

Kurzbeschreibung zum FuE-Vorhaben

FuE-Vorhaben Nr.: 49VF170041

Kurztitel: Papier- μ FFC

Laufzeit: 01.07.2018-30.06.2021

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT), Carl-Benz-Str. 201, 47057 Duisburg

Kurzfassung (Zielstellung, Ergebnisse)

Ziel dieses Projekts war die Realisierung eines selbstatmenden, selbstversorgenden Papier-basierten Microfluidic Fuel Cell (μ FFC)-Systems zur Energieversorgung von z.B. Displays oder Analyseelementen für Einwegbioanalysetest. Das Brennstoffzellensystem soll mit möglichst wenigen Einzelzellen eine Spannung von 3,0 V und einen Strom von 1 – 10 mA für wenige Minuten bei Zimmertemperatur liefern. Durch die Verwendung günstiger Materialien und unter Berücksichtigung von Techniken der Massenproduktion wie z.B. Spritzgießen eines einhüllenden Chips soll es kostengünstig in der Herstellung sein und durch die verwendeten Materialien und ungiftigen Inhaltsstoffe über den Hausmüll entsorgbar sein. Zudem wird die Implementierung der Energieversorgung auf Analyseteststreifen im „One-Time Injection“ (OTI) Modus angestrebt.

Wie geplant wurde innerhalb der Projektlaufzeit eine große Anzahl von Parametern untersucht, Einzelkomponenten optimiert und eine verbesserte Gesamtleistung der Papier-basierten Ameisensäure- μ FFC erzielt. Positive Einflüsse auf die max. Leistungsdichte hatten besonders das Katalysatormaterial, die definierte Aufbringung mit „Spray Coating“ bzw. „Direct Catalyst Paint“-Technik und aufgrund der besseren Sauerstoffverfügbarkeit auf der Kathode die Zugabe von Sauerstoffträgern (NaBO_3 , H_2O_2) in den Katholyt. Die minimal nötige Zelleistung von 3 mW zum Betrieb eines Hometests unter Verwendung weniger Zellen, wurde allerdings trotz umfassender Optimierung der Einzelzelleistung der Papier- μ FFCs nicht erreicht. Eine Einzelzelle liefert eine Leistung von max. 0,32 mW. Für eine ausreichende Energieversorgung, zum Betrieb eines Hometests, werden mindestens 10 Zellen benötigt. Außerdem erwiesen sich die Papier-basierten μ FFC als nicht langzeitstabil. Bei der Realisierung von OTI-Mode, der Gel-Halbzelle und Blister-Lösung, zeigten sich weitere Probleme in der Anwendbarkeit als langfristiger Medienspeicher zur Energieversorgung. Weitere Untersuchungen und Optimierung der Einzelzelleistung sind nötig, um die Herstellung eines Funktionsmusters, abzuschließen.

Veröffentlichung

Nach Projektabschluss: Website der Forschungsstelle und Fachveröffentlichung in „Journal of Hydrogen Energy“

Patentanmeldungen

Keine

D. v. d. Schoot

Projektleiter

Duisburg, den 30.06.2021

Rechtsverbindliche Unterschrift

Abschlussbericht

zum Verwendungsnachweis zu FuE-Vorhaben Nr. 49VF170041

FuE-Einrichtung

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT), Carl-Benz-Str. 201, 47057 Duisburg

Titel

Papier-basierte Brennstoffzelle als Einwegenergieversorgung

Projektlaufzeit

01.07.2018-30.06.2021

Berichtszeitraum

01.07.2018-30.06.2021

Duisburg, den 30.06.2021

Nadine van der Schoot, 0203 7598-2346

Name und Telefonnummer des Projektleiters:

Firmenstempel

N. v. d. Schoot

Unterschrift des Projektleiters

Rechtsverbindliche Unterschrift

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Ziel dieses Projekts war die Realisierung einer selbstatmenden, selbstversorgenden Papier-basierten Microfluidic fuel cell (μ FFC) zur Energieversorgung von z.B. Displays oder Analyseelementen für Einwegbioanalysetest. Diese Brennstoffzelle soll eine Spannung von 3,0 V und einen Strom von 1–10 mA für wenige Minuten bei Raumtemperatur liefern. Die Brennstoffzelle soll durch die Verwendung günstiger Materialien und unter Berücksichtigung von Techniken der Massenproduktion wie z.B. Spritzgießen eines einhüllenden Chips kostengünstig in der Herstellung sein und durch die verwendeten Materialien und ungiftigen Inhaltsstoffe über den Hausmüll entsorgbar sein. Zudem wird die Implementierung der Energieversorgung auf Analyseteststreifen im „One-Time Injection“ (OTI) Modus angestrebt. Durch Optimierung der Brennstoffausnutzung, des Innenwiderstands der Zellen und der Aktivierungsverluste wird die Performance der Einzelzellen maximiert und durch elektrische Reihenschaltung mehrerer Zellen die Arbeitsspannung angepasst. Ein Beispiel für ein solches Konzept wird in Abbildung 1 skizziert.

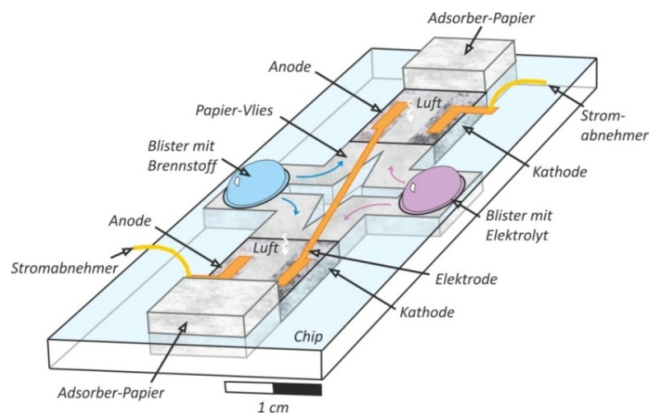


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer selbst-atmenden μ FFC auf einem Papierstreifen mit Brennstoff- und Elektrolytversorgung über Blister; hier sind zwei elektrisch in Reihe geschalteter FFCs mit gemeinsamer Brennstoff- und Elektrolyt-Versorgung in einem Chip integriert.

In diesem Vorhaben wurden eine Reihe von Maßnahmen untersucht über die Optimierung der Einzelkomponenten der Papier-basierten μ FFCs eine verbesserte Gesamtleistung zu erzielen. Dabei werden die Ansätze von Arun (2014), „papierbasierte Ameisensäure-Brennstoffzelle“, Esquivel (2014), „Lagerung und Freisetzung von Brennstoff und Elektrolyt“, und Copenhaver (2015), „Reihenschaltung zur Erhöhung der Ausgangsspannung“, als Basis genommen und miteinander kombiniert. Festzuhalten bleibt dabei, dass in keiner der genannten Arbeiten bisher eine systematische Untersuchung der Einflüsse der Einzelkomponenten erfolgt ist. Über eine gezielte Anpassung der Elektroden hinsichtlich Material, Anordnung, Abstand sowie der Brennstoff- und Elektrolytkonzentration und der Medienführung innerhalb der Papier-Zelle kann eine Leistungssteigerung gegenüber bestehenden Laboraufbauten erreicht werden.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Arbeitspaket 1: Erstellung detailliertes Anforderungsprofil und Grob-Auslegung der Papierbrennstoffzelle

Auf Basis von Literaturdaten wurde eine selbstatmende Papierbrennstoffzelle für die Energieversorgung ausgelegt. Iterativ nach Kenntnisstand wurden Geometrie und Einzelkomponenten ausgetauscht und verbessert. Designvariationen wurden durch die einfache Herstellung mit Laserschneideanlage schnell realisiert.

Arbeitspaket 2: Aufbau eines Teststands

Zur Charakterisierung der Testzellen wurde ein Teststand aufgebaut. Als Verbraucher und gleichzeitiges Messinstrument wird eine Stromsenke (Keithley 2440 Source-Measurement Unit) mit Vierpunktmessung verwendet. Die Datenerfassung und –verarbeitung erfolgt mit LabView. Das LabView-Programm wurde innerhalb des Berichtszeitraums verbessert, so dass Kennlinien halbautomatisch aufgenommen werden konnten. Die kontinuierliche Medienversorgung der Zelle mit Brennstoff und Elektrolyt erfolgt durch das Eintauchen der Y-Papier-Enden in die Flüssigkeiten. „Gel-Elektrolyt-Halbzelle“ und „Blister-Lösung“ werden ebenfalls als Medienversorgung getestet.

Arbeitspaket 3: Materialauswahl, Herstellung Testzellen und Charakterisierung der Testzellen bei iterativer Parametervariation

Für die verschiedenen Tests wurde eine Vielzahl von Zellen auf Papierstreifen in Y-Konfiguration hergestellt. Folgende Parameter wurden variiert:

- Papier (Sorte: Whatman Grade 1, 2, 3, 4 und PTS 6_3 (1, 2, 3, 4, 5) mit Dicken zwischen 180 – 910 μm und Strömungsgeschwindigkeiten von 0,05 – 0,9 mm/s und Zellgeometrie: 8 – 15 mm Flowfeldbreiten)
- Stromabnehmer (Material: Epoxid mit Bleistift, Compoundplättchen, vergoldetes 4571 Edelstahl 1 mm mit 5 μm Goldschicht und Abstand: 3-7 mm)
- Katalysatoroptimierung (verschiedene Materialien: Pt black, Pt50Ru5, Pt50Ru25C25, Pd8Pt2 on carbon powder, Pd black, Ru black, Pd20 on carbon powder, Pt40Ru20C50 und Pt20Ru10 on Vulcan für die Anode und Pt black, Pt/C, PtCo und Pt50 on Carbon black für die Kathode, Art der Aufbringung: „Direct Catalyst Paint“ mit Pinsel bzw. Pipette und „Spray Coating“, verschiedene Anordnungen: Punkte, einreihig, zweireihig und Balken, Menge: 20 μl = 0,392 mg, 40 μl = 0,784 μg , 60 μl = 1,176 mg)
- verschiedene Sauerstoffträger: Luftsauerstoff, NaBO_3 , H_2O_2
- verschiedenen Konzentrationen von Anolyt (1-4 M HCOOH und 1 M K_2HPO_4) und Katholyt (1-2 M H_3PO_4 und 2-6 M H_2O_2)
- Medienversorgung: durch Eintauchen, Gel-Elektrolyt-Halbzelle, Blister-Lösung

Die Papiersubstrate wurden mit der am ZBT vorhandenen Laserschneideanlage (Trotec Speedy 300) geschnitten. Das Katalysatormaterial wurde an den Seiten des Kanals abgeschieden und die Kontakte mit Polytec PU 1000 (elektrisch leitfähige Polyurethandispersion) befestigt oder durch Ankleben eines Stromabnehmers realisiert. Die Zellen erster Generation wurden mit Papierstreifen in Y-Konfiguration ohne Katalysator, mit Graphitelektrode und geklebten Kontakten aufgebaut und getestet. Nach verschiedenen Untersuchungen haben sich Zellen mit Katalysator, breiterem Reaktionsraum und

Klemmkontakt mit vergoldetem Stromabnehmer als leistungsfähiger und die Ergebnisse als reproduzierbarer erwiesen, s. AP 3.2.

AP 3.1: Kontrolle der Volumenströme: Auswahl und Behandlung von Filterpapier

Das Filterpapier „Whatman 4“ ($210\mu\text{m}$) wurde anhand geeigneter Parameter: Mittlere Transportgeschwindigkeit ($0,09\text{ mm/s}$) der Reaktanden und gute Zelleistung, als „Standard“ für die Untersuchungen ausgewählt:

Außerdem wurde der Einfluss der Dicke des Filterpapierträgers (größere Reaktionszone) auf die Leistung der Zelle untersucht. Von der Papiertechnischen Stiftung wurden speziell für diese Versuche Papier mit unterschiedlichen Dicken ($387\mu\text{m}$, $496\mu\text{m}$, $671\mu\text{m}$, $910\mu\text{m}$), aber ansonsten gleichen Parametern zur Verfügung gestellt.

Erwartet wurde ein Anstieg der Zelleistung mit zunehmender Dicke des Filterpapierträgers, da die Größe der Grenzfläche zwischen Kathode und Anode mit der Dicke des Filterpapiers ebenfalls zunimmt. Es wurden jeweils fünf Zellen mit $387\mu\text{m}$, $496\mu\text{m}$, $671\mu\text{m}$ und $910\mu\text{m}$ Dicke getestet. Die Leistungskurven sind für die verschiedenen Papierdicken in Abb. 2 eingezeichnet ($387\mu\text{m}$: $\color{red}\bullet$, $496\mu\text{m}$: $\color{orange}\square$, $671\mu\text{m}$: $\color{green}\blacktriangle$ bzw. $910\mu\text{m}$: $\color{blue}\blacklozenge$). Die Ergebnisse zeigen keinen klaren Einfluss der Filterpapierträgerdicke auf die max. Leistung der Zelle.

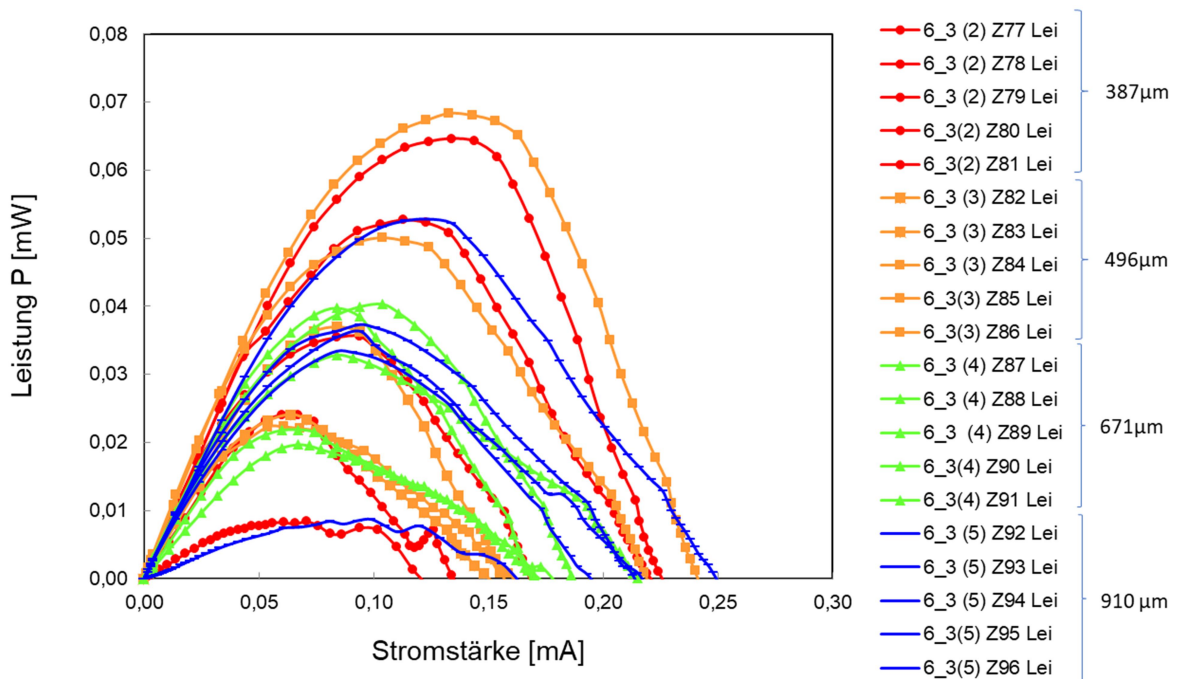


Abbildung 2: Leistungsverläufe abhängig von der Last für zwanzig Testzellen mit verschiedenen Papierträgerdicken:
Jeweils 5 Zellen mit $387\mu\text{m}$: $\color{red}\bullet$, $496\mu\text{m}$: $\color{orange}\square$, $671\mu\text{m}$: $\color{green}\blacktriangle$ bzw. $910\mu\text{m}$: $\color{blue}\blacklozenge$

Untersucht wurde außerdem der Einfluss von unterschiedlichen Einlaufbedingungen von Anolyt und Katholyt, s. Abb. 3. Wobei sich zeigte, dass die Einströmung einen großen Einfluss auf die Leistung hat. Dazu wurden eine Reihe von Zelltests mit eingefärbten Medien durchgeführt. Generell ist es schwierig das Einlaufen von Anolyt und Katholyt genau zu timen, da die

Transportgeschwindigkeit immer auch abhängig ist von der Höhe des Flüssigkeitsspiegels im Mediengefäß bzw. Eintauchtiefe der „Y-Papier-Enden“ und dem Medium selbst.

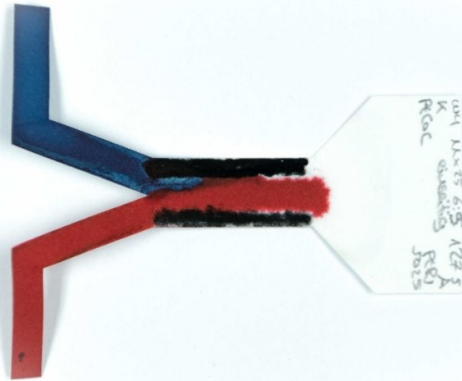


Abbildung 3: Farbtest, Anolyt (rot) und Katholyt (blau) gefärbt um den Einfluss der Einströmung auf die Zelleistung zu untersuchen

Die besten Ergebnisse erzielen Zellen bei denen die Einströmung möglichst gleichmäßig verläuft und sich die Grenzfläche zwischen Anolyt und Katholyt (roter und blauer Bereich) mittig zwischen den Anoden- und Kathodenelektroden ausbildet. Zellen bei denen Anolyt zur Kathode (wie bei der Zelle in Abb. 3) oder Katholyt zur Anode vordringt ist die Leistung durch Kurzschlussreaktionen sehr gering.

AP 3.2: Elektroden: Materialauswahl und Integration in poröse Papierstruktur

Der Innenwiderstand von Zellen mit verschiedenen Elektrodenkontakten wurde getestet: Zwei verschiedene elektrisch leitfähige Klebeverbindungen (Polytec PU 1000 und Silberleitlack), geklemmte Kontakte mit Compound bzw. vergoldetem Stromabnehmer jeweils mit und ohne Graphit-Zwischenschicht. Die Kontakte mit Leitkleber erwiesen sich im Betrieb, wenn das Papier mit Brennstoff bzw. Elektrolyt vollgesogen ist, als nicht mechanisch stabil. Die geklemmten Kontakte mit vergoldeten Stromabnehmern besitzen den geringsten Innenwiderstand, sind korrosionsstabil, können wiederverwendet werden und sind haltbar.

Um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu verbessern, wurde der Messaufbau noch weiter angepasst und die Abscheidung des Katalysatormaterials optimiert.

Ein Sockel zur definierten Positionierung und Anpressung (Drehmoment 0,04 Nm) der Stromabnehmer auf die Elektroden der Papierzelle wurde konstruiert und hergestellt. Dazu passende Stromabnehmer wurden aus 4571er Edelstahl gefertigt und vergoldet (5µm Au fein). Die Stromabnehmer auf der Anodenseite wurden in T-Form und auf der Kathodenseite in Gabel-Form bzw. inverser-Gabel-Form gefertigt, damit der Luftsauerstoff den Reaktionsort erreichen kann. Dieser Messaufbau stellt die konsistente Positionierung und Anpressung des Stromabnehmers sicher. Zur Abscheidung von definierten Katalysatormengen wurde die „Direct Catalyst Paint“-Technik mit 0,5µl-Pipetten angewandt, so kann die aufgebrauchte Menge Katalysatormaterial bestimmt und die Einflüsse von Parameteränderungen besser abgeschätzt werden.

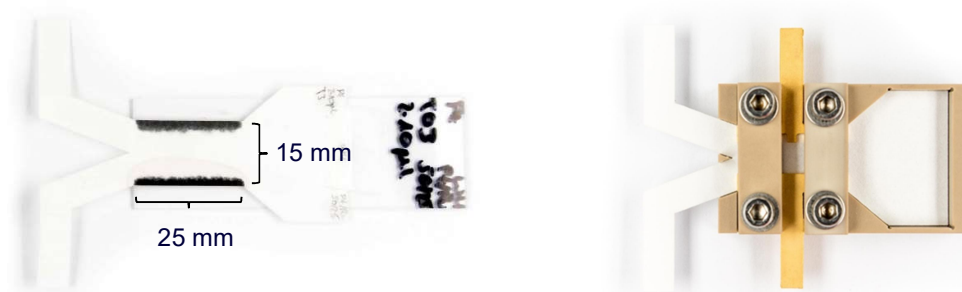


Abbildung 4: Fotos papierbasierter Messzellen, links: dritte Generation mit Katalysator, rechts: Messzelle in Sockel zur definierten Positionierung und Anpressung des vergoldeten Stromabnehmers

Diese Zellen dritter Generation, s. Abb. 4, mit Katalysator und Sockel zur definierten Positionierung und Anpressung (Drehmoment 0,04 Nm) mit vergoldeten Stromabnehmern haben sich als am leistungsfähigsten und die Ergebnisse als am reproduzierbarsten erwiesen.

Um die Abscheidung des Katalysators weiter zu verbessern, wurde die Abscheidung mittels „Spray Coating“ erprobt, s. Abbildung 5. Die definiertere und homogene Abscheidung des Katalysatormaterials (s. Abb. 5, oben) im Vergleich mit der „Direct Catalyst Paint“-Technik (s. Abb. 4, links) ist optisch gut zu erkennen.

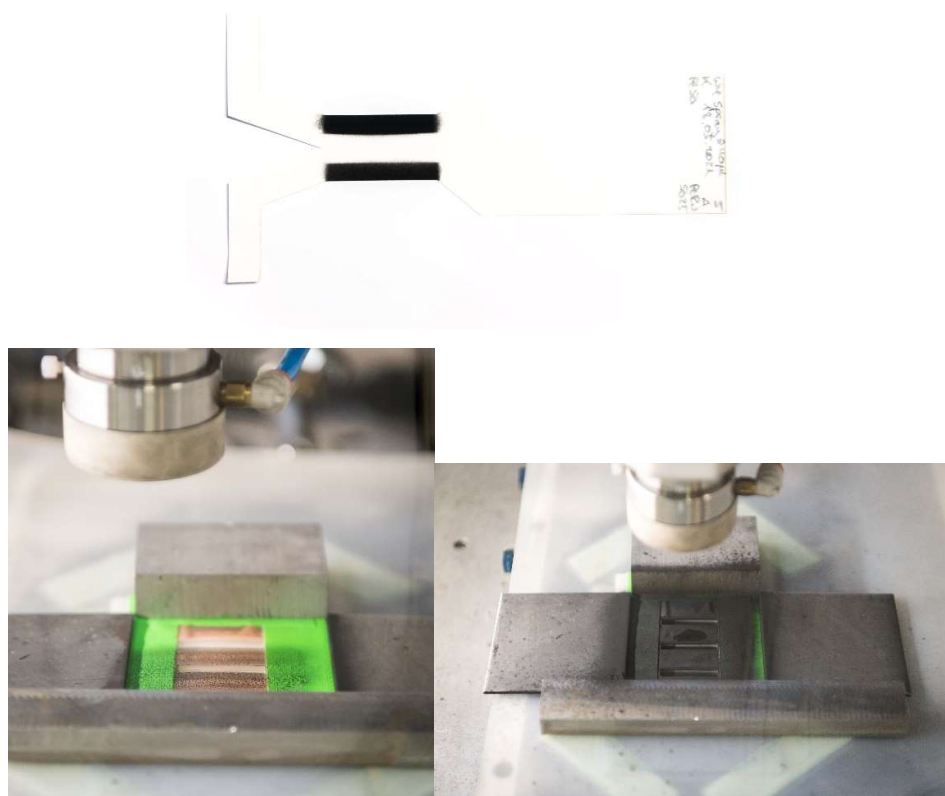


Abbildung 5: Herstellung von Zellen mit gesprühtem Katalysator, (oben) fertige Zelle, (unten) Sprühvorgang

Allerdings zeigt sich die optisch verbesserte Abscheidung des Katalysatormaterials nicht in einer Verbesserung der Zelleistung, s. Abb. 6. Die Leistungskurven der „Spray-Zellen“ sind in der gleichen Größenordnung wie bei den Zellen, bei denen der Katalysator mit „Direct Catalyst Paint“ aufgetragen wurde.

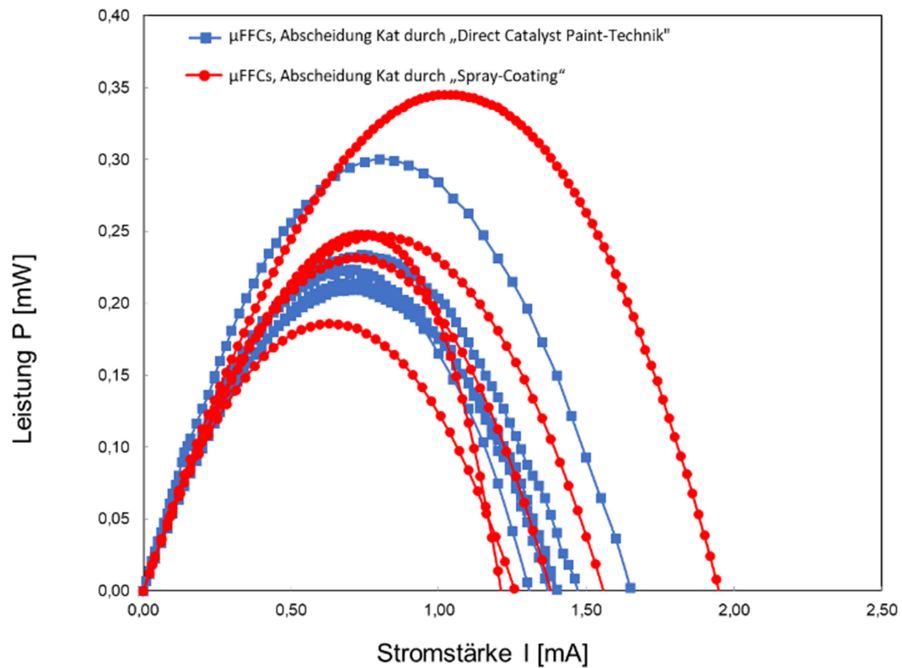


Abbildung 6: Leistung in Abhängigkeit vom Strom für 11 Testzellen bei denen die Katalysatorschicht durch verschiedene Verfahren aufgebracht wurde („Direct Catalyst Paint“ mit Pipette und „Spray Coating“)

AP 3.3: Katalysatorauswahl

Unterschiedliche Katalysatormaterialien wurden auf ihre Aktivität mit Ameisensäure (Anode) bzw. Schwefelsäure (Kathode) getestet. Hierfür wurde eine „Rotating Disk Elektrode“ (RRDE-3A) gekoppelt mit einem Potentiostat (SP-150 Bio Logic) genutzt.

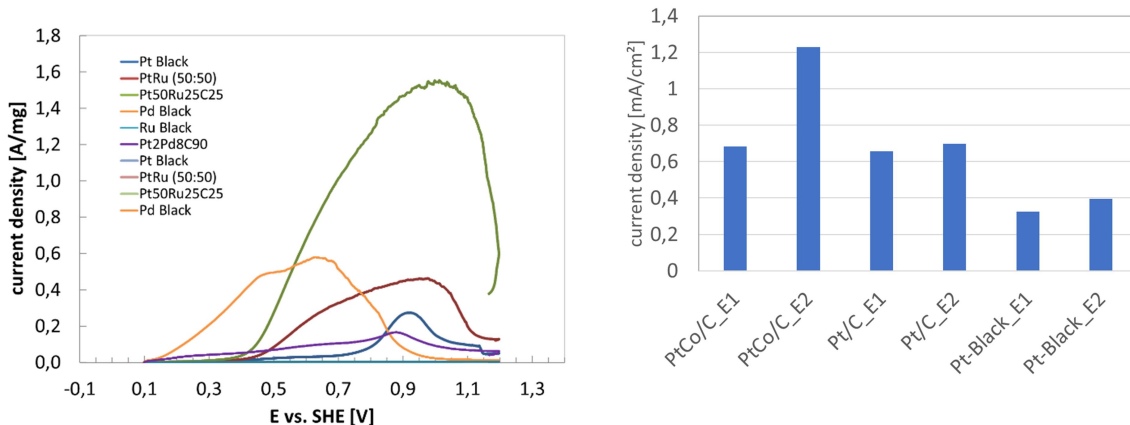


Abbildung 7: Cyklovoltammogramm für verschiedene Anoden-Katalysatormaterialien (links) und Balkendiagramm für verschiedene Kathoden-Katalysatormaterialien (rechts)

Von den bisher getesteten Katalysatormaterialien zeigte sich der Katalysator mit Pt50-Ru25-C25 am aktivsten für die Anode (größter Stromdichtepeak für die Ameisensäureoxidation) und der Katalysator Pt-Co-C 20% am aktivsten für die Kathodenreaktion, s. Abbildung 7.

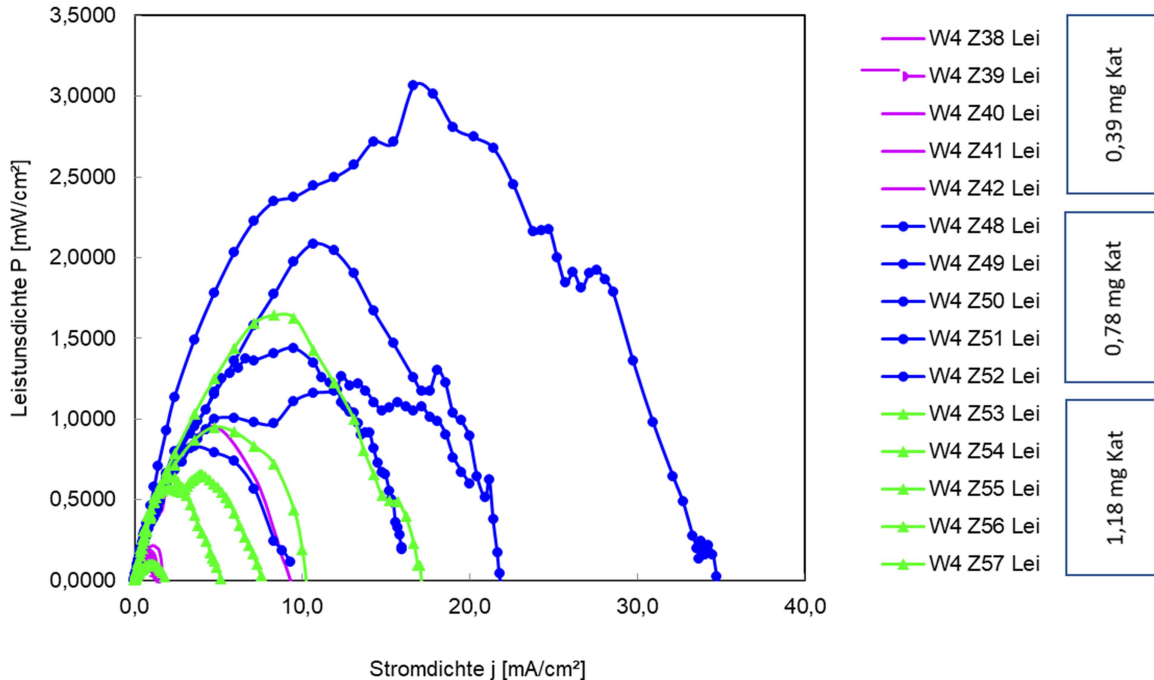


Abbildung 8: Leistungsichte in Abhängigkeit von der Stromdichte für 15 Testzellen mit verschiedenen Katalysatormengen: 0,39 mg —, 0,78 mg — und 1,18 mg —

Zudem wurden Testzellen mit unterschiedlichen Mengen Katalysatormaterial bei Raumtemperatur charakterisiert. Abbildung 8 zeigt eine eindeutige Tendenz der Zellen mit mittlerer Beladung (0,78 mg —) zu größeren max. Leistungsichten. Die Zellen mit geringer Beladung (0,39 mg —) zeigen nur kleine max. Leistungsichten und die Zellen mit hoher Beladung (1,18 mg —) mittlere max. Leistungsichten.

Probleme mit den Zellen hoher Beladung zeigten sich bereits bei der Aufbringung des Katalysatormaterials auf den Papierträger. Die Abscheidung des Katalysatormaterials musste über mehrere Durchgänge mit Wartezeit zwischendurch erfolgen, da das Filterpapier die große Menge an Katalysatordispersion nicht aufnehmen konnte.

Die gute Benetzung der gesamten Katalysatoroberfläche mit den Medien ist entscheidend für eine gute Zellaktivität. Eine zu hohe Beladung könnte Einfluss auf den Medientransport in der Zelle haben und somit der Grund für die relativ geringen Leistungsichten der Zellen mit hoher Beladung sein.

Arbeitspaket 4: Brennstoff und Elektrolyt

AP 4.1: Konzentration von Brennstoff und Elektrolyt & Ermittlung des nötigen Aktivierungsvolumens

Wegen der möglicherweise recht schlechten Verfügbarkeit von Luftsauerstoff am Reaktionsort auf der Kathodenseite, der sich unter den geklemmten Stromabnehmern im Papier an der Katalysatoroberfläche befindet, wurden Zellen unter Zugabe von Sauerstoffträgern (NaBO_3 und H_2O_2) getestet, s. Abbildung 9.

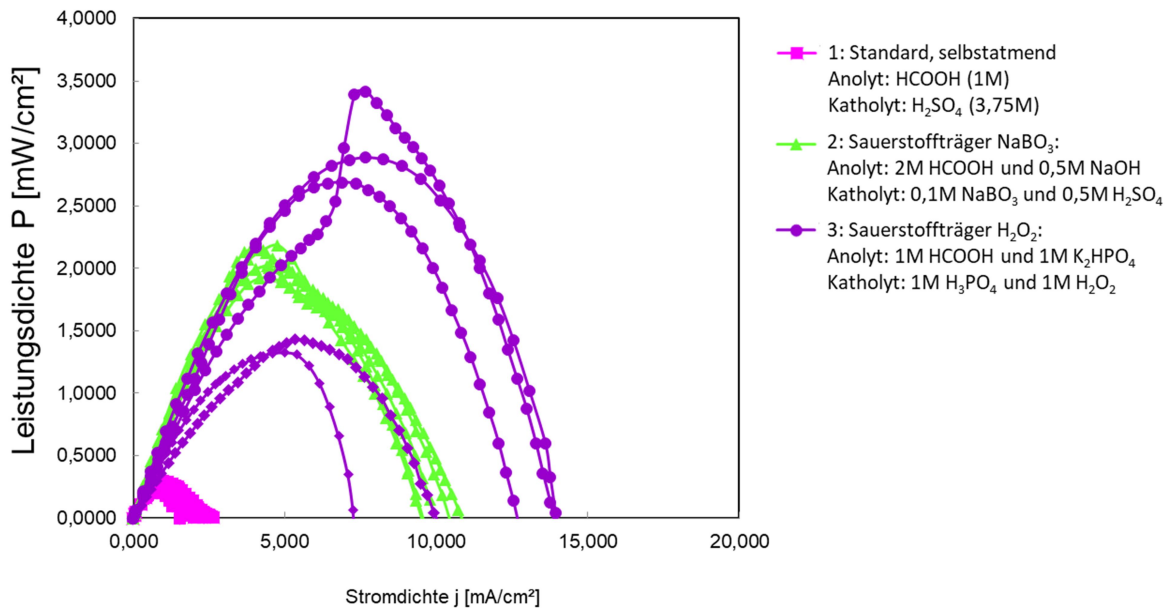


Abbildung 9: Leistung in Abhängigkeit vom Strom für 15 Testzellen mit verschiedenen Zusammensetzungen von Anolyt und Katholyt und Zugabe von Sauerstoffträgern in den Katholyt

Die Zugabe von Sauerstoffträgern auf der Kathode wirkt sich aufgrund der besseren Sauerstoffverfügbarkeit positiv auf die Leistungsdichte aus. Zellen bei denen Katholyt mit H_2O_2 eingesetzt wurde zeigten die höchsten Leistungsdichten --- . Die „Ausreißer“ mit niedrigeren max. Leistungsdichten --- scheinen durch ein weiteren Einflussparameter, die Zellalterung, überlagert zu sein, siehe hierzu AP 5. Abbildung 19.

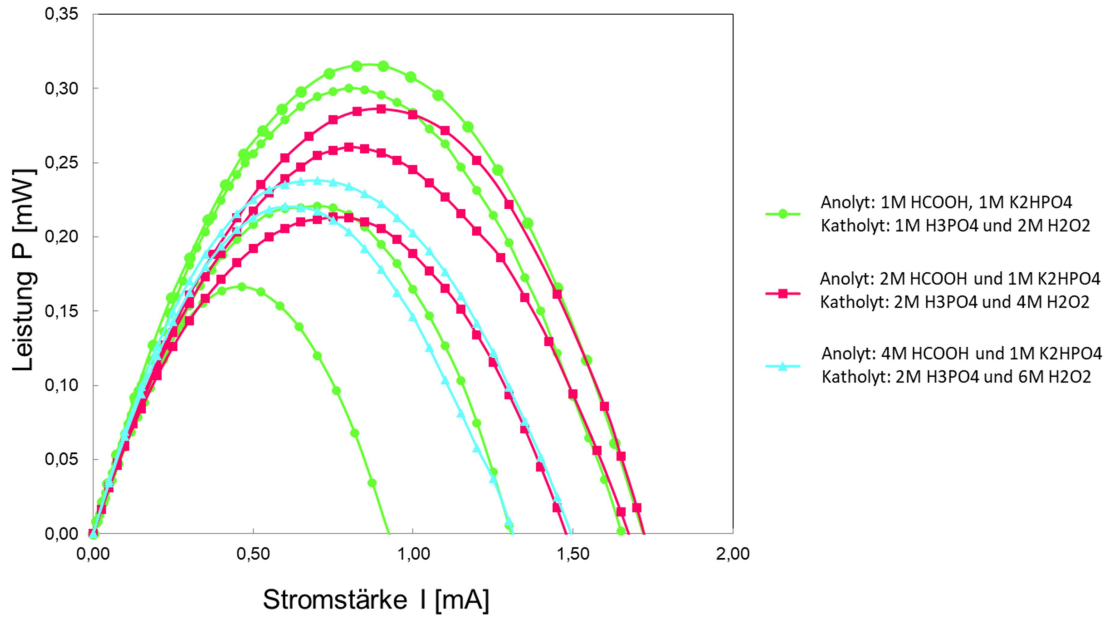


Abbildung 10: Leistung in Abhängigkeit vom Strom für 9 Testzellen mit verschiedenen Konzentrationen von Anolyt (1-4M HCOOH und 1M K₂HPO₄) und Katholyt (1-2M H₃PO₄ und 2-6M H₂O₂)

Untersuchungen von Papier- μ FFC die mit unterschiedlichen Brennstoffkonzentrationen (1-4M HCOOH) und Katholyt (1-2M H₃PO₄ und 2-6M H₂O₂) betrieben wurden zeigten keine Tendenz, dass höhere Konzentrationen von Anolyt oder Katholyt zu einer besseren Leistung führen, s. Abb. 10. Die Zugabe von Phosphaten, s. Abb. 11 zeigt allerdings eine Tendenz zu höheren Zellspannungen.

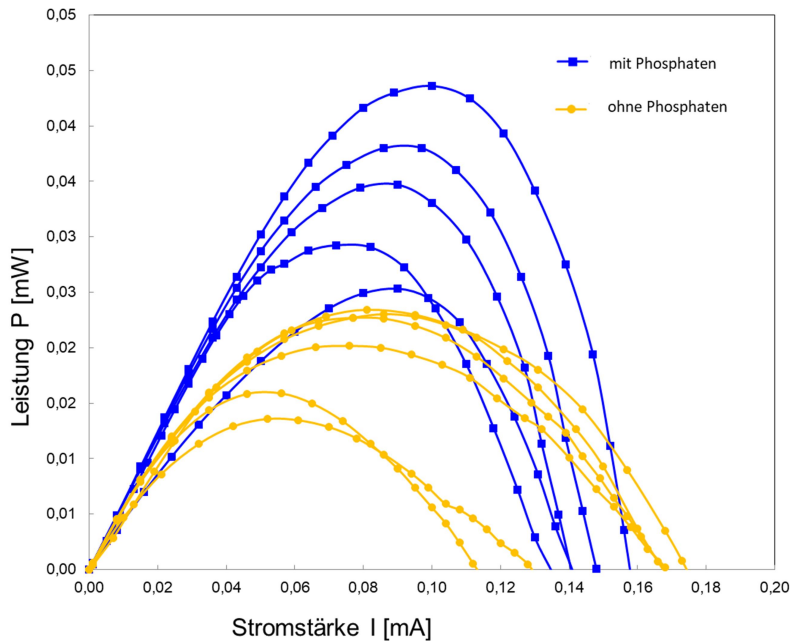


Abbildung 11: Leistung in Abhängigkeit vom Strom für 11 Testzellen mit verschiedenen Zusammensetzungen von Anolyt und Katholyt (1M HCOOH und 3,75M H₂SO₄ mit 2M H₂O₂ bzw. 1M HCOOH mit 1M K₂HPO₄ und 1M H₃PO₄ und 2M H₂O₂)

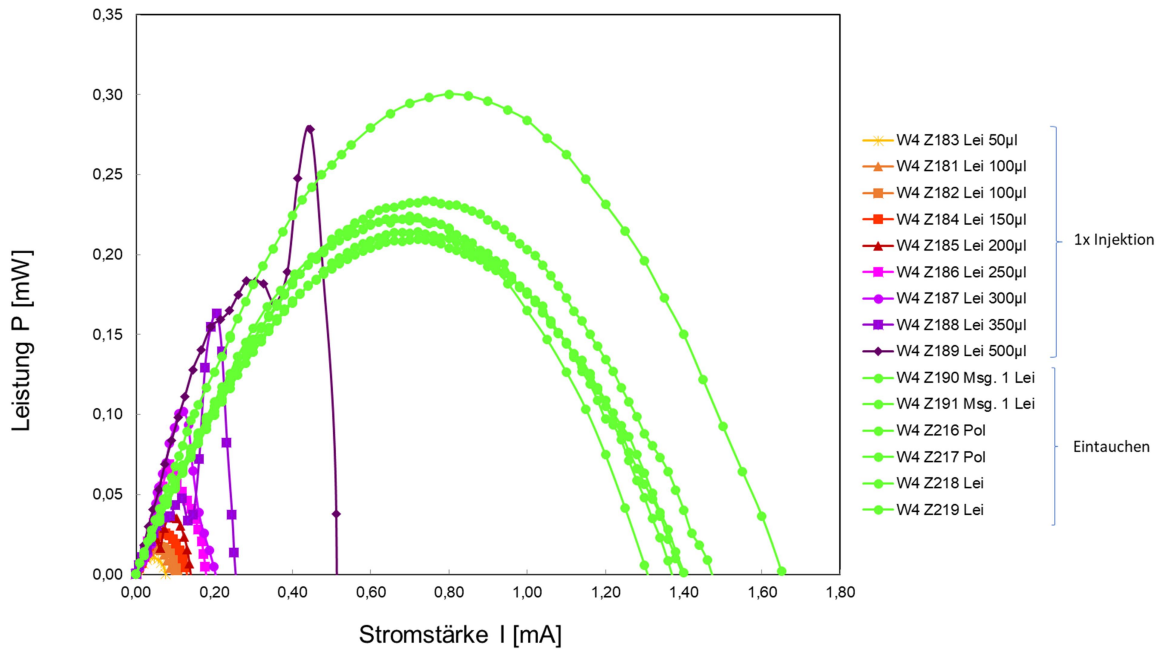


Abbildung 12: Untersuchung des nötigen Aktivierungsvolumens, Leistung in Abhängigkeit vom Strom für 13 Testzellen mit Medienversorgung durch Eintauchen bzw. 1x Injektion von Medievolumina 50 μ l bis 500 μ l

Zur Ermittlung des nötigen Aktivierungsvolumens wurden mehrere Zellen getestet, denen unterschiedlich große Mengen Brennstoff bzw. Elektrolyt auf den Eingangsbereich des Papiersubstrats zugeführt wurden. Zeitgleich wurde der Leistungsabfall über die Zeit bestimmt, um die minimal nötige Menge an Eduktflüssigkeit zu bestimmen, bei der die Versorgung der Zelle einige Minuten sichergestellt ist.

Bei 50 μ l Brennstoff bzw. Elektrolyt zeigte sich nach 1 min ein Spannungseinbruch bei ansonsten konstanten Versuchsbedingungen, der auf die unzureichende Versorgung der Zelle zurückzuführen ist. Ab einem Aktivierungsvolumen von jeweils 100 μ l konnten Brennstoff bzw. Elektrolyt die Zelle über etwa 15 min versorgen. Allerdings werden max. Leistungen und Stromstärken der Zellen mit kontinuierlicher Versorgung nicht erreicht.

AP 4.2: Neutralisierung der Reaktionsprodukte

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, ein ungefährliches Brennstoffzellensystem zu erhalten, das im Hausmüll entsorgt werden kann. Die abreagierte Zelle soll eine geringstmögliche Menge an säurehaltigen Stoffen enthalten. Die Anodenseite ist durch die Verwendung von 1M K_2HPO_4 mit 1M $HCOOH$ schon weitestgehend neutral (pH-Wert etwa 7). Der pH-Wert auf der Kathodenseite liegt bei Verwendung von 1M H_3PO_4 mit 2M H_2O_2 im sauren Bereich (pH-Wert < 1). Neutralisierungsversuche haben gezeigt, dass durch das Aufbringen von 0,02g Natriumcarbonat das Flüssigkeits-Reservoir weitestgehend neutralisiert werden kann, s. Abbildung 13.



Abbildung 13: pH-Tests auf Anoden und Kathodenseite nach Neutralisierung mit Natriumcarbonat

AP 4.3: Realisierung einer Gel-Elektrolyt-Halbzelle

Zur Speicherung des Brennstoffs direkt auf dem Papiersubstrat wurde der flüssige Anolyt mit Kieselsäure gebunden und als „Gel-Halbzelle“ auf die Anoden-Hälfte des Papiersubstrates positioniert. Die Speicherung des flüssigen Katholyts in einer „Gel-Halbzelle“ wurde wegen der Verwendung von Sauerstoffträgern, die durch Kontakt mit dem Katalysator freigesetzt werden würden, ausgeschlossen. Es wurden mehrere Testzellen mit Gel-Anolyt aufgebaut und getestet, s. Abb. 14.

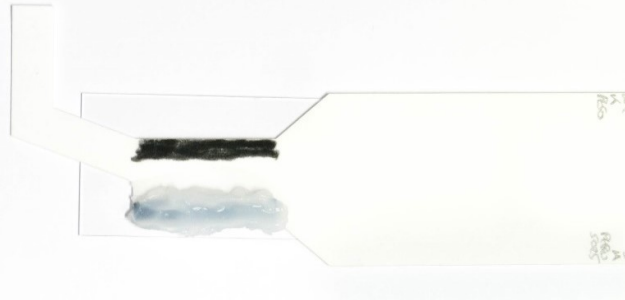


Abbildung 14: Papier- μ FFC mit Gel-Halbzelle

Die ursprüngliche Vermutung, dass es durch die Verwendung einer Gel-Halbzelle zu einem erhöhten Innenwiderstand im Vergleich mit dem offenen Elektrolyt kommt, hat sich nicht bestätigt. Die Zellen mit Gel-Anolyt zeigten Ergebnisse im gleichen Leistungsbereich wie Zellen mit offenen Elektroden und ansonsten gleichen Parametern, s. Abbildung 15. Allerdings ist der Gel-Anolyt als langfristiger Gel-Brennstoffspeicher zur Energieversorgung nicht geeignet. Die Testzellen mit Gel-Halbzelle wurden direkt nach Auftragung des Gels getestet. Das Gel sorgt unmittelbar bei Kontakt des Papiers für eine Durchtränkung mit Brennstoff, infolgedessen wäre

nach kurzer Zeit das komplette Trägerpapier mit Brennstoff benetzt, also auch die Kathodenseite. Ein weiteres Problem ist die Lagerung, der Gel-Anolyt müsste luftdicht verpackt werden, da bei Trocknung das Kieselgel wieder ausfallen und der Brennstoff verdunsten würde.

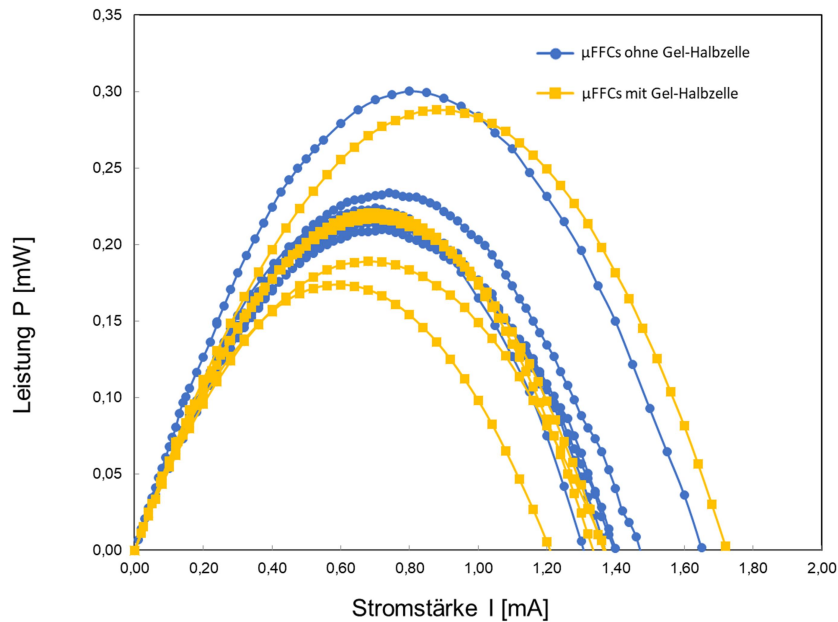


Abbildung 15: Vergleich der Leistung in Abhängigkeit vom Strom für Papier- μ FFC mit/ohne Gel-Halbzelle

AP 4.4: Realisierung des OTI-Mode

Zur Vorratsspeicherung von Anolyt und Katholyt wurde die Verwendung von handelsüblichen „Blister“ getestet, in die Anolyt bzw. Katholyt eingefüllt wurden. Sie können auf „Knopfdruck“ auf eine Nadel, die unter dem Papier befestigt wurde, geöffnet und somit die Medien-Versorgung der Papierzelle, gestartet werden, s. Abbildung 16. Aufgrund der Ergebnisse des AP 4.1 wurde der größte handelsübliche Blister mit 500 μ l Vorratskammer ausgewählt. In die Anolyt-Blister wurde 1M HCOOH mit 1M K_2HPO_4 und in den Katholyt-Blister 1M H_3PO_4 mit 2M H_2O_2 eingefüllt.



Abbildung 16: Papier- μ FFC mit Blisterversorgung

In Abbildung 17 ist ein Vergleich der Leistung in Abhängigkeit vom Strom für Papier- μ FFC mit Blister-Versorgung bzw. Eintauch-Zelle zu sehen. Wie auch schon die Tests zum Aktivierungsvolumen gezeigt haben, ist die max. Leistungsdichte der Zellen mit unbegrenzter Brennstoffversorgung höher als mit „One-Time-Injektion“ bzw. Blister. Ein Versuch mit zweifachem Druck auf den Blister zeigt eine Leistungssteigerung unmittelbar nach dem zweiten Druck auf den Blister.

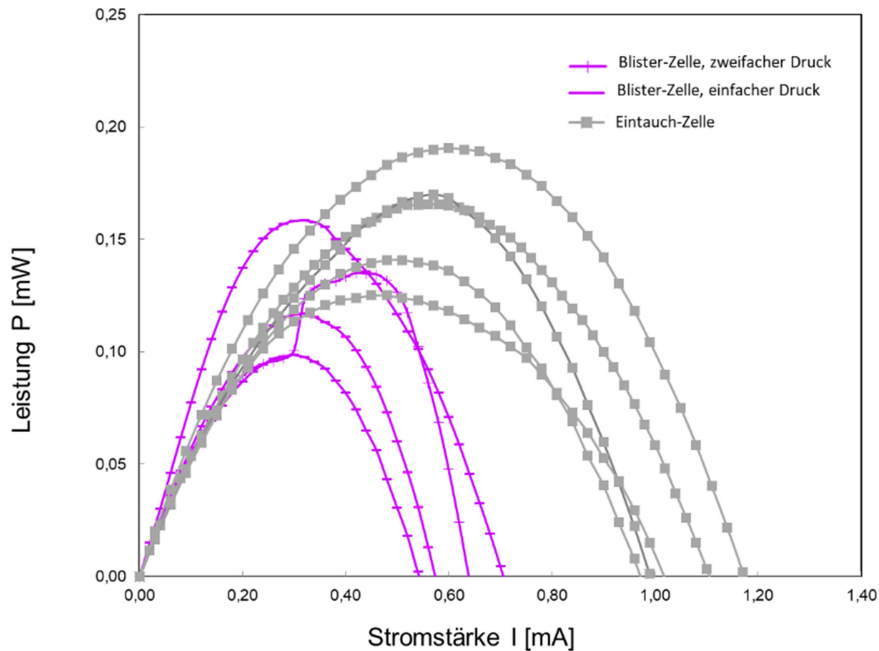
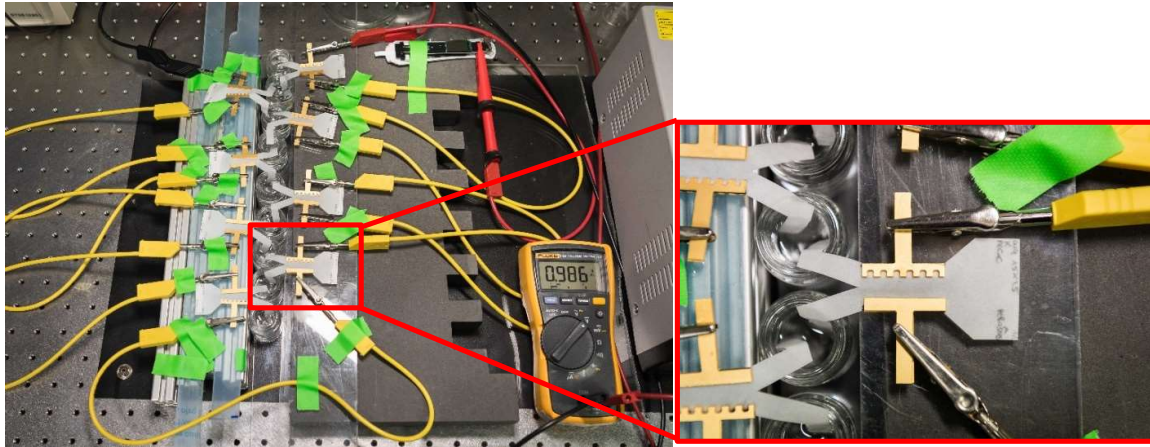


Abbildung 17: Vergleich der Leistung in Abhängigkeit vom Strom für Papier- μ FFC mit Blister-Versorgung bzw. Eintauch-Zelle

Arbeitspaket 5: Konstruktion, Fertigung und Test eines Funktionsmusters

Ursprünglich war geplant nach Abschluss der Testphase ein Funktionsmuster aufzubauen, welches durch OTI-Mode aktiviert werden kann und als Energieversorgung von Displays z. B. für Einweganalysetests geeignet sein soll. Test einer Reihenschaltung ist in Abbildung 18 zu sehen.

Trotz stetiger Verbesserung der Einzelzelleistung der Papier- μ FFCs durch die Parameteranpassungen wurde die min. nötige Zelleistung von 3 mW zum Betrieb eines Hometests unter Verwendung weniger Zellen nicht erreicht. Eine Einzelzelle liefert eine Leistung von max. 0,32 mW. Für eine ausreichende Energieversorgung werden mindestens 10 Zellen benötigt.

Abbildung 18: Reihenschaltung von 8 Papier- μ FFC

Bei den Untersuchungen sind außerdem weitere Probleme aufgefallen: Die Zellen scheinen nicht langzeitstabil zu sein. Die max. Zelleistungen sind abhängig vom Zeitpunkt des Tests nach Herstellung der Zelle, s. Abb. 19. Trotz Lagerung im Vakuum ist die Zelleistung älterer Zellen schlechter als von Zellen, die einen Tag nach Herstellung getestet wurden. Vermutungen sind, dass der Katalysator mit Ruthenium-Anteil korrodiert oder sich die Katalysatorschicht durch Trocknung verändert. Dies konnte allerdings durch Mikroskop-Aufnahmen nicht bestätigt werden. Unterschiede der Katalysatoroberfläche waren nicht erkennbar.

Die Verwendung von H_2O_2 als Sauerstofflieferant in einer elektrochemischen Energieversorgung würde ein weiteres Problem darstellen, da H_2O_2 ebenfalls bei Zimmertemperatur nicht langzeitstabil in Lösung ist. Aufgrund der unzureichenden Einzelzelleistung und den Problemen mit der Langzeitstabilität von Zelle und Sauerstoffträgern, ist das Vorhaben ein Funktionsmuster aufzubauen, nicht umgesetzt worden.

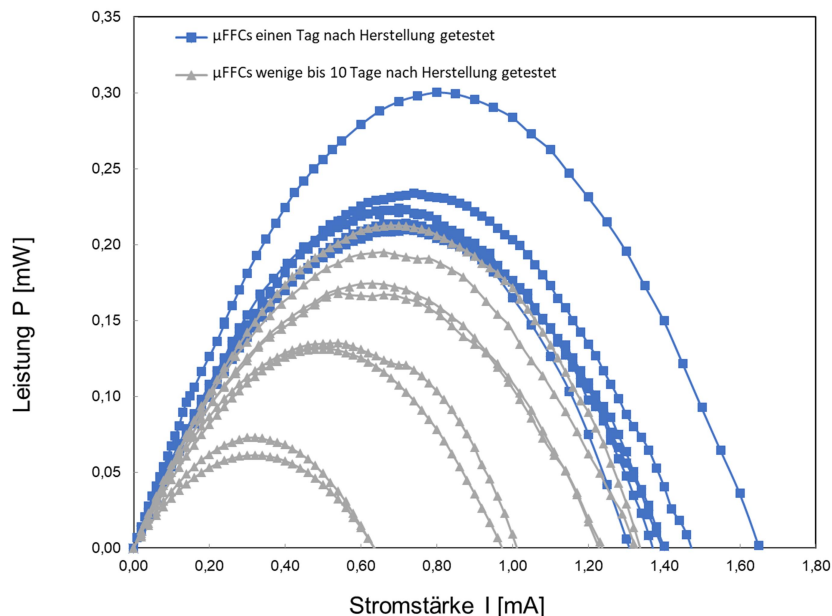


Abbildung 19: Zellaalterung, Vergleich der Leistung in Abhängigkeit vom Strom für Papier- μ FFC die einen Tag nach Herstellung getestet wurden, bzw. wenige bis 10 Tage nach Herstellung

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Wie geplant wurde eine große Anzahl von Parametern untersucht, Einzelkomponenten optimiert und eine verbesserte Gesamtleistung der Papier-basierten μ FFC erzielt. Für die verschiedenen Tests wurden eine Vielzahl von Zellen auf Papierstreifen hergestellt und charakterisiert. Folgende Parameter wurden variiert: Trägerpapier (Sorte, Dicke, Strömungsgeschwindigkeiten, Zellgeometrie), Stromabnehmer (Material, Abstand), Katalysator (Material, Art der Aufbringung, Anordnung, Menge), verschiedene Sauerstoffträger, verschiedene Konzentrationen von Anolyt und Katholyt und Arten der Medienversorgung.

Durch den Aufbau eines Sockels zur definierten Positionierung und Anpressung der vergoldeten Stromabnehmer konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erheblich verbessert werden. Auch durch die Sicherstellung einer gleichmäßigen Einströmung von Anolyt und Katholyt und die Kenntnis der Zellaalterungsproblematik wurde die Reproduzierbarkeit verfeinert.

Positive Einflüsse auf die max. Leistungsdichte hatten besonders das Katalysatormaterial, die definierte Aufbringung einer „mittleren“ Menge und aufgrund der besseren Sauerstoffverfügbarkeit auf der Kathode die Zugabe von Sauerstoffträgern (NaBO_3 , H_2O_2) in den Katholyt. Ein erwarteter positiver Einfluss der Filterpapierträgerdicke auf die max. Leistung der Zelle konnte nicht bestätigt werden.

Bei der Realisierung von OTI-Mode, der Gel-Halbzelle und Blister-Lösung, zeigten sich Probleme in der Anwendbarkeit als langfristiger Medienspeicher zur Energieversorgung. Die Gel-Halbzelle eignet sich nicht zur Lagerung eines flüssigen Brennstoffs auf Papier, da unmittelbar nach Kontakt auch die umgebene Fläche mit der zu speichernden Flüssigkeit durchtränkt wird. Untersuchungen mit Blistern zeigten, dass die max. Leistungsdichten der Papier- μ FFC mit unbegrenzter Brennstoffversorgung mit 500 μ l-Blistern nicht erreicht werden können.

Trotz umfassender Optimierung der Einzelzelleleistung der Papier- μ FFCs durch die Parameteranpassungen wurde die min. nötige Zelleistung von 3 mW zum Betrieb eines „Hometests“ unter Verwendung weniger Zellen nicht erreicht. Eine Einzelzelle liefert eine Leistung von max. 0,32 mW. Für eine ausreichende Energieversorgung werden mindestens 10 Zellen benötigt.

Aufgrund der unzureichenden Einzelzelleistung, der geringen Langzeitstabilität von Zelle und Sauerstoffträgern und den Problemen bei der Realisierung eines Medienspeichers, der sich für die Anwendung in einer elektrochemischen Energieversorgung eignet, konnte das Ziel, die Herstellung eines Funktionsmusters, noch nicht abgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen und Optimierung der Einzelzelleistung sind nötig.

Die geleisteten Arbeiten der Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Zeitraums dieser Berichterstattung weitestgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig. Wegen des Ausfalls der Projektleiterin in erheblichem Umfang (Mutterschutz, Elternzeit) konnten die Arbeiten nicht im vorgesehenen Zeitraum durchgeführt werden. Die Projektlaufzeit hat sich aus diesem Grund bis zum 30.06.2021 verlängert. Außer den geplanten Fremdleistungen der Papiertechnischen Stiftung (PTS) und Anschaffung von diversen Chemikalien, handelsüblichen Filterpapieren, Katalysatoren, Blistern und Kleingeräten wurden keine größeren Ausgaben getätigt.

4. Darstellung der Innovationspotenziale und Applikationsmöglichkeiten (Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse, Internes Innovations- und Anwendungspotenzial, Darstellung erworbener bzw. anzumeldender Schutzrechte, spätere Applikationsmöglichkeiten für die mittelständische Industrie und Transferkonzept)

Der wissenschaftlich-technische Nutzen der erzielten und zuvor vorgestellten Forschungsergebnisse besteht in der Demonstration und Weiterentwicklung der Papier-basierten Ameisensäure- μ FFC. Eine Verschaltung von mindestens 10 Zellen würde eine ausreichende Leistung zum Betrieb eines „Hometests“ liefern.

Ein Folgeprojekt wird angestrebt, um die Einzelzelleistung weiter zu verbessern und Lösungen für die Probleme bei der Realisierung eines Medienspeichers und für die geringe Langzeitstabilität zu finden. Dadurch würden sich für die Brennstoffzellentechnologie neue Anwendungsbereiche erschließen.

Die Übertragung der Entwicklung auf „Microfluidic Fuel Cells“ sowie andere Brennstoffzellentypen ist möglich. Die Ergebnisse liefern die Grundlage für weitere aufbauende Projekte und bilden die Basis für ein portables Energieversorgungssystem.

Die geplante Patentanmeldung wurde auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.

Von den erzielten Ergebnissen profitieren besonders KMU aus den Bereichen Elektrochemie, Chemie, Erneuerbare Energien, Portable Systeme, Bio-Technologie, Medizintechnik und Lab-on-a-chip Systeme.

5. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen, Präsentationen)

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum
Hannover-Messe	Info eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April 2019, Corona-bedingt in 2020 abgesagt
Akademische Lehrveranstaltungen	Information von Studierenden zur Brennstoffzellentechnik vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Prof. Heinzel, Univ. Duisburg-Essen	fortlaufend, ab SS 2018
Veröffentlichung von Projektinformationen	Informationen der Öffentlichkeit	Internetseiten und Jahresberichte der FS	fortlaufend
Information und Beratung interessierter Unternehmen, Entwicklung von Folgeprojekten	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Information von interessierten Unternehmen, Nutzung des ZIM-Kooperationsnetzwerk („BisNet: Brennstoffzelle in Serie“)	fortlaufend
wissenschaftliche Publikation	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Fachveröffentlichung in: Journal of Hydrogen Energy	Ende 2021