].
Die Variation von (3.19) hängt von der Rate der Größe u , welche den Rand $\partial\Omega$ durchquert oder verlässt, ab und entspricht dem Fluss $F(x,t)$, mit den Komponenten $(f_1, ..., f_d)$. Durch chemische Reaktionen, Erhitzen, Abkühlen und ähnliche Prozesse entstehen innere Quellen oder Senken $s(x,t)$, die Masseneinheiten pro Volumeneinheit und Zeiteinheit erzeugen. Die zeitliche Variation von (4.17) erfüllt somit ein integrales Erhaltungsgesetz der Form:

$$\int_{\Omega(t)} u(x,t)\mathrm{d}x + \int_{\partial\Omega(t)} F \cdot n\mathrm{d}s = \int_{\Omega} (t)s(x,t)\mathrm{d}x \tag{3.25}$$

Sind die Funktionen $u(x,t)$ und $F(x,t)$ differenzierbar, so liefert der Divergenzsatz folgende Beziehung:

$$\int_{\Omega} \left(\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} + \nabla \cdot F(x,t) - s(x,t) \right) \mathrm{d}x = 0.$$

Da die Wahl von Ω beliebig ist, dann gilt:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} + \nabla \cdot F(x,t) - s(x,t) = 0. \tag{3.26}$$

Die Modellierung von $F(x,t)$ soll die beteiligten Transportprozesse widerspiegeln. Konvektionseffekte entstehen, wenn Flüssigkeiten fließen und Massen abtransportiert werden. Es sei angenommen, dass das Geschwindigkeitsfeld $v(x,t)$ bekannt ist. Das Flüssigkeitsvolumen, das während eines kurzen Zeitintervalls $\mathrm{d}t$ ein unendlich kleines Feld $\mathrm{d}s = n\mathrm{d}s$ durchquert, beträgt

$$\mathrm{d}V = (v \cdot n\mathrm{d}s)\mathrm{d}t.$$

Da die Masse einer konservierten Menge pro Volumeneinheit ist, ist die in normaler Richtung transportierte Menge n pro Flächen- und Zeiteinheit gegeben durch

$$\frac{u\mathrm{d}V}{\mathrm{d}s\mathrm{d}t} = (v \cdot n)u.$$

Wenn n als Einheitsvektor entlang der Koordinatenrichtung x_d angenommen wird, ergibt der obige Ausdruck die d-te Komponente des konvektiven Flusses

$$F_{\mathrm{Kon}} = v(x,t)u. \tag{3.27}$$

Da Diffusionsähnliche Prozesse durch die Gradienten des Konzentrationsfeldes gesteuert werden, ist ein typisches Modell für den entsprechenden Flussvektor Folgendes:

$$F_{\mathrm{Dif}} = -D(x,t)\nabla c, \tag{3.28}$$

wobei $D = d_{ij}$ eine symmetrische, positiv definite Matrix der Diffusionskoeffizienten ist. Im Bereich der Massen- und Wärmeübertragung folgt die Definition von F_{Dif} aus Ficks Massendiffusionsgesetz. Generell müssen also sowohl konvektive als auch diffusive Effekte berücksichtigt werden:

$$F(x,t) = -D(x,t)\nabla c + v(x,t)u. \tag{3.29}$$

Die Geschwindigkeit des konvektiven und diffusiven Transports kann jedoch sehr unter-

schiedlich sein. Die Verknüpfung von F_{Dif} und F_{Kon} kann durch die Peclet-Zahl ausgedrückt werden:

$$\mathrm{Pe} = \frac{v_0 L_0}{d_0},$$

Dabei ist v_0 eine Referenzgeschwindigkeit, L_0 eine geometrische Längenskala und d_0 ein Diffusionskoeffizient.
Die generische Transportgleichung lautet

$$\frac{\partial \rho c}{\partial t} - \nabla \cdot (D\rho \nabla c + v\rho u) = s. \tag{3.30}$$

Diese Gleichung kann auch als Konvektions–Diffusions–Reaktionsgleichung geschrieben werden, unter der Voraussetzungen, dass ρ=konstant oder die Geschwindigkeit als $v := v + (D\nabla\rho)/\rho$ geschrieben werden. Ist das Geschwindigkeitsfeld inkompressibel, d. h. $v = 0$, so ist die Vektoridentität $\nabla \cdot (vu) = v \cdot \nabla u + (\nabla \cdot v)u$. Damit ergibt sich für die Gleichung (3.30):

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot (D\nabla c) + v \cdot \nabla u) = s. \tag{3.31}$$

Darüber hinaus ist die zeitabhängige Form der Nernst–Planck–Gleichung eine Massenerhaltungsgleichung, mit der die Bewegung einer geladenen chemischen Spezies in einem fluiden Medium beschrieben wird. Diese Gleichung erweitert das Fick'sche Diffusionsgesetz und beschreibt den Ionenfluss unter dem Einfluss sowohl eines Ionenkonzentrationsgradienten als auch eines elektrischen Feldes. Darüber hinaus hilft die Nernst–Planck–Gleichung bei der Beschreibung von Zuständen geladener Systeme im Ungleichgewicht von elektrolytischen Lösungen [1]:

$$F_{\mathrm{Mig}} = -D_{\mathrm{Mig}} \frac{zF}{RT} c \nabla \Phi, \tag{3.32}$$

wobei D die Diffusionsfähigkeit der chemischen Spezies ist, c ist die Konzentration der Spezies, z ist die Wertigkeit der ionischen Spezies, e ist die Elementarladung, k_B ist die Boltzmann–Konstante, T ist die Temperatur und Φ ist das elektrische Potential.

3.4 Numerische Methode: die Finite–Volumen–Methode

Die Anwendung von numerischen Methoden, um Probleme lösen zu können, folgt in der Regel einem definierten Prozess. Zuerst wird das Gebiet, in dem das Problem stattfindet, definiert und modelliert, gefolgt von der Entwicklung eines mathematischen Modells. Darauf aufbauend werden die Differentialgleichungen, die den Prozess darstellen, erstellt. Anschließend werden das Gebiet und die erhaltenen Gleichungen diskretisiert. Dieser Abschnitt ist in Anlehnung an [22], [26], [28], [41], [57], [64] beschrieben.

Numerische Methoden für die Behandlung partieller Differentialgleichungen sind u. a. die Finite–Differenzen–Methode (FDM), die Finite–Elemente–Methode (FEM) und die Finite–Volumen–Methode (FVM). Bei FDM wird die starke Formulierung der Gleichung verwendet und der Differentialoperator approximiert. Bei FEM wird die Gleichung zuerst in ihre sog. schwache Form umgewandelt und anschließend wird der Lösungsraum approximiert. Für die Anwendung von FVM werden mittels Erhaltungsgleichungen die Flüsse in integraler Form approximiert. Aus physikalischer Sicht basiert die FVM auf dem Ausgleich von Flüssen in jeden Kontrollvolumen, dabei werden die Euler'sche Koordinaten verwendet. Die inte-

grale Formulierung konservativer Gesetze wird direkt im Raum diskretisiert. Somit ist die FVM eine Verallgemeinerung des FDM in einem geometrischen und topologischen Sinne [41]. FVM besitzt den Vorteil, dass die Erhaltungsgrößen auf lokaler Ebene erhalten bleiben, und es werden die Flüsse zwischen benachbarten Kontrollvolumen direkt ausgeglichen. Der zweite Vorteil ist die Raumdiskretisierung zur Approximation komplexer Geometrien [41]. Für fluidmechanische Probleme sowie Wärme- und Massentransport hat sich die Finite–Volumen–Methode etabliert und besitzt den Vorteil gegenüber anderen Methoden, dass die Erhaltungssätze auf den diskreten Ebenen erhalten bleiben. Der erste Schritt des Verfahrens ist die Zerlegung des Gebiets in finite Teilmengen, den sog. Kontrollvolumen, so dass jeder Gitterpunkt von einem Kontrollvolumen umgeben ist. Darüber hinaus wird zwischen zellzentrierten und Zellvertex-Methoden unterschieden. In der zellzentrierten FVM werden die Variablen an einem Kontrollvolumen abgespeichert. Sie sind gemittelte Werte über die Zelle, die mit dem Kontrollvolumen übereinstimmen. In der Zellvertex–FVM sind die Variablen einem Gitterpunkt[2] zugeordnet.

Die Diskretisierung der partiellen Differentialgleichung mittels der Finite-Volumen-Methode wird durchgeführt, indem zunächst die Differentialgleichung über ein Kontrollvolumen und unter der Anwendung des Divergenztheorems integriert wird. Damit wird das Volumenintegral in ein Oberflächenintegral umgewandelt und daraus eine semidiskretisierte Form der Gleichung erhalten. Dadurch kann auf jedem Kontrollvolumen ein lokales Gleichgewicht gewährleistet werden. Das bedeutet, der Fluss, der in ein bestimmtes Kontrollvolumen eintritt, ist identisch mit dem Fluss, der das angrenzende Kontrollvolumen verlässt. Das erhaltene System algebraischer Gleichungen wird aufgelöst, um die Werte der abhängigen Variablen für der Kontrollvolumen zu berechnen.

Das Prinzip der Finite–Volumen–Methode wird in folgendem Abschnitt betrachtet. Dafür wird folgende zeitunabhängige Bilanzgleichung in ihrer allgemeine Form in einem polygonal berandeten und beschränkten Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ betrachtet:

$$\operatorname{div}(F(u, \nabla u)) + s(u) = 0 \quad \text{in } \Omega, \tag{3.33}$$

wobei $F \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R} \times \mathbb{R}^d, \mathbb{R})$ und $s \in \mathcal{C}(\mathbb{R} \times \mathbb{R})$. Um die numerische Approximation der Lösung dieser Gleichung zu berechnen, wird zurerst das Gitter $\mathcal{T}$ in dem Gebiet Ω für allgemeine Polygone wie folgt definiert:

[2]Gitter, auch Mesh (engl. Begriff) genannt

Definition 3.1 (*Zulässiges Gitter*)

Es sei $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ $(d = 2, 3)$ ein offenes, polygonal berandetes Gebiet. Ein zulässiges Finite–Volumen–Gitter $\mathcal{T} \in \Omega$ ergibt sich aus

a. einer Familie von den sog. „Kontrollvolumina“, die offene, polygonale konvexe Teilmengen von Ω sind,
b. einer Familie von Teilmengen $\mathcal{E}$, die in Hyperebenen von $\mathbb{R}^d$ enthalten sind ($\mathcal{E}$ besteht aus den Intervallen $(d = 1)$, den Kanten $(d = 2)$ oder den Seiten $(d = 3)$ der Kontrollvolumina),
c. einer Familie von Punkten $\mathcal{P}$ mit folgenden Eigenschaften:
   i. Die Vereinigung aller Kontrollvolumen ist abgeschlossen: $\bar{\Omega} = \bigcup_{K \in \mathcal{T}} \bar{K}$.
   ii. Für jeden $K \in \mathcal{T}$ existiert ein Teilmenge $\mathcal{E}_K$ von $\mathcal{P}$, sodass es gilt $\partial K = \bar{K} \backslash K$.
   iii. Die Familie $\mathcal{P} = (x_K)_{K \in \mathcal{T}}$ ist so, $x_K \in \bar{K} \forall K \in \mathcal{T}$, und falls $\sigma = K|L$, wird angenommen, dass $x_K \neq x_L$ und dass die gerade Linie $\mathcal{D}_{K,L}$ durch x_K und orthogonal zu $K|L$.
   iv. Für jede $\sigma \in \mathcal{E}$, sodass $\sigma \subset \partial\Omega$, sei K das Kontrolvolumina, sodass $\sigma \in \mathcal{E}_K$. Falls $x_K \notin x_L$ und die gerade Linie durch x_K läuft und orthogonal zu σ ist, gilt $\mathcal{D}_{K,\sigma} \cap \sigma \neq \varnothing$

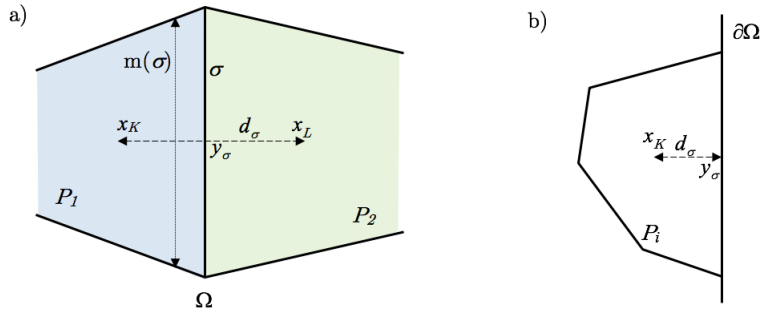

Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung eines zulässigen Gitters. In Anlehnung an [22]

In der FVM wird die partielle Differentialgleichung über jedes Kontrolvolumen K integriert. Anschließen wird das Divergenz–Theorem angewandt. Es sei $\mathcal{T}$ ein Finite–Volumen–Gitter von Ω wie in der Definition 3.1 dargestellt wird. Mit einer Zerlegung von Ω durch Polygone der Form $\{K_l | l = 1, ..., N\}$ ergibt sich:

$$\int_{K_l} u_t \mathrm{d}x + \int_{\partial K_l} F(u, \nabla u) \cdot \boldsymbol{n}_{K_l} \mathrm{d}\gamma(x) + \int_{K_l} f(u) \mathrm{d}x = 0, \quad l = 1, ..., N, \tag{3.34}$$

wobei $\boldsymbol{n}_K$ den Normalenvektor zu dem Rand ∂K_l nach außen bis K_l darstellt. γ bezeichnet die Integration in Bezug auf das $(d-1)$–dimensionale Lebesgue–Maß. Es seien $\mathcal{E}$ die Menge der Kanten (bzw. Flächen in 3D) des Gitters und $\mathcal{E}_{K_l}$ die Menge der Kanten, die sich an dem Rand ∂K_l des Kontrollvolumens K_l bilden. Dann gilt:

$$\int_{K_l} u_t \mathrm{d}x + \sum_{\sigma \in \mathcal{E}_K} \int_{\partial\gamma} F(u, \nabla u) \cdot \boldsymbol{n}_{K_l} \mathrm{d}\sigma(x) + \int_{K_l} f(u) \mathrm{d}x = 0.$$

Als Beispiel wird der Fluss mit der Diffusions–Konvektions–Reaktionsgleichung betrachtet. Dabei ist $F(u, \nabla u) = -\nabla u + vu$, $v \in \mathbb{R}^d$ und $s(u) = bu, b \in \mathbb{R}$. Damit ergibt sich:

$$u_t - \nabla \cdot (\nabla u + vu) + bu = 0, \quad \text{in} \quad \Omega.$$

Um die Diskretisierungsschema zu definieren, muss der resultierenden Fluss $F_{K,\sigma}(u_{\mathcal{T}}^{(n)})$ in Funktion den Unbekannten definiert werden. Dieser hängt von der Art des zu approximierenden Flusses ab.

Die Approximation des Flusses $F(u, \nabla u) \cdot \boldsymbol{n}_{K_l}$ erfolgt entlang des Randes ∂K_l jedes Kontrollvolumens. Dafür sei $F(u, \nabla u) = -D\nabla u + \boldsymbol{v}u$, für $\boldsymbol{v} \in \mathbb{R}^d$. Darüber hinaus gilt für die Normale entlang des Randes jedes K_l, dass $\bar{K_l} \cap \bar{K_m} = K_{lm}$. Diese Normale ist dann konstant. Damit und unter Berücksichtigung der Definition 3.1 ergibt sich:

$$\sum_{K_l \in \mathcal{E}_K} \int_{K_{lm}} (-D\nabla u + \boldsymbol{v}u) \cdot \boldsymbol{n}_{lm} \mathrm{d}\gamma(x) = \int_{K_l} f(u)\mathrm{d}x. \tag{3.35}$$

Die Diskretisierung des Diffusionsteils $\int_{K_{lm}} (-\nabla u \cdot \boldsymbol{n}_{lm})$ bezieht sich auf die normale Ableitung zur Grenze. Eine geeignete Approximation ist durch den Differentialquotient zwischen dem Wert von $u_{\mathcal{T}}$ in K und dem benachbarten Kontrollvolumen, beispielsweise L, berücksichtigt. Der Schwerpunkt jedes Volumenelements K_l wird s_k bezeichnet. Damit kann $\nabla u \cdot n_{kj}$ auf der gemeinsamen Kante K_{lm} durch $\dfrac{u_L(s_l) - u_K(s_k)}{d_{KL}}$, mit $d_{KL} = ||s_k - s_l||$ approximiert werden. Damit ergibt sich:

$$F_{K,\sigma}(u_{\mathcal{T}}) = -\frac{|\sigma|}{d_{KL}}(u_L - u_K), \tag{3.36}$$

Die Wahl für die Diskretisierung des Diffusionsflusses führt nur zu genauen Ergebnissen, wenn das Gitter die Orthogonalitätsbedingung erfüllt. D. h. es existiert eine Familie von Punkten $(x_K)_{K \in \mathcal{T}}$, so dass bei einer gegebenen Kante σ_{KL} das Liniensegment $x_K x_L$ orthogonal zu dieser Kante ist. Dieses geometrische Merkmal des Gitters wird ausgenutzt, um die Konsistenz des Flusses zu beweisen.

Um den Konvektionsteil $v \cdot \boldsymbol{n}_{K,\sigma}$ an den Kanten des Gitters zu approximieren, muss der Wert der Kante in Abhängigkeit von den diskreten Unbekannten, die jedem Kontrollvolumen K zugeordnet sind, approximiert werden. Dies kann auf verschiedene Arten erfolgen. Eine einfache Wahl für die Diskretisierung des Konvektionsterms ist die lineare Interpolation (CDS). Dabei wird der Wert von u an der Kante $\sigma = \sigma_{KL}$, die die Kontrollvolumina K und L durch den Mittelwert $(u_K + u_L)/2$ trennt, approximiert. Dies ergibt den folgenden numerischen Fluss:

$$F_{K,\sigma}(u_{\mathcal{T}}) = \int_{\sigma} \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{n}_{K,\sigma} \frac{u_K - u_L}{2}$$

Jedoch führt dieser Methode zu Stabilitätsproblemen. Eine geeignete Wahl, die bei vielen Probleme angewandt wird, ist der Upwind–Interpolation (UDS). Dabei entspricht der Wert am Knoten (bzw. an der Kante) vor K einer Rückwärts- oder Vorwärtsdifferenznäherung für die erste Ableitung. Upwind–Diskretisierung liefert:

$$\int_{K_{lm}} \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{n}_{lm} u \mathrm{d}\sigma \approx v_{kl}^{+} u(s_k) - v_{kl}^{-} u(s_l),$$

mit $v_{kl}^{+} = \max\{\int_{K_{lm}} v \cdot \boldsymbol{n} \mathrm{d}\sigma, 0\}$ und $v_{kl}^{-} = -\min\{\int_{K_{lm}} v \cdot \boldsymbol{n} \mathrm{d}\sigma, 0\}$. Dies ist die einzige Näherung, die das Beschränkungskriterium bedingungslos erfüllt, d. h. es wird niemals oszillierende Lösungen ergeben. Die UDS-Approximation behält nur den ersten Term auf der rechten Seite bei, sodass es sich um ein Schema erster Ordnung handelt.

Eine große Anzahl von Annäherungen an die Konvektionsflüsse wurde vorgeschlagen und

diese werden im Rahmen dieser Arbeit nicht ausführlicher behandelt, zum Beispiel die quadratische Upwind–Interpolation (QUICK). Das variable Profil von QUICK zwischen K und L ist durch eine Parabel gegeben, statt als durch eine gerade Linie zu approximieren. Um eine Parabel zu konstruieren, sind Daten an einem weiteren Punkt zu verwenden. Entsprechend der Art der Konvektion wird der dritte Punkt auf der Upwind–Seite genommen. Darüber hinaus ist das Problem durch lineare Extrapolation von zwei stromaufwärtigen Knoten zu approximieren, was zu dem sogenannten linearen Upwind–Schema (LUDS) führt. Dieses Schema ist von zweiter Ordnung, aber da es komplexer als CDS ist und unbegrenzte Lösungen liefern kann, ist Letzteres die bessere Wahl.

Nach der Auswahl der entsprechenden Interpolationsmethode für den Fluss kann die Gleichung (3.35) wie folgt geschrieben werden:

$$F_{K,\sigma}(u_{\mathcal{T}}) = -\frac{|\sigma|}{d_{KL}}(u_L - u_K) + v^+_{K,\sigma}u_K - v^-_{K,\sigma}u_L. \tag{3.37}$$

Die restlichen Terme bu und s können entsprechend $m(K)bu_K$ und $m(K)f_K$ diskretisiert werden. Für die Diskretisierung in der Zeit, wobei $k = T/M, M \in \mathbb{N}, M \geqslant 1$ sei, ergibt sich unter Anwendung einer impliziten Methode:

$$\int_{K_l} \frac{u^{m+1} - u^m}{k}\mathrm{d}x + \sum_{\sigma\in\mathcal{E}_K}\int_{\partial\sigma} F(u^m, \nabla u^m)\cdot \boldsymbol{n}_{K_l}\mathrm{d}\sigma(x) + \int_{K_l} s(u^m)\mathrm{d}x = 0,$$

wobei $u^{(m)}$ die Approximation von $u(\cdot, t^{(m)})$ mit $t^{(m)} = mk$ bezeichnet. Damit werden die Unbekannten $\left(u^{(n)}_{K_l}\right)_{K_l\in\mathcal{T}}$ für jedes Kontrollvolumen in den Zeitintervallen erhalten. Damit gilt

$$u^{(n)}_{\mathcal{T}} \in H_{\mathcal{T}}(\Omega) : u^{(n)}_{\mathcal{T}} = \sum_{K_l\in\mathcal{T}} u^{(n)}_{\mathcal{T}} 1_K,$$

wobei 1_K die charakteristische Funktion ist und $H_{\mathcal{T}}(\Omega)$ der Funktionsraum von $\Omega \to \mathbb{R}$ darstellt, der bei jedem Kontrollvolumen von $\mathcal{T}$ konstant ist.

Um eine parabolische Gleichung zu disktretisieren, muss ein weiteres Integrationsverfahren über einen endlichen Zeitschritt ergänzt werden. Die Diskretisierung dieser Gleichung kann bei der Verwendung einer aufsteigenden Reihenfolge $(t_n)_{n\in\mathbb{N}}$ mit $t_0 = 0$ erfolgen. Die Gleichung kann auf zwei unterschiedliche Weisen diskretisiert werden. Die erste Möglichkeit ist die Anwendung der Ort–Zeit–FVM. Mit dieser Vorgehensweise kann die Bilanzgleichung über einen Zeitintervall und ein Kontrollvolumen diskretisiert werden. Darüber hinaus können eine örtliche FVM und ein zeitbasiertes Finite–Differenzen–Schema verwendet werden. In diesem Fall wird die Gleichung punktweise integriert und die Zeitableitung bei einem Finite–Differenzen–Schema approximiert. Dabei können explizite oder implizite Schemata angewandt werden bzw. implizite oder höhere Ordnungsschema verwendet werden. Es wird der Term $(u)_t$ mit dem Differenzenquotienten $\dfrac{u^{(n+1)} - u^{(n)}}{k}$ approximiert und $u^{(n)}$ kann mit einer Näherung von u in der Zeit t_n berechnet werden. Zum Beispiel ergibt sich für die Gleichung (3.33) unter der Anwendung des expliziten Euler–Verfahrens und für $n = T/M$, $T \in \mathbb{R}, 1 < M \in \mathbb{N}$ folgende Diskretisierung

$$\int_{K_l} \frac{u^{(n+1)} - u^{(n)}}{k}\mathrm{d}x + \sum_{K_l\in\mathcal{E}_K}\int_{K_l} F(u^{(n)}, \nabla u^{(n)})\cdot (\boldsymbol{n})_{K_l}\mathrm{d}\sigma(x) + \int_{K_l} f(u^{(n)})\mathrm{d}x = 0,$$

wobei $u^{(n)}$ die Approximation von $u(\cdot, t^{(n)})$, mit $t^{(n)} = nk$ ist. Damit werden die Unbekannten $\left(u_{K_l}^{(n)}\right)_{K_l \in \mathcal{T}}$ für jedes Kontrollvolumen in den Zeitintervallen erhalten.
Somit kann die Diffusions–Konvektions–Reaktionsgleichung mit folgendem Schema mittels Finite–Volumen–Methode ausgedrückt werden:

$$m(K)\frac{u_K^{n+1} - u_K^n}{k} + \sum_{\sigma \in \mathcal{E}_K} F_{K,\sigma}^{n+1} + \sum_{\sigma \in \mathcal{E}_K} vK, \sigma u_{\sigma,+}^{n+1} + m(K) b u_K^{n+1} = m(K) f_K^n, \forall K \in \mathcal{T}, \forall n \in \{0, ..., N_k\}. \tag{3.38}$$

Eigenschaften des FVM sind die Konservierung $(F_{K,L}^{(n)} = -F_{L,K}^{(n)})$ $\forall K, L \in \mathcal{T}$ und $\forall n \in \mathbb{N}$ sowie die Konsistenz der Approximation des Flusses $F(x, t_n) \cdot \boldsymbol{n}_K(x)$.

3.5 Software

Die Simulation des Modells erfolgt mit der Open–Source–Software FiPy. FiPy ist eine in Python geschriebene, objektorientierte Software und basiert auf der Finiten–Volumen–Methode. Auf diese Weise soll eine nummerische Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (u\varphi) = (\nabla \cdot (\Gamma_i \nabla))^n \varphi + S_\varphi \tag{3.39}$$

generiert werden [30].
FiPy basiert auf drei grundlegenden Python-Klassen. Das Mesh–Objekt stellt das betrachtete Gebiet dar, in dem das Problem gelöst wird. FiPy enthält verschiedene spezifische Gittervarianten zur Beschreibung verschiedener Geometrien (siehe [30]). Das Variable–Objekt ist die gesuchte Größe, die sich während der Problementwicklung ändern kann. Ein bestimmter Variablentyp, „CellVariable“ in der Umgebung von FiPy genannt, steht für die gesuchte Größe in der Mitte der Zellen. Das Term–Objekt stellt einen der Terme der Gleichung (3.39) oder eine lineare Kombination davon dar [30].

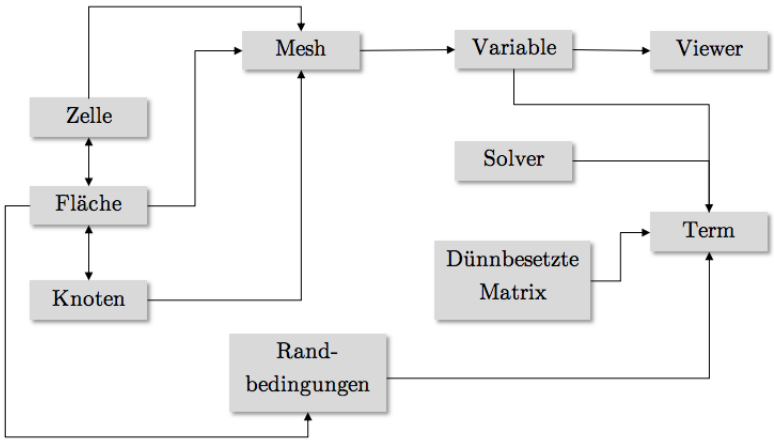

Abbildung 3.4.: Primäre Objektbeziehungen in FiPy. In Anlehnung an [30]

Das Ziel der Diskretisierung einer partiellen Differentialgleichung ist es, die kontinuierliche allgemeine Gleichung auf einen Ansatz diskreter Gleichungen zu reduzieren, die dann gelöst werden können, um den Wert der abhängigen Variablen an jedem Zentrum des Kontrollvolumens zu erhalten. Dies führt zu einem dünnbesetzten linearen System, dessen Lösung ein effizientes iteratives Schema erfordert. Die für FiPy verfügbaren iterativen Schemata sind

derzeit die Bibliotheken Pysparse und PyTrilinos und umfassen die gängigsten Löser wie die konjugierte Gradientenmethode und die LU-Zerlegung [30].

In der Abbildung 3.4 wird die Vorgehensweise von FiPy schematisch dargestellt. Wie bei der Beschreibung des Finite–Volumen–Ansatzes im Abschnitt 3.4 besteht des Mesh-Objekt aus Zellen. Jede Zelle wird durch ihre Begrenzungsflächen definiert, und jede dieser Fläche wird wiederum durch ihre Begrenzungsknoten definiert. In dem Term-Objekt werden die berechneten Werte in der dünnbesetzte Matrix, die die Lösung einer Gleichung definiert, abgespeichert. Mit dem Randbedingungen-Objekt werden die Bedingungen an den Grenzen jeder Zelle beschrieben. Dabei interpretiert das Term-Objekt das Randbedingungen-Objekte nach Bedarf, um die dünnbesetzte Matrix zu ändern. Für eine aus den Term-Objekten erstellte Gleichung kann ein eindeutiger Solver angewandt werden, um die Matrix auf die zweckmäßigste und stabilste Weise zu invertieren. Zu jedem Zeitpunkt der Lösung kann eine graphische Darstellung (Viewer) aufgerufen werden, um die Werte der gelösten Variablenobjekte anzuzeigen [30].

4 Modellbildung der Reaktionskammer

Für eine mathematische Formulierung der Prozesse in der Reaktionskammer des Zink–Luft–Brennstoffzellensystems von OSEG und die anschließende Modellbildung mittels Software ist es erforderlich, die physikalischen und elektrochemischen Vorgänge zu identifizieren. Daraus kann ein numerisch stabiles Modell zur Simulation der physikalischen und chemischen Prozesse entworfen werden. Im Rahmen dieser Abschlussarbeit wird der sog. Vorprototyp analysiert und beschreiben. Mit dem Vorprototypen wird die chemische Reaktion innerhalb der Reaktionskammer des Brennstoffzellensystem beschrieben. Dieses Modell entspricht dem statischen Fall, das heißt, es findet keine kontinuierliche Einströmung des Elektrolyten in die Reaktionskammer statt. Mit dem sog. Prototyp werden werden die dynamischen Prozesse modelliert. In diesem Fall findet eine kontinuierliche Ein- und Ausströmung des Elektrolyten in der Reaktionskammer der Brennstoffzelle statt. Im Rahmen dieser Abschlussarbeit werden für den Prototyp Anpassungen für eine Modellerweiterung erläutert. Für die Modellierung des Vorprototyps werden es werden Elemente aus den Modellen in Anlehnung an die Arbeiten von [5], [6], [9], [11], [13], [16], [48], [54], [58], [59], [70] und [74] verwendet, die sich bereits mit Lithium–Luft– und Zink–Luft–Batterien beschäftigt haben.

4.1 Modellbildung des Vorprototyps

Das mathematische Modell dient zur Beschreibung des elektrochemischen und physikalischen Prozesses des Vorprototyps. Diese Beschreibung beinhaltet das Verhalten von Konzentrationsgradienten der Ionen in der Reaktionskammer. Darüber hinaus kann das zeitliche Verhalten der erzeugten Stromdichte modelliert werden. Eine schematische Darstellung des Vorgehens wird in der Abbildung 4.1 dargestellt.

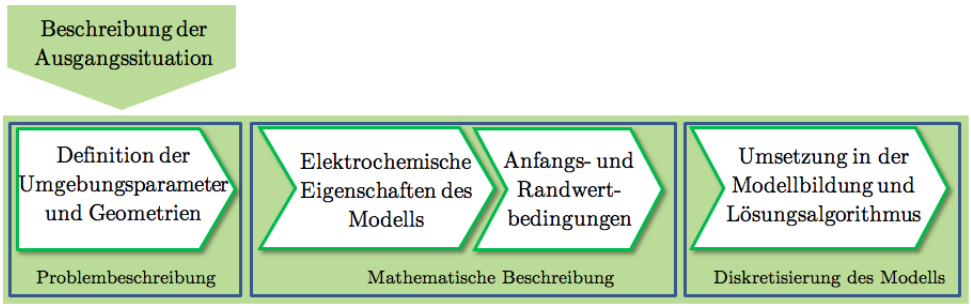

Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Vorgehensweise der Modellbildung

Zuerst wird die Ausgangssituation beschrieben. Die bisher generierten Prototypen und vor-

angegangene Experimente helfen dabei, das System zu analysieren und die benötigten Parameter zu definieren. Anhand dieser Erkenntnissen werden die Eingangsparameter und die Geometrie[1] definiert. Darauf aufbauend können mithilfe des Kapitels 3 und zusätzlicher Literatur die (elektro)chemischen und physikalischen Eigenschaften beschrieben werden. Darüber hinaus müssen die Anfangs- und Randwertbedingungen definiert werden, um einen wohl definiertes Problem zu erhalten. Daraus entsteht das Modell, das den Vorprototypen beschreibt. Anschließend kann das mathematische Modell diskretisiert werden, um eine stabile Simulation zu erhalten.

4.1.1 Beschreibung der Ausgangssituation

Der Vorprototyp kann aufgrund seines Aufbaus und seiner Funktionsweise als eine Zink–Luft–Batterie betrachtet werden. Laut [72] ähneln Metall–Luft–Batterien Brennstoffzellen. Der Unterschied liegt darin, dass die Batterien Energiespeicher sind, während die Brennstoffzellen die Energie umwandeln. Der Vorprototyp von OSEG ist schematisch in der Abbildung 2.6 dargestellt und die entsprechenden Abmessungen sind in der Tabelle A.1 im Anhang aufgezeigt.

Die Elektroden sind zu Beginn der Versuche im Neuzustand. Die Gaskathode[2] verwendet als Katalysator Manganoxid (MnO) und einen Stromkollektor aus Nickel (Ni). Die Zinkplatte als Anodenmaterial ist eine Legierung aus Zink und Titan und wird als ein homogenes, isotropes Medium betrachtet. Die Reaktionskammer ist zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ voll mit dem Elektrolyt gefüllt. Darüber hinaus wird t_1 als der Zeitpunkt definiert, bei dem die Zellspannung auf 0,9 V abgefallen ist, damit die Simulationen mit den Versuchen vergleichbar sind. Der verwendete Elektrolyt besitzt einen Massenanteil von 30 % von KOH [66]. Die Umgebungsparameter, die als konstant angenommen werden, sind in der Tabelle A.2 im Anhang definiert.

Eine Versuchsreihe beginnt mit der Zufuhr des Elektrolyten in die Reaktionskammer. Dabei beginnt der Entladungsprozess. Beim Erreichen einer Spannung von ca. $0,95$ V wird die Messung gestoppt. Die Laufzeit eines Versuchs beträgt ca. 3 h 25 min. Während dieser Zeit werden 2871 mWh Leistung freigesetzt. Nach dieser Messung ist die Zinkplatte weiterhin intakt und es werden mit dieser Platte vier weitere Messungen durchgeführt. Eine weitere Messung ergibt zu Versuchsbeginn eine Spannung von ca. $0,99$ V und einen Anstieg auf knapp über 1 V im Verlauf von etwa 2 Stunden. In dieser Zeit können ca. 1184 mWh an Leistung in der Zelle entnommen werden. Nach ca. 12 h 35 min werden rund 15 g Zn umgesetzt. Dabei werden insgesamt 9066 mWh Strom erzeugt [66]. Darauf basierend kann aus den Versuchsergebnissen angenommen werden, dass eine Sättigung des Elektrolyten mit ZnO ein entscheidender Faktor für den Spannungsabfall ist. Darüber hinaus können Kurzschlüsse durch die abgesunkenen Zinkate entstehen. Es ist zu beobachten, dass die Korrosion der Zinkplatte nicht homogen verläuft [66].

Basierend auf dieser Ausgangssituation wird ein mathematisches Modell erstellt, das u. a. die Konzentrationsverteilung in der Reaktionskammer untersucht. Die Simulation soll in der Lage sein, unterschiedliche Parameter zu variieren, um anschließend eine optimale Einstellung für den Prozess zu finden. Darüber hinaus erfolgt die Berechnung von Spannung und Stromdichte. Weiterhin wird in mathematischer Hinsicht das Modell numerisch analysiert.

[1] Im Kapitel 2.3.1 sind die Bestandteile sowie die Funktionsweise des Vorprototyps erläutert.
[2] Von dem Hersteller-Gaskatel

4.1.2 Beschreibung des Vorprototyps

Aus der in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Ausgangssituation können die Eingang- und Ausgangsparameter sowie das Gebiet des Systems definiert werden. Das Modell des Vorprototyps wird im statischen Betrieb als ein geschlossenes und isothermes System betrachtet. Das bedeutet, es findet keine Ein- oder Aströmung des Elektrolyten statt. Darüber hinaus wird der Elektrolyt als eine inkompressible und nicht viskose Flüssigkeit angenommen. Das Modell wird ab dem Zeitpunkt t_0 betrachtet, bei dem eine volle Volumenfüllung der Geometrie mit dem Elektrolyten vorliegt und der Entladungsprozess anfängt. Zusätzliche Parameter, die es zu berücksichtigen gilt, sind der Luftdruck p und die Luftfeuchtigkeit. Diese sind als konstant über den Lösungsbereich anzunehmen. Darüber hinaus wird für das Modell angenommen, dass die Platte aufgrund des geringen Titangehalts nur aus Zink besteht.

Die Reaktionskammer lässt sich durch ein offenes und ein beschränktes Gebiet Ω_k darstellen. Das Gebiet besteht aus drei Bereichen: der Zinkanode ($k = 1$), den Elektrolyten ($k = 2$) und der Gaskathode ($k = 3$) (siehe Abbildung 4.2). Es gilt dann für das gesamten Gebiet $\Omega = \bigcup \Omega_k$. Das bedeutet ebenfalls, dass Ω_k aus unterschiedlichen Phasen bestehen kann. Der Rand des Gebiets wird als $\Gamma = \partial\Omega$ definiert. Eine schematische Darstellung des Gebiets ist in der Abbildung 4.2 zu sehen. Die Transportprozessen verlaufen senkrecht in der x-Achse zur Elektrodenoberfläche.

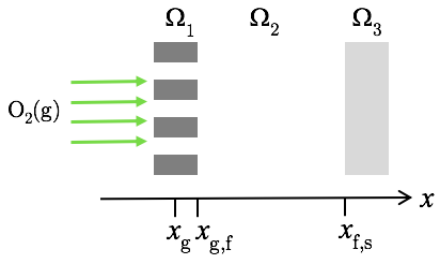

Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Geometrie der Reaktionskammer

Da die Reaktionen an der Oberfläche der jeweiligen Elektroden stattfinden, müssen die Oberflächen ebenfalls definiert werden. An der Gaskathode finden die Luftsauerstoffzufuhr an der Grenzfläche x_g und die chemischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Gaskathode $x_{g,f}$ statt. An der Zinkanode erfolgen die Reaktionen an der Grenzfläche zwischen der Zinkplatte und dem Elekrolyten $x_{f,s}$.

4.1.3 Bilanzgleichungen des Vorprototypen

Die Transportprozesse der Ionen-Spezies und ihre entsprechende Konzentrationsverteilung werden im Folgenden betrachtet. Mithilfe der Kontinuitätsgleichung können die Transportgleichungen für jede Spezies i erstellt werden. Transportprozesse, die in der Reaktionskammer auftreten, sind Migrations-, Diffusions- und Konvektionsprozesse (siehe Abschnitt 3.3.2). Im Allgemeinen können Stofftransportprozesse für eine Spezies i durch die Nernst–Planck–Gleichung beschrieben werden [5], [16], [43], [58], [70]. Dann kann die Teilchenflussdichte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$N_i = (D_i \nabla c_i) + \left(D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \Phi \right) + (c_i v). \tag{4.1}$$

An der rechter Seite der Gleichung (4.1) stellt der erster Term die Diffusion dar, beschrieben durch das erste Ficks'sche Gesetz. Dabei sind D_i [cm^2/s] der Diffusionskoeffizient und c_i

[mol/cm^3] die Konzentration der Spezies. Der zweite Term beschreibt Migrationsprozesse. Der Term z_i stellt die Ladungszahl dar. F [C/mol] ist die Faraday'sche Konstante, R [J/molK] ist die universelle Gaskonstante, T [K] die Temperatur und Φ [J/C] das elektrische Potential. Der letzte Term stellt Konvektionsmechanismen dar (siehe Abschnitt 3.3.2).

Für den Transport wird zunächst angenommen, dass keine Volumenänderungen, chemische Reaktionen sowie Konvektionsprozesse stattfinden. Das bedeutet, dass der Ionentransport im Elektrolyt durch Migration und Diffusion entsteht, damit kann eine Massenbilanz in Funktion der Konzentration beschrieben werden [5], [48], [70]. Da keine chemischen Reaktionen berücksichtigt werden, ist die Teilchenflussdichte N_i eine Erhaltungsgröße, die für die folgende Gleichung gilt [5]:

$$\partial_t c_i = -\nabla \cdot N_i. \tag{4.2}$$

Diese Gleichung beschreibt die Konzentrationsänderung in jedem Punkt aufgrund der Bewegung der Ionen-Spezies [59]. Mit den Gleichungen (4.1) und (4.2) ergibt sich für den ersten Schritt des Modells folgende Transportgleichung:

$$\partial_t c_i = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + \nabla \cdot \left(D_i \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \Phi \right) + \nabla (c_i v). \tag{4.3}$$

Die Beschreibung für den Transport im Elektrolyt ist abhängig von der Ionenstärke und dem pH-Wert des Elektrolyten [11]. Für Elektrolyten mit niedriger Ionenstärke kann ein Ansatz der vereinfachten Theorie der verdünnten Lösung (DST) angewandt werden, um den Diffusions- und Migrationstransport gelöster Stoffe zu modellieren. Dieses Modell wird mit der Gleichung (4.3) dargestellt. Für Elektrolyten mit hoher Ionenstärke ist eine umfassendere Theorie der konzentrierten Lösung (CST) erforderlich. In diesem Fall kann ein gekoppelter Ausdruck für den Diffusion-Migrationsfluss aus der Ungleichgewicht-Thermodynamik abgeleitet werden [11]. Die Beschreibung für dieses Modell lautet [11], [74]:

$$\partial_t c_i = \quad -\nabla \cdot \left(D_i \cdot \nabla c_i - D_i \frac{t_i}{z_i F} j_\mathrm{E} \right) \tag{4.4}$$

$$j_\mathrm{E} = \quad -\kappa_\mathrm{E} \nabla \Phi - \sum_{i=1}^{3} \frac{\kappa_\mathrm{E} t_i}{z_i F} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right) \nabla c_i. \tag{4.5}$$

Die Stromdichte des Elektrolyten j_E ist gegeben durch den Potentialgradienten im Elektrolyt und den Gradienten des chemischen Potentials [11]. Dabei stellt κ_E die Konduktivität, t_i die Überführungszahl und μ_i das chemische Potential dar.

4.1.4 Chemische Reaktionen an den Phasengrenzen den Elektroden

In diesem Abschnitt werden die Reaktionen an den Grenzschichten der Elektroden berücksichtigt. Bei der weiterführenden Modellbildung wird die Theorie der verdünnten Lösung betrachtet. Die Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Darstellung der Reaktionen in der Zelle bei dem Entladgungsprozess.

Während des Entladungsprozesses wird Zink oxidiert und Sauerstoff reduziert. Es entsteht ZnO, wenn eine Übersättigung der Zinkat-Konzentration $c_s^{Zn}at$ erreicht wird (Löslichkeitsgrenze). Der Elektrolyt besteht während dem Reaktionsprozess vor allem aus dem elektrisch neutralen Wasser H_2O und den Anionen OH^-, $Zn(OH)_4^=$ und CO_3^- und erfüllt die Elektroneutralitätsbedingung [1], [13], [11], [74]. Damit kann angenommen werden, dass jedes Volumenelement in jeder Phase als elektrisch neutral betrachtet werden kann [59]. Für die

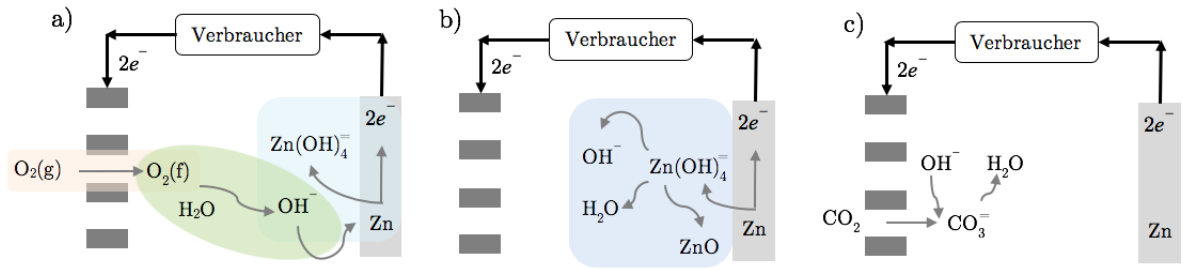

Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der Auflösung von Zink (a), Entstehung von ZnO (b) sowie Karbonaten (c). In Anlehnung an [74]

Lösungsphase kann diese wie folgt ausgedrückt werden:

$$\sum_i z_i c_i = 0.$$

Es muss darauf geachtet werden, dass diese Bedingung an den Grenzschichten der Elektroden aufgrund des starken elektrischen Feldes nicht verletzt wird [43], [74]. Um die Elektroneutralitätsbedingung nicht zu verletzen, muss folgende Bedingung gewährleistet werden:

$$j_{\text{ges}} = j_{\partial\Omega_{\text{m}}} = \text{konst.}$$

Das bedeutet, dass die Gesamtstromdichte j_{ges} in der Zelle über den Lösungsbereich konstant und gleich der Zellstromdichte $i_{i,\text{Zelle}}$ an den Grenzen sein soll [13]. Darüber hinaus gilt laut [11]:

$$\nabla \cdot j = \sum_i z_i F \dot{Q}_i. \tag{4.6}$$

Es wird angenommen, dass das Volumen des Elektrolyten V_{E} das komplette Volumen der Reaktionskammer ausfüllt. Die Anode wird als eine glatte Platte und die Kathode als poröses Material betrachtet. Laut [59] wird die Porosität ϵ als Volumenanteil des Hohlraums eines Materials deklariert. Damit kann die durchschnittliche Oberflächenkonzentration ϵc_i über das Volumen der Elektroden und die Flüssigkeit ausgedrückt werden. Damit besteht jedes Volumenelement aus Anteilen von Gaskathode, Elektrolyt und Gasphase. Die Berücksichtigung der Reaktionen führt ebenfalls dazu, dass die Teilchenflussdichte und die Stromdichte keine konservativen Größen mehr sind. Deswegen werden die Konzentrationen und die Teilchenstromdichten über das Elektrolytvolumen V_{E} unter die Beziehung

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{E}}}$$

definiert [70], [74]. Dafür soll der Volumenanteil ϵ für die jeweilige Phase i definiert werden als:

$$\epsilon := \frac{V_i}{V_{\text{ges}}} \quad \text{mit} \quad \sum_{l=1}^{3} \epsilon_l = 1.$$

Dabei entspricht $l = 1$ der Flüssigphase, $l = 2$ der Gasphase und $l = 3$ den Feststoffen. Für poröse Schichten muss außer der Porosität auch die Tortuosität τ berücksichtigt werden. Laut [70] kann die Tortuosität als das Verhältnis zwischen der Permeationslänge l_p und der Schichtdicke δ beschrieben werden. Diese führt zu einer erneuerten Definition für den Diffusionskoeffizienten. Anstelle des Diffusionskoeffizienten D_i für die Diffusion wird ein ef-

fektiver Diffusionskoeffizient $\tilde{D}_i$ eingeführt, sodass eine Korrektur für die Tortuosität und Porosität berücksichtigt werden kann. Dafür wird der Vorfaktor ϵ^β für $\beta = 1,5$ verwendet [70], [73], [74]. Dieser wird mit $\tilde{\epsilon}$ abgekürzt. Daraus ergibt sich für die Gleichung (4.3) mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}_i$ und der Korrektur für die Volumenanteil $\tilde{\epsilon}$

$$N_{i,\text{eff}} = -\tilde{\epsilon}_\text{E}\tilde{D}_i\nabla c_i - \left(\tilde{\epsilon}_\text{E}\tilde{D}_i\frac{z_i F}{RT}c_i\nabla\Phi\right). + \nabla(c_i v).$$

Somit gilt für die Transportgleichung (4.3):

$$\partial_t(\tilde{\epsilon}c_i) = -\nabla\cdot(\tilde{\epsilon}_\text{E}\tilde{D}_i\nabla c_i) - \nabla\cdot\left(\tilde{\epsilon}_\text{E}\tilde{D}_i\frac{z_i F}{RT}c_i\nabla\Phi\right) + \nabla(c_i v). \tag{4.7}$$

Die Reaktionen erscheinen in den Transportgleichungen in einem makroskopischen System als speziesbezogene Quellterme Q_i:

$$\partial_t(\tilde{\epsilon}_\text{E}c_i) = -\nabla\cdot N_{i,\text{eff}} + Q_i. \tag{4.8}$$

Damit ergibt sich für die Transportgleichungen unter Berücksichtigung der Reaktionen an der Oberfläche der Elektroden folgende Beziehung:

$$\partial_t(\tilde{\epsilon}_\text{E}c_i) = \nabla\cdot(\tilde{\epsilon}_\text{E}\tilde{D}_i\nabla c_i) + \nabla\cdot\left(\tilde{\epsilon}_\text{E}\tilde{D}_i\frac{z_i F}{RT}c_i\nabla\Phi\right) + Q_i. \tag{4.9}$$

Für die Beschreibung der speziesbezogenen Quellterme Q_i gilt laut [70], [74]

$$Q_i = \sum_i \nu_{ir}q_i, \quad \text{mit} \quad q_i = A_i r_i, \tag{4.10}$$

wobei ν_{ij} den stöchiometrische Koeffizienten jeder Spezies i der Reaktion r und q_i den reaktionsspezifischen Quellterm darstellt. Dabei bezeichnet A_i die aktive Oberfläche des beteiligten Bereichs und r_i die oberflächenbezogene Reaktionsrate. Mit der Gleichung (4.10) folgt die Herleitung der Beziehungen für die jeweilige Spezies in Bezug auf die Elektroden. Aufgrund des Aufbaus des Vorprototyps muss die tatsächliche Oberfläche von der Zink–Platte (A_Zn) und der Gaskathode (A_Kat), die an der Reaktion teilnimmt, betrachtet werden. Für die Herleitung der Reaktionen an den Oberflächen der Elektroden wird die Zelle als Halbzelle betrachtet. Zunächst wird die Reaktion an der Zinkanode beim Entladen der Reaktionskammer des Brennstoffzellensystem beschrieben. Bei dieser Teilreaktion findet die Oxidation von Zink an der Oberfläche der Zinkplatte statt. Während dieses Prozesses löst sich Zink als Zinkate auf. Unterschiedliche Arten von Zinkat der Form Zn(OH)_x^{y-} kommen vor. In diesem Fall entsteht hauptsächlich das Zinkat $\text{Zn(OH)}_4^{=}$ [54], [74]. Aufgrund des Elektronenübergangs zwischen den Grenzflächen der Anode und des Elektrolyten kann nach [6], [48], [54], [73], [70], [74] für die Modellierung dieser chemischen Teilreaktionen der Ansatz der Butler–Volmer–Gleichung (3.5) verwendet werden. Für die Reaktion (3.15) gilt für die Reaktionsrate der Spezies $\text{Zn(OH)}_4^{=}$:

$$r_{\text{Zn(OH)}_4^{=}} = k_{\text{Zn(OH)}_4^{=}}\left(\frac{c_{\text{Zn(OH}_4^{=})}}{c_\text{std}}\exp\left(\alpha\frac{2\text{F}}{\text{TR}}\eta_\text{An}\right) - \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_\text{std}}\right)^4\exp\left(-(1-\alpha)\frac{2\text{F}}{\text{TR}}\eta_\text{An}\right)\right)$$

mit

$$\eta_{\mathrm{An}} = \Delta\phi_{\mathrm{An}} - \Delta\phi^0_{\mathrm{An}} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{c^4_{\mathrm{OH^-}}}{c_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}c^3_{\mathrm{std}}}\right),$$

wobei $k_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}$ den kinetischen Koeffizient und $c_{\mathrm{OH^-}}$ die Hydroxydkonzentration an der Oberfläche der Zinkplatte darstellt. Darüber hinaus ist $\Delta\phi_{\mathrm{An}} = \phi_{\mathrm{An}} - \phi_{\mathrm{Ka}}$. Daraus ergibt sich für q_i, i =$\mathrm{Zn(OH)_4^=}$ an der Zinkanode folgende Gleichung

$$q_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}} = A_{\mathrm{An}} r_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}, \tag{4.11}$$

wobei A_{An} die aktive Fläche an der Zinkanode darstellt. Laut [74] nimmt die Konzentration im Elektrolyt durch die Oxidation des Zinks zu, bis eine kritische Übersättigung c_{kri} erreicht wird. Es folgt die Ausfällung von Zinkoxid bis die Zinkatkonzentration $c_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}$ auf die Sättigungskonzentration c_{sat} abgefallen ist. Für große Übersättigung gilt [13], [70], [74]

$$r_{\mathrm{ZnO}} = k_{\mathrm{ZnO}}\left(\frac{c_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}}{c_{\mathrm{std}}} - \frac{c_{\mathrm{sat}}}{c_{\mathrm{std}}}\right).$$

Am Anfang liegt keine ZnO–Schicht auf der aktiven Fläche der Zinkplatte vor. Erst nach dem Erreichen von c_{kri} findet die Reaktion (3.16) statt und es bildet sich das Zinkoxid als poröser Film auf der Zinkoberfläche. Dieser kann laut [74] als eine gleichmäßige Schicht angenommen und die Zinkpartikel können als Kugeln aufgefasst werden. Daraus ergibt sich für die ZnO–Ausfällung folgende Reaktion [74]

$$q_{\mathrm{ZnO}} = A_{\mathrm{ZnO}} k_{\mathrm{ZnO}}\left(\frac{c_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}}{c_{\mathrm{std}}} - \frac{c_{\mathrm{sat}}}{c_{\mathrm{std}}}\right). \tag{4.12}$$

Dabei gilt für $A_{\mathrm{ZnO}} = 4\pi N r^2_{\mathrm{ZnO}}$, falls die Konzentration an Zinkat größer als c_{kri} ist.

Die Modellierung der Gaskathode erfolgt aus der Betrachtung von der Sauerstoffreduktion und CO_2–Absorption. Ähnlich wie bei der Zn–Anode wird den Ansatz der Butler–Volmer–Gleichung mit dem entsprechenden Aktivierungspotential verwendet [70], [74]

$$r_{\mathrm{(OH)^-}} = k_{\mathrm{OH)^-}}\left(\frac{c_{\mathrm{H_2O}}}{c_{\mathrm{std}}}\left(\frac{c_{\mathrm{c^*_{O_2}}}}{c_{\mathrm{std}}}\right)^{1/2}\exp\left(-\alpha\frac{2\mathrm{F}}{\mathrm{TR}}\eta_{\mathrm{Ka}}\right) - \left(\frac{c_{\mathrm{s,OH^-}}}{c_{\mathrm{std}}}\right)^4\exp\left((1-\alpha)\frac{2\mathrm{F}}{\mathrm{TR}}\eta_{\mathrm{Ka}}\right)\right)$$

mit

$$\eta_{\mathrm{Ka}} = \Delta\phi_{\mathrm{Ka}} - \Delta\phi^0_{\mathrm{Ka}} + \frac{RT}{zF}\ln\left(\sqrt{\frac{c_{\mathrm{O_2}}}{c_{\mathrm{O_2,std}}}}\frac{c^2_{\mathrm{std}}}{c^2_{\mathrm{OH^-}}}\right).$$

Daraus ergibt sich

$$q_{\mathrm{O_2}} = 2A_{\mathrm{Ka}} r_{\mathrm{O_2}}. \tag{4.13}$$

Die Sauerstoffabsorption (Reaktion (3.11)) wird mit dem Henry-Gesetz beschrieben (3.13). Die Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyt wird zusätzlich von den Konzentrationen der gelösten Salze beeinflusst [74]. Nach [81] gilt im Gleichgewicht

$$c^*_{\mathrm{O_2}} = \frac{c^0_{\mathrm{O_2}}}{10^{K_s}},$$

wobei K_s die Setschenow Konstante und $c^0_{\mathrm{O_2}}$ die Anfangskonzentration von Sauerstoff dar-

stellt. Die Absorptionsreaktion lässt sich mit $k_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{\chi\sqrt{2\pi M_{O_2} RT}}$ wie folgt beschreiben

$$r_{O_2,f} = k_{O_2}\left(p_{O_2} - \frac{p_{O_2}}{c^*_{O_2}}\right).$$

Daraus ergibt sich

$$q_{O_2,f} = A_{O_2} r_{O_2,f}, \tag{4.14}$$

wobei A_{O_2} die aktive Fläche der Gaskathode darstellt. Diese entspricht der Gas-Flüssig-Phasengrenze $x_{g,f}$ (siehe Abbildung 4.2) und wird während des Entladevorgangs als konstant angenommen. An der Gas-Flüssig-Phasengrenze gilt für die Kohlendioxidabsorption [70], [74]

$$q_{CO_2} = A_{Ka} c^*_{O_2} \sqrt{k_{OH^-} c_{OH^-} D_{CO_2}}. \tag{4.15}$$

Für diesen Teil des Modells können die Ionen die Gleichungen ausgleichen aufgrund ihrer Beweglichkeit. Somit bleiben die Partialdrücke in der Gasphase an der Kathode konstant. Der gelöste Sauerstoff im Elektrolyt verändert das Transportprinzip nicht, da dieser nur in geringen Mengen vorkommt [74]. Laut [74] müssen die Konzentrationen der Zinkate und Karbonate von Null verschieden gesetzt werden, deswegen werden kleine Anfangskonzentrationen angenommen. Die Hydroxidkonzentration wird so ausgewählt, dass die Ladungsneutralität des Elektrolyten gewährleistet ist. Für die Einströmung des Luftsauerstoffs in die Zelle wird eine kontinuierliche Geschwindigkeit angenommen.

4.2 Diskretisierung des Modells

Dieser Abschnitt behandelt die Diskretisierung des Modells für den Vorprototyp anhand der Finite–Volumen–Methode. Bei dem erhaltenen Problem aus dem Abschnitt 4.1 handelt es sich um eine Transportgleichung aus den Mechanismen von Diffusion, Migration und Konvektion. Diese Art von zeitabhängigen Problemen werden durch parabolische Differenziagleichungen behandelt und kann wie folgt definiert werden [22]:

Definition 4.1 (*Diffusions–Konvektions-Gleichung*)

Es sei $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ ein offenes, beschränktes polygonales Gebiet mit $d = 1, 2, 3$, $T > 0, b \geqslant 0$. Weiterhin sei $\Gamma = \partial\Omega$ der Rand des Gebietes Ω. Darüber hinaus wird für die Funktion $f \in \mathcal{C}(\Omega), f : \Omega \to \mathbb{R}^+$, die den Quellterm darstellt, Lipschitz angenommen. Es sind $v \in \mathcal{C}^1, v : \Omega \to \mathbb{R}^2, \nabla \cdot v \geqslant 0$ und $g, \bar{g} \in \mathbb{R}$. Dann lautet die Diffusions–Konvektions–Gleichung wie folgt:

$$\begin{aligned}
\partial_t u(x,t) - \nabla \cdot (D\nabla u(x,t) + u(x,t)v(x,t)) + bu(x,t) &= f(x,t), && x \in \Omega, t \in (0,T) \\
u(x,0) &= u_0(x), && x \in \Omega \\
u(x,t) &= g(x,t), && x \in \Gamma_D, t \in (0,T) \\
-\nabla u(x,t) \cdot \boldsymbol{n} &= \bar{g}(x,t), && x \in \Gamma_N, t \in (0,T).
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Für die Betrachtung der Randbedingungen gilt $\Gamma_D \subset \Gamma$ und $\Gamma_N \subset \Gamma$, sodass $\Gamma_D \cup \Gamma_N = \Gamma$ und $\Gamma_D \cap \Gamma_N = \varnothing$. Darüber hinaus seien D und b Abbildungen in $\mathcal{C}^1$ mit $D, b : \Omega \to \mathbb{R}_+$ so, dass es ein $\xi > 0$ existiert, wofür gilt $D(x) \geqslant \xi, \forall x \in \Omega$.

Wie in Abschnitt 3.4 erläutert, können parabolische Gleichung mit FVM bzgl. der Zeit–Diskretisierung auf zwei unterschiedlichen Wege erfolgen. Hier wird der Fall, bei dem eine

Semi–Diskretisierung im Ort durch FVM durchgeführt wird und anschließend mit einem zeitlichen Finite–Differenzen–Schema betrachtet. Dieses Abschnitt erfolgt in Anlehnung an [22], [34], [57], [64] und [74], [78]. Im Folgenden wird eine zweidimensionale Diskretisierung mit einem dreieckiges Gitter dargestellt. Anschließend wird für dieses Fall die Fehlerabschätzung betrachtet. Grund für diesen Vorgehensweise ist die Übertragung auf die eindimensionale Fall, wenn die Kanten der Dreiecken aufgespaltet werden. Damit kann das betrachtete Gebiet in Intervallen dargestellt werden [74]. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Fehlerabschätzung bezieht sich auf eine direkte Vorgehensweise, ohne dass auf Finite–Elemente–Techniken wie in [22] Bezug genommen wird [34]. Es wird eine Fehlerschätzung der Ordnung h in der diskreten L^2-Norm erhalten.
Es sei $\mathcal{T}$ nach der Definition 3.1 ein zulässiges Gitter. Es existieren $\alpha_1 > 0, \alpha_2 > 0$ und $h > 0$, sodass $\forall P \in \mathcal{T}$ und für jede Kante K_p des Dreiecks P gilt:

$$\alpha_1 h^2 \leqslant \quad F(P) \quad \leqslant \alpha_2 h^2 \tag{4.17}$$

$$\alpha_1 h \leqslant \quad l_{K_p} \quad \leqslant \alpha_2 h, \tag{4.18}$$

wobei $F(P)$ die Fläche ein Dreieck und l_{K_p} die Länge der Seite K_p darstellt. Darüber hinaus gilt für alle Winkel θ ein Dreiecks P

$$0 < \theta < \frac{\pi}{2}.$$

Wie in Abschnitt 3.4 erläutert, wird zunächst die Gleichung (4.16) über die Kontrollvolumen P_i integriert und unter der Anwendung des Gauß'sches Theorems ergibt sich

$$-\int_{\partial_P} (D\nabla u(x) + u(x)v(x)) \cdot n(x) \mathrm{d}\gamma(x) + \int_P b(x)u(x)\mathrm{d}x = \int_P f(x)\mathrm{d}x, \quad \forall P \in \mathcal{T},$$

wobei $n(x)$ die Normale an dem Rand $\partial\Omega$ ist. Nachstehend erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Parametern dieser Disktretisierung. Es wird das Zentralzellen–Schema verwendet, bei dem die Unbekannten in dem Schwerpunkt S_p jedem Element P_i des Gitters $\mathcal{T}$ zugeordnet werden. Der euklidische Abstand zwischen dem Schwerpunkt S_p und einer der Kanten des Dreiecks K_p ist $d(S_p, K_p)$. Die Menge aller Kanten des Gitters $\mathcal{T}$ wird mit $\mathcal{M}$ bezeichnet. Es gilt

$$\mathcal{M} = \mathring{\mathcal{M}} \cup \breve{\mathcal{M}}, \quad \text{mit} \quad \mathring{\mathcal{M}} = \mathcal{M} \backslash \partial\Omega, \quad \breve{\mathcal{M}} = \mathcal{M} \cap \partial\Omega.$$

Für eine innere Kante $K_p \in \mathring{\mathcal{M}}$ gilt, dass zwei benachbarte Elemente $K, L \in \mathcal{T}$ eine gemeinsame Kante K_p besitzen. Die beiden Elemente werden über die Normalen n_{K_p} charakterisiert. Für K zeigt n_{K_p} nach außen und für L zeigt n_{K_p} nach innen. Der Abstand zu dem Schwerpunkt ist $d_{KL} = d(x_K, K_p) + d(x_L, K_p)$. Darüber hinaus gilt die Konservativität $A(K, L) = -A(L, K)$. Die Approximation des Diffusionsterms erfolgt durch den Differenzenquotienten:

$$-D_{K_p}\nabla u(x) \approx -D_{K_p}\frac{u_L - u_K}{d_{KL}}. \tag{4.19}$$

Für den Konvektiventerm gilt $\forall K_p \in \mathring{\mathcal{M}}$, sodass K_p die gemeinsame Kante zwischen K und L ist:

$$u_{K_p} = \begin{cases} u_K & \text{falls} \quad \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{n}_{K_p} \geqslant 0 \\ u_L & \text{falls} \quad \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{n}_{K_p} < 0. \end{cases} \tag{4.20}$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen, ausgewertet auf dem Mittelpunkt der jeweiligen Kanten, kann der Fluss F_{K_p} über die Kanten $K_p \subset \Gamma$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$F_{K_p} := \begin{cases} -D_{K_p}\dfrac{g_{K_p} - u_K}{d(S_K, K_p)} + v_{K_p} u_K & \text{falls} \quad K_p = K \\ -D_{K_p}\dfrac{g_{K_p} - u_K}{d(S_K, K_p)} + v_{K_p} g_{K_p} & \text{falls} \quad K_p = L. \end{cases} \tag{4.21}$$

Mit den Beziehungen (4.19), (4.20) und (4.21) ergibt sich folgendes numerisches Verfahren für das Problem (4.16):

$$\sum_{i=1}^{3} F_P l_{K_p} + F(P) b_P u_P = F(P) f_P, \forall P \in \mathcal{T}. \tag{4.22}$$

Aus diesem numerischen Verfahren lässt sich folgendes Theorem definieren:

Theorem 4.2

Es sei $(u_P)_{P\in\mathcal{T}}$ definiert durch das numerische Verfahren (4.22). Darüber hinaus sei die approximierte Lösung $\tilde{u} = u(x_{S_p})$ die exakte Lösung u des Problems (4.16). Es gilt für den Fehler

$$e_P := u_P - \tilde{u}_P$$

die Abschätzung

$$\left(\sum_{P\in\mathcal{T}} h^2 |e_P|^2 \right)^{1/2} \leqslant Ch \tag{4.23}$$

für ein $C \geqslant 0$, das von u, D, α_1, α_2 abhängt.

Ferner erfüllt das Verfahren (4.22) das nachfolgend beschriebene diskrete Maximumsprinzip:

Proposition 4.3

Falls $f_P \geqslant 0, \forall P \in \mathcal{T}$ und $g \geqslant 0, \forall P \in \breve{\mathcal{M}}$, dann gilt für $(u_P)_{P\in\mathcal{T}}$, dass $u_P \geqslant 0$ erfüllt wird.

Beweis: Es wird angenommen, dass $f_P \geqslant 0, \forall P \in \breve{\mathcal{M}}$ und $g \geqslant 0, \forall P \in \breve{\mathcal{M}}$. Es sei der Dreieck P_0 so definiert, dass $P_0 = \min\{u_P, P \in \mathcal{T}\}$. Es wird angenommen, dass P_0 ein inneres Dreieck mit der Bedingung $u_{P_0} \leqslant 0$ ist, dann gilt (4.22)

$$\sum_{i=1}^{3} F_{P_0} l_{P_0} \geqslant 0,$$

da für beliebige Nachbardreieck $P_i, i = 1, 2, 3$ von P_0 gilt: $P_i \geqslant u_{P_0}$. Ferner sei $div(\boldsymbol{v}) \geqslant 0$, deswegen ist $u_{P_i} = P_0$ für einen beliebigen Nachbarn $P_i, i = 1, 2, 3$. Daher ergibt sich $u_P = P_0, \forall P \in \mathcal{T}$. Folglich wird das Minimum in einem benachbarten Dreieck an dem Rand erreicht. Es wird angenommen, dass das Dreieck P_0 benachbart an den Rand ist und $u_{P_0} < 0$ gilt. Dann gilt für eine Kante $K_p \in \Gamma$ von P wegen (4.21), dass $g < 0$. Damit ergibt sich ein Widerspruch der Annahme und damit ist die Proposition 4.3 gültig. ■

4.2.1 Fehlerabschätzung

Für den Beweis des Theorems 4.2 sind zwei geometrische Lemmatas nötig. Diese werden im Folgenden erläutert und auf den Beweis wird verzichten. Die Beweise können in [34] gefunden werden.

Lemma 4.4

Für alle Dreiecke $P \in \mathcal{T}$ gilt $S_p \in P \backslash \partial P$, falls $\mathcal{T}$ die Bedingung $0 < \theta < \pi/2$ erfüllt.

Lemma 4.5

Es seien $K_p \in \mathcal{M}$, $\boldsymbol{x}_p = (x_{K_p}, y_{K_p})$ der Schnittpunkt der Mittelsenkrechten der Seiten eines Dreiecks P, $\mathcal{D}^+_{K_p} := \{(x, y_{K_p}) | x \geqslant x_{K_p}\}$ und $\mathcal{D}^-_{K_p} := \{(x, y_{K_p}) | x \leqslant x_{K_p}\}$, wobei die Richtung x so ausgewählt wird, dass es keine Kante $K_p \in \mathcal{M}$ parallel dazu liegt. Weiterhin sei $\mathcal{M}^-_{K_p}$ die Menge aller Kanten, die $\mathcal{D}^-_{K_p}$ schneiden: $\mathcal{M}^-_{K_p} := \{b \in \mathcal{M} | b \cap \mathcal{D}^-_{K_p} \neq \varnothing\}$ und analog $\mathcal{M}^+_{K_p} := \{b \in \mathcal{M} | b \cap \mathcal{D}^+_{K_p} \neq \varnothing\}$. Außerdem sei $\mathcal{S}^-_{K_p} := \{K_p \in \mathcal{T} | \exists i \in \{1,2,3\}; K_p \in \mathcal{M}^-_{K_p}\}$ und analog $\mathcal{S}^+_{K_p} := \{K_p \in \mathcal{T} | \exists i \in \{1,2,3\}; K_p \in \mathcal{M}^+_{K_p}\}$. Dann existiert ein $C > 0$, sodass für die Kardinalzahlen $\mathrm{card}(\mathcal{M}^-_{K_p}) \leqslant C/h$ und $\mathrm{card}(\mathcal{S}^-_{K_p}) \leqslant C/h$ für jedes $K_p \in \mathcal{M}$ gilt. Analog gilt dies für $\mathcal{S}^+_{K_p}$ und $\mathcal{A}^+_{K_p}$.

Weiterhin ist für den Beweis des Theorems 4.2 der Konsistenzfehler erforderlich. Dafür wird der exakte Fluss an einer Kante K_p wie folgt definiert:

$$F_{K_p} = \frac{1}{l_{K_p}} \int_{K_p} (-D_{K_p} \nabla u(x) + v(x) u(x)) \cdot n_{K_p} \mathrm{d}\gamma(x) \tag{4.24}$$

und der approximierten Fluss als

$$\tilde{F}_{K_p} = -D_{K_p} \frac{u_L - u_K}{d_{K_p}} + v_{K_p} u_K.$$

Aus der Gleichung (4.24) kann eine Taylor–Entwicklung angewandt werden

$$\sum_{i=1}^{3} F_P l(K_p) + F(P) b_P u_P = F(P) f_P + F(P) b_P \varepsilon_P, \forall P \in \mathcal{T},$$

wobei $\varepsilon_P \leqslant c_u h, \forall P \in \mathcal{T}$ und $c_u \geqslant 0$ von u und α_2 abhängt. Dann kann der Konsistenzfehler R_a über den Fluss wie folgt definiert werden:

$$R_{K_p} = F_{K_p} + D \frac{\bar{u}_L - \bar{u}_K}{d_{K_p}} - v_{K_p} \bar{u}_K, \quad \forall P \in \mathcal{T}. \tag{4.25}$$

Lemma 4.6

Es existiert ein $C \geqslant 0$, das nur von $u, \alpha_1, \alpha_2, \xi$ und $\boldsymbol{v}$ abhängt, sodass $|R_{K_p}| \leqslant Ch$ gilt.

Beweis: Mit der Addition von $\pm(-D_{K_p} \nabla u(x_{K_p}) \cdot n_{K_p} + v(x_{K_p}) \cdot u(x_{K_p}))$ zu dem Konsistenzfehler R_{K_p} (Gleichung (4.25)) und der Anwendung der Dreiecksgleichung wird festgestellt, dass

$$|R_{K_p}| < |\chi_1| + |\chi_2| + |\chi_3|,$$

wobei

$$\begin{aligned}\chi_1 &:= -D\nabla u(x)\cdot n_{K_p} + v(x)\cdot n_{K_p}u(x) - (-D\nabla u(x_{K_p})\cdot n_{K_p} + v(x_{K_p})\cdot n_{K_p}u(x_{K_p}))\\ \chi_2 &:= -D\nabla u(x_{K_p})\cdot n_{K_p} - D\frac{\tilde{u}_L - \tilde{u}_K}{d - K_p}\\ \chi_3 &:= v(x_{K_p})\cdot n_{K_p}u(x_{K_p}) - v_{K_p}\tilde{u}_K.\end{aligned}$$

Mithilfe der Taylor–Entwicklung und der Voraussetzung (4.18) kann eine weitere Abschätzung durchgeführt werden:

$$|\chi_1| \leqslant c_1 h, \quad |\chi_2| \leqslant c_2 h, \quad |\chi_3| \leqslant c_3 h,$$

dabei sind $c_1, c_2, c_3 > 0$ und hängen von α_1, α_2, den Ableitungen von u bis zur zweiten Ordnung sowie den Ableitungen erster Ordnung von D und v ab. Für die Abschätzung von χ_1 werden $D\nabla u(x)$ und $v(x)$ bis zur ersten Ordnung um x_{K_p} entwickelt. Anschließend wird in den Punkten x_K und x_L die Entwicklung ausgewertet und eingesetzt. Für die Abschätzung von χ_2 wird $u(x)$ bis zur zweiten Ordnung um x_{K_p} entwickelt. Für χ_3 wird $v(x)$ entwickelt und die Abschätzung erfolgt wie bei χ_2. Wenn $C := c_1 + c_2 + c_3$ folgt, dann stimmt die Behauptung. ■

Lemma 4.7

Es sei der Fehler $e_P := u_P - \tilde{u}_P$ für $P \in \mathcal{T}$. Es existiert eine Konstante $C > 0$, sodass

$$\sum_{K_p \in \mathring{\mathcal{M}}} (e_K - e_L)^2 + \sum_{K_p \in \breve{\mathcal{M}}} e_{T_{K_p}}^2 \leqslant Ch^2. \tag{4.26}$$

Beweis: Es sei $K_p \in \partial\Omega$ und es gilt $e_{K_p} = 0$. Die Differenz $D_{P,i} = \tilde{F}_{P,i} - F_{P,i}$ multipliziert mit e_P und über ein beliebiges $P \in \mathcal{T}$ aufsummiert ergibt

$$\sum_{P\in\mathcal{T}}\sum_{i=1}^{3} D_{P,i} l_{K_p} e_P + \sum_{P\in\mathcal{T}} F(P) b_P e_P^2 \leqslant c_u h \sum_{P\in\mathcal{T}} F(P) b_P e_P, \forall P \in \mathcal{T}.$$

Unter der Anwendung der Young'schen Gleichung ergibt sich

$$\sum_{P\in\mathcal{T}}\sum_{i=1}^{3} D_{P,i} l_{K_p} e_P \leqslant \frac{c_u^2}{2} \sup_{x\in\Omega} |b(x)| \mathrm{meas}(\Omega).$$

Für eine Kante $K_p \in \breve{\mathcal{M}}$ gilt für den Fall eines eingehendes Fluss $e_{K_{K_p}} = 0, e_{L_{K_p}} = e_P$ und für den ausgehenden Fluss aus dem betrachteten Element gilt $e_{K_{K_p}} = 0, e_{L_{K_p}} = e_L$.
Mit der Summe über die Dreiecke durch die Summe über die Kanten ergibt sich unter Anwendung der Gleichung (4.25)

$$\sum_{K_p\in\mathcal{M}} \left(D_{K_p} \frac{(e_K - e_L)^2}{d_{K_p}} + v_{K_p} e_K (e_K - e_L) \right) l_{K_p} \leqslant - \sum_{K_p\in\mathcal{M}} R_{K_p}(e_K - e_L) l_{K_p} + Kh^2.$$

Für den konvektiven Teil gilt

$$\sum_{K_p\in\mathcal{M}} v_{K_p} e_P (e_K - e_L) l_{K_p} = \frac{1}{2} \sum_{K_p\in\mathcal{M}} v_{K_p} \left((e_K - e_L)^2 + (e_K^2 - e_L^2) \right) l_{K_p}.$$

Darüber hinaus gilt aufgrund von $\nabla \cdot v \geqslant 0$

$$\sum_{K_p \in \mathcal{M}} v_{K_p}(e_K - e_L) l_{K_p} = \sum_{K_p \in \mathcal{M}} \int_{\partial P} v(x) \cdot n \mathrm{d}\gamma(x) e_K^2 \leqslant 0.$$

Damit ergibt sich

$$\sum_{K_p \in \mathcal{M}} D_{K_p} \frac{(e_K - e_L)^2}{d_{K_p}} l_{K_p} \leqslant - \sum_{K_p \in \mathcal{M}} R_{K_p}(e_K - e_L) l_{K_p} + Kh^2.$$

Es gilt $|R_{K_p}| \leqslant Ch$, falls es ein $C \geqslant 0$ existiert, das von $u, \alpha_1, \alpha_2, \xi$ und v abhängt. Dann ist

$$D_{K_p} \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \sum_{K_p \in \mathcal{M}} (e_K - e_L)^2 \leqslant Ch^2 \sum_{K_p \in \mathcal{M}} |e_K - e_L| + Ph^2,$$

wobei $k(x) \geqslant \xi, \forall x \in \Omega$, $2\alpha_2 h \leqslant d_{K_p}$ und die Ungleichung (4.18) angewandt wird. Mit der Anwendung der Youngs'sche Ungleichung auf $(2|e_K - e_L|)(8\alpha_2 / D\alpha_1 Ch^2)$ ergibt sich

$$|e_K - e_L| \leqslant \kappa \frac{\alpha_1}{4\alpha_2 Ch^2} \sum_{a \in \mathcal{M}} (e_K - e_L)^2 + \frac{4\alpha_2}{\kappa\alpha_1} Ch^2.$$

Mit $\mathrm{card}(\mathcal{M}) \leqslant \dfrac{\gamma}{h^2}$, für $\gamma \geqslant 0$ ergibt sich weiterhin

$$\sum_{K_p \in \mathcal{M}} (e_K - e_L)^2 \leqslant \frac{4\alpha_2}{\kappa\alpha_1} \left(K + \frac{4\alpha_2}{\kappa\alpha_1} C^2 \gamma \right) h^2.$$

Die Behauptung folgt aus der Auswahl von e_K und e_L für die Kanten $K_p \in \breve{\mathcal{M}}$. ■

Aus den erhaltenen Ergebnisse kann das Theorem (4.2) bewiesen werden:

Beweis Theorem 4.2 : Es sei $\mathcal{D}_{x_P} := \{(x, y_P) \in \Omega | x \leqslant x_P\}$, $\mathcal{M}_P := \{K_p \in \mathring{\mathcal{M}} | K_p \cap \mathcal{D}_{x_P} \neq \varnothing\}$ und $K_{p,0} \in \mathring{\mathcal{M}}$ die Kante, bei der $\mathcal{D}_{x_P}$ den Rand $\partial\Omega$ schneidet. Mithilfe der Pincaré–Ungleichung kann der Fehler e_P abgeschätzt werden. Dann gilt

$$|e_P| \leqslant \sum_{K_p \in \mathcal{M}_P} |e_K - e_L| + |e_{K_{p,0}}|.$$

Mit der Cauchy–Schwarz–Ungleichung folgt daraus:

$$|e_P|^2 \leqslant \left(\sum_{K_p \in \mathcal{M}_P} |e_K - e_L|^2 + |e_{K_{p,0}}|^2 \right) (1 + \mathrm{card}(\mathcal{M}_P)).$$

Aus dem Lemma 4.5 ist bekannt, dass $\mathrm{card}(\mathcal{M}_P) \leqslant C/h$ gilt. Über $P \in \mathcal{T}$ aufsummiert ergibt sich

$$\sum_{P \in \mathcal{T}} |e_T|^2 \leqslant \frac{C}{h} \sum_{P \in \mathcal{T}} \sum_{K_p \in \mathcal{M}_P} |e_K - e_L|^2 + |e_{K_{p,0}}|^2.$$

Beim Vertauschen der Reihenfolge der Summen über K_p und P und unter Berücksichtigung des Lemmas 4.5 folgt

$$\sum_{P \in \mathcal{T}} |e_P|^2 \leqslant \frac{C}{h} \left(\sum_{K_p \in \mathring{\mathcal{M}}} |e_K - e_L|^2 \sum_{P \in \mathcal{S}_{K_p}} 1 + \sum_{K_p \in \breve{\mathcal{M}}} |e_{P_{K_p,0}}|^2 \sum_{P \in \mathcal{S}_{K_p}} 1 \right).$$

Da $\mathrm{card}(S_{K_p}) \leqslant C/h$ gilt, ergibt sich

$$\sum_{P\in\mathcal{T}} |e_P|^2 \leqslant \frac{C^2}{h^2}\Bigg(\sum_{K_p\in\mathring{\mathcal{T}}} |e_K - e_L|^2 + \sum_{K_p\in\breve{\mathcal{T}}} |e_{P_{K_p,0}}|^2\Bigg).$$

Mit dem Lemma 4.7 und dem Ziehen der quadratischen Wurzel resultiert

$$\sum_{P\in\mathcal{T}} |e_P| h \leqslant \tilde{C} h$$

und damit folgt die Behauptung. ■

Anhand des beschriebenen Prozesses wird folgende diskrete Formulierung der Gleichung (4.16) erhalten:

$$|P_i| g_i = |P_i| \partial_t c - \sum_k |f_{ik}| \left(\alpha_{\frac{i+l}{2}} \frac{c_K - c_L}{d_{KL}} + \beta_{\frac{i+l}{2}} \frac{\varphi_K - \varphi_L}{d_{KL}} \right). \tag{4.27}$$

4.2.2 Anpassung und Vereinfachung des Modells

Ein mathematisches Modell eines physikalischen Zusammenhangs unterliegt immer einem Fehler aufgrund von Ungenauigkeiten. Modelle sind lediglich Approximationen an die Wirklichkeit, und es müssen sinnvolle Annahmen zur Vereinfachung getroffen werden, um eine Berechnung generell zu ermöglichen sowie die Rechenzeit in einem sinnvollen Maß zu halten. Der Fehler, der dabei bewusst in das Modell eingebracht wird, sollte möglichst gering ausfallen und muss in der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Näherungen und Vereinfachungen, die angewandt werden, um das Modell sowie die nachfolgende Simulation zu ermöglichen. Zusätzliche Annahmen sind in Abschnitt 4.1 zu finden.

Die zentralen Gleichungen des Modells sind die Transportgleichungen, mit denen die Konzentrationsverteilungen der Spezies beschrieben werden (siehe Abschnitt 4.1). Es wird auf diese der Butler–Volmer–Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Umwandlung von Zink (Reaktion (3.15)) und von der Gaskathode (Reaktion (3.12)) angewandt. Die chemische Reaktion von Zinkat (Reaktion (5.6)) wird mit einem Sättigungsansatz berücksichtigt. Das hier beschriebene Modell beruht auf der Theorie der verdünnten Lösungen.

Das in Rahmen dieser Arbeit betrachtetes Modell ist eindimensional. Diese Reduktion ist eine gängige Methode, um die Ausgangsbasis für die Simulation eines Systems zu schaffen. Erst wenn in einer Dimension sinnvolle Ergebnisse herauskommen, sollte das Modell auf höhere Dimensionen erweitert werden, weil Fehlersuche, Rechenzeit, Konvergenzverhalten einfacher im eindimensionalen Fall zu überprüfen sind. Der Fehler, der dabei gemacht wird, ist vergleichsweise groß, da viele Eigenschaften und Prozesse eindimensional nicht erfasst werden können und auch einige Wechselwirkungen dadurch wegfallen.

Im Allgemeinen besteht die Transportgleichung aus Diffusions-, Migrations-, und Konvektionsmechanismen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Konvektionsprozesse vernachlässigt, die aufgrund von Zinkoxid-Wachstum bzw. Porositätsveränderungen an den Elektroden entstehen. Diese haben laut [13] einen geringen Effekt auf das Gesamtergebnis und sind für den eindimensionalen Fall ohnehin von geringer Bedeutung. Neben Zinkat und Hydroxid sind auch andere Spezies an der Reaktion beteiligt. Laut [11], [13], [54] können Spezies wie Potassium K^+ für die Berechnung vernachlässigt werden.

Ein- und Ausströmungen an Elektrolyten werden nicht berücksichtigt. Mit dem Vorprototypen soll der statische Fall in der Brennstoffzelle betrachtet werden. Der Einfluss des Separators aufgrund seiner geringen Dicke wurde nicht betrachtet . Die Umgebungsparameter Außendruck und Raumtemperatur werden als konstant angenommen. Da die meisten Versuche unter Laborbedingungen stattfinden, haben diese Näherungen eine geringe Auswirkung auf das Ergebnis und die Werte können daher vernachlässigt werden. Weiter wird der Diffusionskoeffizient als Konstante betrachtet [70].

4.2.3 Implementierung des Modells mit FiPy

Die Vorgehensweise von FiPy, um partielle Differentialgleichungen zu lösen, beginnt mit der Diskretisierung des Gebietes. Um die Finite–Volumen–Methode zu verwenden, muss das Gebiet in nicht überlappende Elemente unterteilt werden (siehe Abschnitt 3.4). Diese Aufgabe übernimmt der Befehl Mesh–Objekt. Darüber hinaus soll das Schema für die Betrachtung des Flusses definiert werden. FiPy verwendet derzeit nur das Zentralzellen–Schema. Im Rahmen dieser Abschlussarbeit werden aus der Transportgleichung (4.3) Diffusions- und Migrationsmechanismen betrachtet, die unter den Einfluss der Reaktionen an den Oberflächen der Elektroden in der Reaktionskammer stattfinden. Konvektionsprozesse werden vernachlässigt. Durch die Annahme, dass der Elektrolyt ladungsneutral ist, hat der konvektive Fluss keine Auswirkung für den elektrischen Strom.

Im Folgenden wird die Semi–Diskretizierung des Problems in einer Dimension (4.16) erläutert. Das bedeutet, es wird zunächst eine Ort-Diskretisierung stattfinden. Um eine numerische Approximation der Lösung des Problems (4.16) zu erhalten, wird ein Gitter für den Intervall $(0, 1)$ wie folgt definiert. Ein eindimensionales Gitter $\mathcal{T}$ für den Intervall $(0, 1)$ ist bei der Familie von Zellen (bzw. Kontrollvolumina) $(P_i)_{i=1,...,N}, N \in \mathbb{N}$ gegeben, so dass gilt:

$$P_i = (x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}),$$

und bei einer Familie von Punkten $(x_i)_{i=0,...,N+1}$, die in äquidistanten Abständen verteilt sind, sodass gilt:

$$x_0 = x_{1/2} = 0 < x_1 < x_{3/2} < ... < x_{i-1/2} < x_i < x_{i+1/2} < ... < x_N < x_{N+1} = 1.$$

Unter der Anwendung des Zentralzellen–Schemas werden die Punkte so definiert, dass x_i in der Mitte jeder Zelle P_i liegt. Die Kanten jeder Zelle sind $x_{i-1/2}$ und $x_{i+1/2}$. Damit ist

$$h_i = m(P_i) = x_{i+1/2} - x_{i-1/2}, \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^{N} h_i = 1.$$

Darüber hinaus gilt

$$\text{size}(\mathcal{T}) = h = \max\{h_i, i = 1, ..., N\}.$$

In der FiPy–Umgebung lautet die Darstellung des Gitters wie folgt:

```
m = Grid1D(nx=10, Lx=1.)
x=np.asarray(m.faceCenters)[0]
xc=np.asarray(m.cellCenters)[0]
pl.plot(x,np.zeros_like(x),'-|')
pl.xlabel('x / cm')
pl.show()
```

Eine schematische Darstellung ist in der Abbildung 4.4 dargestellt.

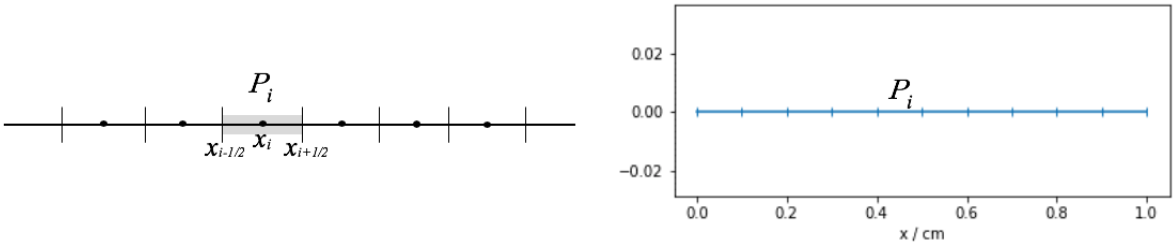

Abbildung 4.4.: Links: schematische Darstellung des 1D–Gitters. Rechts: erzeugte 1D–Gitter mit FiPy

Die Definition der Variablen und den Anfangswerte kann in FiPy wie folgt implementiert werden:

```
v0 = CellVariable(name= "Zinkat", mesh=m, hasOld=True, value=2.)
v1 = CellVariable(name="Hydroxyd", mesh=m, hasOld=True, value=2.)
v2 = CellVariable(name="Wasser", mesh=m, hasOld=True, value=0.)
v3 = CellVariable(mesh=m, hasOld=True, value=0.5)
```

Die Implementierung der Dirichlet–Randbedingung erfolgt durch den Befehl `constrain` bei den `CellVariable` an den Ränder.

```
x = m.cellCenters[0]
v0.constrain(1., m.facesLeft)
v0.constrain(0., m.facesRight)
v1.constrain(1., m.facesLeft)
v1.constrain(2., m.facesRight)
v2.constrain(1., m.facesLeft)
v2.constrain(2., m.facesRight)
v3.constrain(1., m.facesLeft)
v3.constrain(0., m.facesRight)
```

Wie in dem Abschnitt 4.2.2 erwähnt, werden im Rahmen dieser Arbeit konvektive Terme vernachlässigt. Die Diskretisierung dazu kann in [30] nachgelesen werden. Für den Diffusionsterm $\nabla \cdot (\Gamma \nabla \varphi)$ behandelt FiPy die Diskretisierung wie folgt:

$$\int_V \nabla \cdot (\Gamma \nabla \{...\}) \mathrm{d}V = \int_S \Gamma (n \cdot \nabla \{...\}) \mathrm{dS} \approx \sum_f \Gamma_f (n \cdot \nabla \{...\})_f A_f. \tag{4.28}$$

Weiterhin wird der Term $(n \cdot \nabla \{...\})_f \approx \dfrac{\{...\}_A - \{...\}_P}{d_{AP}}$ verwendet. Dabei stellt $\{...\}$ eine rekursiven Entwicklung auf φ abhängig von seiner Ordnung dar. Da hier ein eindimensionales Problem gelöst wird, gilt die Orthogonalitätsbedingung. Analog gilt dies für den Migrationsterm, da dieser wie die Diffusion betrachtet werden kann

Die Diskretisierung des zeitabhängigen Terms behandelt FiPy in folgender Form:

$$\int_V \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} \mathrm{d}V \approx \frac{(\rho_P \varphi_P - \rho_P^{\mathrm{alt}} \varphi_P^{\mathrm{alt}})}{\Delta t}. \tag{4.29}$$

Die Diskretisierung erfolgt durch die Integration über das Volumen eines Kontrollvolumina.

Dabei ist V_P das Volumen des Kontrollvolumens und φ_P der Mittelwert von φ in der Mitte eines Kontrollvolumens bei dem Punkt P. FiPy evaluiert diesen Term mit dem vorgängige Δt. Der Quellenterm wird wie folgt approximiert:

$$\int_V S_\varphi \mathrm{d}V \approx S_\varphi V_P. \tag{4.30}$$

Die Abhängigkeit wird nur linear erlaubt, deswegen kann den Quellenterm als $V_P(S_0 + S_1\varphi_P)$ ausgedrückt werden. Falls der Quellenterm von der zu lösenden Variablen abhängt, wird empfohlen, eine Linearisierung des Terms so durchzuführen, dass einen Teil davon als impliziter Term ausgedrückt werden kann. Damit können die Gleichungen wie folgt erstellt werden:

```
eqn0 = (TransientTerm(var=v0) == DiffusionTerm(D1, var=v0) +
DiffusionTerm(Mi1, var=v3) + ImplicitSourceTerm(coeff=sourceCoeff1,
var=v2) + S01)
eqn1 = (TransientTerm(var=v1) == DiffusionTerm(D1, var=v1) +
DiffusionTerm(Mi2, var=v3) + ImplicitSourceTerm(coeff=sourceCoeff2,
var=v1) + ImplicitSourceTerm(coeff=S22, var=v2) + OH3)
eqn2 = (TransientTerm(var=v2) == DiffusionTerm(1, var=v2) +
DiffusionTerm(Mi3, var=v3) + ImplicitSourceTerm(coeff=sourceCoeff3,
var=v1) - H3)
eqn3 = (TransientTerm(var=v3) == DiffusionTerm(1, var=v3) +
DiffusionTerm(1., var=v3))
```

Aus den Gleichungen (4.29), (4.28) und (4.30) wird folgendes System gelöst:

$$\frac{\rho_P(\varphi_P - \varphi_P^{\mathrm{alt}})V_P}{\Delta t} + \sum_f (n \cdot u)_f A_f[\alpha_f\varphi + (1-\alpha_f)\varphi_A] = \sum_f \Gamma_f A_f \frac{(\varphi_A - \varphi_P)}{d_{AP}} + V_P(S_0 + S_1\varphi_P) \tag{4.31}$$

Dabei definiert der Parameter α_f das Schema (siehe Abschnitt 3.4). Z. B. für das Zentraldifferenzen–Schema gilt $\alpha_f = 1/2$. Es ist zu beachten, dass folgende Bedingung gelten muss [30]:

$$\frac{1}{1-\alpha_f} > P_f > -\frac{1}{\alpha_f}. \tag{4.32}$$

Die Gleichung (4.31) stellt eine lineare Kombination zwischen jedem Wert des Kontrollvolumens und seinen Nachbarn. Somit lässt sie sich als

$$a_P\varphi_P = \sum_f a_A\varphi_A + b_P \tag{4.33}$$

schreiben. Wobei

$$a_P = \frac{\rho_P V_P}{\Delta t} + \sum_f (a_A + A_f(u \cdot n)_f) - V_P S_1 \tag{4.34}$$

$$a_A = \frac{A_f\Gamma_f}{d_{AP}} - (1-\alpha_f)A_f(u \cdot n)_f \tag{4.35}$$

$$b_P = V_P S_0 + \frac{\rho_P V_P \varphi_P^{\mathrm{old}}}{\Delta t}. \tag{4.36}$$

Der Solver erstellt und löst das System. Der für diese Simulation verwendete Solver ist die LU-Zerlegung. Falls Nichtlinearitäten eintreten, wird der sog. "sweep" eingesetzt, damit die Lösung der Gleichung konvergieren kann. Der "swepp"–Befehl ist ein iterativer Prozess, bei dem dieselbe Gleichung zum selben Zeitpunkt in der vorangegangenen Zeit aufgelöst wird, jedoch wird das Ergebnis der vorherigen Lösung anstelle des vorherigen Zeitschritts verwendet.

```
vi = Viewer((v0, v1))
dt = 1e-3
solver = LinearLUSolver()
for t in range(10):
v0.updateOld()
v1.updateOld()
v2.updateOld()
v3.updateOld()
for sweep in range(5):
res0 = eqn0.sweep(v0, dt=dt, solver=solver)
res1 = eqn1.sweep(v1, dt=dt, solver=solver)
res2 = eqn2.sweep(v2, dt=dt, solver=solver)
res3 = eqn3.sweep(v3, dt=dt, solver=solver)
```

5 Ergebnisse

Das Ergebnis vorliegender Arbeit sind ein mathematisches Modell von Vorprototyp und Prototyp sowie die numerische Simulation des Vorprototyps. Der Fokus liegt auf den Konzentrationsverteilungen im System. Insgesamt legt diese Arbeit die Basis für eine umfassende mathematische Untersuchung des Prototyps bezüglich Konzentrationen, erzeugter Leistung und Strömungen im System bei entsprechender Erweiterung der mathematischen Beschreibungen.

5.1 Analyse der Konzentration der Spezies

Durch die Simulation ergeben sich für zwei verschiedene Spezies ($Zn(OH)_4^=$, OH^-) die Konzentrationsverteilungskurven sowie der Betrag der Stromdichte durch Diffusions- und Migrationsmechanismen. Die Ergebnisse für die untersuchte Spezies sind nur mit großem Aufwand experimentell nachzuprüfen, daher werden diese Verteilungskurven mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Der Strom wird mit den experimentellen Ergebnissen der tatsächlichen Zelle verglichen, auf deren Basis die Simulation beruht.

Konzentrationsverteilung der Spezies ($Zn(OH)_4^=$, OH^-)

Die Ergebnisse der Simulation zeigen ein gegensätzliches Verhalten bei der Konzentrationsverteilung zwischen den Spezies $Zn(OH)_4^=$ und OH^-. Das Verhalten ist in der Abbildung 5.1 dargestellt.

Die Abbildung 5.1 zeigt die Veränderung der Konzentrationsprofile der Verteilung des Zinkates $Zn(OH)_4^=$ und des Hydroxids OH^- entlang der Reaktionskammer und über die Zeit. Auf der linken Seite ist das Profil zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion aufgezeigt, auf der rechten Seite am Ende des Versuchsdurchlaufs. Zu Beginn der Simulation sind die Konzentrationen der beiden Spezies nahezu gleich, nur an den Rändern unterscheiden sie sich. Dies ist korrekt abgebildet: an der Anodenseite wird Zink mit Hydroxid in Zinkat umgesetzt (siehe Reaktion 3.12). Auf der anderen Seite entsteht in der Umgebung der Kathode eine Konzentrationsgradient von OH^- (siehe Reaktion 3.17). Wird die Simulation zu einem späteren Zeitpunkt betrachtet, so fällt die Zinkatkonzentration von der Anode zur Kathode leicht ab, während OH^- in Richtung der Kathode ansteigt. Das erhaltene Verhalten der Simulation kann mit dem Ergebnisse von [13] verglichen werden. Seine Ergebnisse sind der Abbildung 5.2 schematisch dargestellt.

Der Verlauf den Ergebnisse von [13] und von der Simulation sind ähnliche in das Verhalten

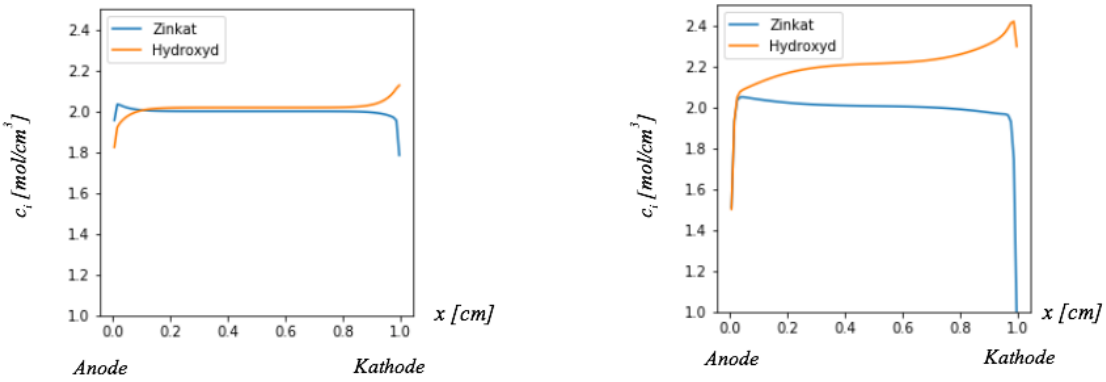

Abbildung 5.1.: Konzentrationsverteilung des Zinkates $Zn(OH)_4^=$ und des Hydroxids OH^- am Anfang der Simulation (links) und am Ende der Simulation (rechts)

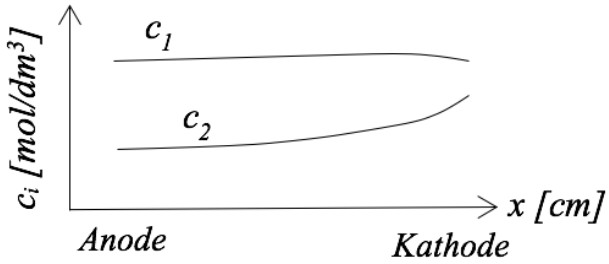

Abbildung 5.2.: Ergebnisse der Konzentrationsverteilung von c_1 = Zinkat, c_2 = Hydroxid aus der Literatur. In Anlehnung an [13]

entfernt von den Elektroden. In Unmittelbarer Nähe zu den Elektroden weichen die Kurven vom erwarteten Verhalten ab und fallen rapide. Dies ist wahrscheinlich ein Konvergenzproblem des Solvers, der innerhalb der vorgegebenen Bearbeitungszeit nicht mehr optimiert werden konnte.

Verhalten der Stromdichte

Die Stromdichte kann ebenfalls mit Literaturwerten verglichen werden. Laut [13] sollte sich die Stromdichte, die durch die Zinkat–Spezies erzeugt wird, mit der Zeit nicht verändern und über die gesamte Zelle konstant sein. Eine schematische Darstellung dieser Ergebnisse erfolgt in der Abbildung 5.3. Die Ergebnisse der Simulation zeigen jedoch einen geringfügige Abfall der Stromdichte von der Anode zur Kathode, der mit fortlaufender Zeit ausgeprägter wird (Abbildung 5.4).

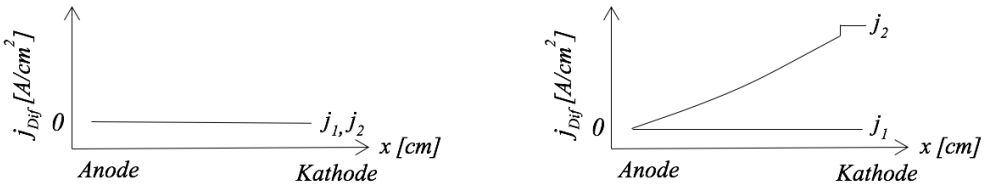

Abbildung 5.3.: Verlauf des Stroms aus den Diffusionsprozessen. In Anlehnung an [13]. Stromdichten j_i von Spezies $Zn(OH)_4^=$ (für j_1) und $(OH)^-$ fürj_2 aus Diffusionsprozessen.(Links: am Anfang, Rechts: am Ende der Simulation).

Der Anteil des Hydroxids steigt von Anode zur Kathode hin an, die Steigung wird mit der

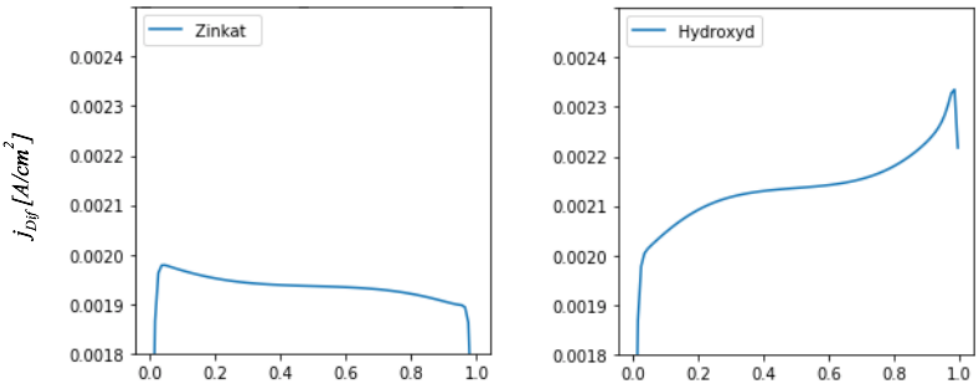

Abbildung 5.4.: Verlauf des Stroms aus den Diffusionsprozessen

Zeit steiler. Dies entspricht den Erwartungen aus der Literatur. Es ist anzumerken, dass die Veränderung der Stromdichte durch das Zinkat um den Faktor 100 kleiner ist als der Anstieg der Stromdichte durch das Hydroxid von Anode zur Kathode. Daher kann der Anteil des Zinkats als nahezu konstant angenommen werden.

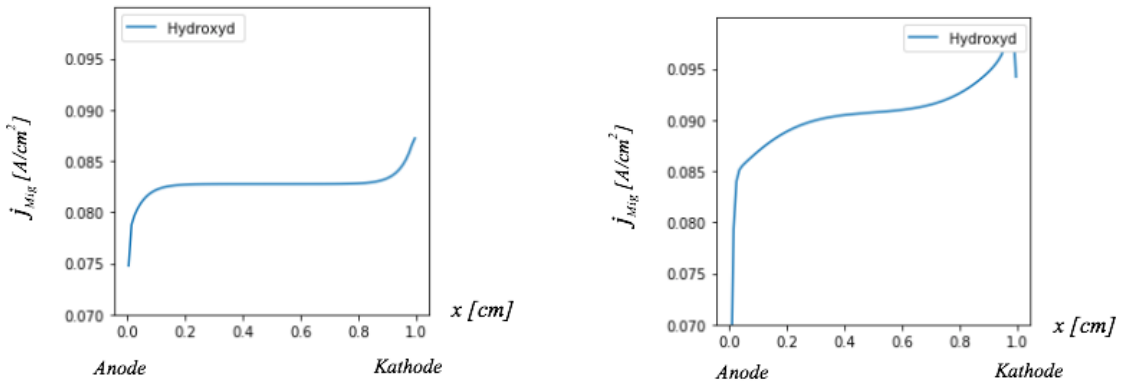

Abbildung 5.5.: Verlauf des Stroms aus den Migrationsprozessen durch Hydroxid. (Links: am Anfang, Rechts: am Ende der Simulation).

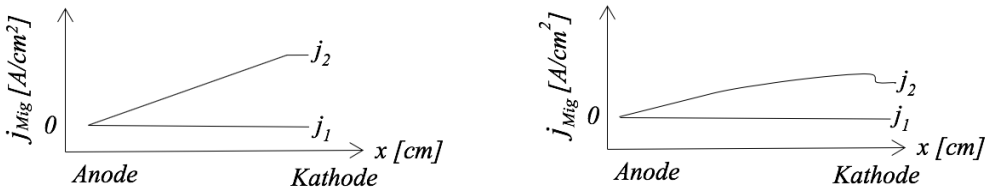

Abbildung 5.6.: Verlauf des Stroms aus den Migrationsprozessen. In Anlehnung an [13]. Links: am Anfang, Rechts: am Ende der Simulation

Berechnung des Stromes

Von OSEG wurden in der Vergangenheit bereits Versuchsreihen angefertigt, die mit den Simulationsergebnissen verglichen werden. Die ersten Versuchen liefern eine Messkurve wie in der Abbildung 5.7 schematisch dargestellt ist.

Der Verlauf des Stroms, der durch den Diffusionsprozess in der Kammer entsteht ist, in der Abbildung 5.8 zu sehen.

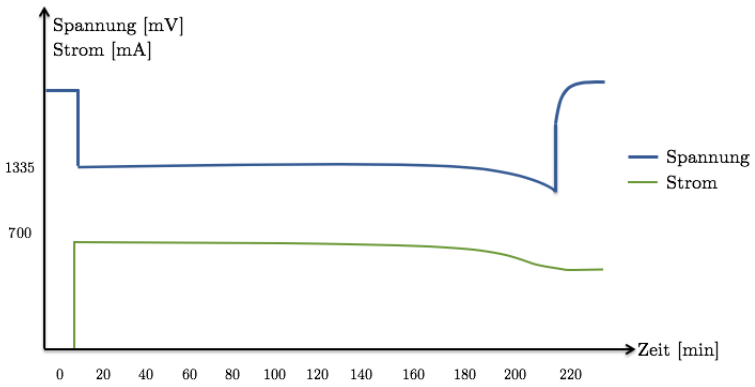

Abbildung 5.7.: Verlauf Strom und Spannung der ersten Messung mit dem Vorprototyp. In Anlehnung an [66]

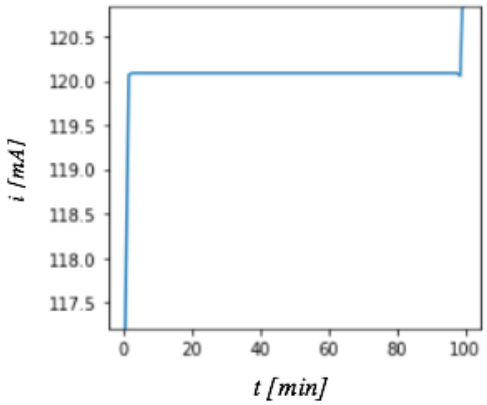

Abbildung 5.8.: Strom

Es ist zu erkennen, dass die simulierten Werte im gesamten Messbereich niedriger sind wie die gemessenen Werte. Darüber hinaus überlagern sich die Ergebnisse nicht, was ein Indiz dafür ist, dass die Ergebnisse der Simulation für den erzeugten Strom fehlerhaft oder ungenau sind, wenn angenommen wird, dass die Messung korrekt durchgeführt wurde. Dass der Strom niedriger ausfällt in der Simulation kann mehrere Ursachen haben. Ein häufiges Problem bei Simulationen ist das Modell. Jedes physikalische und mathematische Modell, dass angefertigt wird, spiegelt nur einen Teil der Wirklichkeit wider, eine möglichst gute Approximation der Realität. Dabei werden immer Näherungen getroffen, und Fehler entstehen, die das Ergebnis verfälschen. Die Größenordnung der Abweichung ist ein Anzeichen dafür, dass es sich um einen inhärent systematischen Fehler handelt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Abweichung durch die Reduktion eines 3-dimensionalen Problems auf ein eindimensionales Problem zurückzuführen ist. Weiterhin besteht der gesamte Strom der Zelle laut [13] aus Strom von Diffusion, Migration und der metallischen Elektrode. Die hier simulierten Ergebnisse sind das Resultat von diffusiven Strömen. Darüber hinaus ist das dargestellte Modell nicht robust gegen Veränderungen der kinetischen Parameter.

5.2 Analyse des numerischen Verfahrens

Die Überprüfung der Konvergenz des Verfahrens erfolgt durch die experimentelle Bestimmung der Konvergenzordnung. Dafür werden auf einem äquidistanten Gitter die Gitterkonstanten wie folgt definiert: $h_0 > h_1 > h_2 > \cdots$ Damit wird der entsprechende Fehler E_i,

$i = 0, 1, ...$ berechnet. Die experimentell bestimmte Konvergenzordnung EOC lautet:

$$\text{EOC} = \frac{\log(E_i/E_{i-1})}{\log(h_i/h_{i-1})}$$

Für die Berechnung des Fehlers wird eine Referenzlösung ausgewählt, da keine analytische Lösung vorhanden ist. Als Referenz wird $h = 0,00001$ ausgewählt. Eine genauere bzw. kleinere Gitterkonstante erfordert einen langwierigen Rechenaufwand und auch der Wert des dem berechneten EOC und dem Fehler ist zu erkennen, dass das Verfahren extrem langsam konvergiert (siehe Abbildung 5.9). Dies bedeutet, dass das System nicht optimiert ist und komplexere Berechnungen viel Zeit in Anspruch nehmen. Darüber hinaus ist die Analyse des Residuums nützlich, um die Konvergenz der Lösung zu beurteilen. Obwohl das Residuum der Simulation neigt klein ist, können keine Aussage über die Konvergenzrate getroffen werden. Der Grund dafür kann die Nichtlinearität der Prozesse an der Oberfläche der Elektroden sein. Auch die Randwerte, vor allem an der Kathode, können ebenfalls dafür verantwortlich sein. Um das Problem zu lösen, kann ein anderer, für das Problem besser geeigneter Solver gesucht werden, beispielsweise einen auf dem Newton-Verfahren basierenden Solver, da diese für die Behandlung von nichtlinearen Problemen besser geeignet sind.

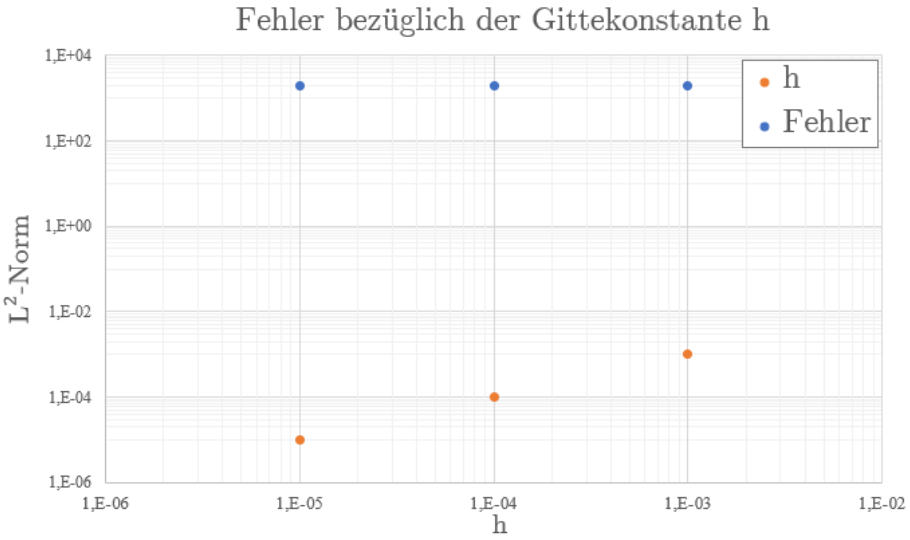

Abbildung 5.9.: Beurteilung der Konvergenz des numerischen Verfahrens

Obwohl das Modell an vielen Stellen noch Verbesserungspotential hat, liefert das Modell dieser Abschlussarbeit eine Grundlage, von der aus die Brennstoffzelle von OSEG in viele Richtungen weiterentwickelt und verbessert werden kann. Mit dem Modell können die Reaktionen und Wechselwirkungen verschiedener Spezies und verschiedener Reaktionen sowie der Einfluss von unterschiedlichen Geometrien und Umgebungsparametern auf die Reaktionen untersucht werden. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass bei dem Modell zuerst der nummerische Teil angepasst werden muss, bevor die Reaktionsgleichungen und die Chemie verändert werden können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein mathematisches Modell für die Beschreibung der chemischen Reaktionen in der Reaktionskammer des Brennstoffzellenkraftwerks von OSEG entwickelt. In der Beschreibung des Systems wurden die chemischen Reaktionen von Zink mit dem verwendeten Elektrolyt Kaliumhydroxid und die Reaktion mit Luftsauerstoff betrachtet. Diese Reaktionen wurden gemäß den Erkenntnissen der Literaturrecherche in verschiedenen Ausarbeitungen bereits umfassend analysiert, wobei die Annahmen und Restriktionen unterschiedlich ausfallen, insbesondere in Bezug auf die an der Reaktion teilnehmenden Spezies. In dieser Arbeit wurde angenommen, dass folgende Reaktionsteilnehmer an der Reaktion beteiligt waren: $Zn(OH)_4^=$ und OH^-. Nach Aufstellung der chemischen Reaktionen wurde das mathematische Modell beschrieben. Dieses erfolgte mithilfe der allgemeinen Transportgleichung und der Nernst–Planck–Gleichung für die Beschreibung von Transportmechanismen der Diffusion, Migration und Konvektion. Darüber hinaus wurden unter Anwendung des Butler–Volmer–Ansatzes die chemischen Reaktionen, die an der Oberfläche der Elektroden mit dem Elektrolyt stattfinden, beschrieben.

Für die computergestützte Simulation des Modells wurde das Finite–Volumen–Verfahren angewandt. Der Grund für die Auswahl dieses Verfahrens ist die Konservativität von Erhaltungssätzen in allen Kontrollvolumina. Des Weiteren eignet sich dieses Verfahren, um Transportprozesse zu modellieren und für die Zukunft auch dynamische Fluidprozesse mit einzukalkulieren. Das Modell wurde mithilfe der Open–Source–Software Python mit der Bibliothek von FiPy erstellt.

Die Ergebnisse zeigen zueinander ähnliche Konzentrationsverteilungen der Spezies $Zn(OH)_4^2$ und OH^- die mit der recherchierten Literatur übereinstimmen. Eine Stromstärke, die nur durch Diffusionseffekte entsteht, weicht von den Ergebnissen um ca. 50 % zu den vorab durchgeführten Ergebnissen ab. Diese Abweichung ist auf Annahmen zur Vereinfachung des Modells zurückzuführen. Es hat sich gezeigt, dass dieses Modell in seiner jetzigen Form ausreicht, um das Konzentrationsverhalten der Spezies in einer eindimensionalen Betrachtungsform wiederzugeben. Für eine korrekte Simulation des Stroms muss das Modell jedoch angepasst und umfassender detailliert werden.

Auf Basis dieser Arbeit kann in verschiedene Richtungen weitergearbeitet werden. Der nächste Schritt in der Verbesserung des Modells ist es, auf eine zweidimensionale Simulation und anschließen die dreidimensionale hinzuarbeiten. Es ist zu beachten, dass höhere Dimensionen die Rechenzeit exponentiell steigen lassen, da viele Prozesse erheblich komplexer werden. Fluidmechanische Effekte wie Strömungen werden in höheren Dimensionen komplexer, aber auch deren Einfluss auf den Prozess steigt. Das Modell kann dann auch um den Zu- und Ablauf der Elektrolytlösung erweitertet werden, wo Flussmenge und Geschwindigkeit wich-

tige Prozessparameter sind, die beobachtet werden können. Die Porösität der Kathode kann ebenfalls mit einbezogen werden, um die dort stattfindenden konvektiven Prozesse zu untersuchen. Es ist zu berücksichtigen, das die in den Experimenten verwendete Zinkplatte eine glatte Oberfläche aufweist. Im Gegensatz dazu sollte wegen der künftigen Verwendung von Platten aus gepresstem Zinkgranulat bei der Modellierung von einer porösen Oberfläche ausgegangen werden. Weiter können verschiedene Materialien und Elektrolytlösungen untersucht werden. Additive Elektrolyte bringen neue Spezies mit veränderten Prozessparametern in die Simulation. Andere Zinkplatten und Legierungen können nach ihrem Einfluss auf die Reaktionen untersucht werden, was eine Adaption der Wechselwirkungen und der Reaktionskinetik bedeutet.

Für den Prototyp können zusätzlich konvektive Mechanismen, die das Strömungsverhalten beschreiben, betrachtet werden. Da in dieser Arbeit lediglich der statische Fall untersucht worden ist, ist eine Betrachtung des dynamischen Verhaltens eine mögliche Weiterentwicklung. Um das Wachstum des Zinkoxids an der Zinkanode zu berücksichtigen, können Diskretisierungsschemata mit bewegten Gittern angewandt werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Prinzip einer galvanischen Zelle. In Anlehnung an [31]. 5
2.2. Wirkungsgradsvergleich: Carnot vs. Gibbs–Helmholtz. In Anlehnung an [27]. 6
2.3. Brennstoffzellentypen. In Anlehnung an [10], [43]. 7
2.4. Komponenten des Brennstoffzellenkraftwerks ZAC+ 9
2.5. Besonderheiten des OSEG-Brennstoffzellenkraftwerks 11
2.6. Schematische Darstellung des Vorprototyps [66] 12
2.7. Links: schematische Darstellung der Reaktionskammer des Prototyps [66]. Rechts: schematische Darstellung des Prototyps [66]. 13

3.1. Schematische Darstellungen der Gaskathode in Anlehnung an [68] 18
3.2. Passivierungsschicht der Zinkanode. Schematisch Darstellung in Anlehnung an [68]. 20
3.3. Schematische Darstellung eines zulässigen Gitters. In Anlehnung an [22] . . 26
3.4. Primäre Objektbeziehungen in FiPy. In Anlehnung an [30] 29

4.1. Schematische Darstellung der Vorgehensweise der Modellbildung 31
4.2. Schematische Darstellung der Geometrie der Reaktionskammer 33
4.3. Schematische Darstellung der Auflösung von Zink (a), Entstehung von ZnO (b) sowie Karbonaten (c). In Anlehnung an [74] 35
4.4. Links: schematische Darstellung des 1D–Gitters. Rechts: erzeugte 1D–Gitter mit FiPy 46

5.1. Konzentrationsverteilung des Zinkates $Zn(OH)_4^{=}$ und des Hydroxids OH^- am Anfang der Simulation (links) und am Ende der Simulation (rechts) 50
5.2. Ergebnisse der Konzentrationsverteilung von c_1 = Zinkat, c_2 = Hydroxid aus der Literatur. In Anlehnung an [13] 50
5.3. Verlauf des Stroms aus den Diffusionsprozessen. In Anlehnung an [13]. Stromdichten j_i von Spezies $Zn(OH)_4^{=}$ (für j_1) und $(OH)^-$ fürj_2 aus Diffusionsprozessen.(Links: am Anfang, Rechts: am Ende der Simulation). 50
5.4. Verlauf des Stroms aus den Diffusionsprozessen 51
5.5. Verlauf des Stroms aus den Migrationsprozessen durch Hydroxid. (Links: am Anfang, Rechts: am Ende der Simulation). 51
5.6. Verlauf des Stroms aus den Migrationsprozessen. In Anlehnung an [13]. Links: am Anfang, Rechts: am Ende der Simulation 51

5.7. Verlauf Strom und Spannung der ersten Messung mit dem Vorprototyp. In Anlehnung an [66] 52
5.8. Strom 52
5.9. Beurteilung der Konvergenz des numerischen Verfahrens 53

Tabellenverzeichnis

A.1. Abmessungen des Vorprototyps XIII
A.2. Umgebungsbedingungen XIII
A.3. Eingangsparameter für das Modell XIII
A.4. Anfangskonzentrationen XIV
A.5. Diffusionskoeffizienten XIV
A.6. Reaktionsgeschwindigkeiten XIV

Literaturverzeichnis

[1] Adam, G., Läuger, P., and Stark, G. *Physikalische Chemie und Biophysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

[2] Andreaus, B. *Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle. Charakterisierung ausgewählter Phänomene durchelektrochemische Impedanzspektroskopie*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2002.

[3] Bagotsky, V. *Fundamentals of Electrochemistry*, 2nd. edition ed. Wiley Interscience, 2006.

[4] Baier, A., Hansing, T., Müller, C., and Werner, K. *Die Welt reparieren. Open Source und selbermachen als postkapitalistische Praxis*. Transcript Verlag, 2016.

[5] Bard, A., and Faulkner, L. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd. edition ed. John Wiley & Sons, 2001.

[6] Bevara, V. *Modeling and simulatoin of metal-air batteries*. PhD thesis, Florida State University Famu-FSU College of Enginnering, Juli 2015.

[7] BMWi. Jahreswirtschaftsbericht 2014. Tech. Rep. 1, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie., 2014.

[8] Bockelmann, M., Becker, M., Reining, L., Kunz, U., and Turek, T. Passivation of zinc anodes in alkaline electrolyte: Part i. determination of the starting point of passive film formation. *Journal of The Electrochemical Society* (2018).

[9] Borakhadikar, A. One dimensional computer modeling of a lithium-ion battery. Master's thesis, Wright State University, 2013.

[10] Buchholz, M. *Subspace-Identificationzur Modellierung von PEM-Brennstoffzellen-Stacks*. phdthesis, Karlsruher Institut für Technologie, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2010.

[11] Clark, S., Latz, A., and Horstmann, B. Rational development of neutral aqueous electrolytes for zinc-air batteries. *ChemSusChem. Chemistry and Sustainability 10*, 23 (2017), 4735–4747.

[12] Danner, T., Eswara, S., Schulz, V., and Latz, A. Characterization of gas diffusion electrodes for metal-air batteries. *Journal of Power Sources* (Mai 2016), 646 – 656.

[13] Deiss, E., Holzer, F., and Haas, O. Modeling of an electrically rechargeable alkaline zn-air battery. *Electrochimica* (2002).

[14] Devoe, H. *Thermodynamics and Chemistry*, 2. edition ed. Pearson Education, Inc., 2015.

[15] Dirkse, T. P. Zinc-silver oxide batteries. *Journal of the Electrochemical Society NJ* (1971).

[16] Dobretzberger, S. *Objektorientierte Modellierung und Simulation von Randbedingungen bei Elektrodenprozessen in der molekularen Elektrochemie.* PhD thesis, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2015.

[17] Dolata, U., and Schrape (Hrsg.), J. F. *Kollektivität und Macht im Internet. Soziale Bewegungen – Open Source Communities – Internetkonzerne.* Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2018.

[18] Doyle, C. Design and simulation of lithium rechargeable batteries. *Lawrence Berkeley National Laboratory* (2010).

[19] Eck, C., Garcke, H., and Knabner, P. *Mathematische Modellierung*, 3. auflage ed. Springer Spektrum, 2016.

[20] Eckl, R. *Messung und Modellierung lokaler Phänomene in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen.* PhD thesis, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Technischen Universität München, 2007.

[21] Eichwald, P., and Fodor, P. *Die Physikalisch-Chemischen Grundlagen der Biologie: Mit Einer Einführung in die Grundbegriffe der Höheren Mathematik.* Verlag von Julius Springer Berlin, 1919.

[22] Eymard, R., Gallouet, T., and Herbin, R. Finite volume methods, January 2019.

[23] Farnsworth, M., Kline, C. H., and Noltes, J. G. Zinc chemicals. *Zinc Development Association* (1973).

[24] Ferziger, J., and Peric, M. *Computational methods for fluid dynamics.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

[25] FRIATEC. Bei friatec entsteht das erste brennstoffzellenkraftwerk der megawatt-klasse in europa. https://www.friatec.de/, 2014.

[26] Gander, M. J., and Kwok, F. *Numerical Analysis of PDEs Using Maple and MATLAB.* SIAM, 2018.

[27] Geitmann, S. *Wasserstoff und Brennstoffzellen - die Technik für morgen.* GRIN Verlag, 2011.

[28] Grossmann, C., and Roos, H. *Numerical Treatment of Partial Differential Equations.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.

[29] Günther, M. *Energieeffizienz durch Erneuerbare Energien. Möglichkeiten, Potenziale, Systeme.* Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.

[30] Guyer, J. E., Wheeler, D., and Warren, J. A. Fipy: A finite volume pde solver using python. version 3.3. Computing in Science and Engineering 11(3) pp. 6-15 (2009).

[31] Hamann, C., and Vielstich, W. *Elektrochemie.* Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA. Weinheim, 2005.

[32] Heintz, H. *Thermodynamik der Mischungen. Mischphasen, Grenzflächen, Reaktionen, Elektrochemie, äußere Kraftfelder.* Springer Spektrum, 2017.

[33] Henkel, J., Franke (Hrsg.), N., and Harhoff (Hrsg.), D. *Offene Innovationsprozesse. Die kommerzielle Entwicklung von Open-Source-Software.* Deutscher Universitäts-Verlag und GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2007.

[34] Herbin, R. An error estimate for a finite volume scheme for a diffusion–convection problem on a triangular mesh. *Overview Aims and Scope Numerical Methods for Partial Differential Equations Journal 11*, 2 (1995), 165–173.

[35] Holze, R. *Leitfaden der Elektrochemie.* Teubner Studienbücher Chemie Stuttgart Leip-

zig, 1998.

[36] Horstmann, B., Danner, T., and Bessler, W. Precipitation in aqueous lithium–oxygen batteries: a model-based analysis. *Energy and Environmental Science* (2013), 1299.

[37] Huang, K., Sangeetha, T., Cheng, W., Lin, C., and Chen, P. Computational fluid dynamics approach for performance prediction in a zinc–air fuel cell. *Energies 11* (2018), 2185.

[38] Jakubowski, M. Open source ecology (ose). https://www.opensourceecology.org/, 2003. abgerufen: 30 Oktober 2018.

[39] Klemenc, A. *Anorganische Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage.* Springer Verlag Wien, 1951.

[40] Ko, H., and Juang, H. Absorption of co2 by alkaline electrolyte and its effect on electrical discharge. *Journal of applied electrochemistry* (1983).

[41] Kolditz, O. *Computational Methods in Environmental Fluid Mechanics.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2002.

[42] Krause, H. *Metallfärbung: Die wichtigsten Verfahren zur Oberflächenfärbung und zum Schutz von Metallgegenständen.* Springer-Verlag, 2013.

[43] Kurzweil, P. *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung.* Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2016.

[44] Kurzweil, P., and Dietlmeier, O. K. *Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen.* Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.

[45] Kuzmin, D. A guide to numerical methodsfor transport equations. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen. Skript zu Vorlesung. Nürnberg, 2010.

[46] Langeheinecke, K., Jany, P., Thieleke, G., Langeheinecke, K., and Kaufmann, A. *Thermodynamik für Ingenieure. Ein Lehr- und Arbeitsbusch für das Studium.* Springer FachmedienWiesbaden, 2013.

[47] Larminie, J., and Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd. edition ed. John Wiley & Sons Ltd. England, 2003.

[48] Latz, A., and Zausch, J. Thermodynamic consistent transport theory of li-ion batteries. *Journal of Power Sources* (2011).

[49] Laurien, E., and Oertel, J. *Numerische Strömungsmechanik. Grundgleichungen und Modelle – Lösungsmethoden – Qualität und Genauigkeit.* Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2011.

[50] Li, Y., and Dai, H. Recent advances in zinc air batteries. *Chemical Society Reviews 43*, 15 (Aug. 2014), 5143–5402.

[51] Liebig, R. G. M. *Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten.* Springer-Verlag, 2013.

[52] Liu, M., Cook, G. M., and Yao, N. P. Passivation of zinc anodes in koh electrolytes. *Journal Electrochemistry Society* (1981).

[53] Lucas, K. *Thermodynaik. Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen*, 7. auflage ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

[54] Mao, Z., and White, R. E. Mathematical modeling of a primary zinc/air battery. *Journal Electrochemistry Society 139*, 4 (1992).

[55] Mazumder, S. *Numerical Methods for Partial Differential Equations. Finite Difference and Finite Volume Methods.* Elsevier Inc., 2016.

[56] Moore, W. J. *Grundladen der physikalische Chemie.* Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1990.

[57] Moukalled, F., Mangani, L., and Darwish, M. *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics. An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab*. Springer International Publishing Switzerland, 2016.

[58] Neidhardt. A flexible framework for modeling multiple solid, liquid and gaseous phases in batteries and fuel cells. *The Electrochemical Society 9*, 159 (2012).

[59] Newman, J., and Tiedemann, W. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChe Journal 21*, 1 (1975).

[60] Niederhausen, H., and Burkert, A. *Elektrischer Strom. Gestehung, Übertragung, Verteilung, Speicherung und Nutzung elektrischer Energie im Kontext der Energiewende*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014.

[61] Ohlberger, M., and Haasdonk, B. Brennstoffzellen. ein ausweg aus der klimakatastrophe? Universität Münster Institut für Numerische und Angewandte Mathematik, mario.ohlberger@uni-muenster.de, 2008.

[62] Öko-Institut. Zwischen 1980 und 2050. halbzeit energiewende. Nachhaltiges aus dem Öko-Institut. ecowork., Sept. 2015.

[63] Pawlek, F. *Metallhüttenkunde*. Walter der Gruyter Berlin New York, 1983.

[64] Peter, M. Numerik partieller differentialgleichungen. Skript zu Vorlesung, Wintersemester 2016/2017.

[65] Rau, G., and Ströbel, R. *Die Metalle: Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen*. Verlag Neuer Merkur GmbH, 2004.

[66] Schlüter, O. Zinc-air cell plus zno-recycler - zac+. https://wiki.opensourceecology.de/Zn/O-Brennstoffzelle, 2013. Abgerufen am: 29 Oktober 2018.

[67] Schmidt, J. P. *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen-Zellen*. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2013.

[68] Schmidt, V. *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, 2003.

[69] Schneider, W. *Mathematische Methoden der Strömungsmechanik*. Vieweg: Braunschweig, 1978.

[70] Schröder, D. *Analysis of Reaction and Transport Processes in Zinc Air Batteries*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016.

[71] Schwarze, R. *CFD-Modellierung: Grundlagen und Anwendungen bei Strömungsprozessen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

[72] Siahrostami, S., Tripkovic, V., and Lundgaard, K. T. First principles investigation of zinc-anode dissolutionin zinc–air batteries. *Royal Society of Chemistry 15* (2013), 6416.

[73] Spiegel, C. *PEM Fuel cell. Modelling and simulation using MatLab*. Elsevier Inc, 2008.

[74] Stamm, J., Varzia, A., Latza, A., and Horstmanna, B. Modeling nucleation and growth of zinc oxide during discharge of primary zinc-air batteries. *Journal of Power Sources* (Juni 2017).

[75] Stan, C. *Alternative Antriebe für Automobile. Hybridsysteme, Brennstoffzellen, alternative Energieträger*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

[76] Staß, G. Erstes megawatt brennstoffzellen-kraftwerk in europa. https://www.energy-saxony.net/fileadmin/Inhalte/Downloads/Pressemitteilungen/Pressefaecher/, Dec. 2015.

[77] Sunu, W. G., and Bennion, D. N. Transient and failure analyses of the porous zinc electrode. *Journal Electrochemistry Society: Electrochemical Science and Technology*

(1980).

[78] Versteeg, H., and Malalasekera, W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics. The finite volume method*, 2nd. edition ed. Pearson Education, Inc., 2007.

[79] Vielstich, W., Gasteiger, H., Lamm, A., and Yokokawa, H. *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*. John Wiley & Sons, 2010.

[80] Watter, H. *Regenerative Energiesysteme. Grundlagen, Systemtechnik und Analysen ausgeführter Beispiele nachhaltiger Energiesysteme*. Springer Vieweg, 2015.

[81] Weisenberger. To find. *To find* (2000).

[82] Wesseling, P. *Principles of computational fluid dynamics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

[83] Wille, T. Open source ecology germany (oseg). https://opensourceecology.de/, 2017. abgerufen: 30 Oktober 2018.

[84] Zhu, A. L., and Wilkinson, D. P. Zinc regeneration in rechargeable zinc-air fuel cells - a review. *Journal of Energy Storage 8* (2017), 35–50.

A Anhang

A.1 Standard Parameter

Tabelle A.1.: Abmessungen des Vorprototyps

	Kammer [mm]	Kathode [mm]	Anode [mm]
Länge	160	80	85
Breite	120	40	56
Tiefe	10	-	-

Tabelle A.2.: Umgebungsbedingungen

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Temperatur	T	273,15	K
Dichte des Elektrolyten	ρ_{E}	2,12	$\mathrm{g/cm^3}$
Druck	p	1	bar
relative Luftfeuchtigkeit	RH	75	%

Tabelle A.3.: Eingangsparameter für das Modell

Parameter	Symbol	Einheit
O_2-Konzentration	$c_{\mathrm{O_2}}$	$\mathrm{mol/m^3}$
KOH-Konzentration	c_{El}	$\mathrm{mol/m^3}$
OH^--Konzentration an der Anode	$c^{\mathrm{An}}_{\mathrm{OH^-}}$	$\mathrm{mol/m^3}$
OH^--Konzentration an der Kathode	$c^{\mathrm{Ka}}_{\mathrm{OH^-}}$	$\mathrm{mol/m^3}$
$Zn(OH)_4^=$-Konzentration an der Anode	$c^{\mathrm{An}}_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}$	$\mathrm{mol/m^3}$
$Zn(OH)_4^=$-Konzentration an der Kathode	$c^{\mathrm{Ka}}_{\mathrm{Zn(OH)_4^=}}$	$\mathrm{mol/m^3}$
H_2O-Konzentration an der Anode	$c^{\mathrm{An}}_{\mathrm{H_2O}}$	$\mathrm{mol/m^3}$
H_2O-Konzentration an der Kathode	$c^{\mathrm{Ka}}_{\mathrm{H_2O}}$	$\mathrm{mol/m^3}$

A.2 Anfangskonzentrationen

Tabelle A.4.: Anfangskonzentrationen

Anfangskonzentration	Wert [mol/cm^3]
$c_{Zn(OH)_4^{=}}(x,0)$	ausgewählt/angepasst
$c_{(OH)^-}(x,0)$	ausgewählt/angepasst
$c_{ZnO}(x,0)$	ausgewählt/angepasst
$c_{O_2}(x,0)$	ausgewählt/angepasst
$c_{H_2O}(x,0)$	ausgewählt/angepasst

A.3 Diffusionskoeffizienten

Tabelle A.5.: Diffusionskoeffizienten

Diffusionskoeffizienten	Wert [cm^2/s]	Quelle
$D_{Zn(OH)_4^{=}}$	2E-6	[13]
$D_{(OH)^-}$	5,26E-5	[13]
D_{O_2}	8E-10	[70]
D_{H_2O}	5,26E-10	[70]

A.4 Reaktionsgeschwindigkeiten

Tabelle A.6.: Reaktionsgeschwindigkeiten

Reaktionsgeschwindigkeiten	Wert [mol/s]	Quelle
$k_{Zn(OH)_2^-}$	4,94E-11	[70]
$k_{OH^-}^{Ka}$	2,21E-11	[70]
$k_{OH^-}^{An}$	3,49E-12	[70]