

Entwicklung und Analyse von passiven Mikrobrennstoffzellen für hochdynamische portable Anwendungen

von

Dipl.-Ing. Matthias Weiland

vorgelegte

von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr. Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Bock

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dr. E.h. Herbert Reichl

Prof. Dr. Thomas J. Schmidt

Prof. Dr.-Ing. Dr. sc. techn. Klaus-Dieter Lang

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11.01.2013

Berlin, 2013

D 83

Berichte aus der Mikrosystemtechnik

Matthias Weiland

**Entwicklung und Analyse von passiven
Mikrobrennstoffzellen für hochdynamische
portable Anwendungen**

D 83 (Diss. TU Berlin)

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2013

Copyright Shaker Verlag 2013

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1727-4

ISSN 1610-5907

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen mich bei einer Vielzahl von Menschen, die mich während des Erstellens dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben, zu bedanken.

Zunächst möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr.-Ing. Dr. E.h. Herbert Reichl für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit, für das Teilen seines umfassendes Fachwissens und nicht zuletzt für die Betreuung der Doktorarbeit über seine aktive Zeit als Professor hinaus bedanken.

Gleichzeitig danke ich Prof. Dr. Thomas J. Schmidt sowie Prof. Dr.-Ing. Dr. sc. techn. Klaus-Dieter Lang für die Übernahme des Zweit- und Drittgutachtens.

Weiterhin danke ich Dr.-Ing. Stefan Wagner, der am Fraunhofer IZM als mein Betreuer fungierte. Unzählige Anregungen und konstruktive Diskussionen sowie zahllose Stunden im Labor aber auch das freundschaftliche Arbeitsverhältnis prägten meine Arbeit mit Stefan Wagner maßgeblich, ohne die diese Arbeit unmöglich hätte gelingen können. Außerdem bin ich Dr.-Ing. Robert Hahn für seine Anregungen und Ideen dankbar. Ein besonderer Dank gilt Steffen Krumbholz, der mein Interesse an Brennstoffzellen geweckt hat und als langjähriger Freund und auch Kollege später durch zahlreiche konstruktive Diskussionen und Anregungen auch zu einem hohen Maß zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Nicht zuletzt möchte ich allen Kollegen am Forschungsschwerpunkt Technologien der Mikroperipherik und dem Fraunhofer IZM für die hilfsbereite Arbeitsumgebung und administrative Unterstützung danken.

Mein halbjähriger Aufenthalt am Paul-Scherrer-Institut in der Schweiz im Labor für Elektrochemie wäre ohne Dr. Günther Scherer und Prof. Dr. Thomas J. Schmidt nicht möglich gewesen. Auch den zahlreichen Kollegen dort sei ein Dank ausgesprochen, für die freundliche Aufnahme in ihr Team sowie für die umfassende fachliche aber auch freundschaftliche Unterstützung während meines Aufenthaltes. Ein ganz besonderer Dank in diesem Zusammenhang gilt jedoch Dr. Pierre Boillat, der meine Arbeit am PSI von Anfang bis Ende fachlich begleitet hat und mich auch bei den organisatorischen Fragestellungen hinsichtlich meines Aufenthalts in der Schweiz unterstützt hat. Die mit ihm geführten Diskussionen, seine hilfreichen Anmerkungen sowie die Ermöglichung

der spannenden Tage an der Strahllinie haben mir ganz neue Perspektiven für meine Doktorarbeit ermöglicht.

Zu guter Letzt, möchte ich mich bei meiner Familie und Freunden für ihre Unterstützung bedanken. Hierbei gilt der allergrößte Dank meiner Ehefrau Alexandra, die mir durch Ihren Glauben an mich und Ihre Zuwendung und unermüdliche Motivation täglich neue Kraft gegeben hat. Meine Familie, insbesondere meinen Eltern, Margot und Werner Weiland, gilt tiefste Dankbarkeit für die fortwährende Unterstützung während meines gesamten Werdeganges. Vielen Dank auch an Anne C. Voorhoeve für das kurzfristige Korrekturlesen dieser Arbeit. Auch meinem Freundeskreis möchte ich für die immer wieder willkommene zeitweise Ablenkung und Motivation gerade während den arbeitsreichen Phasen meiner Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	v
Zusammenfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung und Motivation	5
1.1 Stand der Entwicklung von Mikrobrennstoffzellen	6
1.1.1 Mikrobrennstoffzellen	7
1.1.2 Dynamik von Brennstoffzellen	11
1.2 Anforderungen an die Energieversorgung durch energieautarke Sensorfunkmodule	14
1.3 Spezifizierung des zugrunde gelegten Lastprofils und der Rand- bedingungen für den Zellaufbau	17
2 Aufbau und Prinzip des Mikrobrennstoffzellensystems	19
2.1 Prinzip der selbstatmenden passiven Mikrobrennstoffzelle	20
2.1.1 Aufbau der PEM-Brennstoffzelle	20
2.1.2 Thermodynamische Beschreibung der PEM-Brennstoffzelle	21
2.2 Dynamische Vorgänge in der PEM-Brennstoffzelle	22
2.2.1 Elektrochemische Doppelschicht	22
2.2.2 Transport der Reaktanten und Produkte	24
2.2.3 Leitfähigkeit der Elektrolytmembran	25
2.2.4 Zellerwärmung durch Verlustwärme	27
2.2.5 Zeitliche Kategorisierung des dynamischen Verhaltens . .	28
2.3 Verlustmechanismen in der PEM-Brennstoffzelle	28
2.3.1 Ruheüberspannung	29
2.3.2 Aktivierungsüberspannung	29
2.3.3 Ohmsche Überspannung	30
2.3.4 Konzentrationsüberspannung	30
2.4 Entwurfsansatz Mikrobrennstoffzellen für hochdynamische Lasten	31
2.4.1 Ohmsche Einflüsse	32
2.4.2 Konzentrationseinflüsse	33

2.4.3	Zusammenfassung und resultierender Zellaufbau	35
3	Zweidimensionales Modell zur Beschreibung des kathodenseitigen dynamischen Verhaltens	36
3.1	Modellansatz und Modellgeometrie	36
3.2	Mathematische Beschreibung des Modells	37
3.2.1	Massentransport der Komponenten O_2 , H_2O und N_2 durch Multikomponentendiffusion	37
3.2.2	Ladungsträgertransport und Membranmodell	39
3.2.3	Elektrochemische Reaktion	41
3.2.4	Modellparameter	42
4	Simulation der angepassten Brennstoffzelle	46
4.1	Stationäres Verhalten der Brennstoffzelle	46
4.1.1	Verteilung der Massenanteile innerhalb der Kathodenstrukturen	47
4.1.2	Einfluss auf den Wassergehalt der Elektrolytmembran und die Stromdichteverteilung	48
4.2	Transientes Verhalten der Brennstoffzelle	50
4.2.1	Prinzipielle Spannungsantwort und Verhalten relevanter Zustandsgrößen	50
4.2.2	Quasi-stationäre Spannungsantwort	52
4.2.3	Einfluss des Parameters der Doppelschichtkapazität	55
4.2.4	Einfluss der Pulslänge	56
4.3	Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	58
5	Entwurf und Aufbau der untersuchten Mikrobrennstoffzellen	61
5.1	Technologien, Materialien und Aufbau der Mikrobrennstoffzelle	61
5.1.1	Dimensionierung und Herstellung der Komponenten	62
5.1.2	Seitliches Dichten der Gasdiffusionsschicht	64
5.1.3	Eigenschaften der Gasdiffusionsschicht und Montagekraft	65
5.1.4	Kathodenstromableiter zur örtlich aufgelösten Messung der Stromdichteverteilung	70
5.2	Aufbau der Radiographiezelle	71
5.3	Messaufbau zur elektrischen Charakterisierung	74
5.4	Aktivierung und Referenzkonditionierung	76
6	<i>In situ</i> Untersuchung der Wasserverteilung innerhalb der Mikrobrennstoffzelle	77
6.1	Prinzip der Neutronentransmissionsmessung	78
6.2	Bildverarbeitung und Quantifizierung	81

6.3	Ergebnisse zur Wasserverteilung innerhalb der Mikrobrennstoffzelle	84
6.3.1	Referenzmessung mit Konstantstrombelastung	84
6.3.2	Einfluss der Stromdichte auf die Wasserkonzentration . .	86
6.3.3	Vergleich von Pulsbetrieb und äquivalenter Konstantlast	89
6.3.4	Einfluss der Umgebungsbedingungen	91
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung der Wasser- verteilung	96
7	Charakterisierung des elektrischen Verhaltens der Mikrobrennstoffzellen	98
7.1	Stationäres Verhalten	98
7.2	Örtlich aufgelöste Stromdichteverteilung	101
7.3	Transientes Verhalten	102
7.3.1	Quasi-stationäres Verhalten	102
7.3.2	Pulsantwort	104
7.3.3	Abhängigkeit der quasi-stationären Größen vom Öff- nungsverhältnis	108
7.3.4	Strom-Spannungskennlinie des Pulsbetriebes	110
7.3.5	Langzeitbelastung mit reduziertem Tastverhältnis	112
8	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	114
	Literaturverzeichnis	119
	Veröffentlichungen des Autors	128
	Abbildungsverzeichnis	130
	Tabellenverzeichnis	135

Nomenklatur

Lateinisches Formelzeichen

a_v	Aktive Elektrodenfläche pro Volumen	m^{-1}
A	Querschnittsfläche	m^2
A_{ant}	Koeffizient der Antoinerleichung	17,2799
B_{ant}	Koeffizient der Antoinerleichung	4102,99
c_i	molare Konzentration der Spezies i	mol m^{-3}
C_{ant}	Koeffizient der Antoinerleichung	237,431
C_{dl}	spezifische Doppelschichtkapazität	F m^{-2}
d	Dicke	m
D_{ij}	binäre Diffusionskonstante	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
\mathcal{D}_{ij}	Diffusionskoeffizient Maxwell-Stefan	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
F	Faraday Konstante	$96\,485 \text{ A s mol}^{-1}$
G	freie Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
h	Übergangsraten Absorption/Desorption	s^{-1}
H	Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
i	elektrische Stromdichte	A m^{-2}
i_0	Austauschstromdichte	A m^{-2}
i_v	volumetrische Stromdichte	A m^{-3}
I	Strahlenintensität	
I_{ref}	Referenzstrahlenintensität	
j_i	Massenflussdichte der Spezies i	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

Nomenklatur

m_A	flächenbezogene Masse	g cm^{-2}
m_i	Masse der Spezies i	g
M_i	Molare Masse der Spezies i	g mol^{-1}
n_i	Stoffmenge der Spezies i	mol
n_d	Transportzahl elektroosmotische Kraft	
N	Avogadrokonstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p	Druck	Pa
p_{tr}	Tripelpunktspannung des Wassers	$611,657 \text{ Pa}$
q	Ladungsdichte	A s m^{-3}
Q	elektrische Ladung	A s
R	universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_Ω	elektrischer Widerstand im Bereich Ω	Ω
S	Entropie	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U_{rev}	reversible Zellspannung	V
v_i	molares Diffusionsvolumen der Spezies i	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
z	Anzahl von Elektronen	

Griechische Formelzeichen

α	Symmetriekoeffizient Butler-Volmer Reaktion	
δ	charakteristische Diffusionslänge	m
ϵ_Ω	Porosität im Bereich Ω	
η_{ect}	Aktivierungsüberspannung kathodischer Ladungsdurchtritt	V
η_{ohm}	ohmsche Überspannung	V
κ	spezifische ionische Leitfähigkeit	S m^{-1}

λ	Wassergehalt des Elektrolyten	
ϕ_0	Referenzpotential unter Gleichgewichtsbedingungen	V
ϕ_e	elektrisches Potential	V
ϕ_i	ionisches Potential	V
ρ	Dichte	g m^{-3}
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	S m^{-1}
Σ	Abschwächungskoeffizient	m^{-1}
τ_{diff}	Zeitkonstante Diffusion	s
τ_{dl}	Zeitkonstante der Doppelschicht	s
τ_{Ω}	Tortuosität (Grad der Gewundenheit) im Bereich Ω	
τ_{MEM}	Zeitkonstante der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytmembran	s
ω_i	Massenanteil der Spezies i	
χ_i	Molanteil der Spezies i	
X	Ionenaustauscherkapazität	mol kg^{-1}

Indizes

e	elektrisch
i	ionisch
DC	Dunkelstromradiogramm
EL	Elektroden-/Katalysatorschicht
GDL	Gasdiffusionsschicht
MEM	Membran
OB	Radiogramm der örtlichen Verteilung der Strahlenintensität
REF	Referenzradiogramm
$REFD$	referenziertes Radiogramm
$SBKG$	Einfluss im Hintergrund gestreuter Neutronen

WRK Originalradiogramm

Abkürzungen

BOP Balance of Plant, Peripheriekomponenten eines Brennstoffzellensystems

CCD Charge-Coupled Device

DSO digitales Speicheroszilloskop, engl. *Digital Storage Oscilloscope*

FEM Finite Elemente Methode

GDL Gasdiffusionsschicht, engl. *Gas Diffusion Layer*

HFR Hochfrequenzwiderstand

ICON **I**maging with **C**old **N**eutrons, Neutronenstrahllinie am Paul Scherrer Institut

MEA Membran-Elektroden-Einheit, engl. *Membran Electrode Assembly*

MPL Mikroporöse Schicht, engl. *Micro Porous Layer*

NCA nicht veränderter Bereich, engl. *Non Changing Area*

ÖV Öffnungsverhältnis

PEM Polymerelektrolytmembran

PTFE Polytetrafluorethylen

r.F. relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebung

scm Standardkubikzentimeter pro Minute

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues und innovatives Konzept zum Aufbau von planaren selbstatmenden Mikrobrennstoffzellen im Hinblick auf die Anwendung dieser Zellen zur Energieversorgung von autarken Sensorfunkmodulen mit pulsartigen periodischen Lastprofilen vorgestellt. Im Zusammenhang mit diesen Lastprofilen sind im Lastmoment innerhalb der Brennstoffzelle herrschende Verluste von entscheidender Bedeutung. Durch die aus den Lastprofilen resultierenden geringen mittleren Stromdichten kommt es nur zu einer sehr geringen Erzeugung von Wasser, das für die Leitfähigkeit der Elektrolytmembran und damit die ohmschen Verluste von entscheidender Bedeutung ist. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf dem Design und der Realisierung des kathodenseitigen Aufbaus der Mikrobrennstoffzellen.

Durch eine theoretische Analyse der verschiedenen dynamischen Mechanismen wird in der Arbeit zunächst ein Entwurfsansatz entwickelt. Dieser zeichnet sich durch die in den mit Mikrostrukturierungstechnologien aufgebauten Brennstoffzellen als Puffervolumen verwendete kathodenseitige Gasdiffusionslage (GDL) und die angrenzenden mikrostrukturierten Stromableiter aus. Diese bilden im Zusammenhang mit der selbstatmenden Funktion die Schnittstelle zur Umgebung und beeinflussen sowohl die Versorgung durch Luftsauerstoff als auch den Abtransport von Wasser durch natürliche Konvektion maßgeblich.

Um das Verständnis für die wirkenden Mechanismen und deren Kopplung zu vertiefen, wird ein numerisches Modell der Brennstoffzelle entwickelt. Anhand dieses Modells zeigt sich der starke Einfluss des Öffnungsverhältnisses des Stromableiters auf die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Der sich bei stationärer Belastung negativ auswirkende Einfluss kleiner Öffnungsverhältnisse führt bei der pulsartigen Belastung zu einer drastischen Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Durch die Reduzierung des Öffnungsverhältnisses wird innerhalb der Kathodenelektrode und -GDL die Wasserkonzentration bei immer noch ausreichendem Sauerstoffvolumen erhöht und damit die vom Wassergehalt abhängige ionische Leitfähigkeit der Elektrolytmembran verbessert. Mit steigendem Öffnungsverhältnis reduziert sich diese Wasserkonzentration und auf Grund steigender Verluste nimmt die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle ab.

Hervorgehend aus den Ergebnissen wurden Prototypen mit einer aktiven Fläche von $0,1 \text{ cm}^2$ und unterschiedlichen Öffnungsverhältnissen der kathodenseitigen Stromableiter aufgebaut und elektrisch charakterisiert. Der Einfluss des Öffnungsverhältnisses auf das Wassermanagement wurde weiterhin detaillierter mit Hilfe der Neutronenradiographie untersucht, durch die sich die Wasserverteilung im Inneren der Mikrobrennstoffzelle während des Betriebes visualisieren lässt. Die Ergebnisse bestätigen den deutlichen Einfluss der Stromableitergeometrie und zeigen eine Art Sättigung bei geringen Volumenkonzentrationen und auch bei kleinen Öffnungsverhältnissen einen effektiven Wassertransport zur Umgebung. Eine Einschränkung resultiert hier aus möglicherweise blockierten Öffnungen des Stromableiters. Weiterhin wurde der im Designraum zu vernachlässigende Einfluss der im Dead-End betriebenen Anodenseite hinsichtlich der Wasserstoffversorgung und des Wasserabtransportes nachgewiesen.

Mit den entwickelten passiven Zellen konnten im Pulsbetrieb bei Pulsbreiten von 10 ms und Periodenzeiten bis zu 30 s maximale Leistungsdichten im Bereich von 182–220 mW bei Laufzeiten über 100 h nachgewiesen werden.

Damit konnten erstmalig mit passiven PEM-Mikrobrennstoffzellen mit aktiven Flächen von $0,1 \text{ cm}^2$ hochdynamische Lastprofile in Form des zuvor beschriebenen Pulsbetriebes mit höchsten Leistungsdichten realisiert werden.

Abstract

A new and innovative concept for the construction of planar self-breathing micro fuel cells in the context of application of these cells to power autarkic sensor nodes with pulse shaped periodic load profiles is developed in the presented work. In the context of these load profiles losses dominating within the fuel cell during the load pulse are of significant importance. Due to low average current densities resulting from the load profiles, only a small amount of water is generated in the cell. This water however is of substantial importance for the ionic conductivity of the electrolyte membrane and the resulting ohmic losses. The focus of the thesis is on the design and implementation of the cathode side construction of the micro fuel cells.

Through a theoretic analysis of different dynamic mechanisms initially a design concept is developed. This is characterized by the cathodic gas diffusion layer (GDL) used as a buffer volume and the adjacent current collector of the micro fuel cell built using micro structuring techniques. In connection with the self-breathing function these components are the interface to the environment and affect both the supply with atmospheric oxygen and the removal of water through natural convection significantly.

To deepen the understanding of the acting mechanisms and their interaction a numerical model of the fuel cell is developed. On the basis of this model the strong impact of the opening ratio of the current collector onto the performance of the fuel cell is demonstrated. The negative impact of small opening ratios in stationary operation results in a strong performance improvement under load conditions with pulsed loads. Through the reduction of the opening ratio the water concentration within the cathode electrode and GDL is increased while still providing sufficient oxygen. Thereby the water dependent ionic conductivity of the electrolyte membrane is improved. With increasing opening ratio, the water concentration is reduced and due to increasing losses the performance of the fuel cell is decreased.

Arising from the results, prototypes with active cell areas of $0,1 \text{ cm}^2$ and different opening ratios of the cathodic current collectors were built and electrically characterized. The impact of the opening ratio onto the water management furthermore was studied in more detail using neutron radiography. Through

this the water distribution within the micro fuel cell could be visualized. The results confirm the articulate impact of the current collector geometry and show a saturation at low volume concentrations and an effective water transport to the environment even for small opening ratios. A limitation for low opening ratios results from possibly blocked openings of the current collectors at very small opening ratios. Additionally it was verified that the impact of the anode side operated in dead-end mode can be neglected in terms of hydrogen and water transport within the design space.

Maximum power densities in the range of 182–220 mW with run-times above 100 h could be demonstrated for the developed passive cells operating in pulsed mode with pulse widths of 10 ms and pulse periods up to 30 s.

Thus with passive PEM micro fuel cells with active cell areas of 0,1 cm² and described highly dynamic load profiles highest power densities could be realized for the first time.