

Mikrostrukturierte Gasverteilerstrukturen für den passiven Wasseraustrag aus PEM Brennstoffzellen

Dipl.-Geophys. T. Metz¹, Dipl.-Ing. N. Paust¹, Dr. C. Müller², Prof. Dr. R. Zengerle¹ und Dr. P. Koltay¹

¹ Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK), Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung, Georges-Koehler-Allee 106, 79110 Freiburg

² Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK), Lehrstuhl für Prozesstechnik, Georges-Koehler-Allee 103, 79110 Freiburg

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird eine neue mikrostrukturierte Gasverteilerstruktur für das passive Wassermanagement in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) vorgestellt. Die Struktur ist in der Lage allein aufgrund von Kapillarkräften überschüssiges Wasser von der Kathode zu entfernen. Bei niedrigen Temperaturen (20°C bis 65°C) fällt bis zu 95 % des in Brennstoffzellen entstehenden Wassers flüssig an [1]. In konventionellen Gasverteilerstrukturen kann dieses Wasser Kanäle blockieren und eine ausreichende Sauerstoffzufuhr unterbinden. Gewöhnlich wird das Wasser deshalb durch Spülen mit hohen Luftflußraten entfernt. Dies erfordert zusätzliche Systemkomplexität und eine hohe Pumpleistung. Im Gegensatz dazu ermöglicht das vorgestellte Konzept einen vollkommen passiven Wasseraustrag. Kanäle mit einem konischen Profil bewegen die Flüssigkeit als Tropfen senkrecht zum Luftstrom, weg von der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) wodurch die Reaktionsfläche frei bleibt. Das Konzept sichert die Luftzufuhr selbst bei starker Wasserentstehung. Der Wasseraustrag wurde in einer Brennstoffzelle erfolgreich erprobt. Im Vergleich mit konventionell ausgeführten Kanälen zeigte sich, daß das neue Kanaldesign die Leistung bei 95% vom Ausgangswert stabilisierte. Im Vergleich hierzu verstopften die konventionellen Kanäle sukzessive und führen zu einer Leistungsminderung auf lediglich 60%.

1 Einleitung

Ein ausgeglichener Wasserhaushalt ist entscheidend für den Betrieb von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC). Wasser ermöglicht zwar einerseits den Protonentransport durch die protonenleitende Membran (PEM) [2], andererseits führt flüssiges Wasser in den Kathodenkanälen zu einer Unterbrechung der Luftversorgung der Membran Elektroden Einheit (MEA) und somit zu einer Störung des Betriebs. In konventionellen Systemen wird das Wasser mittels hoher Gasflußraten aus den kathodenseitigen Kanälen gespült. Dazu ist ein hoher Druckgradient nötig. Das schränkt die Freiheit in der Konstruktion von Gasverteilerstrukturen stark ein. In allen Kanälen muß ein Druckgradient aufgeprägt werden können. Parallele Kanäle an einer Druckquelle führen dabei dazu, daß Wasser einzelne Kanäle blockiert und der Luftstrom diese Kanäle umgeht [3]. Deshalb werden meist mäandrierende Kanalsysteme eingesetzt. Diese haben den Nachteil, daß sich die fluidischen Eigenschaften vom Einlaß bis zum Auslass aufgrund der Kanallänge stark ändern. Während der Sauerstoffanteil zum Kanalende hin stark abnimmt, nimmt die Luftfeuchtigkeit stark zu [4]. Dies führt zusätzlich zur Notwendigkeit einer höheren Flußrate um die ganze Zelle ausreichend mit Sauerstoff zu versorgen. Außerdem muß die Luft oft vorbefeuchtet werden damit die Membran am Zellanfang nicht austrocknet. Dies erhöht die Komplexität und das Gewicht der Systeme.

Das hier vorgestellte Kanalprofil löst das

Problem des Wasseraustrags in Kathodenkanälen auf rein passive Weise allein durch Kapillarkräfte. Die Gasverteilerstrukturen auf der Kathode bestehen aus parallelen Mikrokanälen mit konischem Profil wie in Bild 1 dargestellt. Das Profil bewegt Wassertropfen von der hydrophoben MEA in das zulaufende Ende des hydrophilen Profils. Dort befindet sich ein sekundärer Kanal (Bild 1, C) welcher das Wasser aufnimmt. Das Wasser wird kapillar senkrecht zur Fließrichtung der Luft bewegt, weshalb kein hoher Druckgradient erforderlich ist um es auszutragen. Im sekundären Kanal kann sich das Wasser sogar entgegen der Gasflußrichtung über die Zelle verteilen was die homogene Befeuchtung unterstützt.

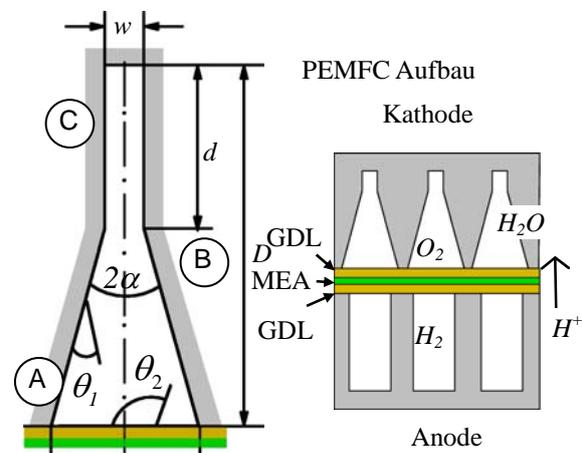


Bild 1: Schema des neuen Kanalprofils (links) und prinzipieller Brennstoffzellenaufbau (rechts).

2 Funktionsprinzip

2.1 Tropfenbewegung

Die entwickelte Gasverteilerstruktur besteht aus parallelen konischen Kanälen mit Profilen wie in Bild 1. Das Ergebnis einer numerischen Strömungssimulation zur Visualisierung der Tropfenbewegung im Kanal ist in Bild 2 dargestellt. Die Bilder zeigen Momentaufnahmen des Mikrokanals im Querschnitt zu verschiedenen Zeitpunkten: Zum mit a) gekennzeichneten Zeitpunkt bildet sich durch Kondensation ein Tropfen am Kanalboden.

Bei niedrigen Temperaturen können Tropfen an verschiedenen Kanalpositionen anwachsen. Allerdings wird ein Tropfen in jedem Fall irgendwann eine der Kanalwände berühren ((b) in Bild 2). Da die Kanalwände im vorgeschlagenen Design benetzend sind, wird ein Tropfen durch Kapillarkräfte an die Wand gezogen. Der Tropfen wächst weiter ((c) in Bild 2), durch Kondensation oder durch das Verschmelzen mit benachbarten Tropfen.

Sobald der Tropfen groß genug ist um auch die gegenüberliegende Wand zu berühren, wird er von dieser ebenfalls angezogen (Bild 2 (d)). Zu diesem Zeitpunkt hat der Tropfen die maximale Größe erreicht,

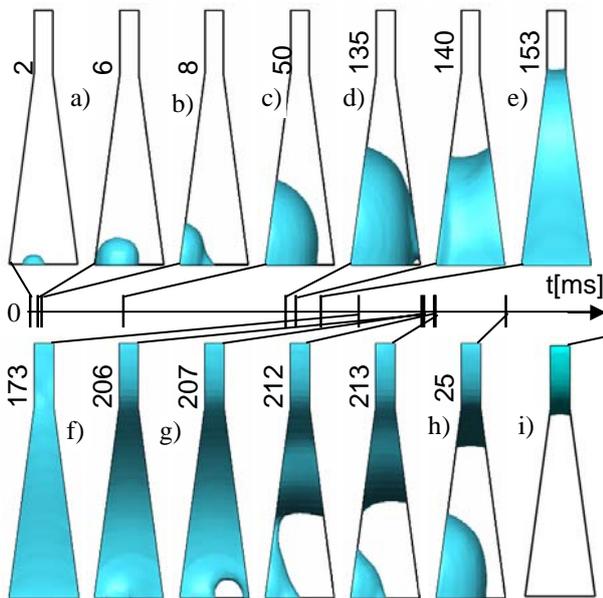


Bild 2: Mechanismus des Tropfenaustrags im konischen Kanal: (a) Ein Tropfen wächst; (b) der Tropfen bewegt sich auf die benetzende Wand zu; (c) der Tropfen wächst weiter; (d) der Tropfen trifft auf die zweite Kanalwand; (e) der Tropfen wird in das dünne Kanalende gezogen; (f) kurzzeitig ist der ganze Kanalquerschnitt gefüllt; (g) der Kanal wird wieder geöffnet; (h) der Tropfen hat die untere Fläche nahezu verlassen, ein zweiter Tropfen wächst an; (i) wenn die Wasserproduktion stoppt bleibt die Flüssigkeit nur im oberen Kanalteil. (Simulationsparameter: $\theta_1=70^\circ$, $\theta_2=105^\circ$, $W=1100\mu\text{m}$, $D=3000\mu\text{m}$, $w=150\mu\text{m}$, $2\alpha=15^\circ$)

welche er in solch einem Kanal erreichen kann. Diese Tropfengröße wird im folgenden als kritische Tropfengröße bezeichnet. Je größer die kritische Tropfengröße, desto geringer ist die Wasseraustragsrate.

Nun wird der Tropfen in Richtung der engsten Stelle des konischen Profils bewegt (Bild 2 (e)). Für eine kurze Zeit (ungefähr 30 Millisekunden im betrachteten Fall) ist der ganze Kanalquerschnitt blockiert. Die Bewegung des Tropfens in Richtung des engen Kanalabschnitts führt zum Entfernen des Wassers vom Kanalboden (Bild 2 (g)). Da sich die aktive Fläche (MEA/GDL) an dieser Stelle befindet wird diese freigelegt, und die Luftzufuhr ist gewährleistet.

In der gezeigten Simulation wurde eine konstante Wasserentstehungsrate von $26\mu\text{l s}^{-1}$ angenommen, welche der entstehenden Wassermenge bei einer Stromdichte von $j=800\text{ mA/cm}^2$ über den ganzen Kanal von 20 mm Länge und 1,1 mm Breite entspricht. Trotz der konstanten Flußrate stellt sich eine periodische Tropfenbewegung ein. Ein Tropfen wird in den sekundären Kanal bewegt während ein zweiter Tropfen bereits wieder anwächst (Bild 2 h).

2.2 Voraussetzungen

Ob sich ein Tropfen im sekundären Kanal ausbreitet oder nur an Ort und Stelle akkumuliert bis der Kanal vollständig verstopft wird, hängt von den Kontaktwinkeln und dem Öffnungswinkel 2α ab. Für Menisken in Ecken wurde in [5] gezeigt, daß sich diese genau dann entlang der Ecke ausbreiten, wenn für den halben Öffnungswinkel α , und den Kontaktwinkel θ_1 die sogenannte Concus-Finn Bedingung gilt:

$$\theta_1 + \alpha < \frac{\pi}{2} \quad (1)$$

Für halbe Öffnungswinkel bis zu 30° , wie sie in dieser Arbeit benutzt werden bedeutet das, dass ein Kontaktwinkel kleiner 75° erforderlich ist, damit sich die Flüssigkeit an der engen Seite des konischen Profils ausbreitet und damit vollständig in den sekundären Kanal übergeht. Dadurch kommt der beschriebene Mechanismus des Wasseraustrags zur Geltung.

2.3 Tropfenformen

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann angenommen werden, daß sich die entstehenden Wassertropfen zu irgendeinem Zeitpunkt an der Kante zwischen hydrophober MEA und hydrophiler Kanalwand befinden. Um einen sicheren Tropfenaustrag zu gewährleisten ist es nötig die Formation der Tropfen an diesen Kanten zu berücksichtigen. Nach der Theorie

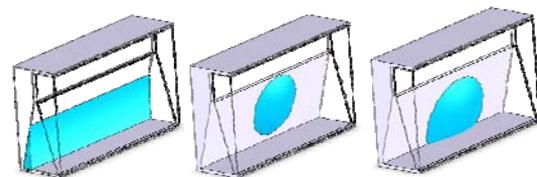


Bild 3: Mögliche Tropfenformen.

der Canthotaxis [6], welche das Verhalten von Menisken an Kanten betrachtet ergeben sich drei mögliche Tropfenformen. Diese sind in Bild 3 a) – c) abgebildet und werden hier als a) Kantenmodus, b) Wandmodus und c) Tropfenmodus bezeichnet.

Die Abhängigkeit der sich einstellenden Tropfenformen von den Kontaktwinkeln und dem Öffnungswinkel des Profils ist in Bild 4 wiedergegeben. Für

$$\theta_1 < \alpha + \frac{\pi}{2} - \theta_2 \quad (2)$$

verteilt sich das Wasser entlang der Kante über die ganze Kanallänge (Kantenmodus). Der Kanal füllt sich nur sehr allmählich aber überall gleichermaßen. Wenn er vollläuft ist der sekundäre Kanal überlastet, und die gesamte MEA von der Luftversorgung abgeschnitten.

Für sehr hydrophile Kanalwände und eine sehr hydrophobe MEA/GDL erhält man den Wand-Modus für:

$$\theta_1 < \theta_2 - \alpha - \frac{\pi}{2} \quad (3)$$

In diesem Zustand ist kein Wasser mehr auf der MEA/GDL und somit die aktive Fläche komplett wasserfrei. Die Tropfen wachsen nur sehr gering an bis sie die gegenüberliegende Wand berühren und entfernt werden. Allerdings erfordert dieser Modus eine sehr gute Benetzbarkeit der Kanalwand welche in der Praxis nur schwer zu realisieren ist.

Dagegen erfordert der Tropfenmodus mit

$$\theta_2 - \alpha + \frac{\pi}{2} > \theta_1 > \alpha + \frac{\pi}{2} - \theta_2 \quad (4)$$

nur moderate Kontaktwinkel und wird für die meisten Materialkombinationen in Brennstoffzellen erreicht (markierter Bereich in Bild 3). Die Tropfen wachsen dabei örtlich begrenzt und verlassen den aktiven Bereich als begrenzte Einheiten welche die Kapazität des sekundären Kanals nicht überschreiten.

3 Herstellung und Experiment

Neben Vorversuchen in gefrästen Mikrokanälen aus PMMA wie in Bild 5 dargestellt und numerischen Strömungssimulationen (Bild 2) wurde das neue Kanalprinzip in einer Brennstoffzelle im Betrieb getestet. Die Gasverteilerstrukturen die zugleich als Elektroden dienen wurden in Graphit gefräst und mittels Polycarbonatplatten gegeneinander verpresst. Ein Fenster ermöglichte die Beobachtung der Wasserformation entlang der Kanalachse (Bild 6).

Als protonenleitfähige Membran wurde Naphion® N112, beladen mit einer katalytischen Schicht von 0.3 mg Platin (Pt) auf der Anodenseite und 0.6 mg Pt auf der Kathodenseite eingesetzt. Diese wurde von zwei teflongetränkten Karbonpapieren ($\theta_2 \sim 105^\circ$) eingeschlossen welche als Gasdiffusionsmedien (GDL) dienen. Eine Kathodengasverteilerstruktur mit vier Kanälen mit konischem Profil wurde angefertigt mit Öffnungswinkeln von $2\alpha=15^\circ$ (zwei Kanäle), $2\alpha=20^\circ$ und $2\alpha=30^\circ$. Die Gesamttiefe der

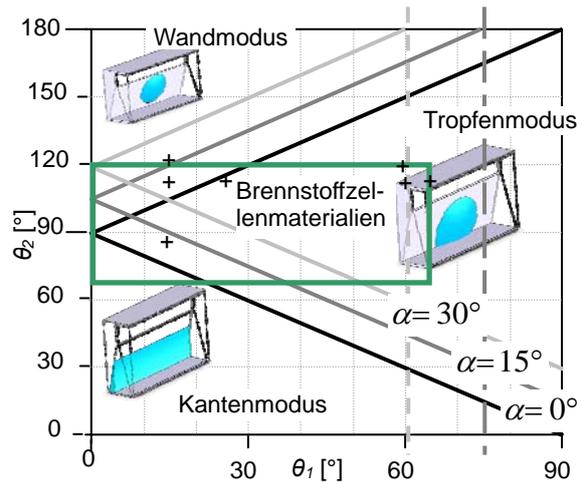


Bild 4: Abhängigkeit der Tropfenformen für halbe Öffnungswinkel $\alpha=0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$. Der Bereich typischer Kontaktwinkel für Brennstoffzellen ist durch ein Rechteck markiert. Die Parameter von Simulationen und Experimenten in dieser Arbeit sind durch ein Kreuz gekennzeichnet ($\alpha = 15^\circ$ and $\alpha = 7.5^\circ$). Die gestrichelte Linien markieren die Concus-Finn Bedingung.

Kanäle beträgt $D = 4000 \mu\text{m}$. Der sekundäre Kanal ist $w = 300 \mu\text{m}$ breit und $d = 1000 \mu\text{m}$ tief.

Die Brennstoffzelle wurde mit Wasserstoff an der Anode (50mbar) und Umgebungsluft (10 mbar) an der Kathode bei Raumtemperatur (22°C) betrieben. Dabei wurde der Strom bei 900 mA cm^{-2} mittels eines Labornetzteiles (PL330P von tti) konstant gehalten. Es wurden Experimente sowohl mit den unbehandelten Graphitteilen ($\theta_1 \sim 60^\circ$) als auch nach Behandlung der Oberfläche mit PEG (Polyethylenglykol) ($\theta_1 \sim 15^\circ$) zur Hydrophilisierung durchgeführt.

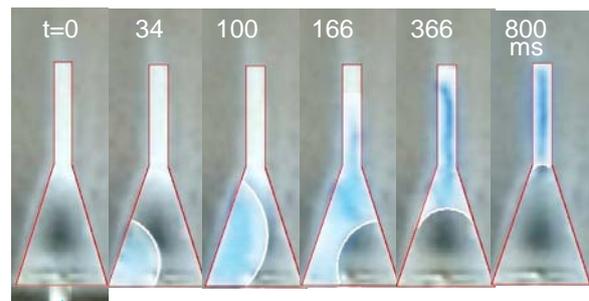


Bild 5: Ein einzelner Tropfen wird mit einer externen Leitung erzeugt und durch kapillare Kräfte entfernt ($W=1400\mu\text{m}$, $D=3333\mu\text{m}$, $w=150\mu\text{m}$, $\alpha=15^\circ$, $\theta_1=20^\circ$, $\theta_2=105^\circ$, $Bo=0,08$).

4 Ergebnisse und Diskussion

In den hydrophil beschichteten Kanälen wurde der Wassertransport für alle Öffnungswinkel beobachtet (Bild 6 a-c). Im Gegensatz zu den Vorstudien und Si-

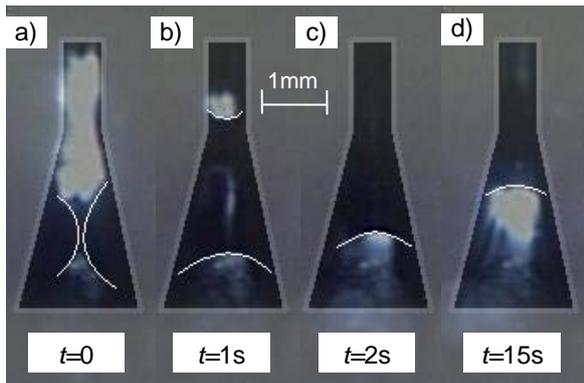


Bild 6: Bilder des Wasseraustrags in der Brennstoffzelle. Zwei Tropfen wachsen an den Wänden(a), vereinigen sich (b) und werden entfernt (c). Nach ca. 15 Sekunden ist der Kanal geleert (d). ($D = 4000\mu\text{m}$; $W = 2032\mu\text{m}$; $w = 300\mu\text{m}$; $2\alpha = 30^\circ$; $\theta_1 \sim 15^\circ$; $\theta_2 = 105^\circ$; $j = 900 \text{ mA cm}^{-2}$; $Bo=0,14$)

mulationen wurden in der Brennstoffzelle oft Paare von Tropfen beobachtet welche sehr symmetrisch an gegenüberliegenden Wänden wuchsen und in den sekundären Kanal gehoben wurden sobald Sie einander berührten.

Die Gaskanäle aus unbehandeltem Graphit mit kleinen Öffnungswinkeln zeigten nur eine geringe Tendenz die Tropfen von der aktiven Fläche zu heben. Das Wasser blieb oft am Eingang zum sekundären Kanal hängen. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den Effekt der Kontaktwinkelhysterese [7] zurückzuführen.

Die Leistung während des Starts der Zelle bei Raumtemperatur im Vergleich zu der Verteilerstruktur mit Referenzkanälen (rechteckig, $1000\mu\text{m} \times 2320 \mu\text{m}$) ist in Bild 7 dargestellt. Während die konischen Kanäle das Leistungsniveau im Bereich des Startniveaus halten, führt das Verstopfen von einzelnen Kanälen bei den Referenzkanälen zu einem stufenweisen Lei-

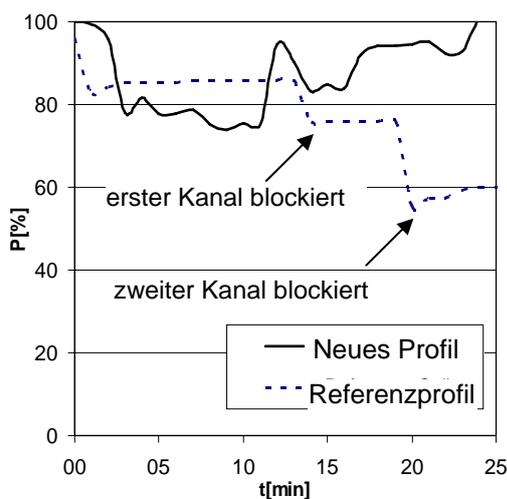


Bild 7: Vergleich der relativen Leistung während des Kaltstarts der Brennstoffzelle bei Verwendung unterschiedlicher Verteilerstrukturen. ($j = 900 \text{ mA cm}^{-2}$).

stungsabfall. Das Blockieren einzelner Kanäle korreliert dabei zeitlich exakt mit den stufenförmigen Leistungseinbrüchen in Bild 7.

5 Zusammenfassung

Ein neues mikrostrukturiertes Kanalprofil für Brennstoffzellen wurde entwickelt und erfolgreich in situ getestet. Die Gasverteilerstruktur ermöglicht den passiven Wasseraustrag von der aktiven Fläche einer PEM Brennstoffzelle. Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben ergeben daß moderate Öffnungswinkel von $2\alpha > 20^\circ$ und kleine Kontaktwinkel sowie eine geringe Kontaktwinkelhysterese am besten für den realistischen Einsatz an der Kathode geeignet sind.

Das neue Design macht externe Pumpen für den Luftaustausch und vor allem das Freispülen der Luftkanäle von Wasser überflüssig und ermöglicht damit prinzipiell sowohl einen höheren Wirkungsgrad als auch einen einfacheren Aufbau von Brennstoffzellen

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Projekts ZE 527/3 und vom deutschen Ministerium für Bildung und Forschung Projekt 03SF0311B unterstützt.

Referenzen

- [1] K. Tüber, D. Pocza, and C. Hebling, "Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 124, no. 2, pp. 403-414, Nov.2003.
- [2] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology, Applications; VOLUME 1: FUNDAMENTALS AND SURVEY OF SYSTEMS* John Wiley & Sons, 2003.
- [3] T. Wüster, "Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse." FZ Jülich, 2005.
- [4] Y. Wang and C. Y. Wang, "Ultra large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 130-135, Jan.2006.
- [5] R. Finn, *Equilibrium Capillary Surfaces*. Stanford: Springer-Verlag, 1986.
- [6] D. Langbein, *Capillary surfaces : shape, stability, dynamics, in particular under weightlessness* Springer, 2002.
- [7] L. C. Gao and T. J. McCarthy, "Contact angle hysteresis explained 113," *Langmuir*, vol. 22, no. 14, pp. 6234-6237, July2006.