

Gasblasengetriebene Pumpe für Mikroreaktoren

Dipl.-Ing. N. Paust, Dipl.-Ing. C. Litterst, Dipl.-Geophys. T. Metz, Prof. Dr. R. Zengerle und Dr. P. Koltay

Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK), Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung, Freiburg, Deutschland

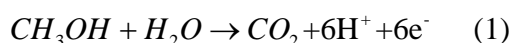
Kurzfassung

Wir präsentieren eine neue Mikropumpe für Flüssigkeiten, die durch Kapillarkräfte angetrieben wird. Als Energiequelle dient die Oberflächenenergie deformierter Gasblasen, die durch chemischen Umsatz in einer Mikro-Direkt-Methanol Brennstoffzelle (Mikro-DMFC) erzeugt werden. Ein konisch ausgeführter Mikrokanal verformt Gasblasen derart, dass sich unterschiedliche Krümmungsradien der Phasengrenzfläche an den Blasenenden ergeben. Die Oberflächenspannung führt dadurch zu einem Druckgradienten entlang der Blase. Dieser induziert schließlich einen konvektiven Fluss, der die Blase zu einem Auslass befördert und dabei die Flüssigkeit pumpt. Ein besonderes Merkmal der präsentierten Struktur ist, dass die Pumprate nicht nur durch die Gasflussrate, sondern auch durch Veränderung der geometrischen Parameter eingestellt werden kann. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn die Gasflussrate z.B. aufgrund einer vorgegebenen Reaktionskinetik festliegt, die Pumprate aber frei wählbar sein soll. In Experimenten wurden Pumpraten von bis zu 13% des eingeleiteten Gasvolumenstroms gemessen. Damit eignet sich das Pumpprinzip zur vollständig autonomen Versorgung von Mikro-DMFCs.

1 Einleitung

In Mikroreaktoren mit mehrphasigen Pro- oder Edukten stellt die Oberflächenspannung zwischen den Phasen eine entscheidende Einflussgröße für die Ver- und Entsorgung des Systems dar. Aufgrund von Oberflächeneffekten können Gasblasen Zu- und Ableitungen blockieren [1], Transportvorgänge zu reaktiven Flächen wie z. B. Katalysatorschichten behindern [2;3] und zu hohen Druckverlusten in den Kanalsystemen führen [3]. In entsprechend ausgelegten Systemen hingegen, kann die Oberflächenenergie deformierter Gasblasen genutzt werden, um Transportvorgänge im Reaktor zu beschleunigen und eine Selbstversorgung des Reaktors mit Reaktanden zu realisieren [4;5]. Die Komplexität des Systems wird damit drastisch reduziert, da keine externen Pumpen benötigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die Nutzbarmachung von Oberflächeneffekten in Mikroreaktoren exemplarisch an einer vollständig passiven Direkt Methanol Brennstoffzelle (DMFC) untersucht und diskutiert. Diese DMFC kommt ohne externe Pumpen aus. Die Brennstoffzufuhr wird alleine durch deformierte CO₂ Blasen aufrechterhalten, die beim Betrieb der Zelle an der Anode als Nebenprodukt anfallen:



Aufbauend auf unserer vorausgegangenen Arbeit, die ein passives Entgasungssystem für eine Mikro-DMFC vorstellte [5], liegt der Fokus in der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung der Flussrate der flüssigen Methanollösung, die durch die Bewegung der Gasblasen induziert wird.

1.1 Funktionsprinzip

Bild 1 zeigt eine schematische Darstellung einer anwachsenden Gasblase in einem konischen Mikrokanal mit benetzenden Oberflächen (Kontaktwinkel $\theta < 10^\circ$). Sobald die anwachsende Gasblase die obere Kanalwand erreicht, wird sie durch die obere und untere Kanalwand deformiert (Bild 1, $t=t_2$).

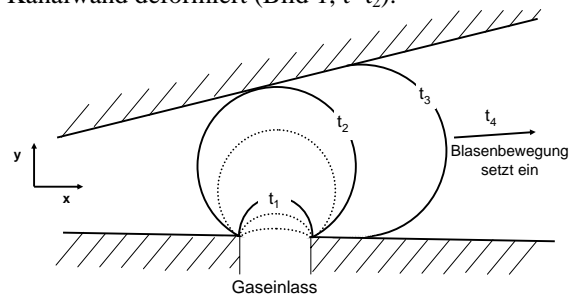


Bild 1 Schematische Darstellung einer anwachsenden Gasblase in einem konischen Mikrokanal.

Unterschiedliche Krümmungsradien der Phasengrenzfläche an den Vorder- und Rückseiten der Gasblase induzieren eine Druckdifferenz, die die Blase in Richtung des sich aufweitenden Kanals transportiert. Bevor sich die Blase vom Einlass ablöst wirkt das sogenannte Pinning, eine Haltekraft, die der Blasenbewegung entgegen wirkt [6] (Bild 1, $t=t_3$). Ab einer kritischen Druckdifferenz kann die Pinning-Kraft überwunden werden, und die Blase setzt sich in Richtung des sich aufweitenden Kanals in Bewegung. In Abhängigkeit der Größe der Gasblase zum Zeitpunkt des Loslaufens (Bild 1, $t=t_4$), können verschiedene Pumpmoden realisiert werden: (i) blockierender Modus und (ii) nicht blockierender Modus. Im blockierenden Modus (Bild 2a) füllt die wandernde Gasblase

den gesamten Kanal aus. Die durch die Blase verdrängte Flüssigkeit wird vor der Blase hergeschoben und aus der Reaktionskammer heraustransportiert, auf der Rückseite läuft Flüssigkeit nach. Dadurch wird die gewünschte Pumpwirkung erzeugt. Im nicht blockierenden Modus (Bild 2b) füllt die Gasblase nur einen Teil des Kanals aus. Ein Großteil der verdrängten Flüssigkeit zirkuliert direkt um die Blase herum. In Abhängigkeit der Größe des um die Blase frei bleibenden Querschnitts stellt sich ein geringerer bis verschwindender Pumpeffekt ein.

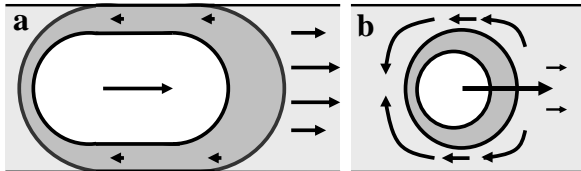


Bild 2 Schematische Darstellung von wandernden Gasblasen in konischen Mikrokanälen. a) Blockierender Pumpmodus, b) Nicht blockierender Pumpmodus.

Im Folgenden wird das Verhältnis des durch die Blasen induzierten flüssigen Volumenstroms zur Gasflussrate als Pumpeffizienz p_{eff} bezeichnet. Betrachtet man den Spezialfall einer DMFC, so ist der Molenstrom des umgesetzten Methanols gleich dem Molenstrom des erzeugten Kohlendioxids (vgl. Gleichung (1)). In diesem Fall ergibt sich die für die kontinuierliche Versorgung der Brennstoffzelle minimal erforderliche Pumpeffizienz zu:

$$p_{eff} = \frac{M_{CO_2} C_B}{\rho_{CO_2}} \quad (3)$$

Hierbei stellt M_{CO_2} das Molekulargewicht und ρ_{CO_2} die Dichte von Kohlendioxid dar. Im Experiment wird Methanol in Form einer wässrigen Lösung mit der Konzentration C_B zugeführt. Sie liegt bei der DMFC üblicherweise zwischen $C_B = 1-4 \text{ mol l}^{-1}$ [7]. Im Rahmen dieser Studie wurde mit einer Konzentration von $C_B = 4 \text{ mol l}^{-1}$ gearbeitet. Bei Standardbedingungen ergibt sich demnach eine minimale erforderliche Pumpeffizienz von $p_{eff} = 1\%$, um eine DMFC kontinuierlich mit Brennstoff zu versorgen. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Pumpeffizienz von dem hier vorgeschlagenen Pumpmechanismus mit ausreichender Sicherheit bereitgestellt werden kann.

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Transparenter Mikrokanal

Das Pumpverhalten der mit Gasblasen angetriebenen Mikrokanäle wurde experimentell in einem transparenten fluidischen Muster untersucht. Der Gasfluss (Luft) wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe über drei gleichmäßig verteilte Gaseinlässe am Boden des koni-

schen Mikrokanals erzeugt. Dadurch konnten die Randbedingungen (Gasvolumenstrom und Oberflächeneigenschaften der Kanalwände) gut kontrolliert und variiert werden. Bild 3 zeigt eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Die verwendeten Muster wurden in PMMA heißgeprägt. Untersucht wurden Kanäle mit einem Öffnungswinkel von 1.5° und 3° , einer Breite von 3 mm und einer Länge von 20mm. Die Kanalhöhe auf der schmalen Einlassseite betrug 0,8 mm. Zur optischen Messung diente eine Webcam (Phillips SPC 900). Die Flussraten der Flüssigkeit wurden mit einem Strömungssensor (Sensirion Typ ASL1430-16) bestimmt. Um eine nahezu vollständige Benetzung ($\theta \rightarrow 0^\circ$) zu erreichen, wurden die Kanalwände mit einer Siliziumoxidschicht beschichtet.

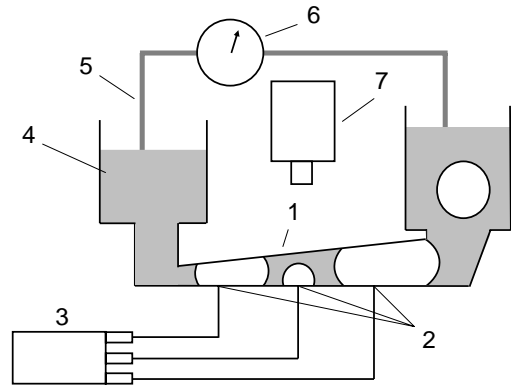


Bild 3 Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der transparenten Mikrokanäle. 1 Konischer Kanal; 2 Gaseinlässe $\varnothing = 0,6 \text{ mm}$; 3 Spritzenpumpe Braun Melsung; 4 Reservoir; 5 Silikonschlauch $\varnothing_{innen}=1\text{mm}$; 6 Strömungssensor; 7 Kamera.

2.2 DMFC

Um die Anwendbarkeit der vorgestellten Struktur im Brennstoffzellenbetrieb zu demonstrieren, wurde eine Testzelle angefertigt. In Bild 3 ist eine Explosionsansicht des Brennstoffzellenaufbaus dargestellt. Drei Zellen mit jeweils drei parallelen Kanälen sind nebeneinander angeordnet. Bild 4 zeigt ein Photo der zusammengebauten Zelle. Für die Untersuchungen wurden die Reservoirs der einzelnen Zellen (Bild 4, (1)) mit einer vier Molaren wässrigen Methanollösung befüllt. Die Kathodenseite der Zelle ist zur Umgebung hin offen und „atmet Luft“ [7]. Die Zelle arbeitet demnach vollständig passiv.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Pumpraten im Mikroanal

Zunächst wurden die Mikrokanäle in den transparenten Mustern im Hinblick auf die beiden Pumpmoden

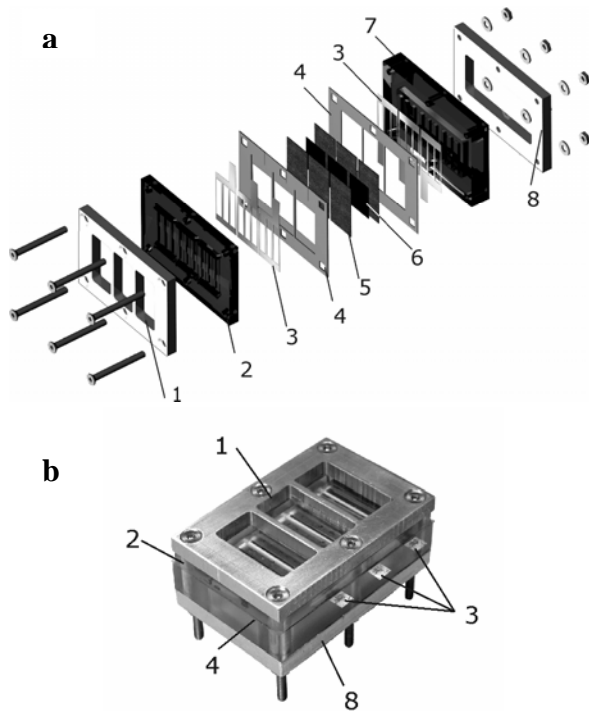


Bild 4 a) Explosionsansicht des Brennstoffzellen-aufbaus mit passiver Methanolversorgung. b) Photo der zusammgebauten Zelle. 1 Reservoir; 2 Anodenflowfield; 3 Elektrische Kontaktierung; 4 PDMS Dichtung; 5 Gasdiffusionsschicht; 6 Membran Elektroden Einheit; 7 Kathodenflowfield; 8 Untere Halterung.

(blockierend bzw. nicht blockierend) hin untersucht. Dafür wurde die Blasenlänge zum Zeitpunkt des Abrisses über den drei Gaseinlässen mit Hilfe von Bildaufzeichnungen bestimmt und in Bild 5 aufgetragen.

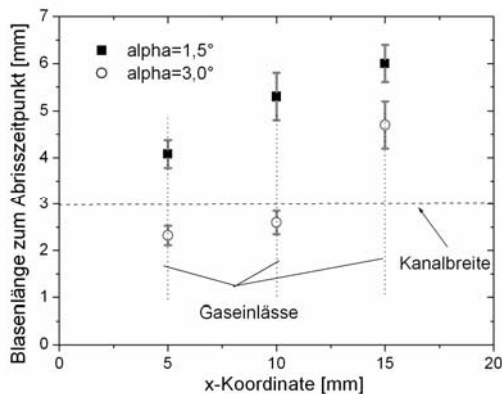


Bild 5 Blasenlänge zum Abrisszeitpunkt von den Gaseinlässen.

Im Kanal mit einem Öffnungswinkel von 3° reißen die Blasen von den vorderen beiden Einlässen ab, ohne dabei den Kanal vollständig zu blockieren. Lediglich bei dem dritten Einlass ist die Blasenlänge beim Abriss mit knapp 5 mm größer als die Kanalbreite und blockiert somit den Kanal vollständig.

In Bild 6 (oben) sind die durch wandernde Gasblasen induzierten Volumenströme der flüssigen Phase über dem durch die drei Einlässe eingeleiteten Gasfluss aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Volumenstrom für beide Kanäle mit zunehmender Gasflussrate nahezu proportional ansteigt. Aufgrund des dominierenden blockierenden Pumpmodus im 1,5° Kanal ist der Volumenstrom dort nahezu doppelt so hoch wie im 3° Kanal.

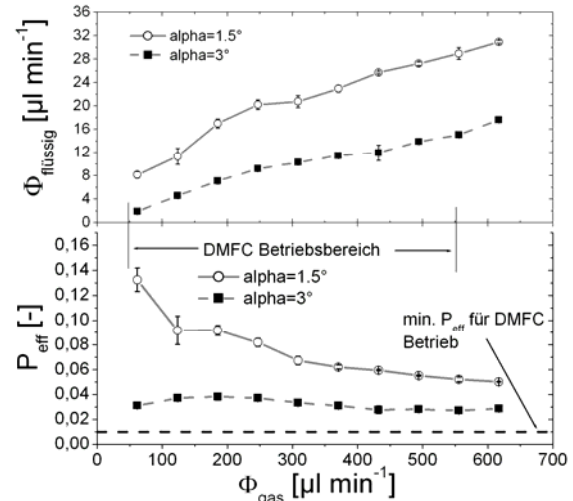


Bild 6 Pumpraten $\Phi_{\text{flüssig}}$ und Pumpeffizienz P_{eff} der durch Gasblasen angetriebenen Mikropumpe bei unterschiedlichen Gasflussraten Φ_{gas} .

Die maximale Pumpeffizienz (Bild 4 unten) tritt im 1,5° Kanal bei der kleinsten untersuchten Gasflussrate auf und liegt bei $p_{\text{eff}} = 13\%$. Bei ansteigenden Gasflussraten sinkt die Pumpeffizienz im 1,5° Kanal bis auf $p_{\text{eff}} = 5\%$ bei maximalem Gasfluss, während sie im 3° Kanal nahezu konstant bei $p_{\text{eff}} = 3\%$ liegt. Ersteres ist darauf zurückzuführen, dass im blockierenden Modus der mittlere Volumenanteil der flüssigen Phase im Kanal mit steigendem Gasfluss abnimmt. Damit werden die von den einzelnen Gasblasen transportierten Flüssigkeitslinsen kleiner und die Pumpeffizienz sinkt. Im nicht blockierenden Modus steigt bei zunehmender Gasflussrate lediglich die Frequenz mit der die Blasen ausgetragen werden. Der Volumenanteil der flüssigen Phase und damit auch die Pumpeffizienz bleiben nahezu konstant.

In beiden Kanälen liegt die Pumpeffizienz für alle Gasflussraten, die beim typischen Betrieb von DMFCs auftreten, über dem für den Betrieb minimal erforderlichen Wert von $p_{\text{eff}} = 1\%$. Somit ist der Pumpmechanismus zur rein passiven Versorgung von DMFCs ohne externe Pumpsysteme geeignet.

3.2 Betrieb der passiven DMFC

In Bild 7 sind während des Brennstoffzellenbetriebs auf der Anodenseite auftretende Kohlendioxid Gasblasen abgebildet. Der Öffnungswinkel der drei paral-

lel angeordneten Versorgungskanäle beträgt 3° . Die Kanalunterseite wird nun durch die poröse Gasdiffusionsschicht der Zelle gebildet. Dadurch werden „pinning“ Effekte gegenüber glatten Kanalwänden verstärkt und es stellt sich der blockierende Modus durchgängig auch im 3° Kanal ein. Insbesondere im unteren Kanal ist zu erkennen, dass der Meniskus der Gasblase auf der Rückseite aufgrund des Kontaklinienpinnings abgeflacht ist, während die Blasenvorderseite eine wesentlich stärkere Krümmung zeigt.

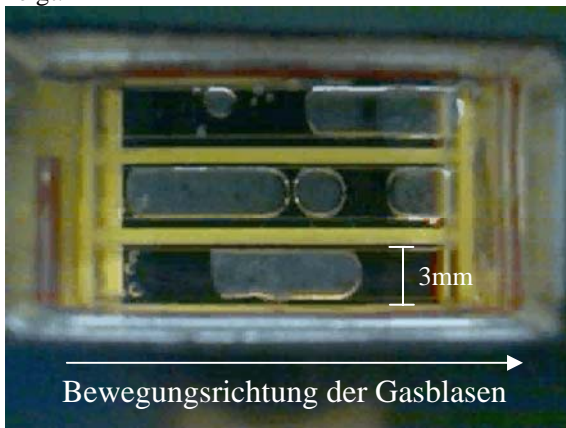


Bild 7 Kohlendioxidblasen im Anodenflowfield während des Brennstoffzellenbetriebs.

In Bild 8 ist die Leistung der DMFC für zwei verschiedene Betriebspunkte über die Zeit aufgetragen. Bei dem einen Betriebspunkt (anfängliche Ausgangsleistung $3,6 \text{ mW cm}^{-2}$) entstanden Blasen und durch den beschriebenen Pumpeffekt wurde eine Methanolnachführung erreicht, die eine Betriebsdauer von 140 min ermöglichte, bis das im Reservoir bereitgestellte Methanol vollständig verbraucht war. Die Brennstoffzelle versorgte sich also aufgrund der kapillar getriebenen Blasenbewegung vollständig passiv. Bei dem anderen Betriebspunkt (anfängliche Ausgangsleistung $2,7 \text{ mW cm}^{-2}$) entstanden keine Gasblasen (graue Linie), da die Löslichkeitsgrenze des CO_2 offensichtlich nicht überschritten war.

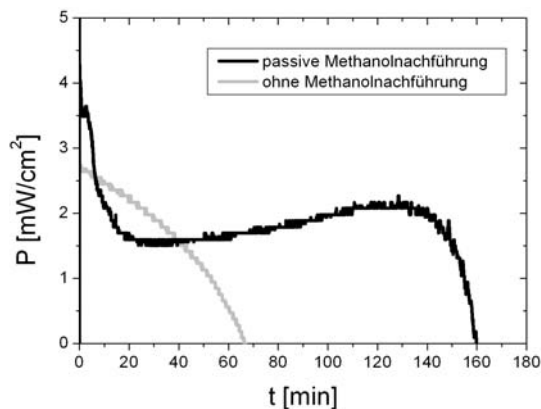


Bild 8 Leistungskennlinie der DMFC von zwei verschiedenen Betriebspunkten mit und ohne Blasenbildung.

Da ohne Blasenbewegung auch kein Brennstoff nachgeführt wurde, sank die Leistung innerhalb der ersten 65 Betriebsminuten kontinuierlich bis zum Nullpunkt ab.

4 Fazit

In der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass die Gasblasenbewegung in der vorgestellten konischen Kanalstruktur eine ausreichende Flüssigkeitskonvektion induziert, um eine DMFC mit Brennstoff zu versorgen. Die experimentell bestimmten Pumpraten steigen annähernd proportional mit dem Gasfluss. Durch eine Verkleinerung des Öffnungswinkels konnte der Pumpmodus verändert und damit der Volumenstrom der Flüssigkeit bei gleich bleibendem Gasfluss verdoppelt werden. Angewendet auf eine DMFC, konnte ein vollständig passiver Betrieb realisiert werden, in dem sich jeder einzelne Kanal selbsttätig mit Brennstoff versorgt. Damit wurde ein kompaktes ohne externe Pumpen auskommendes Brennstoffzellensystem demonstriert.

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.

5 Literatur

- [1] J. Kohnle et.al: A unique solution for preventing clogging of flow channels by gas bubbles; Las Vegas: 2002 *IEEE MEMS*
- [2] C. W. Wong et. al: Transient capillary blocking in the flow field of a micro-DMFC and its effect on cell performance, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 8, p. A1600-A1605, 2005.
- [3] P. Gravesen et al.: Microfluidics-a review *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 3, no. 4, pp. 168-182, Dec.1993
- [4] D.D Meng and C.-J. Kim: Embedded self-circulation of liquid fuel for a micro direct methanol fuel cell in *Proc. of IEEE MEMS 2007 Kobe*: 2007, pp. 85-88.
- [5] C. Litterst et.al: Increasing μ DMFC efficiency by passive CO_2 bubble removal and discontinuous operation," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, no. 9, p. S248-S253, Aug.2006.
- [6] L. C. Gao and T. J. McCarthy: Contact angle hysteresis explained *Langmuir*, vol. 22, no. 14, pp. 6234-6237, July2006.
- [7] C. Y. Chen and P. Yang, "Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 123, no. 1, pp. 37-42, Sept.2003.