

## Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen mit mikrostrukturierten Stromkollektorfolien

S. Krumbholz<sup>1</sup>, S. Wagner<sup>2</sup>, O. Al-Karagoly<sup>1</sup>, R. Hahn<sup>2</sup>, H. Reichl<sup>1</sup>

<sup>1</sup> TU-Berlin, FSP Technologien der Mikroperipherik, Gustav-Meyer-Allee 25, 13355 Berlin

<sup>2</sup> Fraunhofer IZM-Berlin, Gustav-Meyer-Allee 25, 13355 Berlin

E-Mail: steffen.krumbholz@tu-berlin.de

### Kurzfassung

Im Folgenden wird der Einsatz von mikrostrukturierten Stromkollektorfolien in Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen (DMFC) vorgestellt, welche bezogen auf die Sauerstoffversorgung auf einen passiven Betrieb ausgelegt sind. Hierbei werden 3D-strukturierte polymere Kanalstrukturen und mikrostrukturierte Metallgitter als Stromkollektoren verwendet, um eine Funktionstrennung und damit eine vereinfachte Aufbautechnologie zu erreichen. Es wurden Zellen realisiert und untersucht, die in einem sogenannten Bizellenkonzept aufgebaut sind. Hierbei stehen sich zwei Kathoden gegenüber, die über eine gemeinsame Kanalstruktur mit Luftsauerstoff versorgt werden.

Die aufgebauten Brennstoffzellen wurden mit variierten Öffnungen der kathodenseitigen Stromkollektoren charakterisiert und miteinander verglichen. Hier wird deutlich, dass Stromkollektoren mit geringerem Öffnungsverhältnis zu einer besseren Performance der DMFC führen. Damit konnte gezeigt werden, dass die kleinen Öffnungen des kathodenseitigen Stromkollektors durch die Widerstandsminimierung stärker zur Leistungssteigerung beitragen, als dass die Stofftransportmechanismen der Kathodenseite gehemmt werden.

### 1 Einleitung

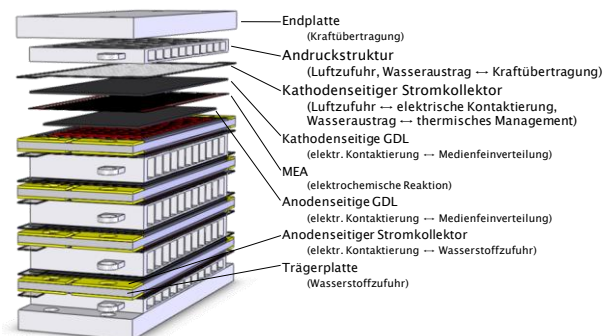
Um eine Leistungsanpassung eines Brennstoffzellensystems an eine potentielle Anwendung vornehmen zu können, ist das Stapeln von Einzelzellen bei DMFC gängige Praxis. Die Grundfläche wird dem Strombedarf der Anwendung angepasst, da die gewählte Aufbautechnologie einer Brennstoffzelle eine bestimmte Flächenstromdichte im Arbeitspunkt aufweist. Durch die elektrische Serienschaltung mehrerer Einzelzellen wird die benötigte Spannungsvervielfachung erreicht.

Trotz der Stapelbauweise als Zellenverbund soll das System auf der Luftseite möglichst selbstatmend betrieben werden, damit keine zusätzlichen Pumpen oder Lüfter für die Versorgung mit Luftsauerstoff auf der Kathodenseite vorgesehen werden müssen. Dieses ermöglicht einen einfachen Aufbau und eine simple Betriebsführung. Weiterhin besteht jede Zelle aus standardisierten anodenseitigen und kathodenseitigen Gasdiffusionslagen (GDL) und einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA).

Um einen passiven oder semipassiven Betrieb der Brennstoffzelle zu ermöglichen, beinhaltet das Aufbaukonzept (Bild 1) Andruckstrukturen mit einem großen Öffnungsverhältnis, die als 3D-strukturierte Polymerbauteile realisiert wurden. Das verwendete Rapid-Prototyping-Verfahren erlaubt eine ausreichende Strukturtreue und einen Anwendungsbereich der Brennstoffzellen bis 60 °C. Zwischen Andruckstruktur und kathodenseitiger GDL wird ein Stromkollektor eingefügt, der durch mikrostrukturierte Öffnungen die Versorgung mit Luftsauerstoff ermöglicht. Außerdem sind die Öffnungsbreiten der Andruckstrukturen so dimensioniert, dass die resultierende Flächenkraft für ein ausreichendes Kontaktverhalten zwi-

schen Stromkollektor und GDL, sowie GDL und Elektrode sorgt.

Da auch auf der Anodenseite polymere Strömungsfelder verwendet werden, ist auch hier ein separater Stromkollektor nötig. Trotz der zusätzlich nötigen metallischen Stromkollektoren lässt sich durch dieses Aufbaukonzept im Vergleich zu Bipolplatten aus Graphit eine größere gravimetrische Leistungsdichte erreichen.



**Bild 1** Konzept eines luftseitig passiven DMFC-Stapels

Verschiedene Arbeiten am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration Berlin haben gezeigt, dass die Leistung der mit dieser Technologie aufgebauten Brennstoffzellen stark von den gewählten Geometrieverhältnissen abhängt [1,2]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Einflüsse der Öffnungsverhältnisse der verwendeten Stromkollektoren bei DMFC untersucht.

## 2 Auswahl und Design der Komponenten

### 2.1 Auswahl von GDL und MEA

Auf der Anodenseite wurde die GDL Sigracet 35ac und auf der Kathodenseite die GDL Sigracet 35cc verwendet, beide werden von SGL TECHNOLOGIES GmbH hergestellt. Als MEA kam eine Dreilagene-MEA aus Nafion 115 von balticFuelCels GmbH zum Einsatz. Diese MEA haben eine anodenseitige Beladung mit  $3 \text{ mg/cm}^2 \text{ PtRu}$  (PtRu black, 1:1) und eine kathodenseitige Beladung mit  $1,2\text{-}1,4 \text{ mg/cm}^2 \text{ Pt}$  (Pt on advanced carbon).

### 2.2 Design des anodenseitigen Strömungskanals

Da mit flüssigen Reaktanden betriebene Brennstoffzellen wie die DMFC stark durch das Strömungsverhalten des Brennstoffes im Anodenraum beeinflusst werden können, wurden Ergebnisse einer fluidischen Simulation [3] beim Design der Anodenströmungsstrukturen berücksichtigt. So wurde eine Kanalstruktur aus drei verschlängten Mäandern realisiert, die geringe Querströmungen aufweist und damit einen guten Austrag der Kohlendioxid-Blasen bei geringem Druckverlust und gleichmäßiger Brennstoffverteilung ermöglicht (Bild 2). Tabelle 1 zeigt die verwendeten Abmessungen. Die Komponenten für den Strömungskanal wurden mittels Stereolithographie, einem Rapid Prototyping-Verfahren, aus Nylon hergestellt. Die Temperaturbeständigkeit ist hierbei bis  $60^\circ\text{C}$  gewährleistet und für den DMFC-Betrieb unter selbstatmenden Bedingungen ausreichend.

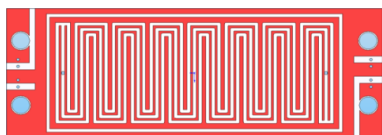


Bild 2 Anodenseitige Strömungsstruktur

Tabelle 1

Kanaltiefe	400 $\mu\text{m}$
Kanalbreite	600 $\mu\text{m}$
Stegbreite	400 $\mu\text{m}$
Gesamte Kanallänge	284 mm

### 2.3 Design der Andruckstrukturen

Das Konzept der offenen Andruckstrukturen wurde am Fraunhofer IZM und an der TU Berlin in vorangegangenen Arbeiten an PEM-Brennstoffzellen entwickelt [4] und für DMFC übernommen und angepasst. Hier zeigt sich, dass Öffnungen von 4 mm Breite und einer Höhe von 2 mm je Einzelzelle eine optimale Sauerstoffzufuhr aus der Umgebungsluft gewährleisten [5], was durch eigene Voruntersuchungen bestätigt werden konnte. Gleichzeitig bleibt die Forderung nach möglichst gleichmäßig verteilten Anpressdrücken erfüllt [4]. Die Andruckstrukturen wurden ebenfalls durch das Rapid Prototyping-Verfahren Stereolithographie aus Nylon hergestellt (Bild 3). Tabelle 2 zeigt die verwendeten Abmessungen.



Bild 3 Andruckstruktur „4x4 mm“

Tabelle 2

Kanalhöhe	4 mm
Kanalbreite	4 mm
Stegbreite	0,6 mm
Kanallänge	24 mm

### 2.4 Design der Stromkollektoren

Da für die anodenseitige Strömungsstruktur und die kathodenseitigen Andruckstrukturen polymere Komponenten verwendet wurden, wurden zusätzlich metallische Stromkollektoren eingesetzt (Bild 4, Tabelle 3). Diese wurden durch Nassätzen aus Edelstahlfolien (1.4571) hergestellt. Für einen optimalen elektrischen Kontakt zur GDL-Oberfläche wurden die Stromkollektoren zusätzlich galvanisch vergoldet. Die Schichtdicke wurde hierbei mit  $2 \mu\text{m}$  Gold verhältnismäßig dick gewählt, um mögliche Korrosionseinflüsse während der Versuchsdauer auszuschließen.

Das Design der Stromkollektoren wird von einer Betrachtung des ohmschen Widerstandes des Bauteils selbst und des Kontaktwiderstandes zur GDL maßgeblich bestimmt. So sind kleine Öffnungen von Vorteil, um große Kontaktflächen und damit einen kleinen Kontaktwiderstand, sowie eine große Leiterbreite und damit kleinen Ableitwiderstand zu erhalten. Im Gegensatz dazu ermöglichen größere Öffnungen eine bessere Sauerstoffversorgung aus der andiffundierten Luft und einen besseren Wasserausstrag aus der Brennstoffzelle. Zusätzlich zum produzierten Wasser fällt bei der DMFC Permutationswasser an, welches durch das Konzentrations- und Druckgefälle durch die MEA gedrückt wird und ausgetragen werden muss. Auf die Kathodenseite permeiertes Methanol muss ebenfalls rasch ausgetragen werden.

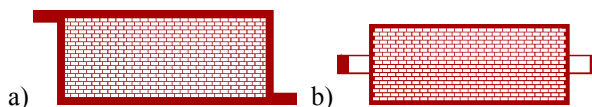


Bild 4 Grunddesign der Stromkollektoren, a) kathodenseitig, b) anodenseitig

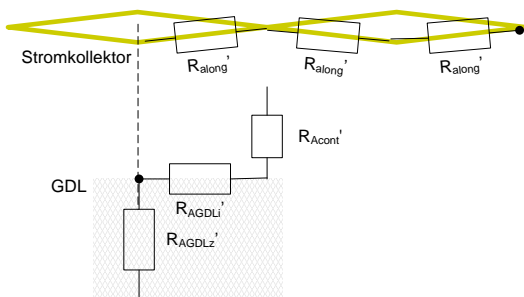
Tabelle 3

Öffnungslänge	2 mm	1 mm	0,6 mm
Öffnungsbreite	1 mm	0,5 mm	0,3 mm
Stegbreite	200 $\mu\text{m}$		

#### 2.4.1 Auslegung der Stromkollektoren

Das ohmsche Verhalten der realisierten Stromkollektoren wurde untersucht und in Abhängigkeit der Öffnungsverhältnisse gegenübergestellt [2]. Bei kleinerem Öffnungsverhältnis reduzieren sich Kontakt- und Längswiderstand, während der GDL-Widerstand in z-Richtung konstant bleibt.

Für die hier gezeigten Stromkollektoren wurde ein Ersatzschaltbild (Bild 6) aufgestellt und mathematisch beschrieben. Hierbei sind die maßgeblichen veränderbaren Widerstände der Kontaktwiderstand  $R_{Acont}$  (Gl. 1) und der Längswiderstand  $R_{along}$  (Gl. 2).



**Bild 6** Ersatzschaltbild der ohmschen Komponenten

$$R_{Acont} = \frac{R_{contact}}{landing} \quad \text{Gl. 1}$$

$$landing = 1 - \left( \frac{(lwd - land)(swd - land)}{lwd \cdot swd} \right)$$

$$R_{along} = \frac{R_{bulk} \parallel R_{met}}{3 \cdot cp^2} \quad \text{Gl. 2}$$

$$R_{bulk} = \frac{\rho_{bulk} \cdot l_{cell}}{A} \quad \text{mit } A = h_{bulk} \left( 2 \cdot frame + (b_{cell} - 2 \cdot frame) \frac{land/2 + bar/2}{swd} \right)$$

$$R_{met} = \frac{\rho_{met} \cdot l_{cell}}{A} \quad \text{mit } A = 2 \cdot h_{met} \left( 2 \cdot frame + (b_{cell} - 2 \cdot frame) \frac{bar}{swd} \right)$$

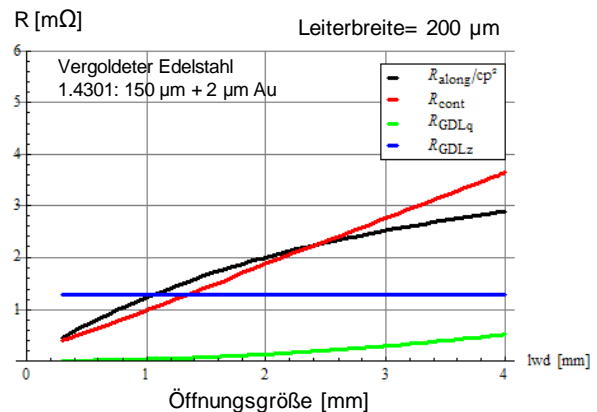
Für den Kontaktwiderstand ist die Materialkombination für eine standardisierte geschlossene Grundfläche zu untersuchen und als  $R_{contact}$  zu ermitteln. Für die Kombination Gold-GDL wurde mit Hilfe einer kraftabhängigen Widerstandsmessung ein Messwert von 4 mΩ cm<sup>2</sup> ermittelt.

Bei der Berechnung des Längswiderstandes  $R_{along}$  wird angenommen, dass der Strom der Brennstoffzelle homogen über die ganze Zellfläche verteilt in den Stromkollektor eingepreßt wird. Dadurch ergibt sich aus Rechnung über die ohmsche Verlustleistung der Faktor 1/3. Die Variable  $cp$  steht für die Anzahl der äußeren Anschlusspunkte, wobei eine zweiseitige Ankontaktierung als optimal angesehen wird. Ein einseitiger Kontakt würde zu einem nichtlinearen Spannungsverlauf über den Stromkollektor führen, der Potentialunterschiede und damit eine stark inhomogene Stromdichteverteilung in der Katalysator-Elektrodenschicht hervorruft. Die weiteren Modellparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4**

$l_{cell}$	Zelllänge
$b_{cell}$	Zellbreite
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$h_{met}$	Schichtdicke
$h_{bulk}$	Höhe des Stromkollektors
$frame$	Breite des umlaufenden Rahmen
$land$	Kontaktfläche eines Steges
$bar$	mittlere Breite eines Steges
$lwd$	langer Öffnungsabstand
$swd$	kurzer Öffnungsabstand

Aus der Berechnung ergibt sich der in Bild 7 dargestellte Verlauf der betrachteten Widerstandskomponenten in Abhängigkeit von der Öffnungsgröße. Es zeigt sich ein Gleichgewicht zum konstant angenommenen GDL-Widerstand  $R_{GDLz}$  bei einem langen Öffnungsmaß von 1 mm bis 1,4 mm.



**Bild 7** Abhängigkeit der Widerstandskomponenten von der Öffnungsgröße beim spezifischen Stromkollektor

### 3 Aufbau und elektrische Charakterisierung der DMFC

Die strukturierten Edelstahlfolien sind 200 µm dick und weisen versetzte Öffnungen mit variierten Kantenlängen auf. Die Stegbreiten wurden dabei mit 200 µm konstant gehalten. Untersucht wurden Stromkollektoren mit Öffnungen mit einem Mittenabstand von 2x1 mm, 1x0,5 mm und 0,6x0,3 mm (Bild 8).



**Bild 8** Stromkollektoren mit Öffnungen mit einem Mittenabstand von 2x1 mm, 1x0,5 mm und 0,6x0,3 mm

Im Schliffbild (Bild 9) wird das Profil einer Leiterbahn deutlich und unterstützt die im Modell getrennte Betrachtung von Kontaktbreite und Leiterbreite.

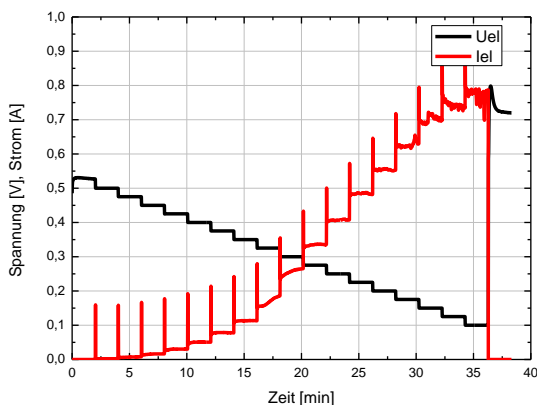


**Bild 9** Schliffbild eines 0,6x0,3 mm-Stromkollektors

Aus den beschriebenen Komponenten wurden Einzelzellen aufgebaut. Für die Charakterisierung der aufgebauten DMFC wurde ein Messplatz verwendet, der es erlaubt, die zugeführte Methanollösung zu beheizen und die Zelltemperatur durch zusätzliche Heizplatten zu kontrollieren. Die Systeme wurden bei einer mittleren Zelltemperatur von 40°C betrieben. Das Methanol wurde als eine 0,5 molare Lösung zugeführt und in einem ausreichend großen

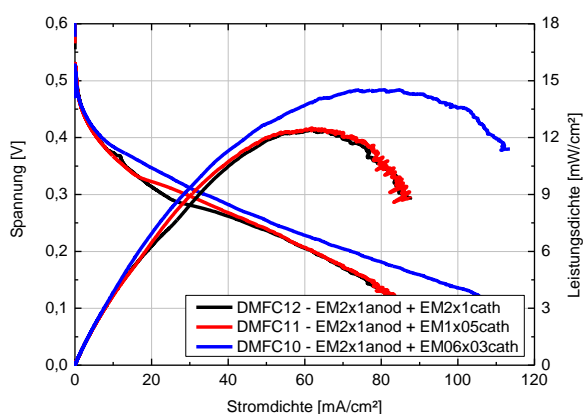
und ebenfalls beheizbaren Reservoir bereitgehalten. Die Brennstoffzellen wurden durch eine PC-gesteuerte elektronische Last (Keithley 2601) mit Stufenkennlinien und Scankennlinien belastet.

Zunächst wurde jede Zelle durch eine galvanostatische Belastung über 15 Minuten konditioniert. Danach wurden potentiostatische Stufen für jeweils zwei Minuten gehalten und der Stromverlauf protokolliert. Die dabei auftretenden Spitzen des Stromverlaufs im Umschaltzeitpunkt sind durch den Messaufbau bedingt und stellen keine Eigenschaft der Brennstoffzelle dar. Bild 10 zeigt eine so erzeugte Stufenkennlinie exemplarisch für DMFC11. Bei Stromstärken größer  $0,6 \text{ A} = 60 \text{ mA/cm}^2$  werden zunehmende Störungen im Verlauf der Kennlinie deutlich, welche als Probleme im Wassermanagement gedeutet werden müssen. Die Zelle befindet sich dann nahe dem Kurzschluss und wird durch die folgerichtige Transporthemmung auf der Kathodenseite in der Leistung begrenzt.



**Bild 10** Stufenkennlinie der DMFC11

Abschließend wird in Bild 11 der Verlauf der Stromspannungscharakteristik für die Zellen DMFC10, DMFC11 und DMFC12 gezeigt.



**Bild 11** Vergleich der DMFC10, DMFC11 und DMFC12, mit anodenseitigem 2x1 mm-Stromkollektor, kathodenseitig variiert zwischen 2x1 mm-, 1x0,5 mm- und 0,6x0,3 mm-Stromkollektoren

Alle vermessenen Brennstoffzellen zeigen das Leistungsmaximum bei einer Klemmenspannung von etwa

0,2 V, was dem ohmsch dominierten Kennlinienverlauf entspricht. Die höchste Gesamtleistung erreicht DMFC10, welche mit einem kathodenseitigen Stromkollektor mit den Öffnungsmaßen 0,6x0,3 mm aufgebaut wurde. Da die DMFC10 die geringsten Werte der betrachteten Widerstandskomponenten beinhaltet, lässt sich schließen, dass die kleinen Öffnungen des kathodenseitigen Stromkollektors durch die Widerstandsminimierung stärker zur Leistungssteigerung beitragen, als die Stofftransportmechanismen der Kathodenseite gehemmt werden.

## 4 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass durch die verwendete Aufbautechnologie eines DMFC-Stapels der luftseitig passive Betrieb auch in einem Stapelaufbau möglich ist. Dabei werden ausreichend hohe Leistungen der Einzelzellen von fast  $15 \text{ mW/cm}^2$  erreicht. Außerdem wurde das Nebenziel einer besonders leichten Brennstoffzelle erreicht und die Funktion einer neuartigen einfachen Aufbautechnologie für DMFC nachgewiesen. Es wurde festgestellt, dass kleinere Öffnungen des kathodenseitigen Stromkollektors durch die Widerstandsminimierung stärker zur Leistungssteigerung beitragen, als die Stofftransportmechanismen der Kathodenseite gehemmt werden. Ob dies für noch kleinere Öffnungen gilt, ist Gegenstand laufender Untersuchungen. Außerdem werden Dauerversuche durchgeführt, um einen Einfluss von Transportmechanismen im stationären Betrieb zu evaluieren.

## 5 Bekanntmachung

Diese Arbeit wurde durch das BMBF im Rahmen des Forschungsprojektes 03SF0311B unterstützt.

## 6 Literatur

- [1] S. Wagner, S. Krumbholz, R. Hahn, H. Reichl; *Influence of Structure Dimensions on Self Breathing Micro Fuel Cells*, 11th UECT 2008, Ulm, Germany, June 11-12, 2008 and Journal of Power Sources.
- [2] R. Hahn, S. Wagner, S. Krumbholz, H. Reichl; *Development of Micro Fuel Cells with Organic Substrates and Electronics Manufacturing Technologies*, The 58th Electronic Components and Technology Conference, Lake Buena Vista, USA, May 27-30, 2008.
- [3] E. Holzbecher, S. Krumbholz; *Modelling of Channel - Gas Diffusion Layer Systems*; COMSOL Conference 2007, Grenoble, France, October 23-24, 2007
- [4] S. Wagner, S. Krumbholz, F. Andre, H. Anders, R. Hahn, H. Reichl; *Optimierung von Andruckstrukturen für Mikrobrennstoffzellen in Leichtbauweise*, Mikrosystemtechnik-Kongress 2009.
- [5] Y. Zhang, A. Mawardi, R. Pitchumani; *Numerical studies on an air-breathing proton exchange membrane fuel cell stack*; Journal of Power Sources 173, 2007.