

DISS. ETH NO. 18650

**A FLEXIBLE POLYMER BASED THIN-FILM DIRECT
METHANOL MICRO FUEL CELL: CONCEPT,
FABRICATION, ELECTRICAL CHARACTERIZATION AND
MULTIPHASE MICROFLUIDICS**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Christian Weinmüller

Dipl.-Ing. Maschinenwesen

Technical University Munich, Germany

Born March 27th 1981

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dimos Poulikakos, examiner

Prof. Dr. Hyung Gyu Park, co-examiner

2009

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert ein neuartiges Direkt Methanol Mikro-brennstoffzellen-**Konzept** (DMMBZ) zur portablen Energieumwandlung für innovativ-neuartige, biegbare Mikroelektroniksysteme. Die Innovationsstärke dieses Konzeptes liegt in der revolutionären Herstellmethodik der flexiblen Dünnschichtelektroden für Brennstoffzellen auf Basis einer 200 μm dünnen, photosensitiven SU-8 Schicht und einer anschließenden Bedampfung mit Cr/Au.

Das präsentierte Brennstoffzellenkonzept wurde ausführlich **elektrisch charakterisiert**, um den Einfluss von konstruktiven, wie operativen Betriebsparametern auf die elektrische Leistung aufgezeichnet in einer Polarisationskurve zu bestimmen. Die Kathode wurde im gesamten Testverlauf mit einer serpentinenförmigen Kanalstruktur als Referenzfall betrieben. In der Polarisationskurve zeigte sich eine **Hysterese** bei Implementierung einer parallelen Kanalstruktur in der Anode, die auf eine CO_2 Blockade der aktiven Reaktionsplätze hindeutet. Im Gegensatz zu mikroskopischen Brennstoffzellensystemen bewirkt der Einsatz einer porösen **Gasdiffusionsschicht** in einer Mikro Direkt-Methanol Brennstoffzelle (DMBZ) eine Leistungsreduktion. Durch die Variierung des **Volumenstroms** auf der Anoden Seite konnte ein Leistungsmaximum bei 0.14 ml/min der 1M Methanollösung in einer parallelen Kanalstruktur über eine aktive Brennstoffzellenfläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ festgestellt werden. Eine höhere **Betriebstemperatur** führte zu einem deutlichen Leistungsanstieg; das Maximum von 22 mW/cm^2 mit einer korrespondierenden Stromdichte von 86 mA/cm^2 wurde bei der Höchsttemperatur von 88°C gemessen. Im direkten **Leistungsvergleich einer serpentinenförmigen zu einer parallelen Kanalstruktur** in der Anode, zeigt die erstgenannte ein um 10 mV durchschnittlich höheres Open-Current Potential und deutlich gesteigerte Leistungsdichtenn von bis zu 22 mW/cm^2 bei höheren Stromdichte von 150 mA/cm^2 .

Die optische Zugänglichkeit der Mikrokanäle in der DMMBZ erlaubte erste *in situ* und *ex situ* Untersuchungen der DMBZ relevanten **Mehrphasen-Mikrofluidik**. Die direkte Strömungsvisualisierung in den Anodenkanälen zeigte einen erheblichen Einfluss der CO₂ Blasengenerierung auf die Reaktandenversorgung der aktiven Reaktionsplätze entlang der Kanalstrukturen. Die *ex situ* Untersuchung der adiabaten Zweiphasenströmung in quadratischen Mikrokanälen zielte auf die Etablierung einer **Mehrphasenströmungskarte**. Ein Fokus lag auf der Untersuchung des Einflusses von Oberflächenspannungen und Düsengeometrien auf die Übergänge in den Strömungsbildern. Engere Düsengeometrien und geringere Oberflächenspannungen stabilisierten kapillare Gasblasen bereits bei niedrigeren Leerrohrgeschwindigkeiten der Flüssig-, wie auch der Gasphase. Zudem konnte ein neues Strömungsbild – „regularly ordered bubbly flow“ – festgestellt werden.

Der Vergleich von experimentellen Messdaten mit veröffentlichten Mehrphasenströmungskarten von Cubaud und Ho (2004), Zhao und Bi (2001) und Triplett *et al.* (1999) zeigte eine generelle Übereinstimmung der Phasenübergänge. Die prominenten Modelle von Taitel-Dukler mit Modifikationen von Brauner und Maron (1992) und Barnea (1983) konnten jedoch die experimentellen Übergänge nicht bestimmen. Das Überlagern des genauen Gas-Flüssigkeits-Mischverhältnisses in der Anode einer ideal betriebenen 1 W DMMBZ, entlang einer Mikrokanalstruktur mit einer Mehrphasenströmungskarte resultiert in einem eindeutigen Verlaufspfad. Eine serpentinenförmige Kanalstruktur resultiert in einem linearen Pfad in der Mehrphasenströmungskarte, wohingegen parallel und sich biomimisch vernetzende Mikrokanalstrukturen sich einen komplexen Pfad bahnen, das besonders bei fluiddynamischen Optimierungen ein höheres Potential bietet. Die **hydrodynamischen**, experimentellen Messungen der DMMBZ-relevanten Mikromehrphasenströmung divergierten stellenweise stark von anerkannten, analytischen Druckverlustmodellen von Lockhart-Martinelli mit Modifikationen von Chisholm für Makrofluidik und von Mishima-Hibiki für Mikrofluidik.

Abstract

The present thesis addresses the emerging demand of power units for flexible micro electronics by introducing a **concept** for a thin polymer film-based flexible direct methanol micro fuel cell (FDMMFC). The novelty of the concept fuel cell is the polymer-based thin film electrodes fabricated on a 200 μm thick photosensitive SU-8 film and coated by physical vapor deposition with a Cr/Au bilayer exhibiting flexible and bendable characteristics.

The presented FDMMFC concept was **electrically characterized** by investigating the effect of constructional and operational parameters on the performance spectrum of the fuel cell displayed by the polarization curve. The cathode side remained unchanged throughout the experiments with a serpentine flow field. A **hysteresis** in the polarization curves was recorded, especially pronounced when employing a parallel flow field at the anode, and allocated to the influence of fluid dynamical aspects as CO_2 stagnation on reactive sites. In contrast to macro fuel cell systems, the employment of **gas diffusion layers** at either side of the membrane electrolyte assembly (MEA) proved disadvantageous for the performance. The variation of the **volume flow rate** has yielded an optimum at 0.14 ml/min of a 1M methanol solution in a 200 x 200 μm^2 microchannel for an active fuel cell area of 10 x 10 mm^2 in a parallel flow field at the anode. The effect of **temperature** resulted in a generally improved power density. A maximum power density of 22 mW/cm^2 was achieved at 86 mA/cm^2 at the highest temperature level of 88°C. In direct **comparison of the two different flow fields** at the anode, the serpentine flow field showed an averagely increased open-current potential of +10 mV, considerably higher power densities of up to 22 mW/cm^2 and noticeably larger current densities of up to 150 mA/cm^2 than for the parallel flow field.

A primary *in situ* and an *ex situ* investigation of **multiphase microfluidics** in relevance to a direct methanol fuel cell (DMFC) was performed. The FDMMFC concept allows for optical accessibility to the microscale two-phase flow. The

direct flow-visualization in the micro-channels at the anode side revealed a strong impact of CO₂ bubble generation on the reactant supply to the MEA and along the remainder of the channel network. The *ex situ* investigation focused on the experimental identification of **flow maps** in adiabatic two-phase flow in rectangular microchannels with an aspect ratio of unity. The influence of surface tension and nozzle geometry on the phase transition was given special attention. Nozzle geometries of narrower orifice widths and fluids of smaller surface tension promote capillary gas bubbles at lower superficial gas and liquid velocities, further, increasing the likelihood for the occurrence of the here-presented regularly ordered bubbly flow.

Comparing the experimental data to published flow maps, a general agreement of flow transitions compared to Cubaud and Ho (2004), Zhao and Bi (2001) and Triplett *et al.* (1999) was observed. However, prominent models such as the Taitel-Dukler model with modifications from Brauner und Maron (1992) and Barnea (1983) failed to predict the experimental phase transitions. The superimposing of the fluid-gas mixtures of an ideal 1 W micro DMFC with a flow map yields for each single flow field design a **distinct pathway through the flow map**. The flow pattern in a serpentine flow field resulted in a linear pathway through the two-phase flow map, whereas the parallel and tree-like flow fields showed a complicated pattern of flow transitions along the manifolds leavening the tree-like design as the most promising candidate for further optimizations. The **hydrodynamic** investigations of a DMFC relevant microscale two-phase flow revealed a strong divergence of pressure drop measurements in comparison to established correlations of Lockhart-Martinelli and recognized modifications of Chisholm for macroscopic flow and Mishima-Hibiki modifications for microscale flow.