

Abschlussbericht

Hochtemperatur-PEM auf Basis funktionsintegrierter innovativer Komponenten zum Einsatz regenerativer Kohlenwasserstoffe in der Kraft-Wärme-Kopplung

Ulf Groos
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) Freiburg

Claas Müller
Universität Freiburg
Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK)

Förderkennzeichen ZO4B 26028 und ZO4B 26029

Laufzeit: 1.10.2006 bis 31.3.2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Brennstoffzelle“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Juli 2009

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Projektziele | 4 |
| 2 | Zusammenfassung | 4 |
| 3 | Projektplanung | 5 |
| 4 | Bericht aus dem Teilprojekt IMTEK | 6 |
| 4.1 | A 1.1: Simulationstechnische Festlegung der notwendigen geometrischen Strukturen zur optimalen Gaszuführung und Wärmeübertragung | 6 |
| 4.2 | A 1.2: Auswahl geeigneter Werkstoffe und Fertigungstechnologien zur Herstellung der integrierten, mikrostrukturierten Gas- und Wärmeverteiler-Komponenten | 13 |
| 4.3 | A 1.3: Entwicklung einer angepassten Aufbau- und Verbindungstechnik zum Aufbau des Brennstoffzellen-Stacks, Realisierung von Demonstratoren | 18 |
| 4.4 | A 3.1: Erarbeitung eines geeigneten miniaturisierbaren Wärmeübertragungskonzeptes | 22 |
| 4.5 | A 3.2: Thermische Simulation der Wärmeverteilung in der Brennstoffzelle, um eine schnellstmögliche Aufheizung und eine homogene Wärmeverteilung zu garantieren | 24 |
| 4.6 | A 3.3: Aufbau, Charakterisierung und Vergleich unterschiedlicher Wärmetransfertechnologien | 27 |
| 5 | Bericht aus dem Teilprojekt des Fraunhofer ISE | 36 |
| 5.1 | A2-1: Realisierung eines speziell ausgerüsteten Teststands | 36 |
| | Gasdosierung | 36 |
| | Datenlogger und Messrechner | 37 |
| | Elektronische Last | 37 |
| | Kryostat | 37 |
| | Gasvorheizung | 37 |
| 5.2 | A2-2: Untersuchung der Betriebszustände der in A1 entwickelten Hochtemperatur-Brennstoffzelle als Funktion von Temperatur, Druck, Gasflussrate etc., iterative Kopplung an die Arbeiten aus A1 und A3 | 39 |
| | Temperaturabhängigkeit | 39 |
| | Stöchiometrieabhängigkeit | 40 |
| | Leistung mit Silizium-Flowfield | 41 |
| 5.3 | A2-3: Untersuchung der Katalysator-Belegung durch Kohlenmonoxid mittels Cyclovoltammetrie als Funktion der Betriebsbedingungen | 42 |
| | Leistungsdichten | 42 |
| | Zyklovoltammetrie | 44 |
| 5.4 | A2-4: Identifikation optimaler Betriebsführungsstrategien für die unter A1/A3 entwickelte Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle | 46 |
| | Kontaktwiderstand | 46 |
| | Zelleistung mit Siliziumbipolarplatte | 47 |
| 6 | Nomenklatur | 48 |
| 7 | Referenzen | 49 |

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Design des Flowfields für die Testzelle..... | 7 |
| Abbildung 2: Druckabfall des Luftstroms im Flowfield | 8 |
| Abbildung 3: Druckabfall des Wasserstoffstroms im Kanal | 8 |
| Abbildung 4: Leistungsgrenzen der Heatpipe | 10 |
| Abbildung 5: Druckdifferenzen a) in Kapillare, b) in Flüssigkeitsströmung, c) in Dampfströmung | 11 |
| Abbildung 6: Herstellungsprozess Bipolarplatte mit integrierter Heatpipe | 15 |
| Abbildung 7: Herstellungsprozess Test-Heatpipe | 16 |
| Abbildung 8: Herstellungsprozess Flowfield | 17 |
| Abbildung 9: Silizium-Flowfield mit beidseitiger Metallisierung | 17 |
| Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Brennstoffzellenstacks | 19 |
| Abbildung 11: Schematischer Aufbau eine Brennstoffzelleneinheit mit integrierter Heatpipe | 19 |
| Abbildung 12: Von-Mises-Vergleichsspannung in Konturdarstellung | 20 |
| Abbildung 13: Van-Mises-Spannung in einer Heatpipe (57mm x 57mm) bei $p = 8$ bar | 21 |
| Abbildung 14: Van-Mises-Spannung in vier parallelen Heatpipes (57mm x 14mm) bei $p = 8$ bar | 22 |
| Abbildung 15: Arbeitsprinzip der Heatpipe..... | 24 |
| Abbildung 16: Thermische Widerstände in einer Heatpipe | 25 |
| Abbildung 17: Thermischer Widerstand der Heatpipe | 26 |
| Abbildung 18: Temperaturdifferenz zwischen den Heatpipe-Enden..... | 27 |
| Abbildung 19: CAD-Modell einer Brennstoffzelle mit integrierten runden Kupferheatpipes | 28 |
| Abbildung 20: Bipolarplatte mit integrierten Heatpipes | 29 |
| Abbildung 21 : Temperaturverlauf über die Länge des Bauteils bei einer Hotplatetemperatur von 170°C | 29 |
| Abbildung 22: Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Bauteils in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur | 30 |
| Abbildung 23: Graphit-Bipolarplatte mit integrierten runden Heatpipes | 31 |
| Abbildung 24: Temperaturverlauf über die Bauteillänge bei einer Bipolarplatte mit integrierten Heatpipes, Graphit und Kupfer | 32 |
| Abbildung 25: Temperaturverlauf über die Bauteillänge in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur ($U_m = 10\text{V}$) | 33 |
| Abbildung 26: Temperaturdifferenz der beiden äußeren Messpunkte in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur sowie U_m | 33 |
| Abbildung 27: Temperaturverlauf zwischen zwei runden benachbarten Heatpipes.. | 34 |
| Abbildung 28: Temperaturverlauf zwischen zwei flachen benachbarten Heatpipes . | 34 |
| Abbildung 29: Fließbild Testsstand HT-PEM-Brennstoffzelle | 38 |
| Abbildung 30: Abhängigkeit der Zelleistung von der Temperatur | 39 |
| Abbildung 31: Zellcharakteristik bei verschiedenen Luft-Stöchiometrien | 40 |
| Abbildung 32: Zellcharakteristik bei verschiedenen Wasserstoff-Stöchiometrien | 40 |
| Abbildung 33: Kupfer-Kontaktplatte mit Silikon-Flachdichtung | 41 |
| Abbildung 34: U-I-Kennlinie in der Testzelle mit Silizium-Flowfield auf der Kathodenseite..... | 42 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 35: Strom-Spannungs- und -Leistungs-Kennlinien bei 160°C und verschiedenen CO-Konzentrationen im Brenngas..... | 43 |
| Abbildung 36: Strom-Spannungs- und -Leistungs-Kennlinien bei 1 % CO-im Brenngas und verschiedenen Temperaturen..... | 43 |
| Abbildung 37: Voltammogramm mit CO-Peaks im ersten Zyklus [3] | 44 |
| Abbildung 38: Voltammogramm bei 160° und 10% CO..... | 45 |
| Abbildung 39: Spannungsverlauf bei einer kurzzeitigen Erhöhung der CO-Konzentration | 45 |
| Abbildung 40: Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und GDL bei verschiedenen Platten-Oberflächen..... | 46 |
| Abbildung 41: Zelleistung mit Silizium-Bipolarplatte auf der Kathodenseite (300µm tiefe Kanäle, schwarz), auf der Anodenseite (150µm tief, rot) und beidseitig mit Graphitplatten (grün). | 47 |

1 Projektziele

Ziel des Projektes war es, neuartige Wärmetransfertechnologien zur thermischen Ankopplung einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle an ein Wärmereservoir einzusetzen. Heutzutage finden Wärmetransfertechnologien bereits in einer Vielzahl von Bereichen ihre Anwendung, z.B. zur Kraft-Wärme-Kopplung in Gebäuden oder zur PC-Kühlung. Aus der Literatur sind bereits Wärmetransferkomponenten, die durch veränderte Geometrien und geeignete Materialwahl miniaturisiert wurden, bekannt.

Bei der entwickelten Wärmetransferkomponente handelt es sich um eine Heatpipe, die in die Bipolarplatten des Brennstoffzellen-Stacks integriert werden sollte. Damit wird es ermöglicht, die Brennstoffzelle in der Startphase auf die notwendige Arbeitstemperatur aufzuheizen, sowie die während des Betriebes erzeugte thermische Energie abzuführen und in einem externen Wärmereservoir zu speichern.

Projektidee war es, die Bipolarplatten und Heatpipes aus einem Material herzustellen. An das Material werden folgende Anforderungen gestellt: hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit sowie hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit bei der anvisierten Temperatur von 160°C bis 180°C. Zudem sollte das Material mit etablierten Verfahren aus der Mikrotechnologie strukturiert werden können. Die Innovationen beruhen auf dem neuen Materialkonzept und der Integration der Heatpipes in die Bipolarplatten eines Brennstoffzellen-Stacks.

Zudem sollten andere Wärmetransfertechnologien getestet und mit den integrierten Siliziumheatpipes verglichen werden.

2 Zusammenfassung

Die beiden Partner IMTEK und Fraunhofer ISE konnten erfolgreich aufzeigen, dass Heatpipes als Wärmetransferkomponente in Brennstoffzellen, insbesondere Hochtemperatur-Brennstoffzellen, eingesetzt werden können.

Dabei wurden Konzepte zur Integration von Heatpipes direkt in die Brennstoffzelle und den Brennstoffzellen-Stapel entwickelt. Die Heatpipe könnte damit die Startphase der Brennstoffzelle verkürzen, indem sie das Aufheizen unterstützt. Im Betrieb kann die Heatpipe die von der Brennstoffzelle erzeugte Wärme abführen, so dass die thermische Energie nutzbar wird.

Die Bipolarplatten der Brennstoffzelle und die Heatpipe konnten aus dem gleichen Material, Silizium, gefertigt werden. Silizium weist eine hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit sowie hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit bei der anvisierten Temperatur von 160°C bis 180°C auf. Zudem kann das Material mit etablierten Verfahren aus der Mikrotechnologie strukturiert werden.

Die Ziele des Vorhabens wurden somit erreicht.

3 Projektplanung

Das Projekt wurde in folgende Arbeitspakete gegliedert:

Arbeitspaket A1: neuartiger Brennstoffzellenstapel mit funktionsintegrierten Komponenten

Es sollte ein neuartiger Brennstoffzellenstapel entwickelt werden, der durch funktionsintegrierte Komponenten die Anzahl der Bauelemente reduziert und dadurch u. a. zu Kostensenkungen und verbesserten Lebensdauern führt.

- A1-1: Simulationstechnische Festlegung der notwendigen geometrischen Strukturen zur optimalen Gaszuführung und Wärmeübertragung.
- A1-2: Auswahl geeigneter Werkstoffe und Fertigungstechnologien zur Herstellung der integrierten, mikrostrukturierten Gas- und Wärmeverteiler-Komponenten.
- A1-3: Entwicklung einer angepassten Aufbau- und Verbindungstechnik zum Aufbau des Brennstoffzellen-Stacks, Realisierung von Demonstratoren.

Arbeitspaket A2: Betrieb mit hochtemperaturtauglicher Membran

Eine hochtemperaturtaugliche Membranklasse wurde ausgewählt (z. B. Polybenzimidazol), für die die optimalen Betriebsbedingungen in obiger Brennstoffzelle erarbeitet wurden. Insbesondere wurde die Kohlenmonoxid-Verträglichkeit untersucht und optimiert, um den Einsatz erneuerbarer Brennstoffe zu erleichtern.

- A2-1: Realisierung eines speziell ausgerüsteten Teststands für Betrieb und Vermessung der in A1 entwickelten Demonstratoren einer neuartigen innovativen Hochtemperatur-Brennstoffzelle
- A2-2: Untersuchung der Betriebszustände der in A1 entwickelten Hochtemperatur-Brennstoffzelle als Funktion von Temperatur, Druck, Gasflussraten etc., iterative Kopplung an die Arbeiten aus A1 und A3
- A2-3: Untersuchung der Katalysator-Belegung durch Kohlenmonoxid mittels Cyclovoltammetrie als Funktion der Betriebsbedingungen
- A2-4: Identifikation optimaler Betriebsführungs-Strategien für die unter A1/A3 entwickelte Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Arbeitspaket A3: neuartige Wärmetransfertechnologien

Der Einsatz neuartiger Wärmetransfertechnologien (z. B. Heat-Pipes) zur thermischen Ankopplung der Brennstoffzelle an ein Wärmereservoir wurde erarbeitet, um den Aufbau eines Kraft-Wärme-Kopplungs-Systems zu vereinfachen.

- A3-1: Erarbeitung eines geeigneten miniaturisierbaren Wärmeübertragungskonzeptes

- A3-2: Thermische Simulation der Wärmeverteilung in der Brennstoffzelle um eine schnellstmögliche Aufheizung und eine homogene Wärmeverteilung zu garantieren.
- A3-3: Aufbau, Charakterisierung und Vergleich unterschiedlicher Wärmetransfertechnologien
- A3-4: Integration der entwickelten Wärmetransfertechnologie in die Brennstoffzellenkomponenten.

Folgender Ablaufplan war vorgesehen:

| AP | Laufzeit | | | | | | | |
|------|----------|----|----|----|--------|----|----|----|
| | Jahr 1 | | | | Jahr 2 | | | |
| | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 | Q1 | Q2 | Q3 | Q4 |
| A1-1 | | | | | | | | |
| A1-2 | | | | | | | | |
| A1-3 | | | | | | | | |
| A2-1 | | | | | | | | |
| A2-2 | | | | | | | | |
| A2-3 | | | | | | | | |
| A2-4 | | | | | | | | |
| A3-1 | | | | | | | | |
| A3-2 | | | | | | | | |
| A3-3 | | | | | | | | |
| A3-4 | | | | | | | | |

4 Bericht aus dem Teilprojekt IMTEK

In den folgenden Abschnitten werden die erzielten Ergebnisse aus den Arbeitspaketen des Projekts vorgestellt. Die Berechnungen und Simulationen wurden mit den Softwarepaketen SolidWorks, COSMOSWorks, COSMOSFloWorks, Mathematica und ANSYS Workbench durchgeführt.

4.1 A 1.1: Simulationstechnische Festlegung der notwendigen geometrischen Strukturen zur optimalen Gaszuführung und Wärmeübertragung

2.1.1 Geometrie Flowfield

Aufgabe des Flowfields ist es, die Reaktionsgase gleichmäßig an jede Stelle an die Gasdiffusionsschicht der Membran zu bringen. Um einen möglichst geringen Druckverlust und damit geringe Gasflussrate zu erhalten, ist der Einsatz einer Parallelförmigkeit sinnvoll. Diese hat außerdem den Vorteil, dass sie eine einfache Struktur darstellt und damit ohne großen Aufwand hergestellt werden kann. Die geringe Gasflussrate führt wiederum zu einer geringeren Pumpleistung, verglichen mit Standard-PEM-Brennstoffzellen, und damit zu einer höheren Gesamtleistung.

Zum einen sollen die Kanäle möglichst breit sein, um eine optimale Gaszufuhr zu gewährleisten. Zum anderen müssen die Stege möglichst breit sein, um einen guten

elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Aus diesem Grunde bietet sich ein Verhältnis der Stegfläche zur Kanalfläche von ca. 1:1 an. Abhängig von der Steifigkeit der Gasdiffusionsschicht (GDL) muss eine maximale Kanalbreite eingehalten werden. Sind die Kanäle zu breit, kann die GDL in den Kanal gedrückt werden und diesen verstopfen. Eine weitere Einschränkung bezüglich der Kanalgeometrie ist durch die Herstellung aus Siliziumwafern gegeben. Um eine ausreichende mechanische Stabilität zu gewährleisten, muss eine bestimmte Waferdicke unstrukturiert bleiben, um dem sich in der Heatpipe aufbauenden Innendruck stand zu halten. Eine nähere Betrachtung der auftretenden mechanischen Spannungen wird in Abschnitt 2.3 vorgenommen. Die Gesamtwafertdicke und Kanaltiefe der Heatpipestruktur setzen somit die maximal mögliche Kanaltiefe des Flowfields fest.

Erste Abschätzungen bezüglich des auftretenden Druckverlustes können mit der Darcy-Weisbach-Gleichung vorgenommen werden.

$$\Delta p = \frac{c \cdot \rho \cdot l \cdot \dot{V}^2}{2 \cdot h^3 \cdot w^2} \quad (\text{Gleichung 01})$$

In Abbildung 1 ist das aktuelle Design des Flowfields zu sehen. Auf einer aktiven Fläche von 25 cm² befinden sich 22 parallele Kanäle. An beiden Kanalenden befinden sich Manifolds, jeweils für Gaseinlass und Gasauslass. Bei einem Luft-Volumenstrom von 0,5 l/min stellte sich ein Druckabfall von 2,4 mbar pro Kanal ein, wie in Abbildung 2 oben zu sehen ist. Für Wasserstoff mit einem Volumenstrom von 0,13 l/min ergab sich ein linearer Druckabfall von 0,31 mbar, wie in Abbildung 3 zu sehen ist. Der Druckabfall findet ausschließlich im Kanal statt und nicht durch die Geometrie des Manifolds, was in Abbildung 2 vergrößert dargestellt ist.

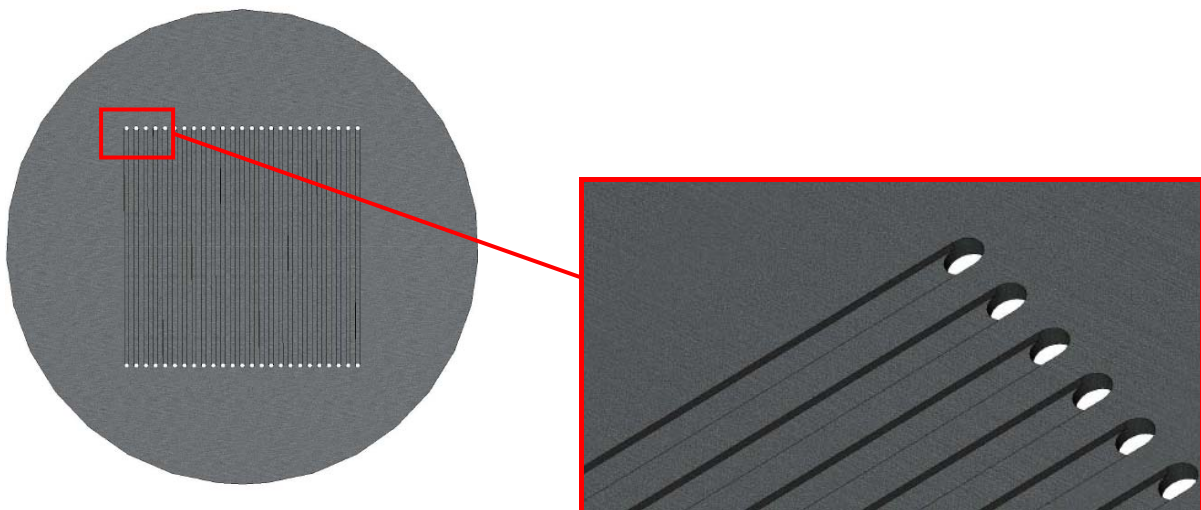


Abbildung 1: Design des Flowfields für die Testzelle

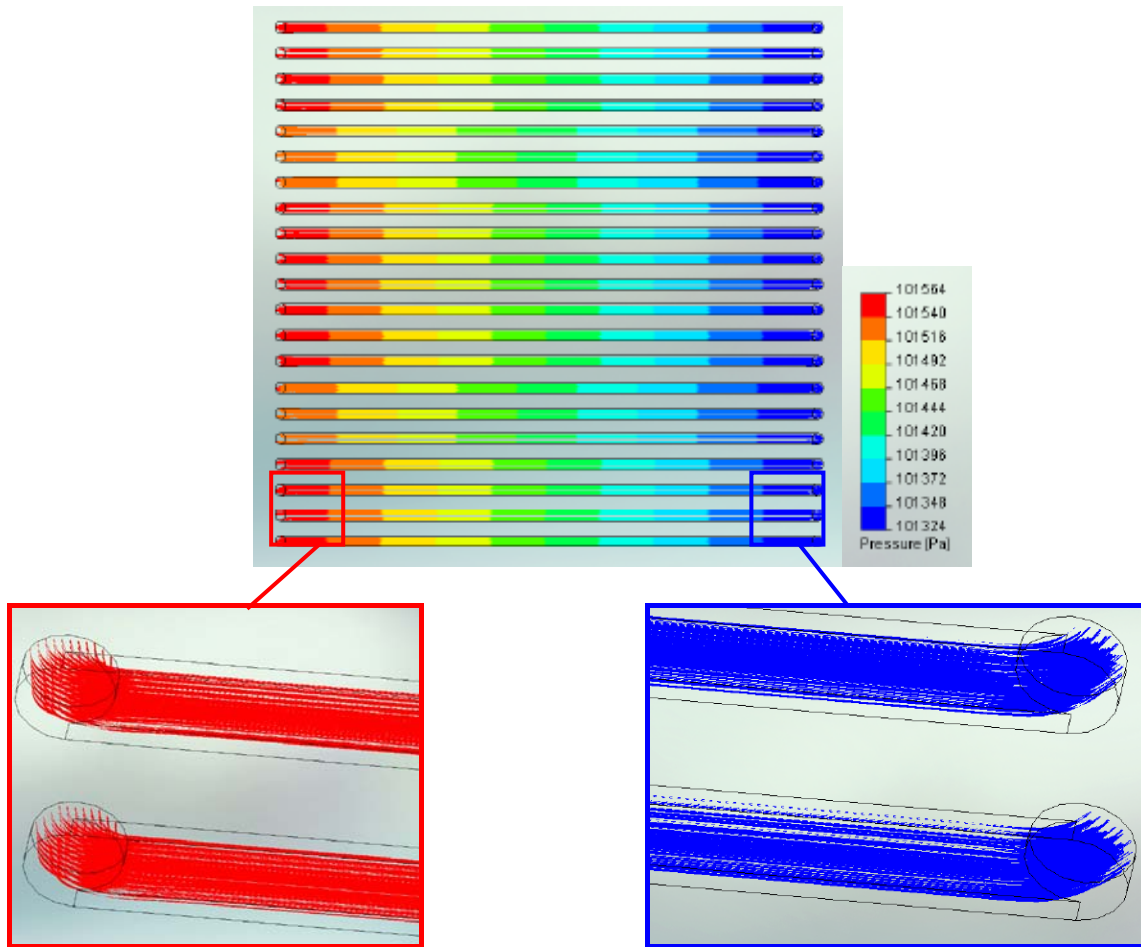


Abbildung 2: Druckabfall des Luftstroms im Flowfield

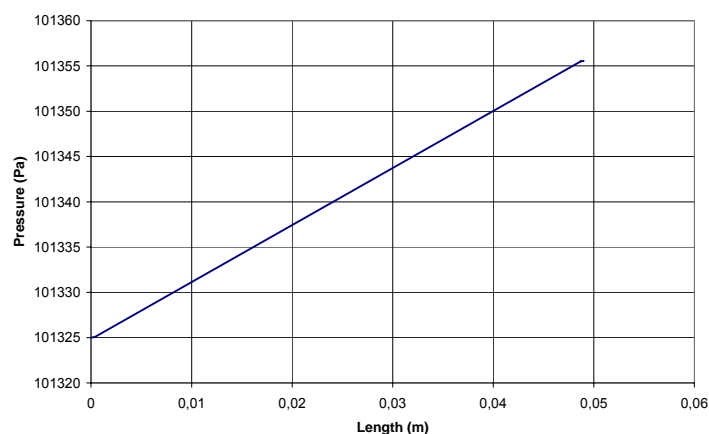


Abbildung 3: Druckabfall des Wasserstoffstroms im Kanal

Die anvisierte Verringerung der aktiven Membranfläche auf 7 cm² führte zu einer Verringerung der Breite des Flowfields auf 20 mm. Die Länge blieb mit 48 mm jedoch nahezu gleich, so dass die erzielten Ergebnisse für die kleinere Version übernommen werden konnten.

2.1.2 Geometrie Heatpipe

Damit die Funktionsfähigkeit der Heatpipe gewährleistet ist, müssen bestimmte geometrische Abmessungen und Materialeigenschaften eingehalten werden. Diese ergeben sich aus der Betrachtung der absoluten Grenzen des Wärmetransports und des Druckverlaufs im stationären Betrieb [1, 2].

Innerhalb des Temperaturbereichs, in dem die Heatpipe eingesetzt wird, wird die maximale Wärmetransportfähigkeit durch fünf Leistungsgrenzen eingeschränkt. Bei niedrigen Temperaturen, nur wenig oberhalb der Schmelztemperatur des Kühlmittels, dominieren viskose Kräfte die Dampfströmung, da Dampfdruck und Dampfdichte sehr gering sind. Der Grenzfall ist erreicht, wenn der Dampfdruck am Ende des Kondensatorbereichs Null ist.

Während des Starts können hohe Temperaturdifferenzen aufgrund des plötzlich hohen Wärmeeintrags auftreten. Die sich daraus ergebende hohe Druckdifferenz bewirkt einen Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit. Erreicht die Strömung Schallgeschwindigkeit kann auch eine weitere Druckabsenkung die axiale Wärmetransportfähigkeit nicht weiter steigern. Da sich die hohen Temperaturdifferenzen von selbst reduzieren, sobald sich das Wärmerohr erwärmt hat, ist diese Leistungsgrenze nur während des Startvorgangs maßgeblich.

Die Kapillargrenze wird erreicht, wenn die Kapillardruckdifferenz den Druckabfall in der Flüssigkeitsströmung und in der Dampfströmung nicht kompensieren kann. Auf diese Leistungsgrenze wird im weiteren Verlauf ausführlich eingegangen.

Bei offenen Kanalstrukturen, wie sie in unserem Fall vorlagen, können an der Phasengrenze Flüssigkeit – Dampf durch die entgegen gerichteten Strömungen starke Scherkräfte auftreten. Mit steigender Leistung nimmt die Strömungsgeschwindigkeit zu und immer mehr Flüssigkeitströpfchen werden vom Dampf mitgerissen. Die Leistungsgrenze ist erreicht, sobald sich die Kondensatorströmung staut und der Verdampfer austrocknet.

Bei großen radialen Wärmestromdichten kann im Verdampfer Blasensieden auftreten und die Heatpipe trocknet aus. Da bei offenen Kanälen die Blasen in den Dampfraum entweichen können, muss die Siedegrenze für Heatpipes mit einer offenen Kapillarstruktur nicht berücksichtigt werden.

Jede Leistungsgrenze legt einen maximalen Wärmeeintrag fest. Beim Überschreiten der eingebrachten Leistung wird die Leistungsfähigkeit der Heatpipe verringert oder die Heatpipe funktioniert nicht mehr. Die Ergebnisse bezüglich der Untersuchungen der Leistungsgrenzen sind in Abbildung 4 für eine mit Wasser gefüllte Heatpipe dargestellt. Während des Startvorgangs bei Raumtemperatur (vergrößerte Ansicht) wird der maximal mögliche Wärmeeintrag durch die Viskositäts- und Kapillarkraftgrenze limitiert. Schon bei leicht erhöhter Temperatur und damit auch während des Betriebs ist nur die Kapillarkraftgrenze ausschlaggebend. Dieses Verhalten konnte bei allen untersuchten Heatpipe-Geometrien festgestellt werden. Die kleinste Heatpipe hatte dabei eine aktive Fläche von $(36 \times 10) \text{ mm}^2$ und die größte von $(57 \times 57) \text{ mm}^2$.

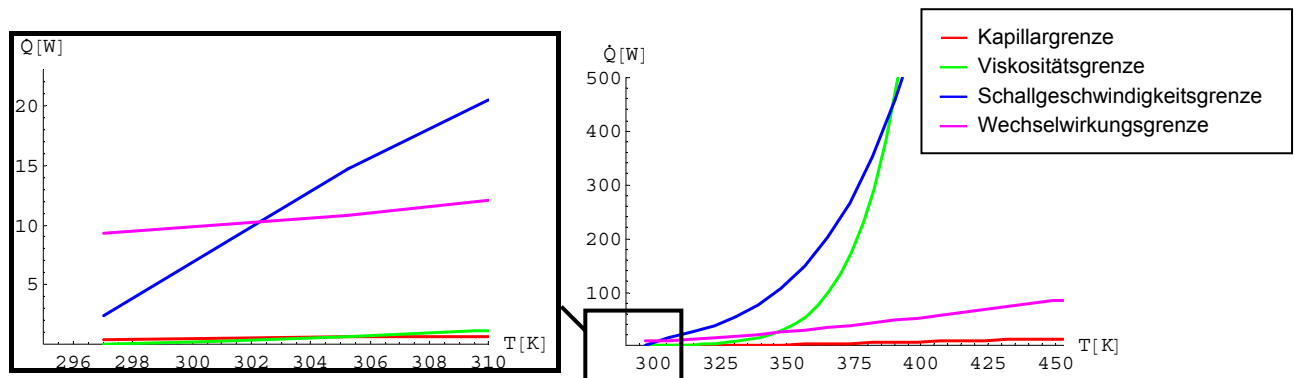


Abbildung 4: Leistungsgrenzen der Heatpipe

Im Folgenden wird näher auf den Druckverlauf in der Heatpipe eingegangen. Druckdifferenzen treten in der Flüssigkeitsströmung Δp , in der Dampfströmung Δp_v und durch die Kapillarstruktur Δp_k auf. Da das Kühlmedium in einem geschlossenen Kreislauf strömt, muss die Summe der Druckunterschiede gleich Null sein. Die treibende Kapillardruckdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator wirkt dabei entgegen den Druckdifferenzen Δp , und Δp_v .

Die Kapillardruckdifferenz entspricht der Differenz aus dem Kapillardruck im Verdampfer und dem Kapillardruck im Kondensator. Der erhöhte Druck der Dampfphase im Vergleich zum Druck der Flüssigkeitsphase bedingt entsprechend gekrümmte Phasengrenzflächen. Befindet sich ausreichend Flüssigkeit in der Heatpipe, sammelt sich die Flüssigkeit im Kondensator und die Krümmung wird dort zu Null. Die Kapillardruckdifferenz im Kondensator kann somit vernachlässigt werden und für die Kapillardruckdifferenz folgt nach Young-Laplace:

$$\Delta p_k = \frac{2\sigma}{w} \cos \theta \quad (\text{Gleichung 02})$$

Die Druckänderung entlang der Flüssigkeitsströmung setzt sich aus dem Strömungsdruckabfall $\Delta p_{l,s}$ und der hydrostatischen Druckdifferenz $\Delta p_{l,h}$ zusammen. Der Strömungsdruckabfall kann über das Hagen-Poiseuille-Gesetz beschrieben werden:

$$\Delta p_{l,s} = - \frac{32 \cdot v_l}{A_l \cdot \Delta h_v \cdot d_{k,h}^2} \dot{Q} \cdot l_{eff} \quad (\text{Gleichung 03})$$

Die hydrostatische Druckdifferenz kann je nach Lage der Heatpipe die Kapillarkraft unterstützen oder ihr entgegenwirken. Wenn sich der Kondensator unterhalb des Verdampfers befindet, hat die Heatpipe einen Neigungswinkel von $\alpha > 0^\circ$. Das Wärmerohr muss gegen die Schwerkraft arbeiten und es stellt sich ein $\Delta p_{l,h} < 0$ ein. Befindet sich der Kondensator über dem Verdampfer, gilt $\alpha < 0$ und die hydrostatische Druckdifferenz unterstützt den Kondensatrückfluss.

$$\Delta p_{l,h} = \pm \rho_l \cdot g \cdot l \cdot \sin \alpha \quad (\text{Gleichung 04})$$

Der Druckabfall in der Dampfströmung im adiabatischen Bereich kann wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta p_{v,ad} = -\frac{32 \cdot v_v}{A_{v,a} \cdot \Delta h_v \cdot d_{v,h}^2} \cdot \dot{Q} \cdot l_{ad} \quad (\text{Gleichung 05})$$

Unter der Annahme vollständiger Druckrückgewinnung lässt sich mit Gleichung 05 der Druckabfall in den beiden anderen Bereichen berechnen.

Um einen stabilen Heatpipebetrieb zu gewährleisten, muss die Kapillardruckdifferenz möglichst hoch und die Druckabfälle in der Flüssigkeits- und Dampfströmung möglichst gering sein. Die Kapillardruckdifferenz nimmt dabei mit abnehmender Kanalweite w zu. Ausschlaggebend für einen ausreichenden Kapillardruck ist ein geringer Kontaktwinkel θ . Dieser sollte Werte im Bereich 0° bis 30° annehmen, wie aus Abbildung 5a ersichtlich ist.

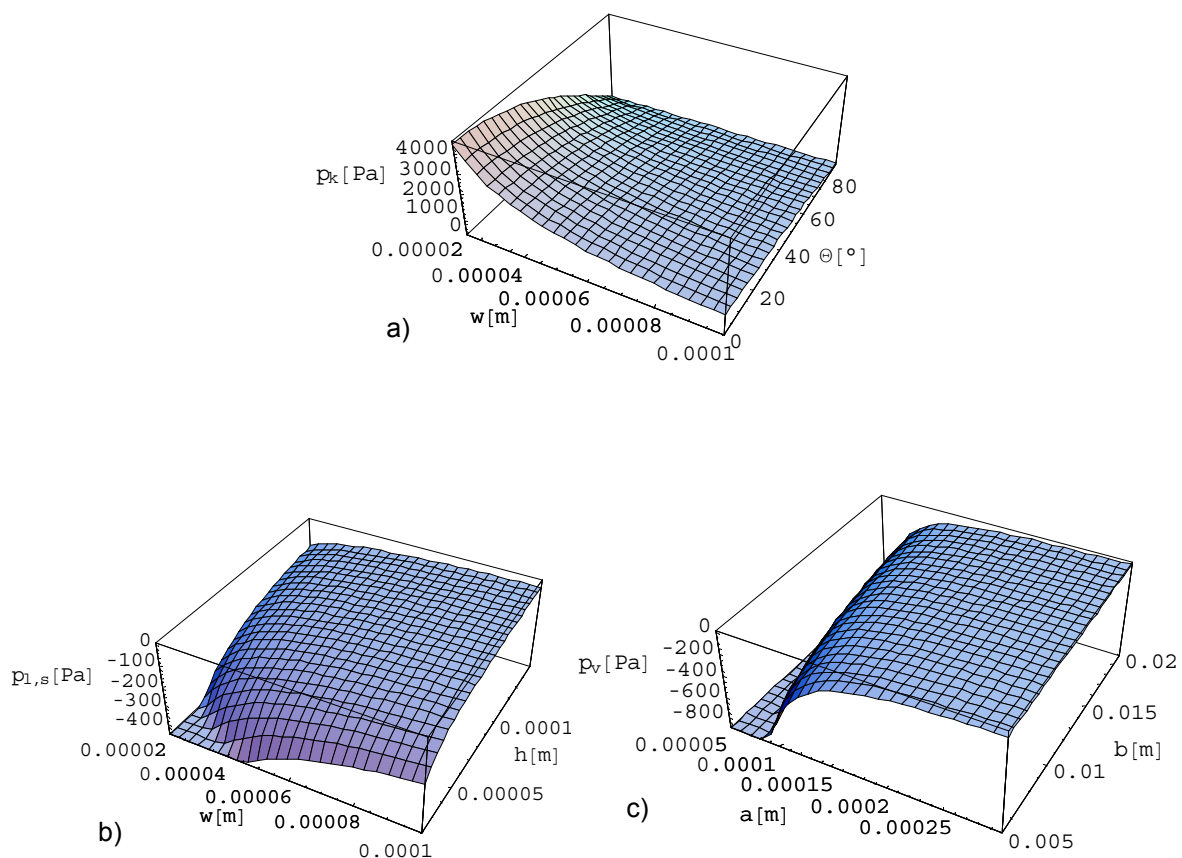


Abbildung 5: Druckdifferenzen a) in Kapillare, b) in Flüssigkeitsströmung, c) in Dampfströmung

Wird die Betriebstemperatur bzw. die zugeführte Leistung erhöht, führt dies zu einem starken Anstieg des Strömungsdruckabfalls in den beiden Phasen. Da der Betriebspunkt durch die Brennstoffzelle festgelegt war, konnten diese Größen nicht zur Optimierung herangezogen werden. Der Strömungsdruckabfall in der Flüssigkeit kann durch geeignete Wahl der Kanalweite und Kanaltiefe reduziert werden (siehe

Abbildung 5b). Im Gegensatz zu den erforderlichen schmalen Kanälen für eine hohe Kapillardruckdifferenz sind für eine Erniedrigung des Druckabfalls in der Flüssigkeit breite Kanäle erforderlich. Tiefe Kanäle kompensieren jedoch diesen Effekt, so dass auch mit geringer Kanalweite geringe Druckabfälle realisiert werden können. Der Druckabfall in der Dampfströmung wird durch Vergrößerung des Dampfraumes reduziert, wie in Abbildung 5c zu sehen ist. Da die Breite aus mechanischen Gründen limitiert ist, muss die Tiefe des Dampfraumes so groß wie möglich gewählt werden.

In *Tabelle 1* sind Werte für die vier untersuchten Leistungsgrenzen bei einer festgelegten Geometrie zu sehen. Schon ab einer Temperatur von 32°C war die Kapillargrenze die limitierende Größe für den Wärmeeintrag. Bei einer Betriebstemperatur von 170°C traten für die anderen Leistungsgrenzen wesentlich höhere Werte auf, so dass diese vernachlässigt werden können.

| T [°C] | Q_{kap} [W] | Q_{viskos} [W] | Q_{schall} [W] | Q_{wechsel} [W] |
|--------|----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 27 | 0,8 | 0,4 | 11,8 | 17,0 |
| 32 | 1,0 | 1,2 | 20,5 | 18,7 |
| 170 | 22,6 | 13661,5 | 2497,4 | 112,8 |

Tabelle 1: Vergleich der Leistungsgrenzen

Tabelle 2 zeigt Ergebnisse für die Kapillargrenze in Abhängigkeit von der Geometrie der Heatpipe. Eine Vergrößerung der Breite b der Heatpipe hat den größten Einfluss auf die Grenzleistung. Hohe Innendrucke limitieren die maximal mögliche Breite (siehe Abschnitt 2.3). Ein tieferer Gasraum sowie tiefere Kanäle verbessern ebenfalls das Grenzverhalten. Die Tiefen sind durch die maximale Aufbauhöhe der Bipolarplatte und die Tiefe der Flowfieldstruktur eingeschränkt. Eine Verringerung der Kanalbreite hat nur geringen Einfluss auf die Grenzleistung. Jedoch auch mit geringer Tiefe des Gasraums und der Kanäle konnte eine hohe Leistung von 22,6 W von dem System abgeführt werden. Eine Brennstoffzelle mit einer aktiven Fläche von 25 cm² lieferte je nach Arbeitspunkt eine relativ geringe thermische Leistung von 3 W bis 10 W.

| a [mm] | b [mm] | w [mm] | h [mm] | Q_{kap} [W] |
|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| 0,1 | 14 | 0,06 | 0,06 | 22,6 |
| 0,2 | 14 | 0,06 | 0,06 | 40,0 |
| 0,1 | 28 | 0,06 | 0,06 | 46,9 |
| 0,1 | 14 | 0,04 | 0,06 | 24,4 |
| 0,1 | 14 | 0,06 | 0,1 | 31,2 |

Tabelle 2: Einfluss der Geometrie auf die Kapillargrenze

Für die zu integrierende Heatpipe wurde eine Kanalweite $\leq 60 \mu\text{m}$ gewählt mit einer Kanaltiefe von $\geq 60 \mu\text{m}$. Die Tiefe des Gasraums betrug mindestens $100 \mu\text{m}$. Da Wasser auf einer Siliziumoberfläche einen Kontaktwinkel von 75°C aufweist, musste die Oberfläche modifiziert werden um den Kontaktwinkel zu senken. Aufgrund der Kompatibilität zu den anderen Prozessschritten wurde hierfür eine Nitridschicht im Niedertemperatur-PECVD-Verfahren abgeschieden. Dadurch wurde eine Verringerung des Kontaktwinkels auf 25° erreicht.

Die Simulationen wurden basierend auf einer horizontalen Einbaulage durchgeführt, da die messtechnische Charakterisierung in dieser Position einfacher durchzuführen ist. Integriert in den Brennstoffzellenstack ist auch ein senkrechter Betrieb möglich, so dass die hydrostatische Druckdifferenz unterstützend wirkt und damit die Leistungsfähigkeit der Heatpipe verbessert.

4.2 A 1.2: Auswahl geeigneter Werkstoffe und Fertigungstechnologien zur Herstellung der integrierten, mikrostrukturierten Gas- und Wärmeverteiler-Komponenten

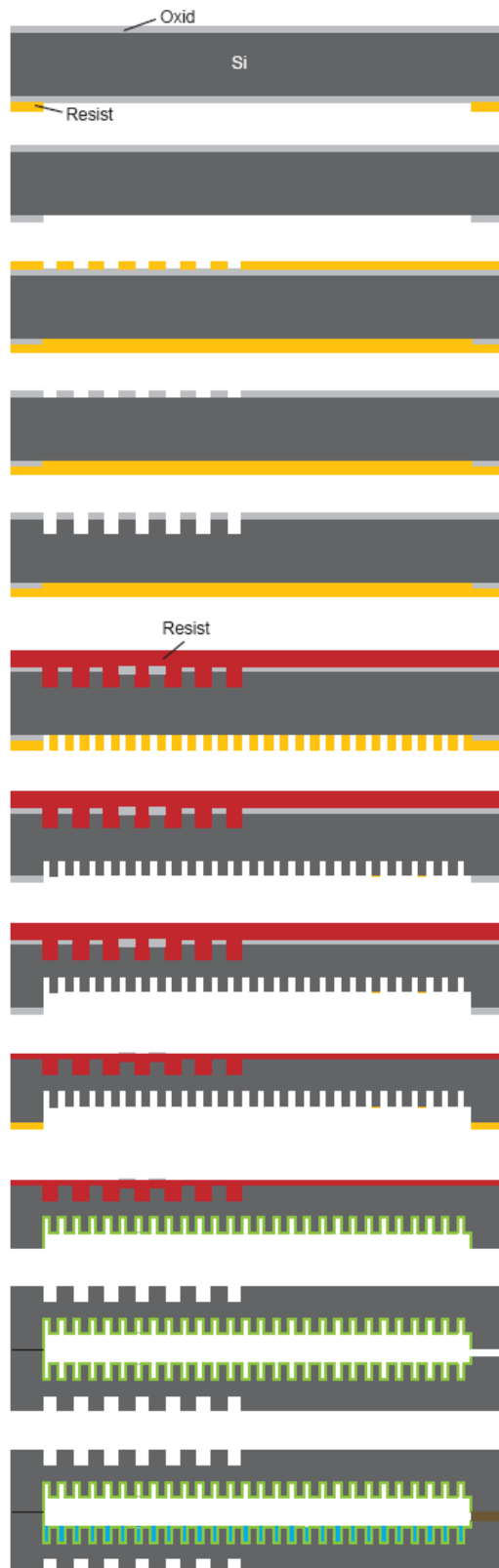
Um eine effiziente Wärmeverteilung und Standzeit der Heatpipes zu erzielen, müssen einige Materialvorgaben für das Gehäuse der Heatpipes berücksichtigt werden. Dazu zählen eine hohe thermische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Kompatibilität mit der Kühlflüssigkeit, sowie einfache Herstellung und Strukturierung. Da die Heatpipes in die Bipolarplatten integriert werden sollten, musste zudem eine Temperaturbeständigkeit bis 200°C , eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine gute mechanische Stabilität und eine hohe Diffusionsdichte gegeben sein. Minimierung der Bauhöhe und der Kontaktwiderstände konnte dadurch erzielt werden, dass Bipolarplatte und Heatpipe aus einem Material hergestellt werden.

Weit verbreitet als Bipolarplatten-Material ist Graphit, das sich durch seine guten elektrischen Eigenschaften, sowie Korrosionsbeständigkeit auszeichnet. Die für die Kapillarstruktur der Heatpipe benötigten Mikrokanäle sind jedoch nur schlecht und unter hohem Zeit- und Kostenaufwand herstellbar. Außerdem ist eine hermetisch dichte Verbindung nur schwer realisierbar und die thermischen Eigenschaften nur mäßig gut. Kupfer, als Standardmaterial für Heatpipe-Gehäuse, ist aufgrund seiner Korrosionseigenschaften nicht für den Einsatz als Bipolarplatten-Material geeignet und führt zur Vergiftung des Katalysators. Ein bei makroskopischen Heatpipes oft verwendetes Material ist Edelstahl. Korrosionsbeständigkeit in der sauren Brennstoffzellenatmosphäre kann jedoch nur mittels hoch legierten Edelstählen erreicht werden, was mit hohen Kosten verbunden ist. Nach Abwägung der jeweiligen Werkstoffeigenschaften haben wir uns für Silizium entschieden. Silizium weist eine gute thermische Leitfähigkeit auf, ist Temperatur- und Korrosionsbeständig und kann mit etablierten Technologien der Mikrosystemtechnik strukturiert werden. Die einfache Aufbau- und Verbindungstechnik ermöglicht eine hermetisch dichte Verbindung mit hoher Diffusionsdichte. Die schlechten elektrischen Eigenschaften von reinem Silizium verbessern sich maßgeblich durch Einsatz hochdotierten Siliziums. Im Vergleich zu niedrig dotierten Siliziumwafern (10^{-15}cm^{-3}) mit einer Resistivität von $6,5 \Omega\text{cm}$ können mit handelsüblichen hochdotierten Siliziumwafern ($> 10^{19} \text{cm}^{-3}$) spezifische Widerstände von $1 \text{m}\Omega\text{cm}$ erreicht werden. Eine weitere

Verringerung der Resistivität auf $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ist durch den Einsatz von Epitaxiewafern oder Polysiliziumdotierung möglich.

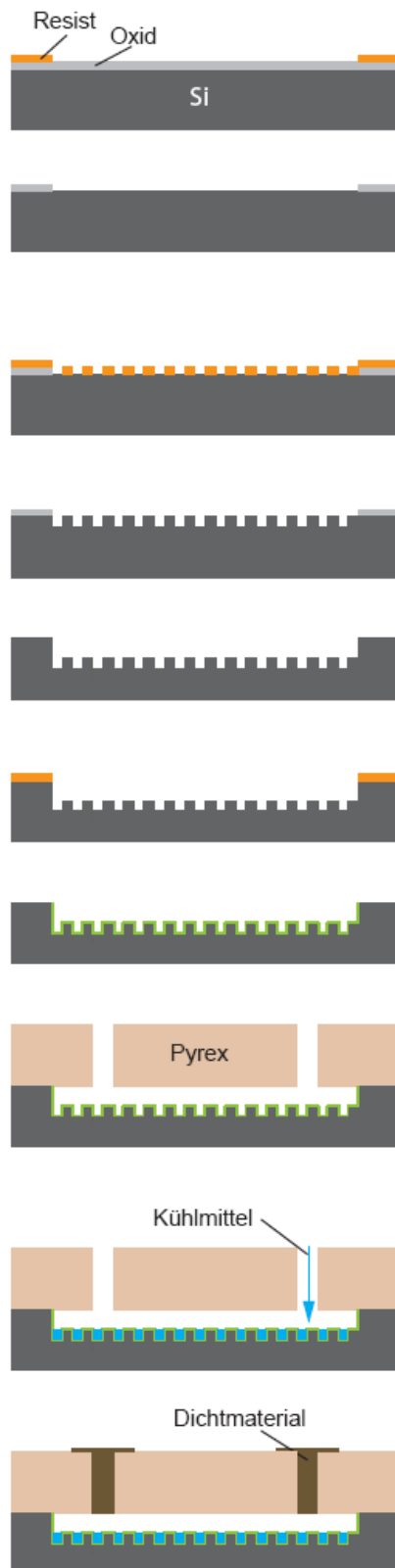
Unsere Konzeptidee beruhte auf der Herstellung der Bipolarplatte mit integrierter Heatpipe aus zwei 4-Zoll Siliziumwafern. Je auf der einen Seite beider Wafer befand sich das Flowfield, bestehend aus einer parallelen Kanalstruktur für die Gaszuführung. Auf der anderen Seite beider Wafer wurden die für die Heatpipe benötigte Kapillarstruktur eingebracht. Aufgrund der Limitierung in der Geometrie beim KOH-Ätzen erfolgte die Strukturierung mittels eines anisotropen zweistufigen Trockenätzprozesses (Deep Reactive Ion Etching, DRIE). Dieser ermöglicht tiefengeätzte schmale Kanalstrukturen mit einer Ätzrate von bis zu $2 \mu\text{m}/\text{min}$, einem Aspektverhältnis von bis zu 30:1 und einem Flankenwinkel von $90^\circ \pm 2^\circ$. Das Ätzen von Löchern zum Einfüllen der Kühlflüssigkeit sowie zur Gasversorgung ist mit einer Ätzrate von $3 \mu\text{m}/\text{min}$ problemlos möglich. Zur Herstellung eines hermetisch dichten Heatpipevolumens wurden die beiden Wafer mit Hilfe eines Bondprozesses auf der Kapillarseite flächig verbunden. Das hermetische Abdichten der Einfüllöffnung nach dem Befüllen der Heatpipe erfolgte durch Kleben oder Löten. In beiden Fällen musste auf ein temperaturstabiles Klebe- bzw. Lötmaterial geachtet werden. Um die Haftfestigkeit zu erhöhen, wurden etablierte haftvermittelnde Metallschichten aufgebracht. Der zukünftige Herstellungsprozess ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

Zur Überprüfung und Optimierung der Funktionsweise wurden die einzelnen funktionellen Komponenten (Heatpipe und Flowfield) zunächst getrennt hergestellt. Um die Vorgänge innerhalb der Heatpipe beobachten zu können, wurde als Deckelteil statt einem strukturiertem Siliziumwafer ein unstrukturierter Pyrexwafer eingesetzt. Die Löcher zum Befüllen der Heatpipe wurden zum einen mit einem CO_2 -Laser und zum anderen mit einem Diamantbohrer eingebracht. Für jede Heatpipe wurden zwei Löcher eingebracht, damit die eingeschlossene Luft beim Befüllen leichter entweichen konnte. Da nur die Kanäle innerhalb der Heatpipe mit Flüssigkeit gefüllt sind und der Gasraum luftfrei sein muss, erfolgte das Abdichten der Öffnung während die Flüssigkeit siedet. Eingeschlossene Luft würde sich im Kondensationsbereich sammeln und dadurch die Funktionsweise der Heatpipe stören. Der schematische Prozessablauf ist in Abbildung 7 zu sehen.



1. PECVD-Oxid beidseitig abscheiden
2. Ätzmaske auf Rückseite aufbringen und strukturieren
3. Oxid auf Rückseite öffnen (RIE)
4. Ätzmaske beidseitig aufbringen
5. Ätzmaske auf Vorderseite strukturieren
6. Oxid auf Vorderseite öffnen (RIE)
7. Kanalstruktur auf Vorderseite ätzen (DRIE, Flowfield)
8. Schutzmaske auf Vorderseite aufbringen
9. Ätzmaske auf Rückseite strukturieren
10. Kanalstruktur auf Rückseite ätzen (DRIE, Heatpipe)
11. Kanalstruktur auf Rückseite Tiefenätzen (DRIE)
12. Oxid entfernen (HF)
13. Schutzmaske auf Vorderseite aufbringen
14. Maske auf Rückseite aufbringen und strukturieren
15. Niedertemperatur-PECVD-Nitrid auf Rückseite abscheiden
16. Zwei Wafer bonden
17. Kühlflüssigkeit einfüllen
18. Öffnung abdichten

Abbildung 6: Herstellungsprozess Bipolarplatte mit integrierter Heatpipe



1. PECVD-Oxid abscheiden
2. Ätzmaske aufbringen und strukturieren
3. Oxid öffnen (RIE)
4. Ätzmaske aufbringen und strukturieren
5. Kanalstruktur ätzen (DRIE)
6. Kanalstruktur tiefenätzen (DRIE)
7. Oxid entfernen (HF)
8. Maske aufbringen und strukturieren
9. Niedertemperatur-PECVD-Nitrid abscheiden
10. Loch in Pyrex einbringen (Laser, Diamantbohrer)
11. Anodisches Bonden (Silizium - Pyrex)
12. Kühlfüssigkeit einfüllen
13. Abdichten der Öffnung (Lot, Kleber)

Abbildung 7: Herstellungsprozess Test-Heatpipe

Das Flowfield aus Silizium wurde in der Testzelle eingesetzt, um zwischen den üblichen Materialien Graphit und Edelstahl vergleichen zu können. Dazu wurde eine parallele Kanalstruktur in den Siliziumwafer geätzt. An den Kanälen befand sich je ein Manifold für Gaseinlass und Gasauslass. Etablierte Metallschichten auf beiden Seiten sorgten für einen guten elektrischen Übergang von den in der Testzelle verwendeten Stahlplatten zum Silizium-Flowfield. Abbildung 8 zeigt schematisch die Prozessschritte und in Abbildung 9 ist ein bereits prozessiertes Silizium-Flowfield zu sehen.

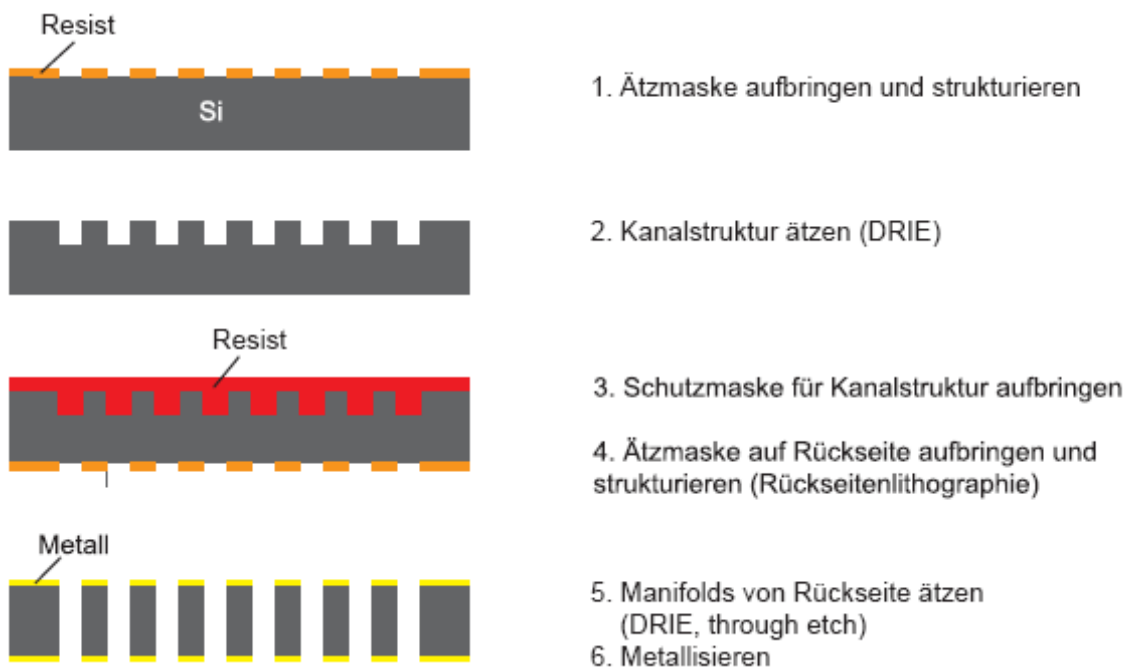


Abbildung 8: Herstellungsprozess Flowfield

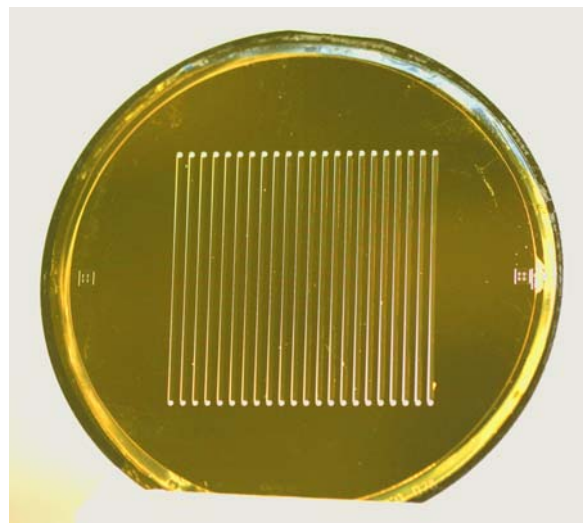


Abbildung 9: Silizium-Flowfield mit beidseitiger Metallisierung

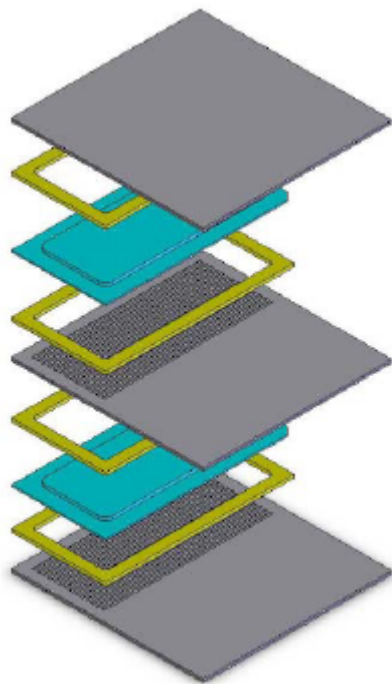
Die Auswahl der Kühlflüssigkeit ist abhängig von dem Temperaturbereich, in dem die Heatpipe eingesetzt wird, sowie deren Kompatibilität mit dem Gehäusematerial. Eine etablierte Kühlflüssigkeit, deren Einsatzbereich zwischen 5°C und 200°C liegt, ist Wasser. Wasser zeichnet sich durch eine hohe Oberflächenspannung aus, die die kapillare Pumpleistung fördert. Des Weiteren besitzt Wasser eine hohe latente Wärme und ermöglicht damit den Transport einer hohen Wärmemenge pro Einheitsmasse des Fluids. Außerdem ist Wasser kompatibel mit dem Gehäusematerial und einfach in der Handhabung (Toxizität, Entzündlichkeit). Der hohe Druck von 8 bar, der bei Temperaturen von 160°C bis 180°C entstehen kann, stellte aufgrund der hohen Bruchspannung von Silizium und der Designfreiheit kein Hindernis dar (siehe Abschnitt 2.3).

Die Untersuchung der Werkstoffe und Fertigungstechnologien hat ergeben, dass Silizium als einziges Material allen Anforderungen der Brennstoffzelle und der Heatpipe genügt. Mittels etablierter Technologien der Mikrosystemtechnik ließ sich eine Bipolarplatte mit integrierter Heatpipe und Gasverteilerstruktur aus zwei Silizium-Wafern herstellen. Als Kühlmittel wurde Wasser eingesetzt.

4.3 A 1.3: Entwicklung einer angepassten Aufbau- und Verbindungstechnik zum Aufbau des Brennstoffzellen-Stacks, Realisierung von Demonstratoren

In diesem Arbeitspaket wurde das Design des Brennstoffzellenstacks festgelegt. Dazu gehörten die Positionierung und Geometrie der Kanäle für die Gaszu- und -abfuhr, sowie die thermisch dichte Verbindung der Bipolarplattenteile und der Einfüllöffnungen. Des Weiteren wurden die elektrischen Verbindungen der Bipolarplatten und die Möglichkeiten zur Realisierung der Wärmesenke bzw. Wärmequelle betrachtet.

Abbildung 10 stellt den schematischen Stackaufbau ohne Gasführungsstrukturen der auf Silizium basierenden Brennstoffzelle dar. Ziel war es, einen Aufbau aus zwei bis drei Einzelzellen zu realisieren.



1. Endplatte aus Stahl + Siliziumplatte mit Heatpipestruktur und einseitigem Flowfield
2. Dichtung
3. MEA
4. Dichtung
5. Bipolarplatte aus Silizium mit Heatpipestruktur und beidseitigem Flowfield
6. Dichtung
7. MEA
8. Dichtung
9. Endplatte aus Stahl + Siliziumplatte mit Heatpipestruktur und einseitigem Flowfield

Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Brennstoffzellenstacks

Die Heatpipes wurden in die Bipolarplatten und Endplatten des Stacks integriert. Der schematische Aufbau einer Brennstoffzelleneinheit mit integrierter Heatpipe ist in Abbildung 11 dargestellt. Der Aufbau und Herstellungsprozess ist in den Abschnitten 2.1 und 2.7 beschrieben.

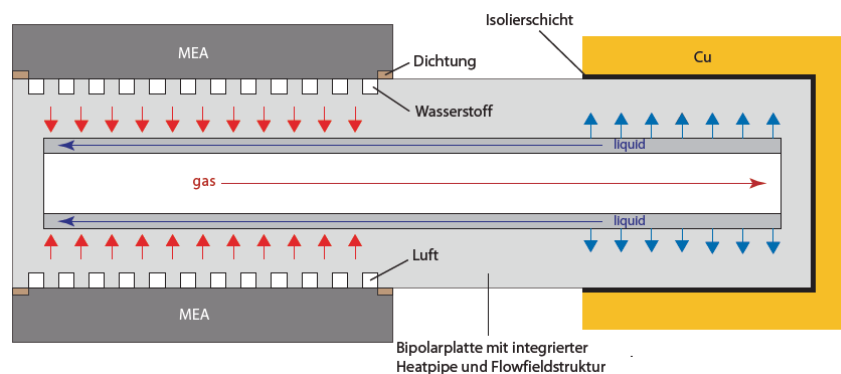


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eine Brennstoffzelleneinheit mit integrierter Heatpipe

Um die Bauhöhe zu minimieren, wurde die Bipolarplatte aus möglichst dünnen Silizium-Wafern aufgebaut. Abhängig von dem eingesetzten Kühlmedium der Heatpipe können bei Temperaturen von 160°C bis 180°C hohe Innendrucke entstehen. Um dem Innendruck standhalten zu können, mussten das Gehäuse eine minimale Wandstärke und damit die Wafer eine minimale Dicke haben. Aus dem Belastungsfall wird die Von-Mises-Vergleichsspannung σ_v errechnet.

$$\sigma_v = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - \sigma_x \cdot \sigma_y + 3 \cdot \tau_{xy}^2} \quad (\text{Gleichung 14})$$

Durch den Vergleich der Vergleichsspannung mit der Bruchspannung des Materials kann Versagen prognostiziert werden. Abbildung 12 stellt den Konturgraphen einer Testheatpipe dar. Ausgehend von den schwarz eingefärbten Bereichen nimmt der Grauwert mit zunehmender Spannung ab. Wie zu erkennen ist, trat die maximale Vergleichsspannung in den Kantenmitten der längeren Seiten auf. Die Normalspannung war dabei die dominierende Größe.

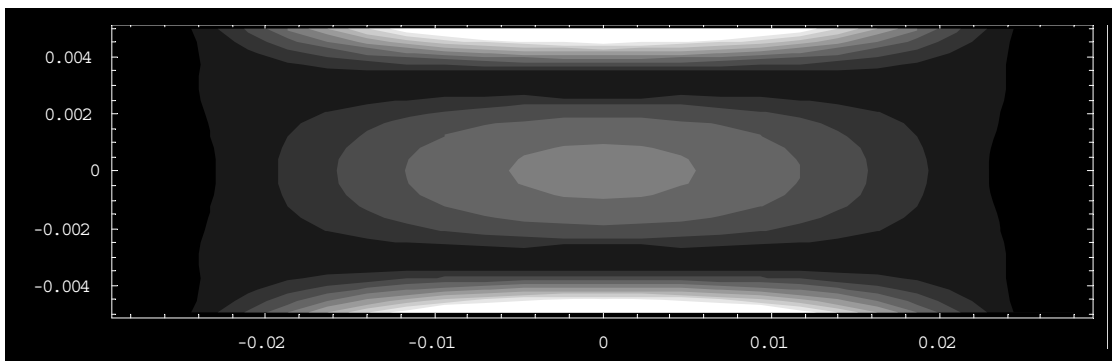


Abbildung 12: Von-Mises-Vergleichsspannung in Konturdarstellung

Die maximale Spannung für eine Heatpipe mit den äußeren Abmessungen (61 x 15 x 1) mm beträgt 107 MPa. Eine Veränderung der Länge hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Spannung. Monokristallines Silizium mit einer Bruchspannung von 1 GPa bis 5 GPa hält diesem Druck mühelos stand. Für Pyrex als Deckelmaterial ergibt sich eine vergleichbare maximale Spannung. Aufgrund der geringen Bruchspannung von 25 MPa bis 30 MPa bricht Pyrex jedoch an den Stellen maximaler Spannung. Durch Verdoppeln der Plattendicke von 500 µm auf 1 mm konnte die maximale Spannung auf ein Viertel gesenkt werden.

Integriert in die Brennstoffzelle mit einer aktiven Fläche von 7 cm² stand zur Realisierung der Heatpipe eine Fläche von (57 x 57) cm² zur Verfügung. Ausgehend von einer effektiven Wandstärke d_w von 250 µm, die nach der beidseitigen Strukturierung übrig blieb, wurde die Spannungsverteilung simuliert.

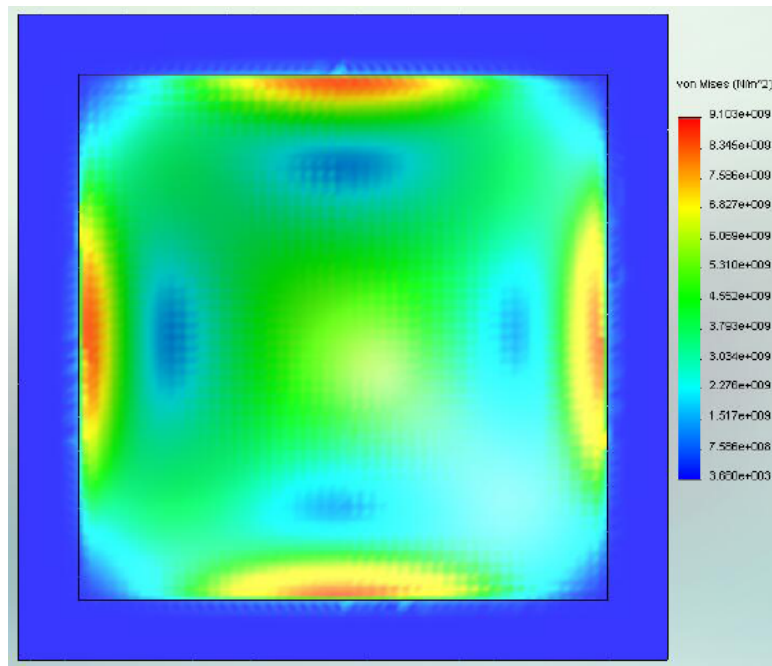


Abbildung 13: Van-Mises-Spannung in einer Heatpipe (57mm x 57mm) bei $p = 8$ bar

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Simulationen mit Silizium-Heatpipes, denen ein Innendruck von 8 bar zugrunde lag. Dieser hohe Druck kann bei der Verwendung von Wasser als Kühlmittel entstehen, wenn in dem vorgegebenem Temperaturbereich gearbeitet wird.

| # HP | σ_v [GPa] | d_w [μm] |
|------|------------------|-------------------------|
| 1 | 9,10 | 250 |
| | 1,13 | 750 |
| | 0,72 | 950 |
| 2 | 3,76 | 250 |
| | 1,13 | 450 |
| | 0,75 | 550 |
| 3 | 1,44 | 250 |
| | 0,74 | 350 |
| 4 | 0,96 | 200 |
| | 0,63 | 250 |

Tabelle 3: Van-Mises-Spannung bei einem Innendruck von 8 bar

Würde die komplette Fläche als eine Heatpipe genutzt werden, könnte dies zu Spannungen von bis zu 9,1 GPa führen. Erst eine Verstärkung der effektiven Wanddicke auf 950 μm reduzierte die Spannung auf einen Wert unter 1 GPa. Aus

diesem Grunde wurde die Breite durch Stege unterstützt, so dass mehrere Hohlräume entstanden, die jeweils eine Heatpipe darstellen. Mit einem Aufbau aus zwei parallelen Heatpipes konnte die Spannung auf 3,76 GPa reduziert werden. Dieser Werte lag bereits in dem Bereich, der für die Bruchspannung von Silizium angegeben ist.

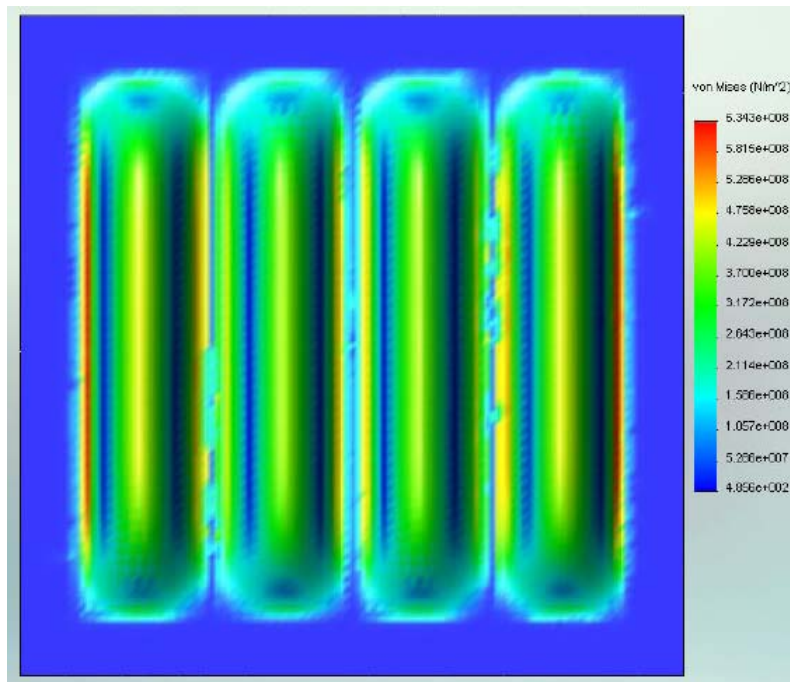


Abbildung 14: Van-Mises-Spannung in vier parallelen Heatpipes (57mm x 14mm) bei $p = 8$ bar

Um einen hohen Sicherheitsfaktor zu haben, wurde ein Design mit vier parallelen Heatpipes gewählt. Damit war selbst eine effektive Wanddicke von $200 \mu\text{m}$ realisierbar, bei einer maximalen Spannung von < 1 GPa. Auch die Funktionsweise der Heatpipes mit diesen Abmessungen war gewährleistet, wie die vorhergehenden Abschnitte belegen.

4.4 A 3.1: Erarbeitung eines geeigneten miniaturisierbaren Wärmeübertragungskonzeptes

Der Betrieb der Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle bei 160°C bis 180°C erfordert eine Wärmetransferkomponente. Um zusätzliche periphere Komponenten zu vermeiden, wurde eine passive Wärmetransferkomponente eingesetzt, die in die Bipolarplatte der Brennstoffzelle integriert werden konnte. Mit Hilfe der Wärmetransferkomponente sollte ein schnelles Aufheizen der Brennstoffzelle in der Startphase ermöglicht werden und die während des Betriebs anfallende Abwärme effizient abgeführt werden.

Hohe Wärmeströme können mittels metallischer Leitung erzielt werden. Da der Wärmestrom \dot{Q} proportional zur Wärmeleitfähigkeit λ_{th} ist (Gleichung 06), wurde ein Metall mit hohen Leitfähigkeitswerten benötigt.

$$\dot{Q} = \lambda_{th} \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{l} \quad (\text{Gleichung 06})$$

Aus Gleichung 06 ist auch ersichtlich, dass mit zunehmender Leiterlänge l und abnehmender Querschnittsfläche A der Wärmestrom verringert wird. Eine Miniaturisierung der Wärmetransferkomponente ist in diesem Fall nur mit Einbußen in der Effizienz möglich. Außerdem war bei der Materialwahl auf Kompatibilität bezüglich des Einsatzes in der Brennstoffzelle zu achten. Diamant ($\lambda_{th} = 990\text{--}2320 \text{ W/mK}$), Silber ($\lambda_{th} = 429 \text{ W/mK}$) und Gold ($\lambda_{th} = 317 \text{ W/mK}$) wurden aufgrund der hohen Materialkosten nicht eingesetzt. Kupfer ($\lambda_{th} = 401 \text{ W/mK}$) korrodiert und bewirkt dadurch eine Verminderung der Katalysatoreffizienz. Aluminium ($\lambda_{th} = 237 \text{ W/mK}$) bildet eine Oxidschicht, die als elektrisch isolierende Schicht wirkt. Si ist das Material mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{th} = 148 \text{ W/mK}$), das mit der Brennstoffzellen-Atmosphäre kompatibel ist.

Wesentlich höhere Wärmeströme können mittels einer Heatpipe als Wärmetransferkomponente erzielt werden. Der Wärmetransport kann, bezogen auf die Wärmemenge und die Geschwindigkeit, bis zu 100 bis 1000fach mehr betragen, verglichen mit einem geometrisch gleichem Bauteil des selben Materials. Grund hierfür ist der Flüssigkeitsdampf, der das eigentliche Transportmedium darstellt.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (\text{Gleichung 07})$$

Wird eine Flüssigkeit mit hoher Wärmekapazität c_p in der Gasphase eingesetzt, können auch bei minimaler Geometrie hohe Wärmeströme erzielt werden. Des Weiteren ermöglichen Heatpipes eine homogene Wärmeverteilung, auch wenn der Wärmeeintrag variiert.

Als makroskopische Bauteile werden Heatpipes aus Edelstahl und Kupfer vielfältig eingesetzt und es sind bereits mehrere Ansätze zur Miniaturisierung vorhanden. IOTH [4] hat Heatpipes unterschiedlicher Geometrie mit einem minimalen Durchmesser von 0,3 mm hergestellt. Auch Silizium als Gehäusematerial und die Halbleitertechnologie als Herstellungsverfahren wurden von IVANOVA [5] bereits eingesetzt, jedoch basierend auf einem anderen Aufbaukonzept.

Die zu integrierende Heatpipe bestand aus einem hermetisch gekapselten Rohr mit rechteckigem Querschnitt, dessen Innenseite mit einer Kapillarstruktur versehen war. Im Inneren befand sich eine geringe Menge an Kühlflüssigkeit, die das Transportmedium darstellte. Die bei 160°C bis 180°C betriebene Brennstoffzelle agierte als Wärmequelle und führte die Wärme an einem Ende der Heatpipe (Verdampfungszone) zu. Dies führte zur Verdampfung der dort vorhandenen Flüssigkeit. Der Dampfdruck über der warmen Flüssigkeit war größer als der Dampfdruck am kühleren Ende (Kondensationszone) der Heatpipe. Diese Druckdifferenz führte zu einem schnellen Massetransport zur Kondensationszone. Dort gab der Dampf seine latente Wärme an eine Wärmesenke ab und kondensierte. Der flüssig gewordene Dampf kehrte gekühlt zur Wärmequelle zurück und konnte wieder Wärme aufnehmen.

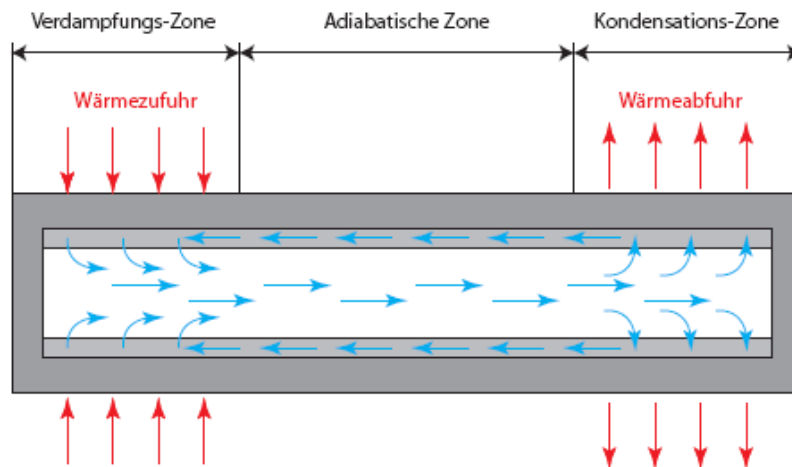


Abbildung 15: Arbeitsprinzip der Heatpipe

Als Wärmesenke konnte ein CPU-Lüfter eingesetzt werden. Um der Brennstoffzelle in der Startphase Wärme zuführen zu können, musste die Wärmesenke auch als Wärmequelle agieren können und damit den reversiblen Betrieb der Heatpipe ermöglichen. Denkbar sind eine aufgebraute Metallisierung (TaN/Au, Pt, PolySi) oder das Umhüllen mit einem elektrisch isolierten Kupferblock mit integrierten Stangenheizern.

Durch Integration einer Heatpipe in die Bipolarplatte der Brennstoffzelle war somit auch bei kleinen Querschnittsflächen eine effiziente und homogene Wärmeverteilung gewährleistet, mit der Möglichkeit des reversiblen Betriebs. Um eine effiziente Miniaturisierung des Heatpipe-Konzeptes zu erzielen, war die richtige Wahl der Werkstoffe, der veränderte Fluss- und Wärmetransfer und die geometrische Auslegung zu beachten. Diese Themen werden in den Abschnitten 2.2 und 2.8 behandelt.

4.5 A 3.2: Thermische Simulation der Wärmeverteilung in der Brennstoffzelle, um eine schnellstmögliche Aufheizung und eine homogene Wärmeverteilung zu garantieren

Für den Betrieb der Hochtemperatur-MEA wurden vom Hersteller optimale Betriebstemperaturen von 120°C bis 180°C angegeben. Die Wärmezufuhr in der Startphase sowie die Wärmeabfuhr während des Betriebs zum Erreichen dieser Temperaturen sollten mittels in die Bipolarplatten integrierter Heatpipes erfolgen. Zur Untersuchung des Wärmetransports wird die Heatpipe als Widerstandsnetzwerk dargestellt (siehe Abbildung 16).

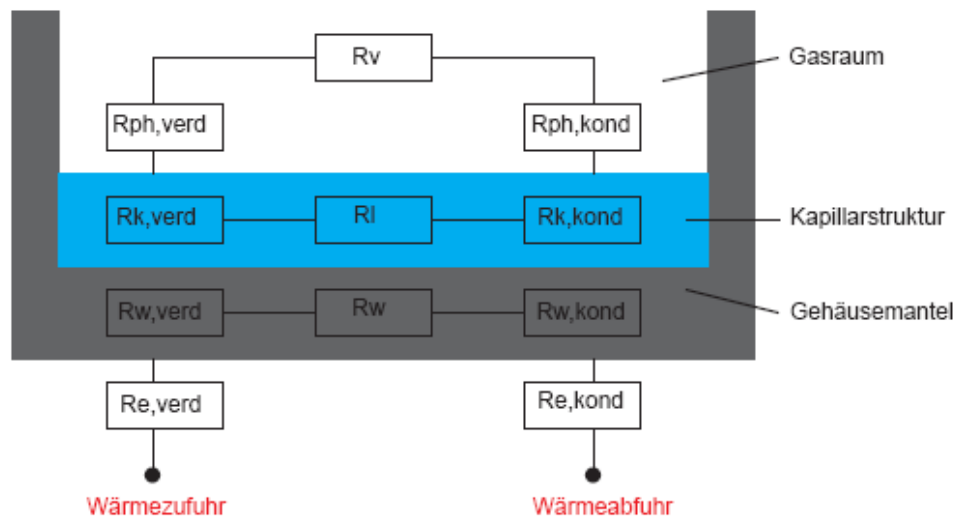


Abbildung 16: Thermische Widerstände in einer Heatpipe

Es treten folgende thermische Widerstände in der Heatpipe auf:

- $R_{e,verd}$ radialer Widerstand zwischen externer Wärmequelle und Verdampfer-Außenwand
- $R_{G,verd}$ radialer Widerstand des Gehäusemantels im Verdampferbereich
- $R_{k,verd}$ radialer Widerstand der Kapillarstruktur im Verdampferbereich
- $R_{ph,verd}$ radialer Widerstand an der Phasengrenze Flüssigkeit–Dampf im Verdampfer
- R_v axialer Widerstand der Dampfströmung
- $R_{ph,kond}$ radialer Widerstand an der Phasengrenze Flüssigkeit–Dampf im Kondensator
- $R_{k,kond}$ radialer Widerstand der Kapillarstruktur im Kondensatorbereich
- $R_{G,kond}$ radialer Widerstand des Gehäusemantels im Kondensatorbereich
- $R_{e,kond}$ radialer Widerstand zwischen externer Wärmesenke und Kondensator-Außenwand
- R_l axialer Widerstand der Flüssigkeitsströmung und der Kapillaren
- R_w axialer Widerstand der Wand

Der Gesamtwiderstand setzt sich aus den externen Widerständen $R_{e,verd}$ und $R_{e,kond}$ und dem gesamten Heatpipewiderstand R_{HP} zusammen.

Da sich die Flowfieldstruktur auf der Außenwand der Heatpipe befand, wurde die in der Brennstoffzelle entstehende Wärme optimal in die Heatpipe eingebracht und nur durch den radialen Widerstand des Gehäusemantels im Verdampferbereich begrenzt. $R_{e,verd}$ konnte somit vernachlässigt werden. Die Größe des radialen Widerstandes zwischen Kondensator-Außenwand und externer Wärmesenke hängt stark von dem realisierten Kontakt ab. Wird die Wärmesenke als Schicht aufgebracht, können vernachlässigbar geringe Widerstandswerte erzielt werden. Im Falle eines Kupferstücks, das den Kondensatorbereich umhüllt, sind Oberflächen geringer Rauigkeit sowie der Einsatz einer elektrisch isolierenden Wärmeleitpaste notwendig.

Die einzelnen Widerstände einer Heatpipe mit 57 mm Länge und 14 mm Breite wurden bei einer Betriebstemperatur von 170°C ausgerechnet und die Größenordnungen miteinander verglichen. Daraus erkennt man, dass die parallelen Widerstände R_l und R_G gegenüber R_v , sowie die seriellen Widerstände R_v , $R_{ph,verd}$ und $R_{ph,kond}$ gegenüber $R_{G,verd}$, $R_{G,kond}$, $R_{k,verd}$ und $R_{k,kond}$ vernachlässigt werden können. Für den Heatpipewiderstand galt somit folgende Näherung:

$$R_{HP} = R_{G,verd} + R_{k,verd} + R_{G,kond} + R_{k,kond} \quad (\text{Gleichung 08})$$

Dabei berechnen sich die einzelnen Widerstände wie folgt:

$$R_{G,verd} = \frac{\ln(d_{h,a} / d_{h,m})}{2 \cdot \pi \cdot l_{verd} \cdot \lambda_w} \quad \text{bzw.} \quad R_{G,kond} = \frac{\ln(d_{h,a} / d_{h,m})}{2 \cdot \pi \cdot l_{kond} \cdot \lambda_w} \quad (\text{Gleichung 09})$$

$$R_{k,verd} = \frac{\ln(d_{h,m} / d_{h,i})}{2 \cdot \pi \cdot l_{verd} \cdot \lambda_{eff}} \quad \text{bzw.} \quad R_{k,kond} = \frac{\ln(d_{h,m} / d_{h,i})}{2 \cdot \pi \cdot l_{kond} \cdot \lambda_{eff}} \quad (\text{Gleichung 10})$$

d bezeichnet den hydraulischen Durchmesser der Außenwand (a), der Innenwand (i) bzw. der Innenwand unter Berücksichtigung der Kanaltiefe (m). Für rechteckige Kanäle wird eine effektive Wärmeleitfähigkeit eingesetzt.

Als weitere Näherungen wurden dabei eindimensionale Wärmeleitung und eine vollständig gesättigte Kapillarstruktur angenommen. In der Praxis sind die Kanäle in der Regel nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Des Weiteren ist die radiale Wärmeleitung zweidimensional ausgeprägt, was zu etwas höheren Werten für die effektive Wärmeleitfähigkeit führt.

Die benötigte Temperaturdifferenz zwischen Verdampfer-Außenwand und Kondensator-Außenwand, um den Wärmestrom effizient abführen zu können, ist ein Maß für die Leistungsfähigkeit der Heatpipe und lässt sich über Gleichung 11 berechnen.

$$\Delta T_{HP} = \dot{Q} \cdot R_{HP} \quad (\text{Gleichung 11})$$

Gleichung 12 stellt die Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und Wärmesenke dar. Für einen idealen Übergang mit vernachlässigbarem Übergangswiderstand gilt $\Delta T_{ges} \approx \Delta T_{HP}$.

$$\Delta T_{ges} = \dot{Q} \cdot R_{ges} \quad (\text{Gleichung 12})$$

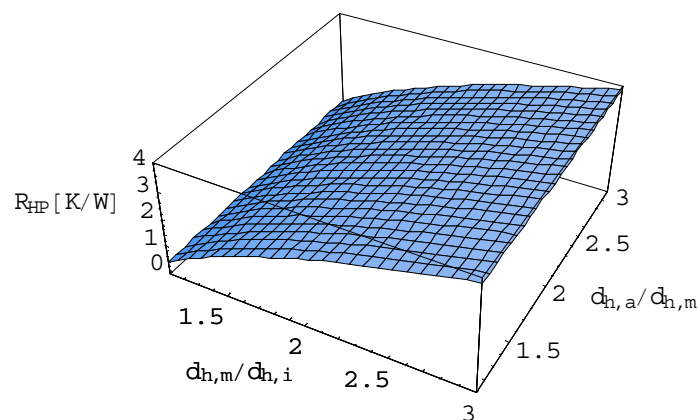


Abbildung 17: Thermischer Widerstand der Heatpipe

Eine hohe Leistungsfähigkeit der Heatpipe wird durch einen geringen thermischen Widerstand ermöglicht. Dieser ist in Abbildung 17 in Abhängigkeit von den Verhältnissen der hydraulischen Durchmesser dargestellt. Maßgeblichen Einfluss auf den thermischen Widerstand der Heatpipe hat die Kanalstruktur. Die Dicke des Gehäusemantels, die sich in dem Verhältnis $d_{h,a} / d_{h,m}$ widerspiegelt, ist in dem relevanten Bereich vernachlässigbar im Vergleich zu der Kanaltiefe, die sich im Verhältnis $d_{h,m} / d_{h,i}$ widerspiegelt.

Abbildung 18 zeigt die Leistungsfähigkeit der Heatpipe in Form von der sich einstellenden Temperaturdifferenz zwischen den Enden der Heatpipe. Die Temperaturdifferenz hat bei einer Temperatur von 402 K ein Minimum von 4,59 K, da die effektive Wärmeleitfähigkeit bei dieser Temperatur ihren maximalen Wert einnimmt. In dem für uns relevanten Bereich von 433 K bis 453 K war die Temperaturdifferenz nur unwesentlich höher. Die von der Brennstoffzelle gelieferte thermische Leistung konnte somit effizient von der integrierten Heatpipe abgeführt werden.

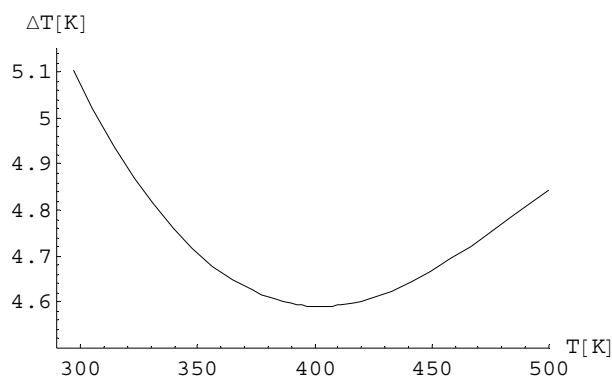


Abbildung 18: Temperaturdifferenz zwischen den Heatpipe-Enden

Nach der Fertigstellung erster Demonstratoren einer geeigneten Bipolarplatte mit integrierter Heatpipe wurden Messungen am Teststand durchgeführt.

4.6 A 3.3: Aufbau, Charakterisierung und Vergleich unterschiedlicher Wärmetransfertechnologien

Alternativ zu Siliziumheatpipes wurden konventionelle Heatpipes zusammen mit dem Flowfield in Graphit-Bipolarplatten integriert. Zwei Bipolarplatten wurden hierzu beidseitig durch Trockenätzverfahren strukturiert (Flowfieldstruktur auf einer Seite, Heatpipestruktur auf der anderen Seite) und durch Waferbonden miteinander verbunden. Als Alternative dazu eignete sich die Verwendung von Bipolarplatten aus Graphit, in welche man handelsübliche Heatpipes integriert (Abbildung 19). In folgenden Abschnitten werden diese beiden Möglichkeiten unter unterschiedlichen Gesichtspunkten miteinander verglichen: Funktionalität, Geometrie und Kosten.

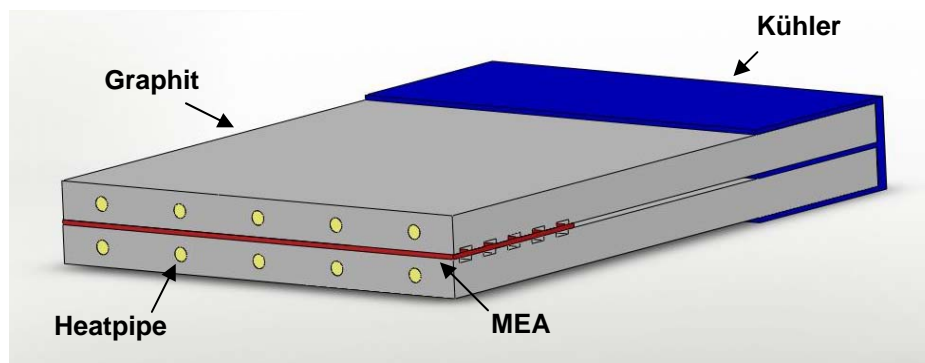


Abbildung 19: CAD-Modell einer Brennstoffzelle mit integrierten runden Kupferheatpipes

Charakterisierung von Silizium- und Kupferheatpipes

Um eine gute Funktionalität der Heatpipes zu gewährleisten, musste der richtige Arbeitspunkt gewählt werden. Dieser hängt in erster Linie vom Volumen der Arbeitsflüssigkeit, bzw. dem Temperaturunterschied zwischen dem Heizer und dem Kondenser ab, sowie dem Verhältnis der Heizfläche zur Kühlfläche. Die Heizertemperatur war durch die Brennstoffzelle festgelegt und lag bei 170°C . Die Kühlung wurde durch einen PC-Lüfter realisiert. Die Kühltemperatur war demnach proportional zur Umdrehungszahl des Rotors, die wiederum von der am Motor angelegten Spannung abhängig war. Das Volumen des Arbeitsfluids war bei Kupferheatpipes bereits durch den Hersteller bestimmt. Den optimalen Arbeitspunkt erreichte man hier demnach durch einen optimalen Temperaturunterschied zwischen dem Heizer und dem Kondenser. Bei Siliziumheatpipes hingegen wird das Arbeitsfluid manuell eingeführt. Dies hat zwar den Vorteil, dass der Arbeitspunkt, unabhängig vom Temperaturunterschied zwischen dem Heizer und dem Kondenser, beliebig festgelegt werden kann, der Befüllvorgang ist jedoch sehr kritisch. Zum Einen muss die Füllmenge wenige μl genau sein, zum Anderen lässt sich nicht überprüfen, wie viel Arbeitsfluid in der Heatpipe ist, da die Befüllöffnungen zugeklebt werden und die Klebermenge nicht bestimmbar ist.

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird im Verdampferbereich mittels einer Hotplate Wärme zugeführt, die Kühlung erfolgt mit einem CPU-Kühler. Es werden in gleichen Abständen Stücke eines Tapes mit einem bekannten Emissionskoeffizienten angebracht und die Temperatur in diesen Punkten mittels IR-Thermometer gemessen.

Siliziumheatpipes

Es wurden zunächst $70\ \mu\text{l}$ Wasser durch die Befüllöffnung der Siliziumheatpipe (Abbildung 20) eingefüllt und die Bipolarplatte auf eine 100°C heiße Hotplate gestellt. Dieser Vorgang bewirkte das Entweichen der Luft aus der Heatpipe und somit ein Erzeugen von Vakuum. Sobald das Wasser anfang in den gasförmigen Zustand überzugehen, wurde die Befüllöffnung mit einem geeigneten Kleber verschlossen.

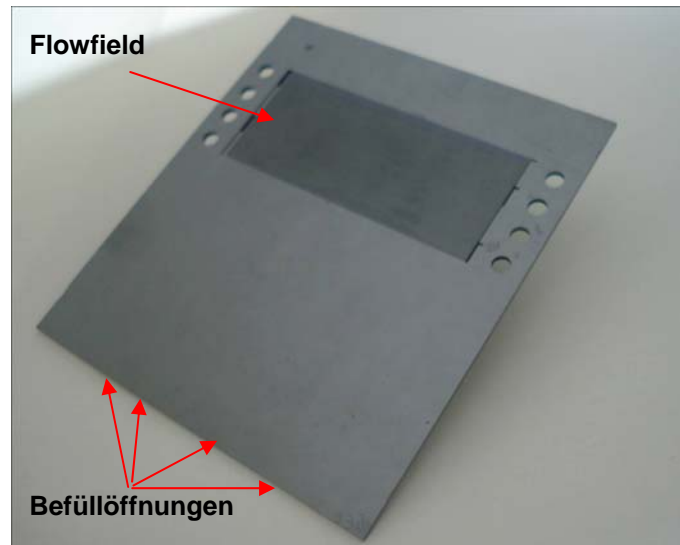


Abbildung 20: Bipolarplatte mit integrierten Heatpipes

Für die Charakterisierung wurde die Temperatur an vier Messpunkten im Abstand von 1cm entlang einer befüllten und einer unbefüllten Heatpipe über die Länge sowie in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur gemessen. Als Referenz dienten vier Messpunkte auf dem Silizium, am Rand der Bipolarplatte. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 21* und *Abbildung 22* zusammengefasst.

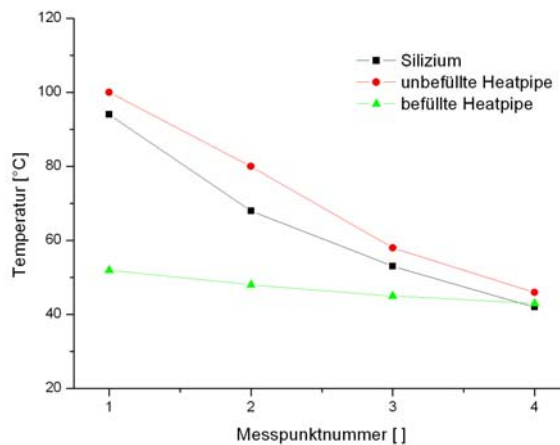


Abbildung 21 : Temperaturverlauf über die Länge des Bauteils bei einer Hotplatetemperatur von 170°C

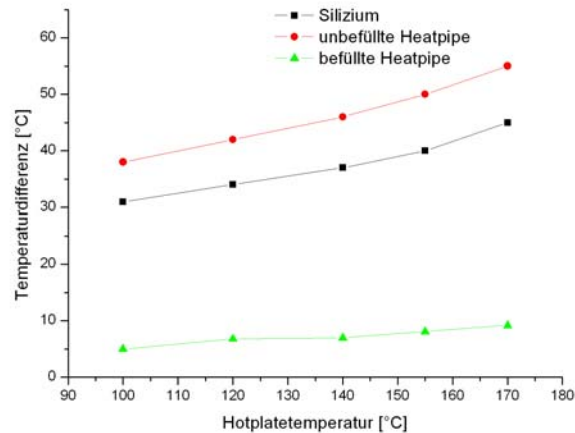


Abbildung 22: Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Bauteils in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur

Die befüllte Siliziumheatpipe zeigte im Gegensatz zu unbefüllten Heatpipes und Silizium einen flacheren Temperaturverlauf über die Länge, was eine gute Funktionalität der Heatpipe bestätigte. Auch die Temperaturdifferenz zwischen den beiden äußeren Punkten des Bauteils war im Fall der befüllten Heatpipe wesentlich geringer. Da bereits geringe Abweichungen der Arbeitsfluidmenge vom Optimum von 70 μl einen großen Unterschied bei der Wärmeleitfähigkeit ausmachen, war das der mögliche Grund, warum der Temperaturverlauf über die Länge der befüllten Heatpipe nicht vollständig adiabatisch war.

Die Wärmeleitfähigkeit ist umgekehrt proportional zum Temperaturunterschied zweier Messpunkte:

$$\lambda = \frac{Qd}{tA\Delta T} \quad (\text{Gleichung 13})$$

Bei gleich bleibender Geometrie der Bauteile sowie bei einer Annahme einer annähernd gleichbleibender zugeführten Wärme und Messzeit gilt für das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von Silizium und der befüllten Heatpipe:

$$\frac{\lambda_{HP}}{\lambda_{Si}} \approx \frac{\Delta T_{Si}}{\Delta T_{HP}} \quad (\text{Gleichung 14})$$

Daraus ergab sich für die befüllten Siliziumheatpipes eine Wärmeleitfähigkeit von ca.

$$900 \frac{W}{mK}$$

Analoge Messungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei Siliziumheatpipes wurden bereits von [6] durchgeführt. Es ergab sich eine Wärmeleitfähigkeit von $1200 \frac{W}{mK}$.

Kupferheatpipes

Runde Kupferheatpipes wurden gemäß Abbildung 20 in ein das Graphit-Flowfield integriert (Abbildung 23)



Abbildung 23: Graphit-Bipolarplatte mit integrierten runden Heatpipes

Die Charakterisierung der runden Kupfer-Heatpipes erfolgte in einem Vergleich mit einem Graphitbauteil und einem Kupferbauteil gleicher Abmessungen. Hierzu wurde der Temperaturverlauf über die Länge des Bauteils an fünf Messpunkten im Abstand von 5mm aufgenommen. Abbildung 24 zeigt den gemessenen Temperaturverlauf bei einer Hotplatetemperatur von 170°C.

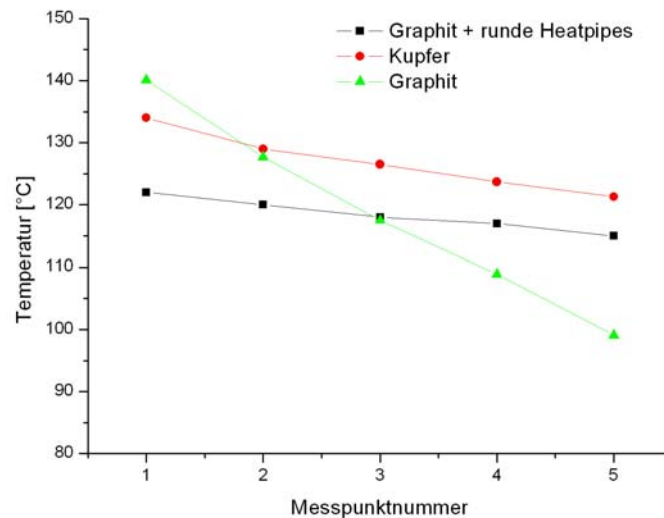


Abbildung 24: Temperaturverlauf über die Bauteillänge bei einer Bipolarplatte mit integrierten Heatpipes, Graphit und Kupfer

Die Bipolarplatte mit integrierten Heatpipes zeigt hierbei einen nahezu adiabatischen Temperaturverlauf und somit eine bessere thermische Leitfähigkeit als Kupfer und Graphit.

Mit den Ergebnissen aus Abbildung 24 und der Verwendung von Gleichung 14 ergab sich für die Wärmeleitfähigkeit von runden Heatpipes ein Wert von $\geq 725 \frac{W}{mK}$. Dies war nur ein Näherungswert, da der thermische Kontakt zwischen Graphit und Heatpipe, sowie Graphit und Heizer/Kühler keinen idealen Kontakt darstellte. Des Weiteren wurden die Einflüsse der Umgebung nicht in die Rechnung mit einbezogen.

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von flachen Kupferheatpipes erfolgte in einem direkten Vergleich mit einem Bauteil aus massivem Kupfer gleicher Abmessungen. Die Temperatur wurde an sechs Messpunkten im Abstand von 2cm aufgenommen. Variiert wurden die Hotplatetemperatur (100°C bis 170°C), sowie die am Motor angelegte Spannung U_m (7.5 V bis 12 V).

Der Temperaturverlauf über die Bauteillänge sowie in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur ist in Abbildung 25 zu sehen. Es ließ sich ein nahezu adiabatischer Temperaturverlauf bei der Heatpipe erkennen, beim Kupferbauteil hingegen war die Steigung der Temperaturfunktionen deutlich größer und der Temperaturunterschied zwischen den äußeren Enden vergrößerte sich mit steigender Hotplatetemperatur (Abbildung 26)

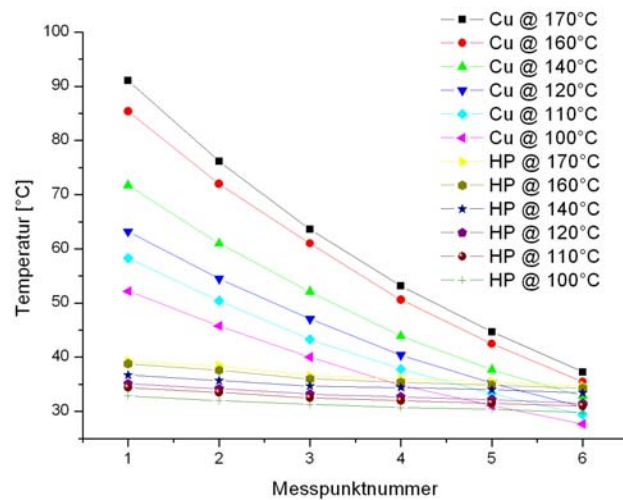


Abbildung 25: Temperaturverlauf über die Bauteillänge in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur ($U_m = 10V$)

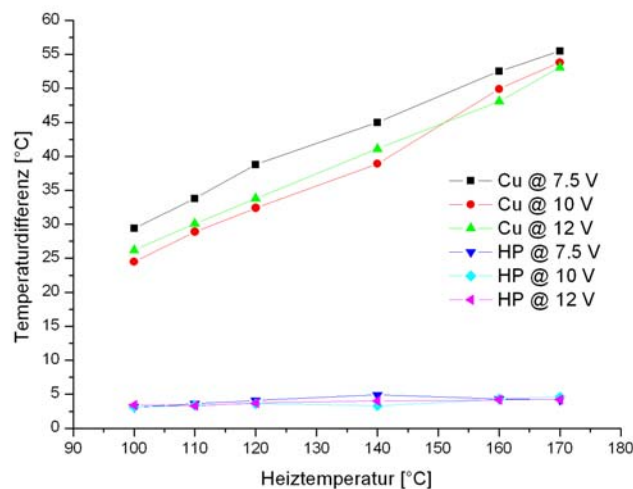


Abbildung 26: Temperaturdifferenz der beiden äußeren Messpunkte in Abhängigkeit der Hotplatetemperatur sowie U_m

Mit den Ergebnissen aus Abbildung 25 eingesetzt in Gleichung 14 ergab sich für die flache Heatpipe eine Wärmeleitfähigkeit von $5000 \frac{W}{m K}$.

Das Volumen des Brennstoffzellenstacks sollte möglichst gering gehalten werden. Dies führte zu Einschränkungen bei der Wahl geeigneter Heatpipes.

Um eine gute Funktion der Brennstoffzelle zu gewährleisten, mussten die Heatpipes ausreichend Wärme abführen. Dafür sollte der Temperaturunterschied zwischen den einzelnen Heatpipes so gering wie möglich sein. Aus Kostengründen wurden die Heatpipes nicht direkt nebeneinander plaziert, sondern in einem Abstand, der so groß sein sollte, dass sich ein Temperaturunterschied zwischen den einzelnen

Heatpipes von kleiner als 10°C ergab. Um die optimale Anzahl der benötigten Heatpipes zu ermitteln, wurde eine Simulation durchgeführt. Für die Wärmeleitfähigkeit der Heatpipes wurden $5000 \frac{W}{m K}$ verwendet. Abbildung 27 bzw.

Abbildung 28 zeigt den Temperaturverlauf zwischen zwei runden bzw. flachen Heatpipes über ihrem Abstand d voneinander.

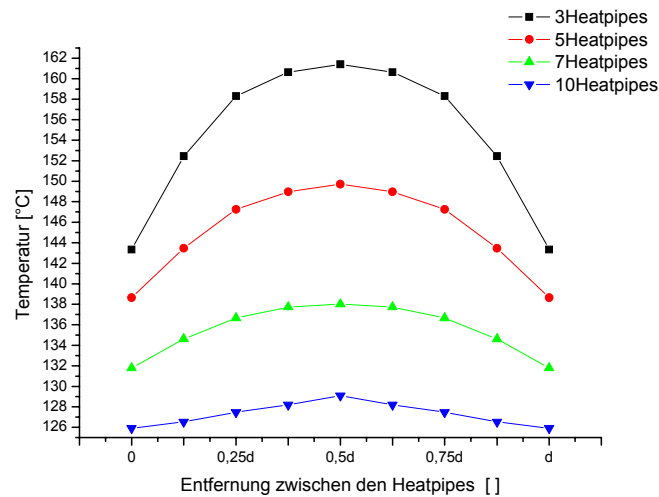


Abbildung 27: Temperaturverlauf zwischen zwei runden benachbarten Heatpipes

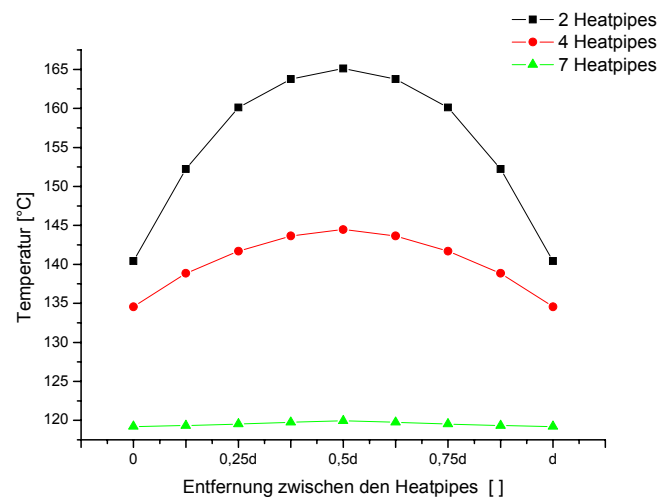


Abbildung 28: Temperaturverlauf zwischen zwei flachen benachbarten Heatpipes

Bei 10 runden, bzw. 7 flachen Heatpipes ergab sich ein nahezu flacher Temperaturverlauf, was jedoch auch in höheren Kosten resultierte. Um die Kosten zu minimieren, wurde eine Anzahl von Heatpipes gewählt, bei welcher der

Temperaturunterschied zwischen den einzelnen Heatpipes im Bereich 5°C-10°C lag. Dies war der Fall bei 7 runden und 4 flachen Heatpipes.

Die Höhe der Brennstoffzelle mit Kupferheatpipes war zwar 5 Mal größer als die der Brennstoffzelle mit Siliziumheatpipes, jedoch verringerte sich so der thermische Widerstand (*Gleichung 15*) und es ließ sich so eine 5 Mal höhere Leistung transportieren (*Gleichung 16*).

$$R_{th} = \frac{d}{\lambda A} \quad (\text{Gleichung 15})$$

$$P = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} A \quad (\text{Gleichung 16})$$

Tabelle 4 zeigt einen direkten Vergleich unterschiedlicher Wärmetransfertechnologien, bezogen auf ihre Funktionalität, Geometrie und die Kosten.

| Brennstoffzelle | | Silizium | Cu, rund | Cu, flach |
|--|---------------|---|--|---|
| Bild (schematisch) | |  |  |  |
| Benötigte Anzahl | | 1 | 7 | 4 |
| Kosten | Heatpipe | Fertigungskosten | 140.70 € | 147.20 € |
| | Bipolarplatte | | 60.00 € | 60.00 € |
| Fläche | | 50 x 70 mm ² | 50 x 70 mm ² | 50 x 70 mm ² |
| Höhe | | 1 mm | 5 mm | 5 mm |
| Fertigung Flowfield | | Trockenätzen (DRIE) | Fräsen | Fräsen |
| Fertigung Heatpipe, bzw. Integration durch | | Trockenätzen (DRIE) Waferbonden | Bohren | Fräsen |
| Wärmeleitfähigkeit | | 900 W/mK | 725 W/mK | 5000 W/mK |

Tabelle 4: Vergleich unterschiedlicher Wärmetransfertechnologien, bezogen auf ihre Funktionalität, Geometrie und die Kosten

Zusammenfassen lässt sich sagen, dass sowohl Silizium- als auch Kupferheatpipes eine gute Funktionalität gezeigt haben. Die Vorteile der Siliziumheatpipe lagen in den geringen Abmessungen und einem guten Wärmeübergang vom Flowfield zur Heatpipe, da beide aus dem gleichen Material bestehen. Nachteilig war der

aufwendige Befüllvorgang des Arbeitsfluids und eine erschwerte Kontrollierbarkeit des Arbeitsfluidvolumens. Hier wäre eine automatisierte Befüllung vorteilhaft.

Kupferheatpipes, besonders in der flachen Version, zeigten eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit und haben den großen Vorteil, dass der Befüllvorgang bei ihnen entfällt. Die Fertigung fällt somit nur auf die Strukturierung der Graphit-Bipolarplatten.

5 Bericht aus dem Teilprojekt des Fraunhofer ISE

Ziel des Teilprojekts am Fraunhofer ISE war die Charakterisierung der am IMTEK gefertigten HT-PEM-Brennstoffzellen basierend auf Bipolarplatten mit miniaturisierten Wärmetransferkomponenten.

Diese Brennstoffzellen sollten unter verschiedenen Betriebsbedingungen getestet und insbesondere auf ihre Tauglichkeit für Reformatgas, welches aus der Reformierung von biogenen Kraftstoffen (z.B. Bioethanol) entsteht, untersucht werden.

Dazu sollte ein geeigneter Teststand für den Betrieb und die Charakterisierung dieser Zellen entwickelt und aufgebaut werden. An diesem Teststand sollte der Betrieb bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Gasflussraten untersucht werden. Darüber hinaus sollte die Temperaturverteilung in der Zelle und ihre Wärmeauskopplung untersucht werden können.

In den folgenden Abschnitten werden die erzielten Ergebnisse aus den am ISE bearbeiteten Arbeitspaketen A2-1 bis A2-4 beschrieben.

5.1 A2-1: Realisierung eines speziell ausgerüsteten Teststands

Im folgenden (vereinfachten) Fließbild wird der entwickelte Teststand mit den wichtigsten Geräten, Gas- und Wärmeversorgung sowie Regelmöglichkeiten dargestellt. Anodenseitig (rot) konnte entweder reiner Wasserstoff oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid zudosiert werden. Kathodenseitig (blau) wurde Luft oder Sauerstoff eingeblasen. Stickstoff wurde auf beiden Seiten zum Spülen eingesetzt. Mit Kryostat und Ölkreislauf wurde die Zelle auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die verwendeten Geräte werden im Folgenden genauer beschrieben:

Gasdosierung

Sowohl die Kathode als auch die Anode konnte wahlweise mit den Gasen Wasserstoff, Stickstoff oder Luft beschickt werden. Um die Volumenströme einstellen zu können, wurde auf beiden Seiten jeweils ein Durchflussregler der Firma Bronkhorst installiert. Die Sollwertübergabe an die Regler erfolgte dabei mit Hilfe der Software LabVIEW™ am Messrechner. Außerdem konnte anodenseitig Kohlenmonoxid zudosiert werden. Die Sollwerteingabe erfolgte über einen Regler und ein separates Steuergerät.

Datenlogger und Messrechner

Es wurde ein Datenlogger 34970A mit zwei 20-Kanal Multiplexerkarten der Firma Agilent verwendet. Die eingesetzten Multifunktionskarten dienen zum Einlesen von Spannungs-, Strom- und Temperatursignalen. Die Abfrage der einzelnen Messparameter erfolgte kanalweise. Der Datenlogger wurde über eine GBIP-Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden. Das Ansteuern des Datenloggers und das Auslesen der Daten erfolgte über LabVIEW™.

Elektronische Last

Die elektronische Last EL 200/20/10-0V von Zentro simuliert einen Verbraucher und wurde zum Aufnehmen von Kennlinien in zwei verschiedenen Modi betrieben:

- a) U-Modus: Die Last gibt eine Spannung vor, die Stromstärke wird als Ergebnis ausgegeben.
- b) I-Modus: Die Last gibt eine Stromstärke vor, die Spannung wird als Ergebnis ausgegeben.

Spannung, Strom und Leistung wurden direkt am Display angezeigt und über die Schnittstelle von LabVIEW™ ausgelesen.

Kryostat

Als Temperiereinrichtung wurde der Kryostat RE 207 der Firma LAUDA in Verbindung mit einer Heizbadflüssigkeit auf Silikonölbasis verwendet. Der Pumpenkreislauf des Gerätes wurde zur Einstellung der Zelltemperatur eingesetzt. Temperatur und Pumpenleistung wurden über das Display direkt am Gerät eingestellt.

Gasvorheizung

Um möglichst homogene Bedingungen zu erzeugen und zu gewährleisten, dass nicht nur die Zelle, sondern auch das Gas auf konstante Hochtemperaturbedingungen erhitzt wird, wurde kurz vor dem Eintritt der Gasströme in die Zelle eine Vorheizung angebracht. Dazu wurde jeweils der letzte Abschnitt der Zuleitung mit einer Heizschnur der Firma Horst (Nennleistung 75 Watt) umwickelt. Mit Thermoelement und einem Regler der Firma Gefran wurde die aktuelle Temperatur gemessen und entsprechend nachgeregelt.

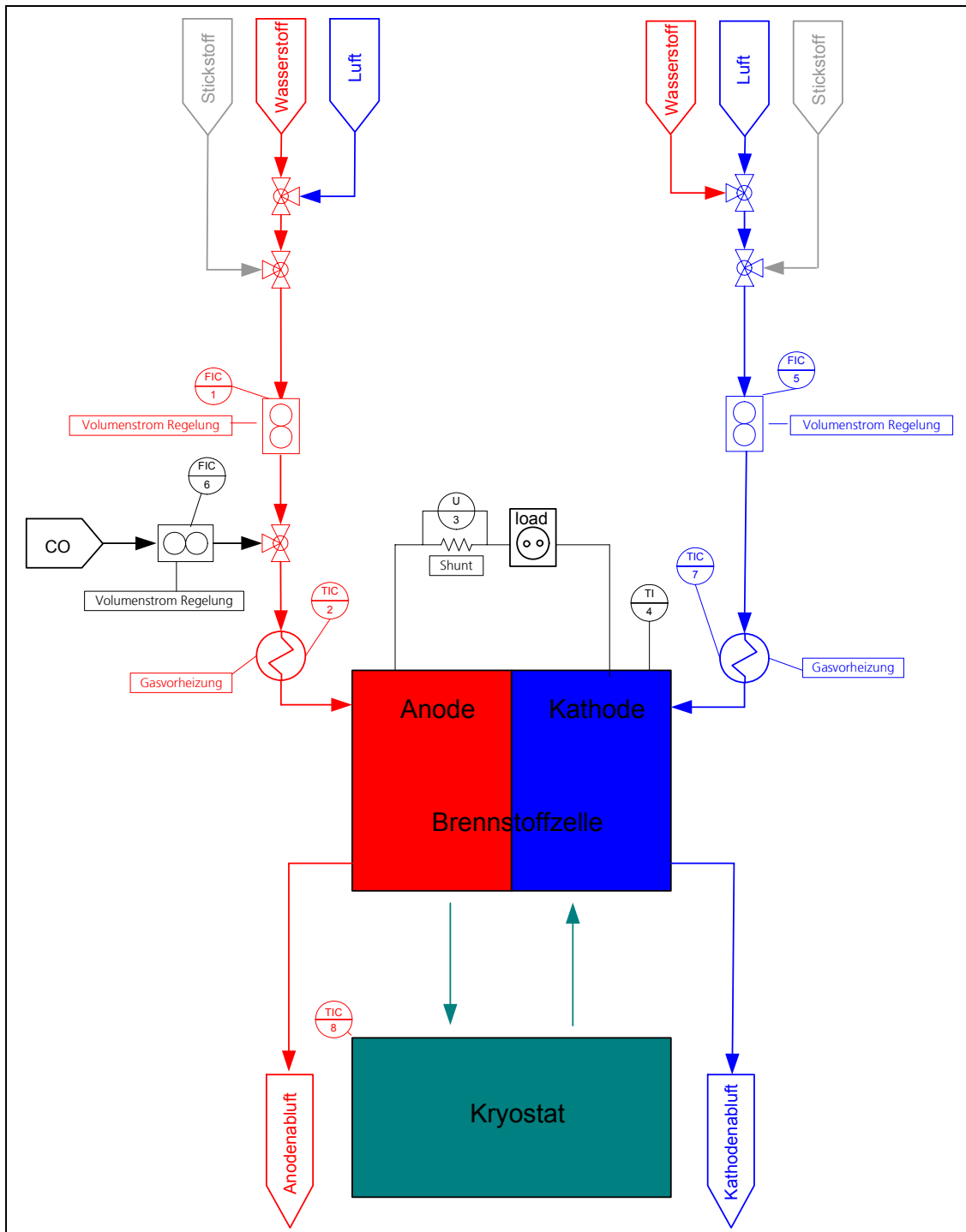


Abbildung 29: Fließbild Teststand HT-PEM-Brennstoffzelle

Der Teststand konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. An ihm wurden sämtliche Messungen durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

5.2 A2-2: Untersuchung der Betriebszustände der in A1 entwickelten Hochtemperatur-Brennstoffzelle als Funktion von Temperatur, Druck, Gasflussrate etc., iterative Kopplung an die Arbeiten aus A1 und A3

Die folgenden Abschnitte zeigen Messergebnisse, die an dem in A2-1 entwickelten Teststand gewonnen wurden. Zur Charakterisierung der für das Projekt verwendeten Membran-Elektroden-Einheit (MEA) wurden zunächst Messungen an einer Standard-Testzelle mit einer aktiven Fläche von $(5 \times 5) \text{ cm}^2$ und graphitischen Flowfield durchgeführt. Falls nicht anders beschrieben, wurde die Zelle mit den Stöchiometrien $\lambda_{\text{Kathode}} = 2$ und $\lambda_{\text{Anode}} = 1,2$ betrieben.

Temperaturabhängigkeit

Um eine optimale Betriebstemperatur für den Zellbetrieb zu ermitteln, wurden Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Abbildung 30 zeigt die Strom-Spannungs- und Leistungskennlinien bei Temperaturen von 140°C bis 170°C . Es ist eine geringe Leistungssteigerung von ca. $0,05 \text{ W/cm}^2$ zu erkennen. Dieser Anstieg war zu erwarten und lässt sich durch eine verbesserte Reaktionskinetik und Membranleitfähigkeit bei höheren Temperaturen erklären. Im Vergleich zu den Messungen mit Kohlenmonoxid (CO) im Brenngas war diese Leistungsänderung jedoch gering.

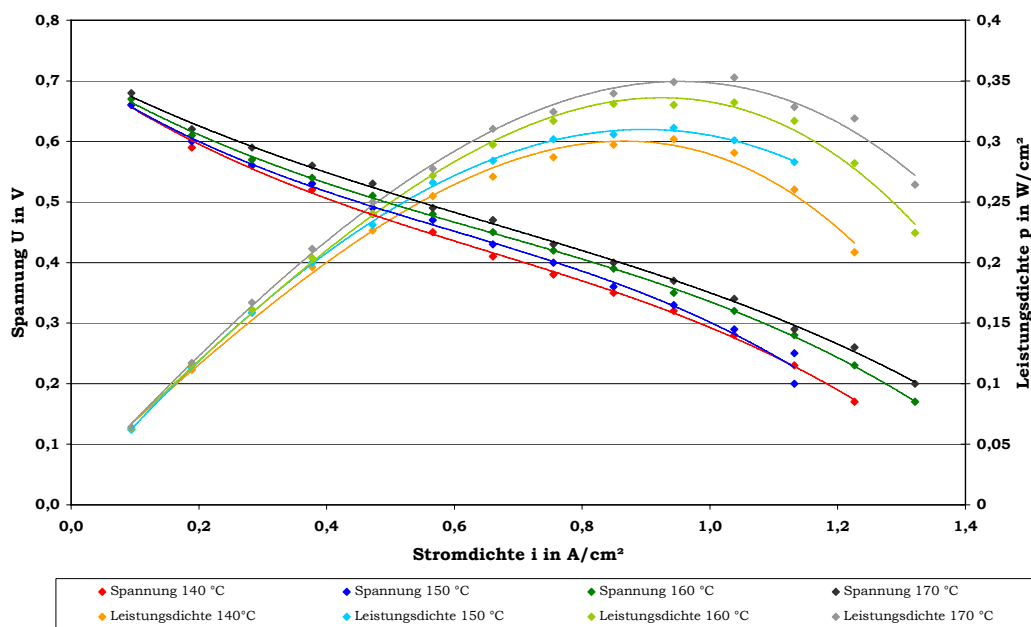


Abbildung 30: Abhängigkeit der Zelleistung von der Temperatur

Stöchiometrieabhängigkeit

Neben der Temperaturabhängigkeit der Zelleistung ist vor allem die Abhängigkeit von den Gasflüssen an Anode und Kathode interessant. Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen Messergebnisse mit verschiedenen Stöchiometrien an der Testzelle mit parallelem Flowfield. Auf der Luftseite war eine deutliche Stromerhöhung bei höheren Stöchiometrien zu erkennen, vor allem bei 0,3 V. Aufgrund der Tatsache, dass die eingesetzte MEA basierend auf Polybenzimidazol nicht austrocknen kann, ließ sich als Empfehlung für eine hohe Zelleistung eine möglichst hohe Luftstöchiometrie aussprechen. In einem autarken System müsste außerdem der steigende Energiebedarf der Luftpumpe berücksichtigt werden. Wasserstoffseitig war nahezu keine Verbesserung bei hohen Stöchiometrien zu erkennen. Das heißt, die Diffusion von Wasserstoff war bei 160°C ausreichend gut, so dass auch über einen Dead-End-Betrieb auf der Wasserstoffseite nachgedacht werden kann.

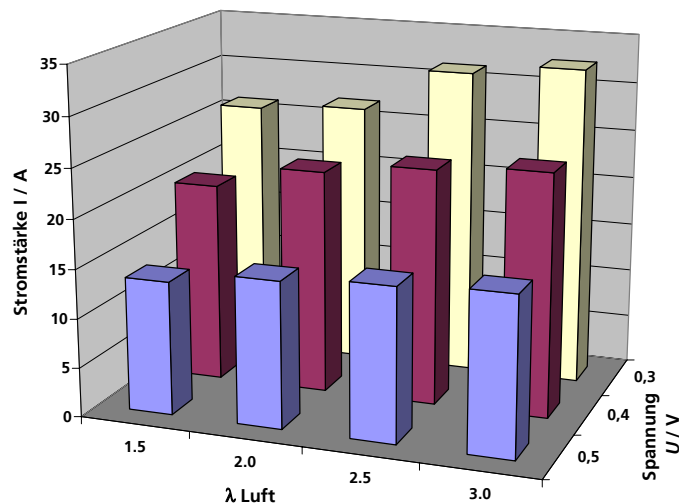


Abbildung 31: Zellcharakteristik bei verschiedenen Luft-Stöchiometrien

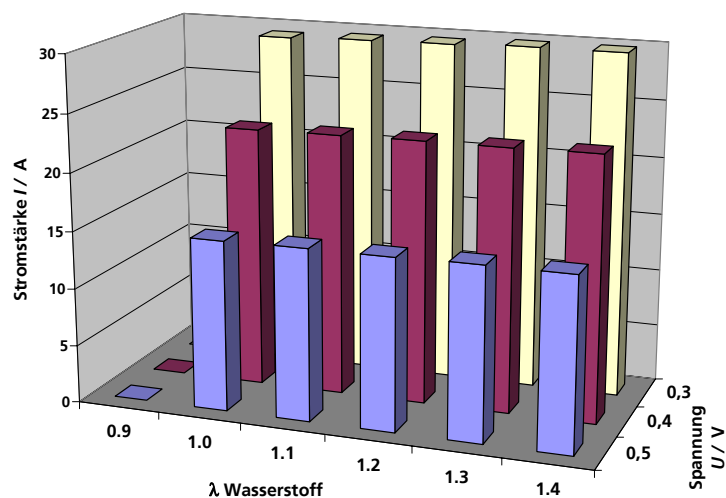


Abbildung 32: Zellcharakteristik bei verschiedenen Wasserstoff-Stöchiometrien

Leistung mit Silizium-Flowfield

Vom Projektpartner IMTEK wurde ein erstes Flowfield aus Silizium hergestellt (siehe Arbeitspaket A1-2). An diesem Flowfield wurden erste Tests zur mechanischen Stabilität durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die dünnen Siliziumwafer ein besonderes Dichtkonzept benötigen. Deshalb wurde ein neues Konzept mit weichen Flachdichtungen entworfen, mit dem der Anpressdruck gleichmäßig auf den Wafer übertragen wurde und eine ausreichend gute elektrische Kontaktierung des Flowfields gewährleistet war.

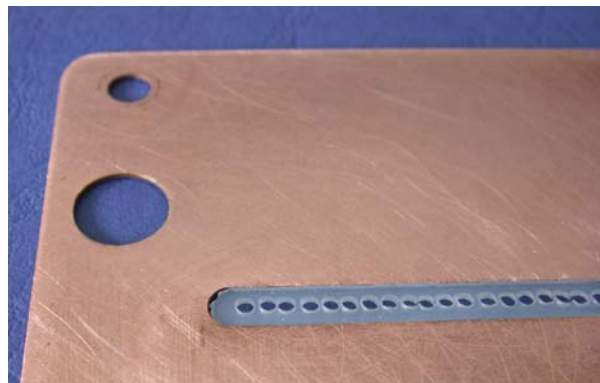


Abbildung 33: Kupfer-Kontaktplatte mit Silikon-Flachdichtung

Abbildung 33 zeigt eine Kontaktplatte aus Kupfer mit den innenliegenden Flachdichtungen. Auf dieser Platte lag auf der Vorderseite das Silizium-Flowfield ohne Zwischenschicht. Die Rückseite wurde mit einer Stahlplatte angepresst. Die Gasversorgung erfolgte durch die Löcher in der Dichtung. Dieses Konzept wurde im Zellbetrieb auf Funktion und Dichtheit getestet und zeigte ein einwandfreies Verhalten.

Für die ersten Versuche mit diesem Aufbau wurde eine schon in einem anderen Versuch gebrauchte und degradierte MEA verwendet, somit waren keine Spitzenleistungen zu erwarten.

Mit dem auf der Kathodenseite eingesetztem Silizium-Flowfield wurde bei Standardbedingungen (160°C , $\lambda_{\text{O}_2} = 2$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1,2$) eine erste Kennlinie aufgenommen, die in Abbildung 14 zu sehen ist. Auf der Anodenseite wurde ein Standard-Graphit-Flowfield verwendet.

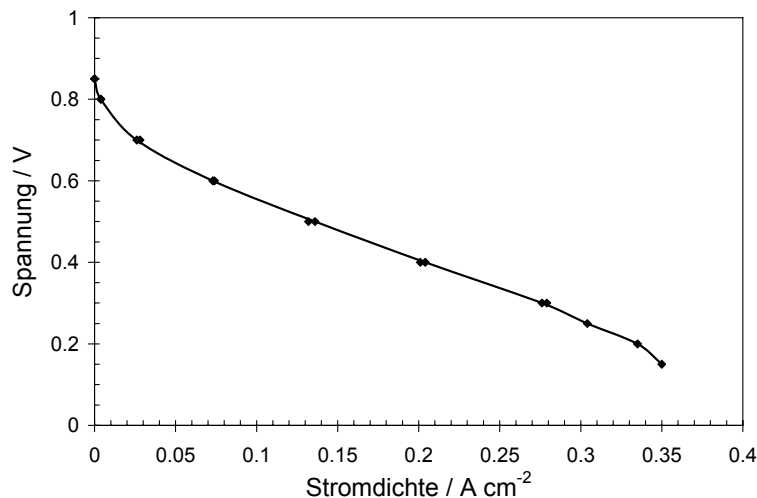


Abbildung 34: U-I-Kennlinie in der Testzelle mit Silizium-Flowfield auf der Kathodenseite

In Abschnitt 2.4 werden weitere Messungen mit Siliziumwafern gezeigt, in denen der Einfluss der Flowfieldtiefe und der Beschichtung untersucht wurde.

5.3 A2-3: Untersuchung der Katalysator-Belegung durch Kohlenmonoxid mittels Cyclovoltammetrie als Funktion der Betriebsbedingungen

Zusätzlich zu den Messungen mit reinem Wasserstoff wurden in der Graphit-Testzelle Messungen mit einem definierten Gasgemisch aus Wasserstoff und CO durchgeführt, um den Betrieb mit Reformatgas zu simulieren.

Leistungsdichten

Abbildung 34 zeigt Kennlinien an der Testzelle bei 160°C und verschiedenen CO-Konzentrationen von 0% bis 3%, wie sie am Ausgang eines Reformers ohne Gasfeinreinigung auftreten können. Es war ein deutlicher Leistungseinbruch von 0 auf 1% CO um fast 50% zu erkennen. Bei höheren Konzentrationen verringerte sich die Maximalleistung noch stärker. Der Unterschied war deutlich. Im Gegensatz zu einer Niedertemperatur-PEM, deren Leistung schon bei ca. 0,01% (100ppm) auf nahezu 0 absinkt, war das Verhalten dieser Hochtemperatur-PEM sehr gut.

Abbildung 35 zeigt die Temperaturabhängigkeit der CO-Toleranz dieser Zelle bei 1% CO. Es war ein deutlicher Leistungsanstieg zu sehen. Bei einer Temperaturerhöhung von nur 30°C (140°C auf 170°C) stieg die Maximalleistung um das Vierfache. Für einen Reformatgasbetrieb ohne CO-Feinreinigung war also die Betriebstemperatur der Zelle der entscheidende Faktor.

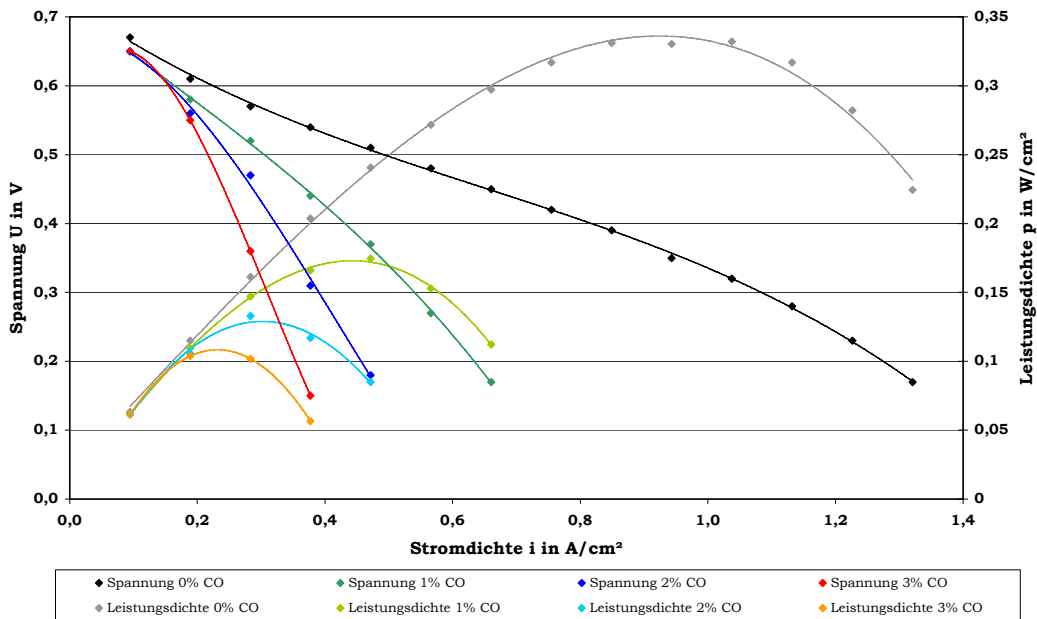


Abbildung 35: Strom-Spannungs- und -Leistungs-Kennlinien bei 160°C und verschiedenen CO-Konzentrationen im Brenngas

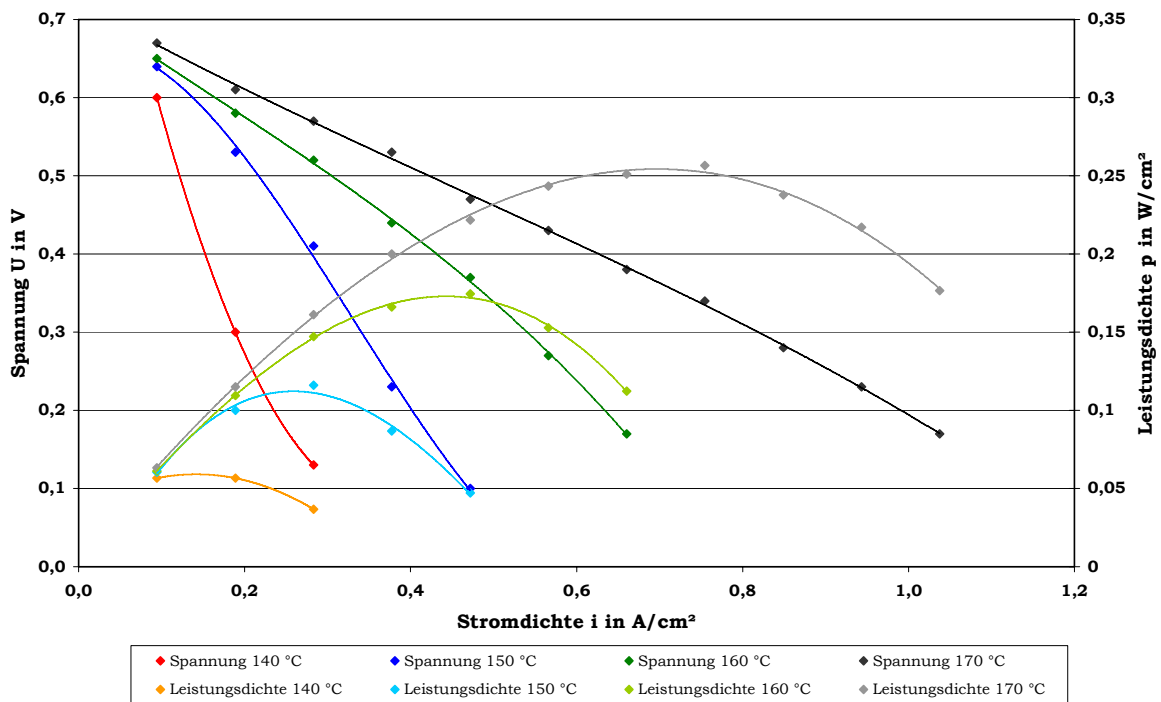


Abbildung 36: Strom-Spannungs- und -Leistungs-Kennlinien bei 1% CO-im Brenngas und verschiedenen Temperaturen

Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie eignet sich zur Charakterisierung von Elektrokatalysatoren, bei der potentialabhängige Reaktionen, wie etwa die Adsorption und Desorption von Stoffen an Phasengrenzflächen, untersucht werden sollen. Mit dieser Methode lassen sich quantitative Aussagen über das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid am Katalysator einer PEM treffen. Abbildung 37 zeigt ein Voltammogramm einer konventionellen PEM mit Platinkatalysator, die mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid gespült wird. Adsorbiertes Kohlenmonoxid desorbierte während des ersten Zyklus vollständig und lieferte einen deutlichen Peak zwischen 0,5 V und 0,8 V. Dieser Peak war im zweiten Zyklus nicht mehr zu sehen.

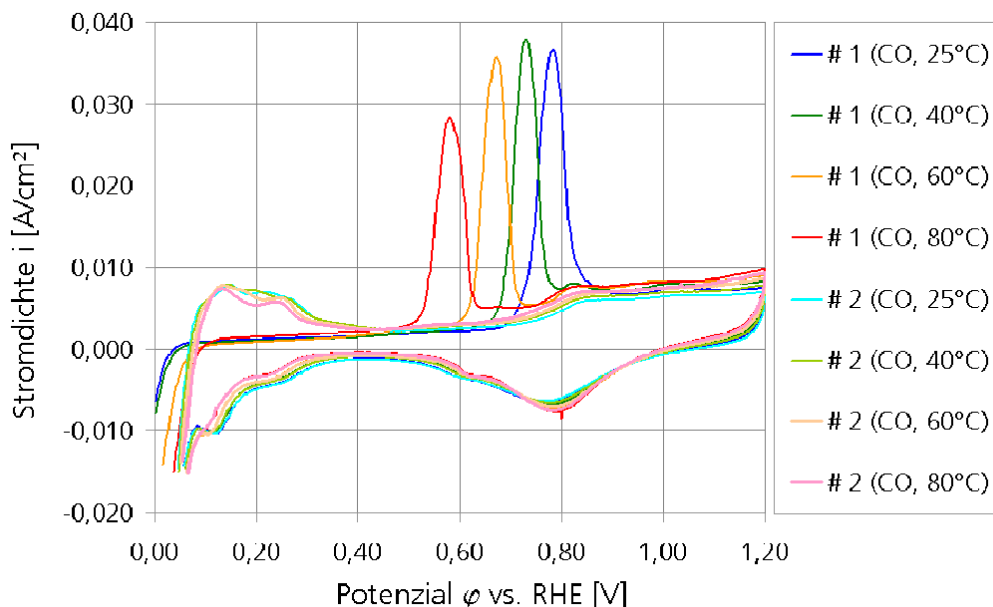


Abbildung 37: Voltammogramm mit CO-Peaks im ersten Zyklus [3]

Abbildung 38 zeigt das Ergebnis einer Zyklovoltammetriemessung an einer kommerziellen Hochtemperatur-PEM-MEA, durchgeführt an einer PEMEAS Celtec-P MEA bei 160°C und einer CO-Konzentration von 10%. Es war deutlich zu erkennen, dass selbst bei diesem hohen CO-Anteil keinerlei CO-Peak auftrat. Eine Begründung dafür kann eine sehr hohe Desorptionsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid bei 160°C sein, so dass bereits beim notwendigen Spülen zwischen „Vergiftung“ und Messung ein Großteil vom Katalysator desorbierte.

Diese Vermutung wird in Abbildung 39 bestätigt. Hier wurde die Brennstoffzelle über längere Zeit unter Einstellung der üblichen Stöchiometrien und einer Temperatur von 160°C mit Wasserstoff und Luft betrieben. Es wurde eine Last von 10 A angelegt. Danach wurde 30 s lang Kohlenmonoxid mit einem Volumenanteil von 10% zudosiert und der Spannungsverlauf aufgenommen. Bei Zuschaltung von 10% CO brach die Spannung innerhalb von wenigen Sekunden ein. Die Brennstoffzelle konnte nicht mehr ausreichend Strom produzieren, so dass die Last den Mangel ausgleichen musste und somit die Spannung im negativen Bereich angezeigt wurde. Nach 30 s

wurde die CO-Zudosierung abgeschaltet. Die Brennstoffzelle erholte sich sehr schnell. Bereits 30 s später hatte sie 80% ihres alten Leistungsniveaus erreicht. Nach etwa 2 min stellte sich wieder die Spannung ein, die vor der CO-Zudosierung erzielt wurde.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Zyklovoltammetriemessungen keinen Aufschluss über CO-Vergiftungen an einem Hochtemperatur-PEM-Katalysator bei 160°C liefern konnten, da die Desorptiongeschwindigkeit bei dieser Temperatur zu hoch war.

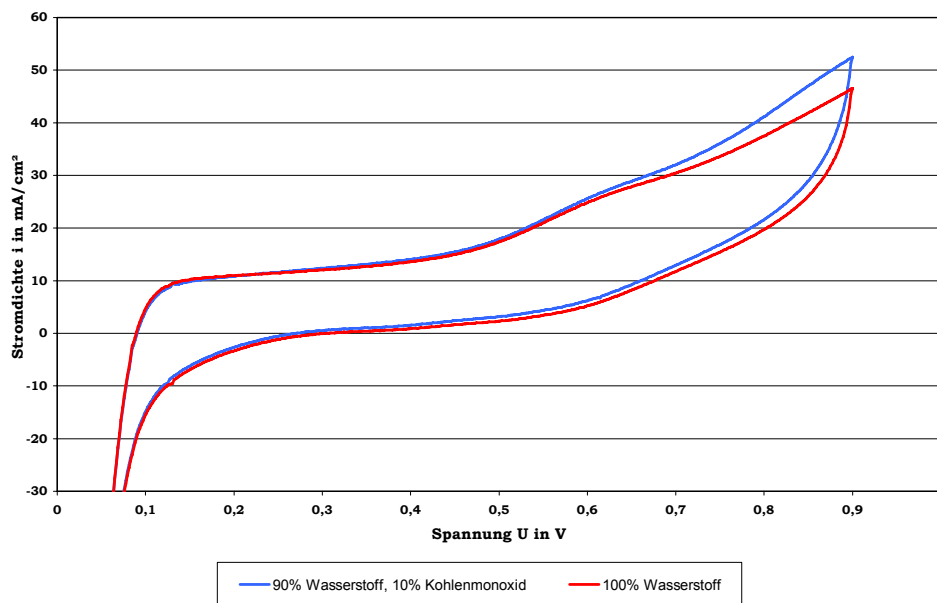


Abbildung 38: Voltammogramm bei 160° und 10% CO

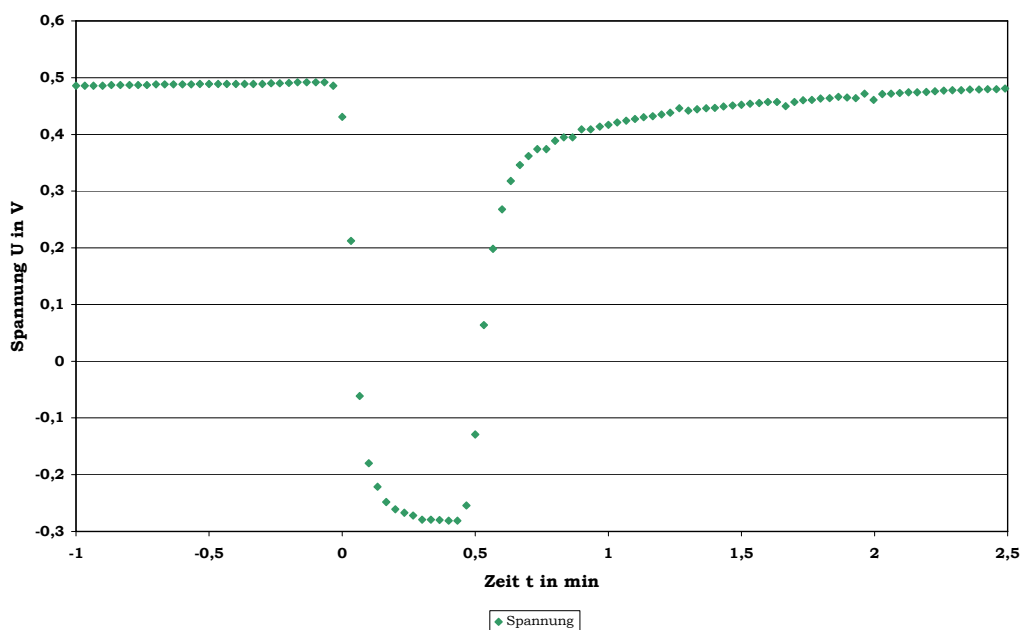


Abbildung 39: Spannungsverlauf bei einer kurzzeitigen Erhöhung der CO-Konzentration

5.4 A2-4: Identifikation optimaler Betriebsführungsstrategien für die unter A1/A3 entwickelte Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle

Da vom Projektpartner IMTEK bis Projektende kein Prototyp einer auf Silizium-Heatpipes basierenden Zelle geliefert werden konnte, wurden in diesem Arbeitspaket Messungen an Standard-Testzellen mit einzelnen Silizium-Bipolarplatten durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Einfluss einer Metallisierung der Siliziumplatte auf den Kontaktwiderstand in einer Zellanordnung getestet.

Kontaktwiderstand

Da die erste Kennlinie mit einer unbeschichteten Siliziumplatte (Abschnitt 5.2) eine geringe Zell-Leistung zeigte, wurde der Einfluss der Siliziumoberfläche genauer untersucht. Dafür wurde ein Siliziumwafer zwischen zwei GDLs verpresst und der Widerstand der Anordnung bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Der Widerstand des Materials (Siliziumwafer bzw. Graphit-Compound) wurde dabei abgezogen, so dass der reine Kontaktwiderstand (zuzüglich der GDL-Widerstand) gemessen wurde. Abbildung 40 zeigt im Vergleich den Widerstand eines unbehandelten Siliziumwafers (p+-dotiert, $0.01 \Omega\text{cm}$) (schwarz) mit einem aufgerauten Wafer (türkis) und einem goldbeschichteten Wafer (rot). Zum Vergleich ist der Kontaktwiderstand einer Graphitplatte aufgetragen. Es zeigte sich, dass sich die Kontaktwiderstände zwischen unbehandeltem Wafer, dem angerauten Wafer und dem beschichteten jeweils um fast eine Größenordnung unterscheiden. Mit einer entsprechenden Oberflächenbehandlung ließen sich also durchaus Widerstände im Bereich von $0,1 \Omega\text{cm}^2$ erreichen.

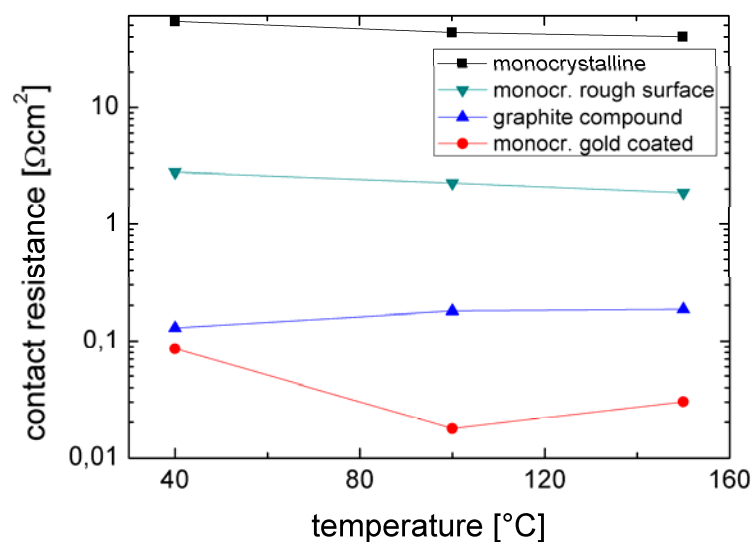


Abbildung 40: Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und GDL bei verschiedenen Platten-Oberflächen

Zelleistung mit Siliziumbipolarplatte

Um die Zell-Leistung mit vergoldeter Silizium-Bipolarplatte mit der einer Standardplatte aus Graphit zu vergleichen, wurden 3 verschiedene Kennlinien aufgenommen (siehe Abbildung 41). Das Siliziumflowfield wurde jeweils auf die Anoden- und Kathodenseite eingebaut, auf der anderen Seite wurde ein Graphitflowfield mit 600µm tiefen Kanälen verwendet. Die Abbildung zeigt, dass beide Messungen mit Silizium ähnliche Zell-Leistungen wie die mit Graphit zeigten. Erst bei höheren Stromdichten zeigte sich ein Unterschied, der mit Massentransportverlusten aufgrund der kleineren Kanäle erklärt werden kann. Da ein Brennstoffzellensystem idealerweise im Bereich hoher elektrischer Wirkungsgrade und somit kleiner Stromdichten betrieben wird, lässt sich schlussfolgern, dass Siliziumplatten mit kleinen Kanaltiefen (300/150 µm) und daraus resultierend kleine Plattendicken für einen effizienten Brennstoffzellenbetrieb geeignet sind.

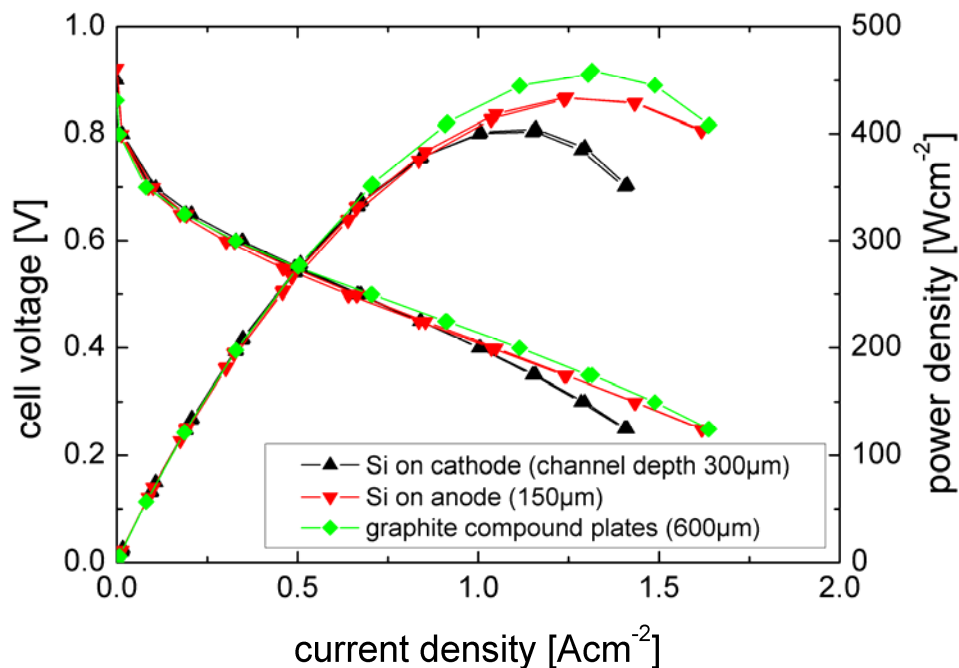


Abbildung 41: Zelleistung mit Silizium-Bipolarplatte auf der Kathodenseite (300µm tiefe Kanäle, schwarz), auf der Anodenseite (150µm tief, rot) und beidseitig mit Graphitplatten (grün).

6 Nomenklatur

| Variable | Einheit | Bedeutung |
|------------------|-------------------|--|
| Δp | Pa | Druckdifferenz |
| c | - | Widerstandsbeiwert |
| l | m | Kanallänge |
| \dot{V} | m ³ /s | Volumenstrom |
| h | m | Kanaltiefe |
| w | m | Kanalweite |
| Δp_k | Pa | Kapillardruckdifferenz |
| Δp_l | Pa | Druckdifferenz in Flüssigkeitsströmung |
| Δp_v | Pa | Druckdifferenz in Dampfströmung |
| σ | N/m | Oberflächenspannung |
| θ | ° | Kontaktwinkel |
| $\Delta p_{l,s}$ | Pa | Strömungsdruckabfall in Flüssigkeit |
| $\Delta p_{l,h}$ | Pa | Hydrostatische Druckdifferenz in Flüssigkeit |
| ν_v, ν_l | m ² /s | Kinematische Viskosität im Dampf / Flüssigkeit |
| A_l | m ² | Von Flüssigkeit durchströmter Querschnitt |
| Δh_v | J/kg | Latente Verdampfungswärme |
| $d_{k,h}$ | m | Hydraulischer Durchmesser einer Kapillare |
| \dot{Q} | W/s | Wärmestrom |
| l_{eff} | m | Effektive Kanallänge |
| ρ_v, ρ_l | kg/m ³ | Dichte von Dampf / Flüssigkeit |
| g | m/s ² | Erdbeschleunigung |
| α | ° | Neigungswinkel |
| $d_{v,h}$ | m | hydraulischer Durchmesser von $A_{v,a}$ |
| η_v, η_l | Pa·s | dynamische Viskosität |
| $A_{v,a}$ | m ² | axial durchströmter Querschnitt |
| l_{ad} | m | Länge des adiabatischen Bereichs |
| l_{verd} | m | Länge des Verdampferbereichs |
| l_{kond} | m | Länge des Kondensatorbereichs |
| R | K/W | Thermischer Widerstand |
| G | | Gütefaktor |
| λ_{th} | W/mK | Wärmeleitfähigkeit |
| A | m ² | Querschnittsfläche |
| ΔT | K | Temperaturdifferenz |
| \dot{m} | kg/s | Massenfluss |
| c_p | J/kgK | spezifische Wärmekapazität |
| σ_v | N/m | Von-Mises-Vergleichsspannung |
| σ_x | Pa | Normalspannung in x-Richtung |
| σ_y | Pa | Normalspannung in y-Richtung |
| τ_{xy} | Pa | Schubspannung |
| Q | W | Wärmemenge |
| t | s | Zeit |
| d | m | Dicke |
| A | m ² | Querschnittsfläche |
| T | °C | Temperatur |
| P | W | Leistung |
| R_{th} | K/W | Thermischer Widerstand |

U_m

V

Die am Motor des CPU-Kühlers angelegte Spannung

7 Referenzen

- [1] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE "VDI-Wärmeatlas"; 8. Auflage, 1997
- [2] D. REAY, P. KEW "Heat Pipes – Theory, Design and Applications"; 5th Edition, 2006
- [3] T. SMOLINKA „Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle“; Dissertation, Universität Ulm - Fakultät für Naturwissenschaften, 2005
- [4] A. ITOH, F. POLASEK „Development and application of micro heat pipes“; Proceedings of 7th International Heat Pipe Conference, Minsk, May 1990
- [5] M. IVANOVA, A. LAI, C. GILLOT, N. SILLON, C. SCHAEFFER, F. LEFEVRE, M. CALLEMAND, E. FOURNIER "Design, Fabrication and Test of Silicon Heat Pipes with radial micro capillary grooves", IEEE 2006, pp. 545-555
- [6] A. LAI, C. GILLOT, M. IVANOVA "Thermal Characterization of Flat Silicon Heat Pipes", 20th IEEE SEMI-THERM Symposium