Systemaspekte in planaren Mikrobrennstoffzellensystemen

Steffen Eccarius¹, Christian Litterst², Andreas Wolff¹, Marco Tranitz¹, Peter Koltay², Carsten Agert¹

¹Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg steffen.eccarius@ise.fraunhofer.de

²IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs- Universität, Georges-Köhler-Allee 106, 79110 Freiburg

Kurzfassung

Aufgrund des steigenden Energiebedarfs elektrischer Kleinverbraucher wird die Mikro-Brennstoffzelle als möglicher Ersatz bzw. Ergänzung für herkömmliche Batterien und Akkumulatoren gesehen [1, 2]. Hierbei gilt die Direktmethanolbrennstoffzelle als ein besonders aussichtsreicher Kandidat, da flüssiges Methanol als Brennstoff vergleichsweise leicht handhabbar ist und eine hohe Energiedichte aufweist [3, 4]. Grundlagen der vorgestellten Arbeiten sind planare in einer Ebene verschaltete Einzelzellen, welche auf der Kathodenseite selbstatmend betrieben werden. Im Gegensatz zur klassischen Stackbauweise wird eine einfache Systemintegration (z.B. in einen Gehäusedeckel) ermöglicht [5-7]. Zur Senkung der Stückkosten wurden verschiedene massenfertigungstaugliche Konzepte erarbeitet und hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften charakterisiert.

Eine der Hauptschwierigkeiten für den Betrieb einer Direktmethanolbrennstoffzelle liegt in der Entstehung von Kohlenstoffdioxid-Blasen bei der Oxidation von Methanol auf der Anodenseite. Diese Blasen können sich innerhalb der Gasdiffusionsschicht festsetzen und so die aktive Zellfläche und dadurch die Leistung der Brennstoffzelle verkleinern [8]. Es werden Ergebnisse vorgestellt, die zeigen, dass die Mobilität der Gasblasen durch eine Hydrophobierung bzw. Hydrophilierung der Gasdiffusionsschicht und (oder) durch Integration eines so genannten "microporous layer" erhöht werden kann [9, 10].

Als alternativer Ansatz wurde ein rein passiver Austrag der Gasblasen untersucht, welcher durch geeignete Mikrostrukturen erreicht werden kann. Aufgrund der Geometrie und Oberflächenbeschaffenheit der mikrofluidischen Strukturen und angetrieben durch die Oberflächenspannung bewegt sich die Blase in eine Vorzugsrichtung. Der Transport der Blasen erfolgt ausschließlich passiv - d.h. lediglich angetrieben durch die Kapillarkräfte an der Phasengrenze - wie in Strömungssimulationen nachgewiesen wurde. Erste elektrische Messungen bestätigen die prinzipielle Funktionsweise dieses Ansatzes.

1 Einleitung

Elektrische Kleinverbraucher des so genannten 4-C-Markts (Computer, Camcorder, Cellular phones und Cordless tools) sowie der Bereiche Sensorik, Sicherheitssysteme und medizinische Systeme werden heutzutage größtenteils durch Primär- und Sekundärbatterien (Akkumulatoren) mit Energie versorgt. Durch Technologien, Einführung neuer beispielsweise Funknetzwerke (Wireless-LAN) zur kabellosen Anbindung mobiler Endgeräte an ein kabelgebundenes lokales Datennetz, sowie die steigende Funktionalität existierender Technologien nimmt der Geräteenergiebedarf drastisch zu. Es wird erwartet, dass die Batterietechnologie dieser ansteigenden Energieanforderung nicht folgen kann [1].

Aufgrund der hohen Energiedichte der möglichen Brennstoffe, der erzielbaren hohen elektrischen Wirkungsgrade, der einfachen Leistungsanpassung durch den modularen Aufbau, der Trennung von Energiespeicher und Energiewandler, der zu erwartenden langen Lebensdauer und des schadstofffreien Betriebs können Brennstoffzellen eine sinnvolle Alternative sein, um die bisher eingesetzten Batterien und wiederaufladbaren Akkus zu ergänzen, beziehungsweise zu ersetzen [2, 11].

Großes Potential wird hierbei einer planaren Mikrobrennstoffzelle zugeschrieben, welche mit Methanol betrieben wird (μ DMFC) [3,4]. Die μ -Brennstoffzelle kann durch ihren flachen Aufbau leicht in Geräte integriert werden (beispielsweise in einem Handheld System – Bild 1). Sie zeichnet sich gegenüber herkömmlichen Batterien, wie z.B. der Li-Ionen-Batterien, durch eine deutliche Steigerung der erreichbaren Energiedichte aus. Methanol (6000 Wh/kg) hat gegenüber einer Batterietechnologie aus Li-Ionen bzw. Li-Polymer-Ionen (600 Wh/kg) eine signifikant höhere Energiedichte [12]. Die Fertigungstechnologie des Brennstoffzellensystems spielt hierbei eine Schlüsselrolle, da der Preis letztendlich über die Einführung am Massenmarkt entscheiden wird.



Bild 1 Handheld Entertainment System mit selbstatmender μ-Brennstoffzelle (MTI Micro).

2 Fertigungstechnologien

Ein Vorteil, den die planaren µ-Brennstoffzellen aufweisen, liegt in der Verwendung von Gasverteiler-Strukturen aus Metallfolien, Polymermaterialien oder Keramiken, die durch massenproduktionstaugliche Verfahren (Ätzen, Heißprägen, Spritzgießen, etc.) niedrige Produktionskosten versprechen. Die ausreichende Steifigkeit und das geringe Gewicht der Materialien lassen einen gleichzeitigen Einsatz der flachen Brennstoffzellen als Gehäuseteile elektronischer Geräte zu.

2.1 Leiterplatte

Das Konzept der planaren, selbstatmenden Leiterplatten-Brennstoffzellensysteme wird mit Hilfe von Lei-



Bild 2 Planare selbstatmende Brennstoffzelle in PCB-Technologie (Fraunhofer ISE)

terplattenmaterial aus der Elektronikindustrie (PCB – printed circuit board) realisiert (Bild 2). Die einzelnen Brennstoffzellen befinden sich dabei nebeneinander in einer Ebene. Die Luftseite (Kathodenseite) verfügt über Öffnungen zur passiven Versorgung mit Luftsauerstoff, welcher rein diffusiv aus der Umgebungsluft genommen wird (air-breathing [13]). Deutlich erkennbar sind die seitlichen Duchkontaktierungen von der Kathode einer Zellen zur Anode der folgenden Zelle, die eine Reihenschaltung der Einzelzellen ermöglicht. Die Leiterplattentechnologie erlaubt folglich eine einfache Verschaltung der einzelnen Zelle in einer Ebene und ermöglicht darüber hinaus eine Integration von weiteren elektronischen Komponenten (Ansteuerung, Regelung etc.).

Bild 3 zeigt eine typische Strom-Spannungskennlinie einer μ DMFC, welche aus drei in Serie verschalteten Zellen besteht. Die Leistung beträgt im Punkt maximaler Leistung bei einer Spannung von 400 mV etwa 30 mW/cm².



Bild 3 UI-Kennlinie einer µDMFC mit drei in Serie verschalteten Zellen [14].

2.2 Keramik

Technische Keramiken bieten eine sehr hohe geometrische Auflösung bei kleinen Fertigungstoleranzen. Neben zuverlässigen Verbindungstechniken resultieren aus den kleinen Toleranzen hochwertige Brennstoffzellen mit hohen Energiedichten und großer Zuverlässigkeit. Die sehr gut isolierende Keramik kann leitfähig beschichtet werden, so dass eine planare Serienverschaltung und sogar Multilayeraufbauten möglich sind (Bild 4).

Keramische Materialien sind weitgehend inert gegenüber den meisten Chemikalien, so dass eine Korrosion vermieden werden kann. Des weiteren ist ein Aufbringen funktioneller Schichten und Beschichtungen möglich.



Bild 4 Planare selbstatmende keramische Brennstoffzelle (Fraunhofer ISE / Kyocera).

Keramiken sind mechanisch sehr steife Materialien. Aus diesem Grund bieten sie die Möglichkeit eines hohen Anpressdrucks und einer homogenen Druckverteilung und somit einen sehr guten elektrischen Kontakt. Kontaktspannungen können verkleinert und hohe ohmsche Verluste vermieden werden.

2.3 Mikrospritzguss

Eine weitere Alternative, die vor allem für Massenmärkte interessant wird, bietet der Mikrospritzguss. Hierbei werden die (Mikro-)Strukturen in einen Kunststoff abgebildet und können kostengünstig in sehr großer Stückzahl gefertigt werden. Je nach Anwendung können Parameter wie Steifigkeit oder Gewicht beliebig eingestellt werden. Bei der Wahl der Kunststoffe ist auf eine geeignete chemische Beständigkeit zu achten.

Der Kunststoff kann mit Hilfe der MID-Technologie (molded interconnect devices) leitfähig beschichtet werden. Die direkte Applikation der Brennstoffzelle in den Spritzguss sowie eine Integration elektronischer Bauteile ermöglicht leichte, integrierte und kompakte Systeme.

3 Komponenten

Bei der Oxidation von Methanol auf der Anodeseite der Brennstoffzelle entsteht neben Protonen und Elektronen auch Kohlendioxid:

 $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$. Es bildet sich ein zweiphasiges Gemisch aus flüssigem Methanol und CO₂-Gasblasen. Diese können sich innerhalb der porösen Gasdiffusionsschicht (GDL) festsetzen und den Zugang von Methanol an die Elektrode behindern [9]. Folglich wird die aktive Zellfläche verkleinert und die Leistung, respektive der Wirkungsgrad der Zelle sinkt ab.

Durch eine Hydrophilierung bzw. Hydrophobierung oder durch Einbringen eines "micro porous layer" (MPL) kann die Materialeigenschaft der GDL verändert und somit einer Immobilisierung der Gasblasen entgegengewirkt werden. Ein anderer Ansatz zum Gasblasen-Management bedient sich einer Mikrostruktur, die das entstehende CO_2 passiv nach außen führt.

3.1 Nachbehandlung der Gasdiffusionsschicht

Eine Hydrophobierung der porösen GDL kann durch Zugabe von PTFE erreicht werden. So enthält beispielsweise die unbehandelte GDL (30BA) 5 Gew.% PTFE. Der MPL besteht aus einer Mischung von Kohlenstoff und PTFE und wird auf einer Seite aufgebracht. Die Hydrophilierung erfolgte durch Tauchen in eine Wolframoxid-Ormosilan-Lösung.

Aufnahmen mit einer transparenten Testzelle sind in Bild 5 dargestellt. Die unbehandelte GDL (31AA) zeigt große stationäre Blasen im Kanal, während kleine Poren (30 BA) zu kleinen Blasen führen. Der MPL (31BC) führt zu großen Clustern, da sich CO₂ zwischen Elektrode und GDL sammeln kann. Bei einer hydrophilen GDL (31AA#) hingegen entstehen kleine Gasblasen, die allerdings lange im Kanal verweilen.



GDL 31AA unbehandelt

GDL 30BA kleine Poren



GDL 31BC micro porous layer

GDL 31AA# hydrophil

Bild 5 Verhalten der CO₂-Gasblasen in verschiedenen Gasdiffusionsschichten [10].

3.2 Verwendung von Mikrostrukturen

Das Design des anodenseitigen Flowfields kann einen erheblichen Beitrtag zur Verbesserung der Systemperformance liefern. Aus diesem Grund wird auch verstärkt nach Strukturen gesucht, die einen passiven Austrag des CO₂ unterstützen. Als Weiterentwicklung der in [15] gezeigten T-förmigen Strukturen und der Möglichkeit, die Position einer Gasblase innerhalb eines Mikrokanals zu beeinflussen, kommen nun keilförmige Strukturen zum Einsatz (Bild 6).

Sobald sich eine CO₂-Blase bildet und an die gegenüberliegende Seite des Kanals stößt, entsteht durch die Schräge eine unterschiedliche Krümmung der Oberfläche an den Enden der Blase und somit ein unterschiedlicher Kapillardruck. Dadurch wird eine Bewegung der Blase in Richtung des zunehmenden Kanalquerschnitts erzeugt (in Abb. 6 in Richtung der Mitte der Struktur). Bei dieser Bewegung können weitere Gasblasen mitgenommen werden. In der Kanalmitte stellt sich die Blase senkrecht auf und wandert auf Grund des ebenfalls keilförmigen Kanalverlaufs in lateraler Richtung zu dessen Ende und somit aus dem Bereich der Zelle hinaus.



Bild 6 a) bis f) schematische Sequenz des Gasblasenaustrags durch abgeschrägte Mikrokanäle.Die Anodenseite der Membran bildet dabei die untere Begrenzung des Kanals.

4 Fazit

Von den unterschiedlichen Fertigungstechnologien, die für die Brennstoffzelle existieren, werden drei Verfahren vorgestellt. Sie eignen sich für eine Massenproduktion, haben niedrige Stückkosten und ermöglichen eine einfache Abbildung geometrischer Strukturen. Diese Strukturen werden beispielsweise benötigt, um die Zwei-Phasen-Problematik auf der Anodenseite einer Direktmethanol-Brennstoffzelle zu verringern. Ein anderer Ansatz hierzu besteht in der Hydrophobierung oder Hydrophilierung der Gasdiffusionsschicht, bzw. dem Einbringen eines "micro porous layers" in die Gasdiffusionsschicht.

5 Literatur

- [1] Dyer, C. (2002). "Fuel cells for portable applications." Journal of Power Sources **106**: 31-34.
- [2] Heinzel, A., C. Hebling, et al. (2002). "Fuel cells for low power applications." <u>Journal of Power</u> <u>Sources</u> 105(2): 250-255.
- Bostaph, J., R. Koripella, et al. (2001). <u>Microfluidic fuel delivery system for 100 mW DMFC</u>. Proceedings of the International Symposium, Narayanan.
- [4] Lu, G. and C. Wang (2005). "Development of micro direct methanol fuel cells for high power applications." <u>Journal of Power Sources</u> 144(1): 141-145.
- [5] Schmitz, A., M. Tranitz, et al. (2003). "Planar self-breathing fuel cells." <u>Journal of Power</u> <u>Sources</u> 118: 162-171.
- [6] Hottinen, T., O. Himanen, et al. (2004). "Effect of cathode structure on planar free-breathing PEMFC." <u>Journal of Power Sources</u> 138(1-2): 205-210.
- [7] Jaouen, F., S. Haasl, et al. (2005). "Adhesive copper films for an air-breathing polymer electrolyte fuel cell." <u>Journal of Power Sources</u> 144: 113-121.
- [8] Wang, C.-Y. (2004). "Fundamental Models for Fuel Cell Engineering" <u>Chemical Reviews</u> 104: 4929-4766
- [9] Yang, H., T. Zhao, et al. (2005). "In situ visualization study of CO2 gas bubble behavior in DMFC anode flow fields." <u>Journal of Power</u> <u>Sources</u> 139(1-2): 79-90.
- [10] Oedegaard, A. (2005). "Developement and characterisation of a portable direct methanol fuel cell stack" <u>dissertation</u>, Universität Duisburg.
- [11] Hebling, C. (2001). "Brennstofftzellen im kleinen Leistungsbereich" <u>f-cell</u>, Stuttgart.
- [12] Dillon, R., S. Srinivasan, et al. (2004). "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications." <u>Journal of</u> <u>Power Sources</u> 127: 112-126.
- [13] Chen, C. and P. Yang (2003). "Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell." <u>Jour-</u><u>nal of Power Sources</u> **123**: 37-42.
- [14] Weil, A. (2004). "Entwicklung von planaren und mikrostrukturierten Membran-Brennstoffzellen" <u>master thesis</u>, Fraunhofer ISE.
- [15] Litterst, C., et al. (2004). "Mobility of Gas Bubbles in CHIC-type Flow Channels" <u>Proceedings</u> <u>of ACTUATOR</u>, 541-544.