

## Experimentelle Untersuchung des Flüssigwasserverhaltens im Kathodenkanal einer NT-PEM-Brennstoffzelle

### Experimental investigation of the liquid water pattern in the cathode channel of a low temperature PEM fuel cell

T. Bunthoff\*, S. Burgmann, S. Gorelkov, J. Wartmann, A. Heinzl

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg

\*Email: [t.bunthoff@zbt-duisburg.de](mailto:t.bunthoff@zbt-duisburg.de)

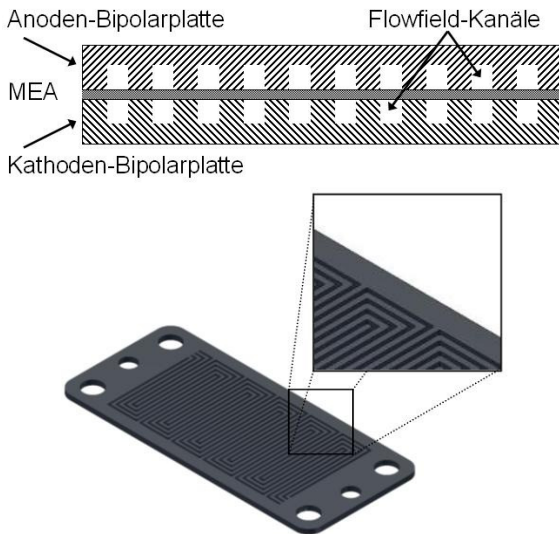
Brennstoffzelle, Flüssigwasser, dimensionslose Strömungskarte, Mehrphasenströmung, PIV  
fuel cell, liquid water, nondimensional flowmap, multiphase flow, PIV

#### Zusammenfassung

Die Nieder-Temperatur-Polymerelektrolytmembran (NT-PEM)-Brennstoffzellentechnik ist eine zukunftsweisende Technologie für eine Vielzahl von Anwendungen bei der mobilen, netzunabhängigen und dezentralen Stromversorgung. Eine Kernproblematik der PEM-Brennstoffzellentechnik stellt die Regulierung des Flüssigwassergehaltes innerhalb des Flowfields dar. Eine Blockade der durchströmten Flowfieldstrukturen durch Wasser muss durch einen ausreichenden Tropfenaustrag, ebenso wie ein vollständiges Austrocknen der Diffusionslage vermieden werden, da beide Fälle zu einer deutlichen Reduzierung der Zellleistung führen. Darum bedarf es einer Lösung, mit welcher es gelingt für einen vorherbestimmbaren Austrag des Flüssigwassers aus den Flowfieldkanälen zu sorgen. Bislang gibt es keine allgemein gültigen Handlungsanweisungen für die Auslegung der Flowfieldstrukturen hinsichtlich eines effektiven Wasseraustrags. Dieser stellt ein unübersichtliches und mehrdimensionales Problem in Abhängigkeit vieler wechselwirkender Randbedingungen dar. Hauptziel des hier vorgestellten Projektes ist deshalb die Erarbeitung eines allgemein gültigen Leitfadens zum Design eines Kathodenflowfields mit energetisch optimiertem Tropfenaustrag. Hierfür werden diverse ex- und in-situ Apparaturen entwickelt um mittels  $\mu$ PIV die Tropfenströmung und innere Tropfenbewegung, in Abhängigkeit verschiedener Randbedingungen, zu quantifizieren und qualifizieren. Anschließend erfolgt die Entwicklung von übertragbaren Strömungskarten auf Basis dimensionsloser (strömungsmechanischer) Kennzahlen mit welchen es möglich ist, die sich in den Flowfieldkanälen einstellende Art der Zweiphasenströmung in Abhängigkeit von verschiedenen Randbedingungen vorherzusagen. Aus diesen Karten und eines zu entwickelnden semi-empirischen Modells zum Tropfenaustrag werden anschließend Handlungsanweisungen für die Auslegung der Mikrokanalstrukturen eines Flowfields und die Durchströmung von NT-PEM-Brennstoffzellen erarbeitet. Durch die Ergebnisse dieses Projekts wird dem konstruierenden Ingenieur erstmals eine Methode zur Auslegung eines effizienten Kathodenflowfields in die Hand gegeben.

## Einleitung

Unter dem Begriff Brennstoffzelle versteht man ein Gerät mit welchem die chemische Reaktionsenergie eines zugeführten Brennstoffes in elektrische Energie umgewandelt wird. Im Falle einer PEM-Brennstoffzelle besteht diese aus jeweils einer Bipolarplatte für die Anode und Kathode, zwischen denen sich eine für Protonen durchlässige Membran mit beidseitig aufgetragenem Katalysator und Gasdiffusionslage (GDL) befindet, die MEA (Abbildung 1, oben). Die Bipolarplatten weisen eine Kanalstruktur auf, durch welche die Medien gleichmäßig über einer reaktiven Fläche aufgetragen werden, das so genannte Flowfield (Abbildung 1, unten). Häufig verwendete Werkstoffe für die Bipolarplatten sind Graphit-Compounds oder Metalle. Als kathodenseitiger Reaktant kommt Luft zum Einsatz, wobei die zur Durchströmung notwendige Druckdifferenz durch ein Gebläse erzeugt wird, dessen



energetischer Eigenbedarf die Nettoleistung des Systems reduziert. Aufgrund der chemischen Reaktion kommt es kathodenseitig zur Bildung von Wasser, wobei die Menge direkt von der Zelleistung abhängt und mit Hilfe der Stromdichte  $i$  und der aktiven Katalysatorfläche  $A$  ermittelt werden kann (Gleichung 1). Dabei steht  $F$  für die Faraday-Konstante und  $M_{\text{Wasser}}$  für das molare Gewicht von dampfförmigem Wasser.

$$\dot{m}_{\text{Wasser}} = \frac{iA}{2F} \cdot M_{\text{Wasser}} \quad (1)$$

Dieser Zusammenhang dient im späteren Projektverlauf zur Simulation der Stromdichte. Das Wasser sammelt sich in den Poren der GDL, dringt als Tropfen in den Flowfieldkanal ein und führt im schlechtesten Fall zu einer vollständigen Blockade des selbigen was sich im Betrieb, wie in Mengbo & Zidong (2009) beschrieben, durch Einbrechen der Zellspannung bemerkbar macht. Diese Blockade muss durch eine temporäre Steigerung der Gebläseleistung beseitigt werden. Eine Lösung dieser Problematik ist zur Steigerung der technischen Nutzbarkeit dringend erforderlich. Weil der Flüssigkeitsanteil entlang der Kanallänge zunimmt, liegt keine Zweiphasenströmung (ZPS) nach klassischer Definition vor, bei welcher der Anteil der zweiten Phase über der Kanallänge konstant bleibt.

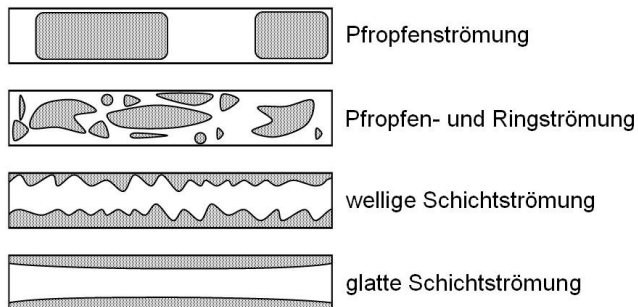


Abbildung 2: Beispiele möglicher Strömungsformen

Der Großteil der sich mit ZPS beschäftigenden Arbeiten kann daher nicht zur Lösung des Problems verwendet werden. Das Flüssigwasser kann innerhalb der Flowfieldkanäle in verschiedenen Formen vorliegen, z.B. wie in Hussaini & Wang (2009) beschrieben, als Pfropfen- oder Filmströmung (Abbildung 2). Die zum Austragen notwendige Kraft bzw. Strömungsgeschwindigkeit wird definiert durch ein unübersichtliches Konstrukt aus durch Betriebspunkt- und Werkstoff-

parametern vorgegebenen Randbedingungen mit gegenseitiger Wechselwirkung. Es sind mehrere Arbeiten bekannt, welche die Phänomenologie allgemeingültig beschreiben und versuchen eine Lösung zu erarbeiten. Die dort zu findenden Empfehlungen sind aber größtenteils qualitativ vergleichend zu einem vorherigen Zustand oder Design und die wenigen quantitativen Designempfehlungen nicht beliebig auf andere Konstruktionen bzw. Systeme übertragbar. Die systematische Auslegung eines neuen Systems ist auf Basis solcher Arbeiten nicht möglich. Empfohlen werden z.B. die Verwendung stark hydrophober Diffusionslagen, hydrophile Kanalwände, eine hohe Strömungsgeschwindigkeit oder eine geringe Kanalhöhe. Dabei wird keine Gewichtung für die Effektivität der jeweiligen Maßnahmen, oder Wertebereiche angegeben. Wechselwirkungen zwischen den Randbedingungen werden im Regelfall gänzlich außer Acht gelassen. So bleibt dem Konstrukteur z.B. unklar, wie bei einer Minimierung der Kanalhöhe die Strömungsgeschwindigkeit einzustellen ist, oder welche Kanalhöhe mindestens eingehalten werden muss. Ebenso bleibt unberücksichtigt, dass die Stromdichte respektive Zelleistung und Temperatur miteinander gekoppelt und so die lokale Wasserproduktion samt Kondensationsrate verändern. Das bewusste einstellen hydrophober Oberflächeneigenschaften kann den Austrag erleichtern, geht im Regelfall jedoch mit einem Anstieg des elektrischen Materialwiderstandes ein, was wiederum die Zelleistung senkt. Diese Zusammenhänge sind bedeutend und müssen berücksichtigt werden. So zeigen z.B. neueste Forschungsergebnisse am Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT), im Projekt IGF-16337N, dass die beste Zelleistung eben nicht wie oft empfohlen bei kleiner Kanalhöhe und großer Strömungsgeschwindigkeit erzielt wird. Der Nutzen der bekannten Arbeiten ist aber vor allem dadurch eingeschränkt, dass ein Vergleich der Ergebnisse untereinander mangels Verwendung dimensionsloser Kennzahlen und wegen unvollständiger Dokumentation der Randbedingungen nicht möglich ist. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bislang unklar ist, unter welchen Bedingungen sich welche Form der Zwei-Phasen-Strömung einstellt und welche dieser Arten sich für einen effektiven Wasseraustrag am besten eignet. Selbiges gilt für die für einen Wassertropfenaustrag aufzubringenden Kräfte. Es bedarf daher der Erarbeitung einer allgemeingültigen Handlungsanweisung zur Auslegung und Durchströmung eines Flowfields mit energetisch günstigem Tropfenaustrag, was im nachfolgend vorgestellten Projekt erfolgen soll.

### Erstellung dimensionsloser Strömungskarten

Im ersten Schritt erfolgt die Erstellung von dimensionslosen Strömungskarten auf Basis der etablierten Kennzahlen der Strömungsmechanik, welche im späteren Projektverlauf als Grundlage für die Handlungsanweisungen dienen. Aus diesen soll sich die je nach vorliegender Randbedingungskombination einstellende Art von Zweiphasenströmung vorhersagen lassen.

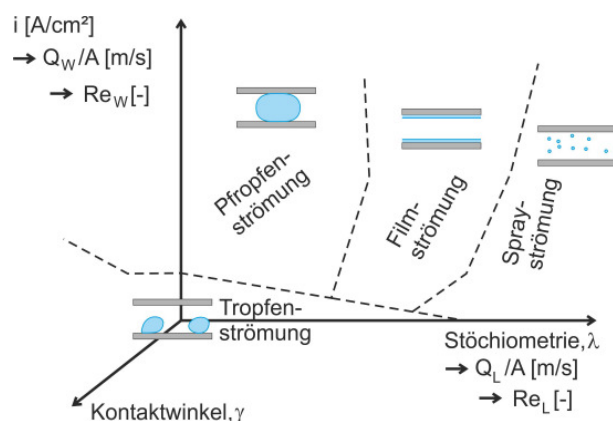


Abbildung 3: Darstellung einer 3D-Strömungskarte

Ein ähnlicher Lösungsansatz wurde bereits in Steinbrenner et. al. (2011) verfolgt und wird hier zu einer mehrere 3D-Karten umfassenden Sammlung weiterentwickelt (Abbildung 3). Hierfür wird eine Apparatur gebaut, welche die Zustände im Mikrokanal eines Kathodenflowfields abbildet und bei der alle strömungsmechanisch relevanten Randbedingungen kontrolliert und unabhängig von einander variiert werden können. Angestrebt ist eine hoch aufgelöste Variation des Volumenstroms ( $Re_{Kathode}$ ), Stromdichte ( $Re_{Wasser}$ ), Tem-

peratur, Kanalgeometrie und des Kontaktwinkels aller Oberflächen. Dazu wird der Versuchstand so variabel aufgebaut, dass sowohl ein optischer Zugang von der Seite, als auch von oben möglich ist, um sowohl eine Visualisierung von allen Seiten, als auch eine Strömungsmessung mittels  $\mu$ PIV zu gewährleisten.

Zusätzlich zur Visualisierung der Tropfenart soll die Apparatur folgende Messungen ermöglichen:

- Kontaktwinkelmessungen eines Tropfens auf einer porösen GDL
- Messung des Strömungsfeldes vor und hinter dem Tropfen
- Messung des Strömungsfeldes über dem Tropfen
- Messung des Strömungsfeldes im Tropfen

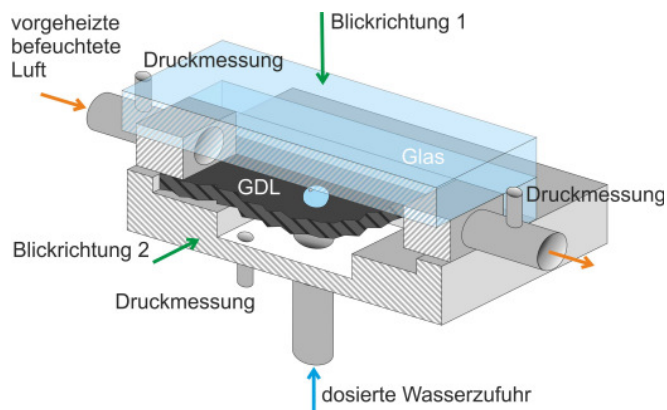


Abbildung 4: Prinzipskizze der in-situ Apparatur

Eine Prinzipskizze der Apparatur zeigt Abbildung 4. Im ersten Arbeitsschritt erfolgt mittels dieser Apparatur eine Vermessung der Kontaktwinkel verschiedener marktüblicher Diffusionslagen, während die Kontaktwinkel der Materialien für die übrigen Kanalwände mit einem handelsüblichen Goniometer bestimmt werden. Die Anzahl der Testmaterialien für die Kanalwandungen wird durch solche ergänzt, deren Kontaktwinkel durch ein spezielles Verfahren zusätzlich verändert wurden.

Dem ZBT ist es in Kooperation mit der PT&B Silcor GmbH mit diesem Verfahren möglich, die Kontaktwinkel metallischer Werkstoffe in einer großen Bandbreite von hydrophil bis hydrophob einzustellen, wodurch die in diesem Projekt erforderliche hohe Kontaktwinkelauflösung erreicht wird (Abbildung 5). Anschließend erfolgt zur Bestimmung der sich einstellenden Tropfenform der Betrieb der Apparatur unter getrennter Variation der strömungsmechanischen Randbedingungen. Zur Validierung der so gewonnenen Ergebnisse erfolgt parallel der Betrieb mehrerer Einkanal Versuchsbrennstoffzellen zur in-situ Visualisierung der Kathodenströmung. Diese werden hierfür einen optischen Zugang auf der Kathode besitzen, und identische Parameterkombinationen aufweisen

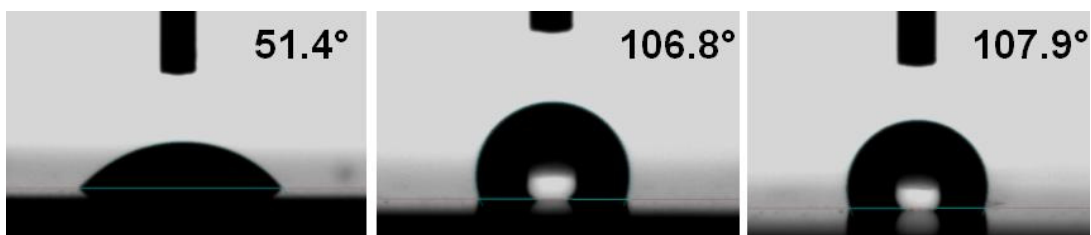


Abbildung 5: verschiedene Kontaktwinkel einer behandelten Aluminiumprobe

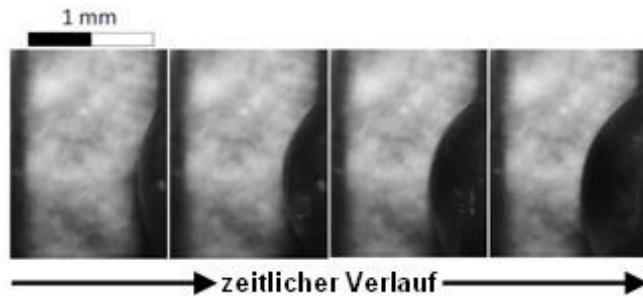


Abbildung 6: in-situ Visualisierung des Tropfenwachstums im Kathodenkanal einer betriebenen Brennstoffzelle

im Anschluss die Erstellung der dimensionslosen Strömungskarten in Anlehnung an Abbildung 3.

### Vermessung der Tropfenumströmung

Nach Erstellung der dimensionslosen Strömungskarten ist man in der Lage, die sich in Abhängigkeit der vorliegenden Randbedingungen einstellende Art der Tropfenströmung vorherzubestimmen. Im nächsten Arbeitsschritt werden damit gezielt verschiedene Strömungsarten in der ex-situ Apparatur generiert, um die äußere und innere Tropfenströmung im  $\mu$ PIV Verfahren zu vermessen. Die  $\mu$ PIV Technik unter Verwendung von fluoreszierenden Partikeln und einer Volumenbeleuchtung ist für die Untersuchung von Flüssigströmungen in Mikrokanälen am ZBT bereits mehrfach angewendet worden. Diese Methode wurde für die Anwendung in gasförmigen Strömungen weiterentwickelt und fand unter anderem in Burgmann et al. (2011) und Burgmann et al. (2013) Anwendung. Hier konnte gezeigt werden, dass laser-optische in-situ Strömungsmessungen an Brennstoffzellen mit Hilfe eines Aerosols aus Ethylenglykol und einem Fluoreszenzmittels möglich sind, ohne dass das Partikelmaterial mit Flüssigwasser in der Zelle interagiert (Abbildung 7). Für diese Messungen wurde eine in Kooperation mit der Palas GmbH entwickelte Apparatur verwendet, die es erlaubt dem Aerosol eines Partikelgenerators einen kleinen Volumenstrom ( $< 500$  ml/min) mit geeignetem Partikelgrößenspektrum und -konzentration zu entnehmen.

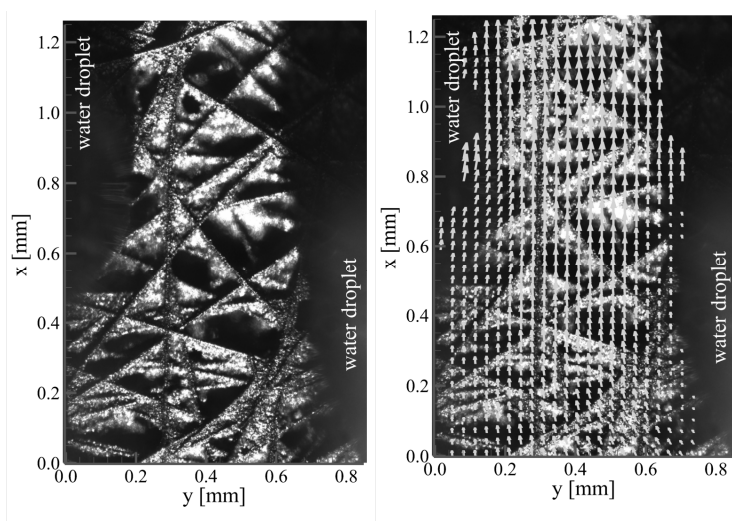


Abbildung 7: Darstellung von in-situ  $\mu$ PIV Ergebnissen im Kathodenkanal einer DMFC (Weißlichtbild links, Geschwindigkeitsfeld rechts)

wie bei den Untersuchungen mit der ex-situ Apparatur. Die Visualisierung der zweiphasigen Kathodenströmung einer sich in Betrieb befindenden Brennstoffzelle wurde in einer Einkanal-Brennstoffzelle bereits erfolgreich durchgeführt. Abbildung 6 zeigt das zeitlich aufgelöste Tropfenwachstum im Kathodenkanal einer Methanol-Brennstoffzelle. Nach erfolgreicher Durchführung dieser beschriebenen Messungen und Validierungen erfolgt

Abbildung 8 zeigt exemplarische Ergebnisse solch einer am ZBT durchgeführten Messung in den Kathodenkanälen einer DMFC. Es ist sogar möglich, dreidimensionale Strukturen, wie das hier dargestellte Dean-Wirbelpaar, zu vermessen.

Zusätzlich zur Umströmung wird eine Vermessung der inneren Tropfenströmung erfolgen. Hierfür werden, mit Fluoreszenzpartikeln versetzte Wassertropfen durch die GDL in den Kanal injiziert und ebenfalls im  $\mu$ PIV Verfahren vermessen. Mit einem vergleichbaren Versuchsaufbau konnten Mi-

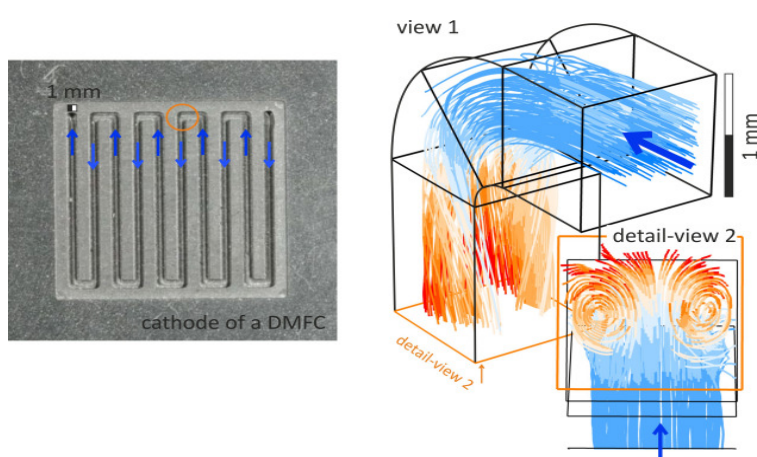


Abbildung 8: Dean Wirbel, ex-situ gemessen im Kathodenkanal einer DMFC

den im nächsten Projektschritt zu entwickelnden Auslegungsleitfaden dienen. Modelle welche versuchen das Ablöseverhalten in Abhängigkeit verschiedener Kräfte wie der Druckkraft, Scherkraft, Reibungskraft und der Oberflächenspannung zu beschreiben wurden bereits in Kumbur et al. (2006) und Nam & Kaviany (2003) publiziert. Im Vergleich mit experimentellen Daten zeigte sich jedoch, dass sich das Ablöseverhalten mit den dort entwickelten Funktionen nicht ausreichend genau vorhersagen lässt. Es bleibt zu prüfen ob sich diese Modelle zu einer ausreichend genauen Methode ergänzen lassen, oder ob ein vollständig neuer Modellansatz zur Beschreibung des Ablöseverhaltens notwendig ist.

nor et al. (2006) bereits für einige Tropfengrößen eine signifikante innere Drehbewegung visualisieren. Aus den so gewonnen Geschwindigkeitsverteilungen und den Strömungskarten wird anschließend ein semi-empirisches Kräftemodell zur analytischen Beschreibung der zur Tropfenablösung notwendigen Kräfte entwickelt. Dieses soll sowohl zum näheren Verständnis der zur Ablösung führenden Kräfte, als auch als Grundlage für

### Abschließende Projektschritte

Basierend auf den Erkenntnissen der vorherigen Arbeitspakete wird eine universelle Auslegungsstrategie für ein gegen Kanalverblockung optimiertes und leistungsfähiges Kathodenflowfield für Brennstoffzellensysteme entwickelt. Diese soll in Form einer allgemein anwendbaren und verständlichen Handlungsanweisung auf Basis strömungsmechanischer Kennzahlen ausformuliert werden. Die zugrunde liegenden Parameter sollen für den konstruierenden Ingenieur einfach zu bestimmende oder messbare Größen, wie Stromdichte, Stöchiometrie, Kanalhöhe und -breite und Kontaktwinkel der Materialien sein. Zusätzlich erfolgt die Entwicklung einer Handlungsanweisung zur Durchströmung für Kathodenflowfields, welche einen hinsichtlich des Wassermanagements sicheren, zuverlässigen Betrieb von PEM-Brennstoffzellen gewährleisten soll. Für gegebene geometrische Dimensionen des Flowfields und gegebener Materialien sollen somit die Betriebsgrenzen hinsichtlich Stromdichte und Luftvolumenstrom ermittelbar sein. Im letzten Projektschritt wird eine Versuchsbrennstoffzelle mit verbessertem Wasseraustrag ausgelegt und gefertigt. Dazu wird die Versuchsbrennstoffzelle aus denjenigen Materialien und mit solchen Geometrien aufgebaut, die sich in den vorherigen Projektschritten als vorteilhaft erwiesen haben umso anhand dieser Zelle die erarbeiteten Handlungsanweisungen hinsichtlich eines verbesserten Wasseraustrags zu demonstrieren.

### Dankesworte

Dieses Projekt wird über die AiF im Programm zur Förderung der "Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)" vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (IGF 61501) gefördert. Des Weiteren danken wir den Firmen Palas GmbH und PT&B Silcor GmbH für die Zusammenarbeit bei der Entwicklung der in diesem Projekt angewendeten Technologien.

## Literatur

Burgmann, S., van der Schoot, N., Wartmann, J., Lindken, R., 2011: "Micro Particle-Image-Velocimetry für Gasströmungen in Mikrokanälen", *tm - Technisches Messen*, 5, pp. 253-259

Burgmann, S., Blank, M., Panchenko, O., Wartmann, J., 2013: "μPIV measurements of two-phase flows of an operated direct methanol fuel cell", *Exp Fluids*, 54:1513

Hussaini I.S., Wang C.-Y., Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells, *J. Power Sources* 187 (2) (2009) 444–451

Kumbur E.C., Sharp K.V., Mench M.M., Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel, *J. Power Sources*, 161 (2006), pp. 333–345

Mengbo J., Zidong W., A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Energies* 2009, 2(4), 1057-1106

Minor G., Zhu X., Oshkai P., Sui P., Djilali N., Water Transport Dynamics in Fuel Cell Micro-Channels, in: Kakac S, Pramuanjaroenkij A and Vasiliev L (Eds.) *Mini-Micro Fuel Cells: Fundamentals and applications*, Springer, 153-170, 2008

Nam J., Kaviany M., Effective diffusivity and water-saturation distribution in single-and two-layer PEMFC diffusion medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003

Steinbrenner J. E. et. al., Impact of channel geometry on two-phase flow in fuel cell microchannels, *J. Power Sources* 196 (2011) 5012–5020