

Entwicklung und Charakterisierung einer membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

vorgelegt der
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von Frau
M. Sc. Wiebke Rösing
geboren am 07.03.1992 in Weener

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Christian Cierpka
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Köhler
3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Kristina Tschulik

Tag der Einreichung: 19.10.2021
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28.03.2022

DOI: 10.22032/dbt.53021
URN: urn:nbn:de:gbv:ilm1-2022000256

*In Gedenken an meine Großeltern,
die den Abschluss dieser Arbeit
nicht mehr erleben konnten.*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christian Cierpka für die Bereitstellung der spannenden Forschungsaufgabe, für die zahlreichen Hilfestellungen und Denkanstöße, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und seinem beharrlichen Optimismus, der maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Bei Herrn Prof. Dr. Michael Köhler möchte ich mich für seine freundliche Bereitschaft, ein Gutachten zu dieser Arbeit anzufertigen, bedanken.

Bei Prof. Dr. Kristina Tschulik, die mein Interesse an der Elektrochemie weckte und meine fachliche Entwicklung maßgeblich prägte, bedanke ich mich für die freundliche Übernahme ein Gutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.

Dr. Jörg König danke ich herzlichst für die aufgebrachte Zeit, seine inspirierende Begeisterungsfähigkeit, seine Bereitschaft mir zahlreiche Fähigkeiten zu vermitteln und mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. *Ohne dich hätte diese Arbeit so nicht entstehen können. Es war mir eine Freude mit dir zu arbeiten!*

Allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen des Instituts Thermo- und Fluiddynamik gilt mein aufrichtiger Dank für die angenehme und kollegiale Arbeitsatmosphäre. Ich danke insbesondere Sebastian Sachs, Zhichao Deng, Sebastian Moller und Henning Otto, die mir wie selbstverständlich immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Meinen Kollegen David Schreier, Helmut Hoppe und Vigimantas Mischunas danke ich für die technische Unterstützung meiner Arbeiten. Ich danke Thomas Boeck für seinen fachlichen Rat im Bereich der numerischen Simulationen. Den von mir betreuten Studierenden Toni Schildhauer, Hatim Ennayar, Maria Hübner und Simon Breuer, die mit zahlreichen numerischen Simulationen und experimentellen Messungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für ihren zielstrebigen Einsatz und ihren kreativen Ideen bei ihren Tätigkeiten als studentische Assistenten und Masterarbeiten. Bei Colette Wilhelm und Alexander Thieme bedanke ich mich herzlichst für ihre freundliche, herzliche und hilfsbereite Art und seelische Unterstützung.

Ich danke den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen vom Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien für die zeitintensive Unterstützung, die vielen Ideen, die Prozessplanung und Koordinierung und Fertigung der Mikrosysteme. Ohne Ihre Hilfe wäre die Durchführung der experimentellen Arbeiten nicht möglich gewesen.

Ich danke Jörg König, Henning Otto, Sebastian Sachs und Ulf und Sabine Motzek für die Durchsicht und das Korrekturlesen des Manuskriptes und die wertvollen Ratschläge und Hinweise.

Meinen Freunden und meiner Familie, insbesondere Lukas und meinen Eltern, danke ich aus tiefstem Herzen für all die Liebe, die Unterstützung, ihr Verständnis und den unermüdlichen Zuspruch während meiner Promotion und meinem bisherigen Lebensweg. Ohne euch hätte ich es nicht geschafft. *Ik hebb jo leev.*

Kurzfassung

Membranlose mikrofluidische Brennstoffzellen (MFCs) stellen aufgrund der theoretisch höheren Energiedichte eine potentielle Alternative zu konventionellen Batterien dar und sind für eine weitreichende Anwendung in tragbaren elektronischen Geräten von großem Interesse. MFCs werden mit flüssigem Brennstoff und flüssigem Oxidant betrieben, die in zwei getrennte Eintrittsöffnungen, in einen mit Elektroden ausgestatteten Mikrokanal eingeleitet werden. Bedingt durch die laminare Strömung im Mikrokanal fließen die beiden Fluide parallel zum Kanal, ohne sich konvektiv zu durchmischen. Dementsprechend kann bei einer MFC auf die Membran verzichtet werden. Allerdings sind MFCs aufgrund von geringen Stromdichten bei gleichzeitig niedrigem Brennstoffumsatz noch nicht kommerziell im Einsatz. Ein wesentlicher Grund für die geringen Stromdichten ist die Entstehung von Verarmungsschichten an den Elektrodenoberflächen aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports.

Aus diesem Grund wird zur Entwicklung einer leistungsfähigeren MFC der Fokus in dieser Arbeit auf die Steigerung des konvektiven Massentransports im Mikrokanal in Richtung der Elektroden gelegt und ein vergleichsweise einfacher Ansatz gewählt. Es wird eine mikrofluidische Brennstoffzelle mit gekrümmten Mikrokanal entwickelt. Durch die Krümmung entstehen in der Kurve des Kanals zwei entgegengesetzte Wirbel, die sogenannten Dean-Wirbel, die einen konvektiven Massentransport der Reaktanden an die Elektrodenoberfläche hervorrufen.

Neben der Entwicklung einer mikrofluidischen Brennstoffzelle, die strömungsmechanische aber auch elektrochemische Grundlagenuntersuchungen erlaubt, werden in dieser Arbeit schrittweise numerische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluss des durch die Krümmung hervorgerufenen konvektiven Massentransports auf die Leistung der entwickelten MFC durchgeführt. Dazu wurde zunächst ein grundlegendes Design entwickelt, das aus geraden und gekrümmten Kanalabschnitten mit segmentierten Platinelektroden an der Ober- und Unterseite des Mikrokanals und zwei getrennte Fluidzuführungen besteht. Es werden Details zur Zusammensetzung und Fertigung der hergestellten MFCs beschrieben, deren Entwicklung mehrere Generationen durchlief. Anschließend wird die dreidimensionale Strömung in gekrümmten Mikrokanälen mit Hilfe von numerischen Simulationen unter Variation des quadratischen Kanalquerschnitts und des Krümmungsradius charakterisiert und die Ergebnisse mittels Astigmatismus Particle Tracking Velocimetry-Messungen (APTV) erfolgreich validiert.

Weiterhin wird durch numerische Simulationen und elektrochemische Experimente unter Verwendung eines Modell-Redoxsystems die durch den diffusionsbegrenzten Massentransport negative Wirkung der sich bildenden Verarmungsschicht auf die Stromdichte im geraden Abschnitt des Mikrokanals aufgezeigt. Bei zwei aufeinanderfolgenden Elektroden kommt es zu einem Stromdichteabfall von ca. 30 % im geraden Kanalabschnitt. In der Kurve kann durch die Dean-Wirbel und dem damit einhergehenden konvektiven Massentransport die Stromdichte dagegen gesteigert werden. In den Experimenten wird bei drei eingeschalteten Elektroden eine um insgesamt 41 % höhere Stromdichte bei Verwendung des gekrümmten Kanalabschnitts, anstelle des geraden Kanalabschnitts gewonnen. Außerdem wird die Funktionsfähigkeit der hergestellten MFC als membranlose

mikrofluidische Brennstoffzelle unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant erfolgreich bestätigt.

Zudem gelingt es mittels numerischer Simulationen den Einfluss der Dean-Wirbel auf die Stromdichte und die Leistung der MFC nachzuweisen und zu charakterisieren. Im Vergleich zum geraden Kanalabschnitt steigert sich die maximale Stromdichte beim gekrümmten Abschnitt bei drei eingeschalteten Elektroden um bis zu 24 % ($\dot{V} = 100 \text{ mL/h}$), wobei die Diffusionsschicht, die sich zwischen Brennstoff und Oxidant bildet, die Steigerung der maximalen Stromdichte im gekrümmten Kanalabschnitt negativ beeinflusst.

Schließlich wird anhand von APTV-Messungen im Kanaleinlassbereich der untersuchten MFC eine der Hauptströmung überlagerten Strömung in Form von zwei gegenläufig rotierenden Wirbeln festgestellt. Daraus resultiert ein Brennstoff-Crossover der zu einem starken Abfall der Leerlaufspannung bei hohen Volumenströmen führt. Um den Brennstoff-Crossover zu verhindern, wird ein neues Mikrosystem mit einer dünnen Lippe in mittlerer Kanalhöhe im Einlassbereich des Mikrokanals gefertigt, welches den parallelen Fluss der beiden Fluide im Einlassbereich gewährleistet. Dies schafft die ideale Voraussetzung für die Verwendung des optimierten Mikrokanals als membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle und ebnet den Weg für die weitere Erforschung der MFC mit gekrümmten Mikrokanal.

Abstract

Membraneless microfluidic fuel cells (MFCs) are a potential alternative to conventional batteries due to their theoretically higher energy density and are of great interest for widespread application in portable electronic devices. MFCs operate with liquid fuel and oxidant, which are introduced into a microchannel with integrated electrodes through two separate inlets. Due to laminar flow in the microchannel both fluids move parallel inside the channel without convective mixing. Thus, the membrane can be eliminated in the MFC. However, MFCs are not yet in commercial use due to low current density and low fuel utilization. A major reason for the low current density is the formation of depletion layers on the electrode surfaces due to diffusion-limited mass transport.

In order to develop a more efficient MFC, this work focuses on increasing the convective mass transport in the microchannel to the electrodes. Therefore, a comparatively simple approach is chosen. A microfluidic fuel cell with a curved microchannel is developed, which creates two opposing vortices inside the curvature, the so-called Dean vortices. These vortices cause convective mass transport of the reactants to the electrode surface. The developed microfluidic fuel cell, enables basic fluid mechanical but also electrochemical investigations. Additionally numerical and experimental investigations on the influence of the convective mass transport caused by the curvature on the performance of the MFC are carried out.

First, a basic design was developed consisting of straight and curved channel parts with segmented platinum electrodes at the top and bottom of the microchannel and two separate fluid inlets with composition and fabrication of the MFCs going through several generations.

Next, the three-dimensional flow in curved microchannels is characterized by means of numerical simulations under variation of the squared channel cross-section and curvature radius. The results are successfully validated by means of astigmatism particle tracking velocimetry measurements (APTV).

Furthermore, numerical simulations and electrochemical experiments using a model redox system show the negative effect of the depletion layer on the current density in the straight channel part of the microchannel due to the diffusion-limited mass transport. For two consecutive electrodes there is a current density drop of about 30 % in the straight channel part. In the curve, on the other hand, the current density can be increased due to the Dean vortices and the resulting convective mass transport. In the experiments conducted with three electrodes connected, a total 41 % higher current density is obtained using a curved channel part instead of a straight channel part. Moreover, the functionality of the fabricated MFC as a membraneless microfluidic fuel cell using fuel and oxidant is demonstrated successfully.

In addition, numerical simulations are used to demonstrate and characterize the influence of the Dean vortices on the current density and the performance of the MFC. Compared to the straight channel part, the maximum current density in the curved part increases by up to 24 % ($\dot{V} = 100 \text{ mL/h}$), while the diffusion layer formed between fuel and oxidant negatively impacts the increase of the maximum current density in the curved channel part.

Finally a second flow overlapping the main flow in the form of two counter-rotating vortices is detected using APTV measurements in the channel inlet area of the MFC. This results in a fuel crossover that leads to a sharp drop in the open-circuit voltage at high volume flows. In order to prevent this fuel crossover, a new microsystem with a thin lip in the center of the inlet area of the microchannel ensures parallel flow of both fluids. This creates the ideal conditions for using the optimized microchannel as a membrane-less microfluidic fuel cell and paves the way for further research into MFCs with curved microchannels.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	ii
Kurzfassung	iii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Stand der Technik	3
1.3 Ziel und Struktur der Arbeit	10
2 Theoretische Grundlagen	12
2.1 Fluidströmung	12
2.2 Massentransport	13
2.3 Elektrochemie	15
2.4 Numerische Simulation	17
3 Entwicklung und Herstellung der Mikrosysteme	21
3.1 Einleitung	21
3.2 Herstellung MFC1	23
3.3 Herstellung MFC2 und MFC3	24
3.4 Herstellung MFC4	25
4 Strömungscharakterisierung in gekrümmten Mikrokanälen	28
4.1 Einleitung	28
4.2 Numerische Simulation	28
4.3 Experimentalteil	29
4.4 Numerische Strömungscharakterisierung	30
4.5 APTV-Messergebnisse	38
4.6 Zusammenfassung	40
5 Passive Kontrolle der Konzentrationsgrenzschicht in Mikrosystemen	42
5.1 Einleitung	42
5.2 Experimentalteil	42
5.3 Numerische Simulation	43
5.4 Zyklische Voltammetrie	44
5.5 Entwicklung und Einfluss der Verarmungsschicht an einzelnen Elektroden im Mikrosystem	45
5.6 Einfluss der Verarmungsschicht an parallel geschalteten Elektroden im Mikrosystem	50
5.7 Vergleich gerades Mikrosystem mit gekrümmtem Mikrosystem	55
5.8 Zusammenfassung	58
6 Mikrofluidische Brennstoffzelle	59
6.1 Einleitung	59

6.2	Numerische Simulation	59
6.3	Experimentalteil	60
6.4	Numerische Ergebnisse	62
6.5	Elektrochemische Messergebnisse	67
6.6	APTV Ergebnisse	68
6.7	Zusammenfassung	70
7	Mikrokanaloptimierung	72
7.1	Einleitung	72
7.2	Experimentalteil	72
7.3	APTV Ergebnisse	73
7.4	Zusammenfassung	76
8	Zusammenfassung und Ausblick	77
9	Methodenteil	82
9.1	Zyklische Voltammetrie	82
9.2	Chronoamperometrie	83
9.3	Astigmatische Particle Tracking Velocimetry	83
A	Anhang	87
A.1	Ergänzung zur Charakterisierung der MFC	87
A.2	Netzvalidierung	91
A.3	Herstellung MFC5	98
	Abbildungsverzeichnis	103
	Tabellenverzeichnis	104
	Symbolverzeichnis	105
	Literaturverzeichnis	119

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die globale Erderwärmung und die daraus resultierenden Umweltschäden, der ständig steigende Energiebedarf sowie die zu erwartende Erschöpfung fossiler Energieträger machen die weltweite Energiewende unerlässlich [1, 2]. Dazu wurde im Pariser Weltklimaabkommen, welches 2016 in Kraft trat, festgelegt, dass die Netto-Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2050 auf null zurückzufahren sind, um die bedrohlich steigende Erderwärmung bis 2050 auf unter zwei Grad Celsius zu begrenzen. Zum Erreichen dieser Ziele werden in Deutschland zwei Strategien verfolgt, zum einen die Reduktion des Energiebedarfs durch die Erhöhung der Energieeffizienz und zum anderen die Substitution fossiler Energieträger durch erneuerbare Energien [3]. Dabei sollen in Deutschland bis zum Jahr 2030 insgesamt 65 % des Stroms aus erneuerbaren Energien stammen [4]. Im Jahr 2020 betrug der Anteil bereits fast 46 %, wobei die Wind- und Solarenergie sowie die Energie aus Biomasse den Hauptteil ausmachten [5]. Mit dem steigenden Anteil an erneuerbaren Energien gewinnt die Energiespeicherung immer mehr an Bedeutung, um die Versorgungssicherheit und die Flexibilität der Energieversorgung zu gewährleisten [6]. Wie die von der Bundesregierung Deutschland erst kürzlich eingerichtete nationale Wasserstoffstrategie verdeutlicht, spielen die chemischen Speichertechnologien, wie die Umwandlung von Strom zu Wasserstoff oder Methan, dabei eine zentrale Rolle [7]. Eine Schlüsselrolle nimmt dabei die Brennstoffzellentechnologie ein, um die chemisch gespeicherte Energie wieder in elektrische Energie zu überführen. Brennstoffzellen können die chemische Energie mit einem Wirkungsgrad von bis zu 65 % auf direktem Weg in elektrische Energie umwandeln, da die Carnot-Limitierung bei Brennstoffzellen entfällt [8, 9]. Brennstoffzellen werden bereits in unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt. Zum einen finden sie Anwendung im stationären Bereich als Blockheizkraftwerke zur dezentralen Energieversorgung von Gebäuden, zum anderen werden sie im mobilen Bereich z.B. im Verkehrssektor eingesetzt. Zudem rücken Brennstoffzellen auch zunehmend für portable Anwendungen als Alternative oder Ergänzung zu Akkumulatoren und Batterien in den Fokus. Denn der Energiebedarf von tragbaren Geräten, wie Smartphones, Laptops oder auch medizinische Diagnostikgeräte, steigt mit der zunehmenden Funktionalität drastisch an. Die aktuelle Batterietechnologie kann aufgrund der geringen Energiedichte diesen steigenden Energiebedarf nicht decken, was zu verkürzten Laufzeiten der Geräte führt [10, 11]. Im Gegensatz dazu weisen Brennstoffzellen eine deutlich höhere Energiedichte auf. Zusätzliche Vorteile einer Brennstoffzelle gegenüber Akkumulatoren und Batterien als Anwendung in portablen Geräten ist die bis zu fünfmal höhere Lebensdauer und der größere elektrische Wirkungsgrad. Neben der schnellen Wiederaufladbarkeit durch Betankung weisen Brennstoffzellen zudem ein geringeres Gewicht und eine unbegrenzte Anzahl an Ladezyklen auf. Zusätzlich sind Brennstoffzellen umweltfreundlicher [2, 8]. Die Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie findet an den Elektrodenoberflächen der Brennstoffzellen statt. Eine Miniaturisierung der Brennstoffzelle für die Anwendung in tragbaren Geräten führt dabei zur Erhöhung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses. Dadurch wird die Leistungsdichte der Brennstoffzelle zusätzlich

erhöht. Allerdings treten bei der Miniaturisierung einer konventionellen Brennstoffzelle technische Schwierigkeiten auf. Eine der größten Herausforderungen ist der Einbau der Polymer-Elektrolyt-Membran und deren Langzeitstabilität, vor allem im Betrieb bei hoher Stromdichte. Durch die Eliminierung einer solchen Membran können weitere mit der Membran verbundene Probleme, wie hohe Kosten, Austrocknung, Rissbildung und der Verschleiß der Membran vermieden werden [12]. Miniaturisierte Brennstoffzellen können aufgrund der laminaren Strömung, die bei niedrigen Reynoldszahlen auftritt, auch ohne Membran betrieben werden. Diese werden membranlose mikrofluidische Brennstoffzellen (MFC) genannt.

Der Aufbau einer MFC ist denkbar einfach und beispielhaft in Abbildung 1.1 skizziert. Sie besteht aus einem Mikrokanal, an dessen Seitenwänden sich Elektroden befinden. Die

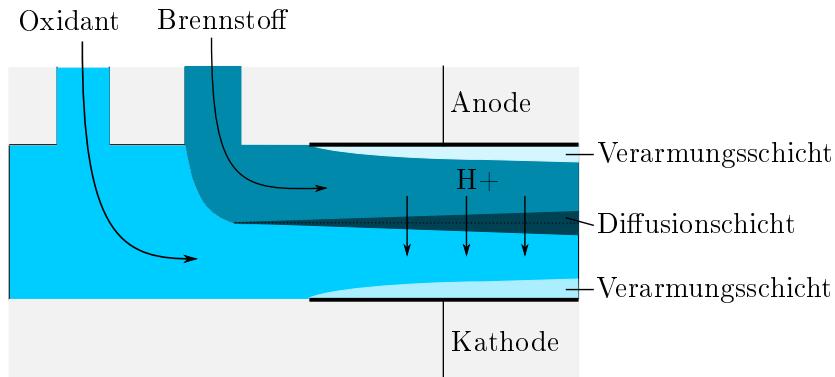


Abbildung 1.1: Membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle.

Zuführung von flüssigem Brennstoff und Oxidant erfolgt über zwei getrennte Eintrittsöffnungen. Aufgrund der laminaren Strömung fließen der Brennstoff und Oxidant parallel zum Kanal, wodurch es zu keiner konvektiven Durchmischung der Reaktanden kommt. Aus diesem Grund kann bei einer MFC auf die Membran verzichtet werden. Auch wenn der Aufbau der MFC sehr einfach ist, konnten bisher nur geringe Stromdichten bei einem gleichzeitig zu niedrigen Brennstoffumsatz bei geeignetem Volumenstrom und Zellpotential erreicht werden, weshalb trotz intensiver Forschungstätigkeiten die MFC noch nicht kommerziell im Einsatz ist [27]. Ein maßgeblicher Grund für die geringen Stromdichten ist die Bildung einer Verarmungsschicht an den Elektroden. Diese resultiert aus der hohen Reaktionsgeschwindigkeit an den Elektroden, weshalb Oxidant und Brennstoff sehr viel schneller an den Elektroden verbraucht werden als durch Diffusion nachgeführt werden kann. Diese Verarmungsschichten dehnen sich aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports in den Mikrokanal aus und wirken als Widerstand für die Reaktanden und führen so zu einer geringen Stromdichte. Folglich ist die Effizienz der membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle stark reduziert. Um den diffusionsbegrenzten Massentransport zur Elektrode zu erhöhen, ist eine geringe Dicke der Verarmungsschicht notwendig, was zu einem steilen Konzentrationsgradienten führt [19]. Eine Möglichkeit, die Dicke der Verarmungsschicht zu reduzieren, ist die Erhöhung des Volumenstroms. Allerdings führt dies zu einer Verringerung des Brennstoffumsatzes aufgrund der geringeren Verweilzeiten

von Brennstoff und Oxidationsmittel an der jeweiligen Elektrode [47]. Ziel muss es daher sein, im Mikrokanal einen konvektiven Massentransport in Richtung der Elektroden zu induzieren - also quer zur Hauptströmungsrichtung -, um die Stromdichte zu erhöhen. Verschiedene Ansätze mit komplexen und verzweigten Mikrokanalstrukturen wurden in der Literatur beschrieben [13–17]. Die berichteten Ergebnisse zur Erhöhung der Stromdichte und des Brennstoffumsatzes weisen bisher jedoch nur einen geringen Erfolg auf. Um einen hohen Massentransport und zusätzlich einen hohen Brennstoffumsatz zu erreichen, wird in dieser Arbeit eine mikrofluidische Brennstoffzelle mit einem gekrümmten Mikrokanal entwickelt und untersucht. Durch die Krümmung entstehen im Kanal zwei entgegengesetzte Wirbel – die sogenannten Dean-Wirbel – die, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, frische Reaktanden aus der Mitte des Kanals an die Elektrode transportieren können. Gelingt es, die Ausbildung der Dean-Wirbel durch die Geometrie des Mikrokanals und den eingestellten Volumenstrom zu optimieren, kann aufgrund des zusätzlichen Massentransports in der Krümmung eine höhere Stromdichte erzielt werden. Dieser Ansatz verspricht eine Steigerung des Brennstoffumsatzes und der Effizienz der Brennstoffzelle bei einer im Vergleich zu den bisher bekannten Ansätzen deutlich geringeren Komplexität.

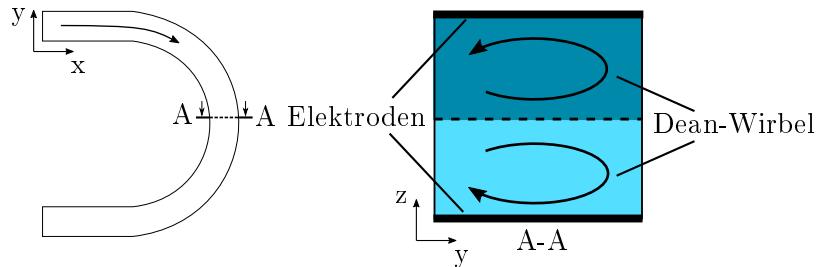


Abbildung 1.2: Darstellung der Sekundärströmung. Im gekrümmten Kanalabschnitt eines Mikrokanals entstehen zwei entgegengesetzte Wirbel, die sogenannten Dean-Wirbel, die für einen konvektiven Massentransport reaktiver Spezies zur Elektrodoberfläche sorgen.

1.2 Stand der Technik

Mikrofluidische Brennstoffzellen, auch membranlose Brennstoffzellen oder Laminar-Flow-basierte Brennstoffzellen genannt, sind Brennstoffzellen die seit Beginn der 2000er Jahre zur Stromversorgung von kleinen Geräten entwickelt werden. Sie basieren auf der laminaren Strömung in den Mikrokanälen der Brennstoffzellen, die bei niedrigen Reynoldszahlen Re (siehe Gleichung 2.1) auftritt. Flüssiger Brennstoff und flüssiger Oxidant werden in einen mit Elektroden ausgestatteten Mikrokanal durch zwei getrennte Eintrittsöffnungen, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, eingeleitet. Die beiden Fluide fließen auf Grund der laminaren Strömung im Mikrokanal parallel zueinander, ohne sich konvektiv zu durchmischen. An der Grenzfläche, die sich zwischen Brennstoff und Oxidant ausbildet, erfolgt ein ionischer Ladungstransfer. Dieser wird durch die Zugabe eines Leitelektrolyten in beide

Fluide begünstigt. Um den Stromkreis zu schließen, wird ein Verbraucher angeschlossen, sodass der elektrische Ladungstransfer über einen externen Leiter erfolgen kann. Die elektrische Energie wird durch die Oxidation des Brennstoffs an der Anode und der Reduktion des Oxidanten an der Kathode erzeugt. Brennstoff und Oxidant mischen sich lediglich an der Grenzfläche zwischen den beiden Fluiden in der Mitte des Kanals durch Diffusion, wobei der Grad der Vermischung von den Diffusionskoeffizienten und der Kontaktzeit der beiden Reaktanden abhängig ist. Dies bedeutet, dass die Diffusionsschicht entlang des Kanals immer breiter wird. Die Elektroden befinden sich mit ausreichendem Abstand zur Diffusionsschicht an den Wänden des Mikrokanals. Denn sobald die Diffusionsschicht die Elektroden erreicht, resultiert dies in einem Brennstoff-Crossover, was zu einem Abfall der Brennstoffzellenleistung führt [18]. Allerdings dominieren in mikrofluidischen Brennstoffzellen die konvektiven Transportprozesse gegenüber den diffusiven Transportprozessen, sodass ein Brennstoff-Crossover vermieden werden kann. Das Verhältnis der beiden Transportprozesse Konvektion zu Diffusion wird durch die Pecletzahl Pe beschrieben:

$$Pe = \frac{\bar{u}D_h}{D}, \quad (1.1)$$

wobei \bar{u} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Fluides, D_h der hydraulische Durchmesser des Mikrokanals und D der Diffusionskoeffizient des Reaktanden ist. Mikrofluidische Brennstoffzellen werden üblicherweise bei hohen Peletzahlen in der Größenordnung von 10.000 betrieben. Somit ist die konvektive Zeitskala sehr viel kürzer als die diffusive Zeitskala [19].

Die Diffusionsschicht zwischen den beiden Fluiden erstreckt sich über die gesamte Kanalbreite und hat aufgrund der sehr geringen Fluidgeschwindigkeit in Wandnähe eine Sanduhrform. Das bedeutet, dass die Diffusionsschicht an den Seitenwänden des Mikrokanals deutlich breiter ist als in der Mitte des Mikrokanals. Die Dicke der Diffusionsschicht lässt sich nach Ismagilov et al. [20] an der Seitenwand und in der Mitte des Mikrokanals folgendermaßen abschätzen:

$$\delta_{Wand} \propto \left(\frac{DHx}{\bar{u}} \right)^{1/3}, \quad (1.2)$$

$$\delta_{Mitte} \propto \left(\frac{Dx}{\bar{u}} \right)^{1/2}, \quad (1.3)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient des Reaktanden, H die Kanalhöhe, x die Lauflänge im Mikrokanal und \bar{u} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Fluides ist. Optimiert man unter Berücksichtigung des Diffusionsprozesses den Volumenstrom auf die Länge des Kanals, bleibt die Diffusionsschicht gegenüber der Kanalbreite klein und ein Brennstoff-Crossover wird vermieden. Folglich kann bei optimierten Betriebsparametern auf eine Membran in einer mikrofluidischen Brennstoffzelle verzichtet werden. Dadurch können die mit der Membran verbundenen Probleme, die in herkömmlichen Brennstoffzellen auftreten und die Leistungsdichte verringern, vermieden werden. Dies sind beispielsweise die Langzeitstabilität der Membran, die hohen Kosten der Membran und das komplizierte Wassermanagement, um ein Austrocknen der Membran zu verhindern [Liu.2018, 19,

59]. Des Weiteren wird durch die Eliminierung der Membran die technologische Herausforderung, die Membran zu miniaturisieren und sie in eine miniaturisierte Brennstoffzelle einzusetzen, umgangen. Ein weiterer Vorteil einer MFC gegenüber einer herkömmlichen Brennstoffzelle, wie der Polymerelektrolytbrennstoffzelle, ist beispielsweise die Verwendung von flüssigen Brennstoff statt gasförmigem Brennstoff. Denn flüssige Brennstoffe weisen im Vergleich zu gasförmigen Brennstoffen hohe Energiedichten auf, was für die Anwendung in tragbaren Geräten von hoher Bedeutung ist [79]. Darüber hinaus können MFCs aufgrund ihres sehr einfachen Designs mit kostengünstigen Mikrofertigungsverfahren und kostengünstigen Materialien gefertigt werden [21]. Außerdem ist für den optimalen Betrieb einer Brennstoffzelle ein effektiver Stoffaustausch der Reaktanden an den Elektroden, eine hohe elektrochemische Aktivität und ein effizienter Abtransport der Abfallprodukte und der Wärme erforderlich. All diese Prozesse sind Oberflächenphänomene. Aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisses sind mikrofluidische Systeme ideal für die Umsetzung mikrofluidischer Brennstoffzellen [18, 22]. Dies bedeutet, dass, je kleiner der hydraulische Durchmesser D_h des Kanals gewählt wird, desto mehr Leistung kann durch die Brennstoffzelle bei gleichem Volumen erzeugt werden. Allerdings führt eine Verkleinerung des Kanals auch zu einem höheren Druckverlust und somit zu einer höheren Pumpleistung, was für eine Abnahme der Netto-Stromerzeugung sorgt [18]. Im Jahr 2002 stellten Ferrigno et. al [23] die erste membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle vor. Die entwickelte MFC (siehe Abbildung 1.3) setzt sich aus einem Y-förmigen

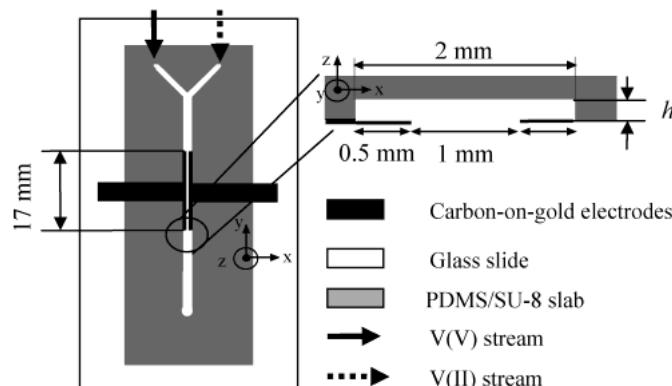


Abbildung 1.3: Darstellung einer frühentwickelten membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle, die mit Vanadium-Redoxpaaren betrieben wurde. Brennstoff (V(II)) und Oxidant (V(V)) werden in den aus PDMS gefertigten Y-förmigen Mikrokanal eingeleitet und reagieren auf den Kohlenstoff-Gold-Elektroden. (Nachdruck mit Genehmigung von Ferrigno et al. [23]. Copyright 2005 American Chemical Society.)

Mikrokanal aus PDMS (Polydimethylsiloxane) und einem mit Kohlenstoff/Gold Elektroden ausgestatteten Objektträger zusammen. Die mikrofluidische Brennstoffzelle wurde mit Vanadium Redoxpaaren (Brennstoff: V^{2+}/V^{3+} ; Oxidant VO^{2+}/VO_2) betrieben und lieferte bei einer Reynoldszahl von 25 (Kanalquerschnittsfläche: $2.000 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$) eine hohe maximale Stromdichte von 35 mA/cm^2 . Allerdings war der Brennstoffumsatz

mit ungefähr 0,1 % sehr gering. Choban et. al [19] entwickelten im Jahr 2004 ebenfalls eine Y-förmige MFC und betrieb sie mit Ameisensäure und mit Sauerstoff gesättigter Schwefelsäure. Sie erreichten bei einer Reynoldszahl von ca. 25 (Kanalquerschnittsfläche: 1.000 µm x 1.000 µm) eine deutlich geringere maximale Stromdichte von 0,8 mA/cm² und ebenfalls einen sehr geringen Brennstoffumsatz von unter 1 %. Mit Variation des Volumenstroms und der Kanalgröße sowie durch Einsatz unterschiedlicher Oxidanten wurde festgestellt, dass vor allem die Reaktionskinetik, der Brennstoff-Crossover und der diffusionsbegrenzte Massentransport die limitierenden Faktoren in der MFC sind. In den darauffolgenden Jahren wurden weitere zahlreiche Publikationen im Bereich der membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzellen veröffentlicht, die in einigen Übersichtsartikeln [18, 24–27] zusammengefasst wurden. Shaegh et al. [24] erstellten in ihrem Review Paper eine grafische Übersicht (siehe Abbildung 1.4) zu den wichtigsten Faktoren und deren Zusammenhänge, die für die Leistung von MFCs verantwortlich sind. In der grafischen

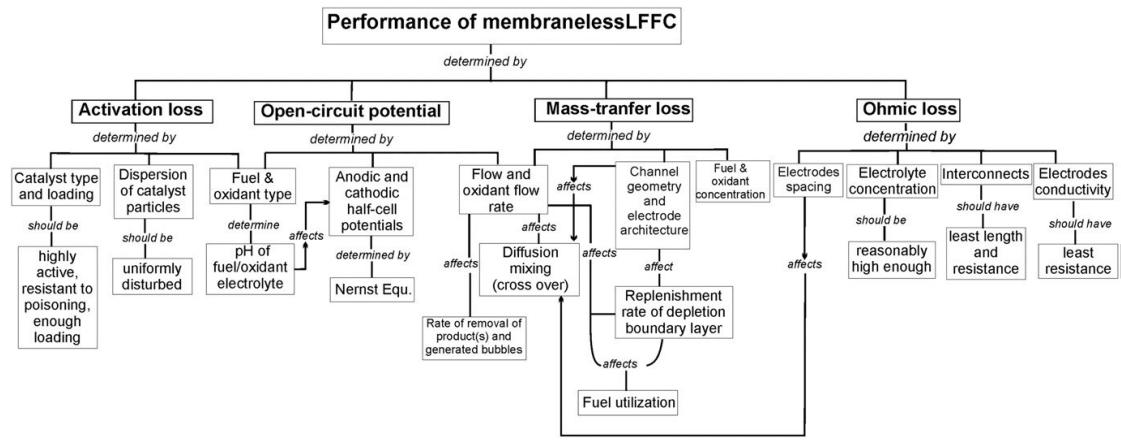


Abbildung 1.4: Übersicht der wichtigsten Faktoren und Zusammenhänge für die Leistung von membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzellen. Nachdruck aus [24], Copyright (2011), mit Genehmigung von Elsevier.

Übersicht verdeutlichen Shaegh et al. [24], dass die Leistung der mikrofluidischen Brennstoffzelle stark durch die Hauptspannungsverluste bestimmt wird. Denn die Leistung von Brennstoffzellen hängt von der Betriebs-Zellspannung ΔE_{Zelle} ab, die sich aus der reversiblen Zellspannung ΔE^0 und den Haupt-Spannungsverlusten zusammensetzt:

$$\Delta E_{\text{Zelle}} = \Delta E^0 - \eta_{\text{Misch}} - \eta_{\text{Akt}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{Konz}}. \quad (1.4)$$

Die Mischpotential-Verluste η_{Misch} werden durch einen Brennstoff-Crossover verursacht. Die Aktivierungsverluste η_{Akt} treten aufgrund der zum Teil geringen elektrochemischen Reaktionskinetik auf. Der Term η_{Ohm} beschreibt die Ohmschen Verluste, bedingt durch die Widerstände der elektronischen und ionischen Leitung. Die Konzentrationsverluste η_{Konz} treten aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports auf [28]. Um die Betriebs-Zellspannung bzw. die Leistung der Brennstoffzelle zu maximieren, wurde während der letzten 20 Jahre viel an mikrofluidischen Brennstoffzellen mit Hilfe von numerischen Simulationen und Experimenten geforscht. Dabei hat sich die Forschung vor allem

auf die Variation der Geometrie, die Wahl der Reaktanden sowie die Wahl der Materialien und der Herstellungstechnologien konzentriert. Im Folgenden wird anhand der zuvor aufgezeigten Spannungsverluste eine Literaturübersicht zu membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzellen gegeben.

Die Mischpotential-Verluste η_{Misch} , die aufgrund des Brennstoff-Crossovers entstehen, führen dazu, dass die MFC schon im stromlosen Zustand nicht die thermodynamische reversible Zellspannung ΔE^0 erreicht. Mehrere Studien haben sich damit beschäftigt, die Dicke der Diffusionsschicht und damit den diffusionsbedingten Brennstoff-Crossover zu reduzieren. So wurde beispielsweise in numerischen Simulationen die Querschnittsfläche des Mikrokanals und die Positionen der Elektroden variiert sowie verjüngte Elektroden oder Mikrokanäle untersucht, um nicht nur den Brennstoff-Crossover zu reduzieren, sondern auch den Brennstoffumsatz zu steigern [29–33]. Lopez et al. [34] entwickelten eine MFC mit zwei getrennten Mikrokanälen für Brennstoff und Oxidant, die durch eine Brücke verbunden werden, um so die Diffusionsschicht möglichst weit von der aktiven Elektrodenoberfläche fernzuhalten. Eine weitere Strategie, die verfolgt wurde, war das Hinzufügen eines dritten Einlasskanals für einen reinen Elektrolytstrom zwischen Brennstoff und Oxidant [29, 31, 33, 35, 36]. Auch selektive Katalysatoren [37, 38] oder poröse Separatoren [17, 39] ermöglichten es, das Crossover-Problem zu reduzieren.

Die Aktivierungsüberspannungen η_{Akt} einiger Reaktionen in mikrofluidischen Brennstoffzellen sind sehr hoch. Allerdings haben MFCs durch den sehr einfachen Aufbau den großen Vorteil mit unterschiedlichsten Reaktanden betrieben werden zu können. Als Brennstoff wurden z.B. Ameisensäure [19, 34, 37, 40–50], Methanol [38, 43, 51–55], Wasserstoffperoxid [56], gelöster Wasserstoff [12], Vanadium Redoxspezien [23, 57–63], Hydrazin [43], Ethanol [43], Natriumborhydrid [17, 43], Glycerin [64], Glukose [65–71], Acetate [72] genutzt. Als Oxidanten kamen Kaliumpermanganat [19, 34, 35, 73], Sauerstoff gelöst oder gasförmig [19, 29–31, 47, 48, 51, 55], Luft [38, 41, 43, 52, 74], Wasserstoffperoxid [56, 75], Vanadium Redoxspezien [23, 57–59, 62, 63, 76] und Natriumhypochlorit [21] zum Einsatz. Die hohen Aktivierungsüberspannungen η_{Akt} einiger Reaktionen führen zu einer langsamem Reaktionskinetik an den Elektroden und somit zu hohen Potentialverlusten. Es wurden einige Studien durchgeführt, um die Aktivierungsverluste in MFCs zu senken. Eine Möglichkeit ist die Wahl eines geeigneten Katalysators für die Umsetzung des jeweiligen Brennstoffs oder Oxidanten [37, 40–42, 50, 77]. Eine weitere Möglichkeit ist die Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche, beispielsweise durch poröse Kohlenstoffelektroden [57] oder das Aufbringen von katalytisch aktiven Nanopartikeln auf leitfähigen Elektroden [52, 55]. Auch der pH-Wert und die Temperatur des Elektrolytmediums kann die Reaktionskinetik beeinflussen. Der pH-Wert beeinflusst dabei nicht nur die Reaktionskinetik an den einzelnen Elektroden, sondern auch das Elektrodenpotential, bei dem die Reduktion und Oxidation von Oxidant und Brennstoff stattfinden. Der Vorteil von MFCs ist, dass der pH-Wert des Elektrolytmediums für Brennstoff und Oxidant aufgrund der fehlenden Membran unabhängig voneinander angepasst und unter sogenannten Mischmedienbedingungen betrieben werden kann [12, 55, 56, 78].

Der Ohmsche Widerstand in MFCs ist infolge des größeren Elektrodenabstands üblicherweise größer als in herkömmlichen membranbasierten Brennstoffzellen. Der Ohmsche Widerstand ($R_f = \frac{d_{ct}}{\sigma_{Act}}$) für den ionischen Transport im Kanal hängt von der Distanz

zwischen den Elektroden d_{ct} und der Querschnittsfläche A_{ct} für den Ladungstransport sowie von der ionischen Leitfähigkeit σ ab [18]. Eine hohe ionische Leitfähigkeit wird durch einen Leitelektrolyten sichergestellt. Durch eine hohe Leitelektrolytkonzentration und einen geringen Elektrodenabstand kann folglich der Widerstand im Elektrolyten stark reduziert werden. Eine zusätzliche Verringerung des Ohmschen Widerstandes kann durch die Entwicklung von stark leitfähigen Elektroden erzielt werden [60].

Ein weiterer Limitierungsfaktor ist die bereits erwähnte Bildung von Verarmungsschichten an den Elektroden. Diese wirken als Widerstand für die Zufuhr von frischen Reaktanden an die Elektrode und führen aufgrund dieser Konzentrationsverluste η_{Konz} zu einer verringerten Leistung und Brennstoffausnutzung in der mikrofluidischen Brennstoffzelle. Um diese Verluste zu reduzieren, sollte die Dicke der Verarmungsschicht minimiert werden, um so einen steilen Konzentrationsgradienten zu schaffen und den Fluss der Reaktanden hin zur Elektrode zu verstärken [19]. Eine Möglichkeit, die Dicke der Verarmungsschicht zu reduzieren, ist es, den Volumenstrom zu erhöhen, was zu einer schnelleren Auffrischung der Verarmungsschichten führt. Allerdings führen hohe Volumenströme zu hydrodynamischen Instabilitäten, was einen Brennstoff-Crossover bewirken könnte [19, 79]. Zudem sorgen hohe Volumenströme aufgrund der geringen Verweilzeiten von Brennstoff und Oxidant an der jeweiligen Elektrode für eine geringe Brennstoffausnutzung.

Mikrofluidische Brennstoffzellen, die mit im Elektrolyten gelöstem Sauerstoff als Oxidant arbeiten, haben eine zusätzliche Massentransportlimitierung. Diese resultiert aus der geringen Sauerstofflöslichkeit in wässrigen Elektrolyten, weshalb die Sauerstoffkonzentration mit üblicherweise 2 – 4 mM [41] gering ist. Durch die Verwendung von alternativen Oxidationsmitteln, die in höherer Konzentration im Elektrolyten löslich sind, wie Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid oder ein Vanadium-Redoxpaar, kann die Leistung der MFC erhöht werden [19]. Ein anderer Weg ist die Verwendung von sogenannten luftatmenden Kathoden, die bereits in konventionellen elektrochemischen Zellen verwendet wurden [25, 41, 43, 74, 80–83]. Diese ermöglichen die Zufuhr von Sauerstoff aus der Umgebungsluft, wodurch eine höhere Sauerstoffkonzentration (10 mM) und ein um 4 Größenordnungen höheres Diffusionsvermögen erreicht werden können.

Um eine hohe Brennstoffzellenleistung mit einer hohen Brennstoffausnutzung zu erreichen, wurden verschiedene aktive und passive Methoden für das Auffrischen der Verarmungsschichten entwickelt. Es wurden zum Beispiel poröse Durchflusselektroden aus kohlenstoffhaltigen Materialien entwickelt und in MFCs verbaut [49, 59, 84]. In einer solchen Durchflussanordnung fließen die flüssigen Medien durch die poröse Elektrode hindurch, wodurch der Massentransport zur aktiven Elektrodenoberfläche erhöht wird. Allerdings lassen sich die kohlenstoffhaltigen Materialien nicht mit den herkömmlichen Mikrofertigungsverfahren verarbeiten [14]. Zudem sorgt die hohe aktive Elektrodenoberfläche zwar für eine verbesserte Reaktionsgeschwindigkeit, trägt aber auch zu einem höheren Druckverlust und zu einem höheren elektrischen Widerstand bei [59, 60]. Yoon et al. [13] entwickelten drei unterschiedliche mikrofluidische Brennstoffzellendesigns mit verschiedenen Strategien zur Auffrischung der Verarmungsschicht: (i) Einen Mikrokanal mit mehreren Auslässen entlang der aktiven Elektrodenoberfläche zum Abtransport der Reaktionsprodukte. (ii) Einen Mikrokanal mit mehreren Einlässen entlang der aktiven

Elektrodenoberfläche zur aktiven Zufuhr von frischen Reaktanden an die Elektroden. (iii) Einen Mikrokanal mit fischgrätenartigen Strukturen, um eine transversale Sekundärströmung in der ansonsten longitudinalen Strömung zu erzeugen. Die Strategien (i) und (ii) beruhen auf einem aktiven Ansatz. Allerdings benötigen diese zwei aktiven Strategien aufgrund der vielen schmalen Einlässe/Auslässe und dem damit verbundenen Druckverlust einen zusätzlichen Energieaufwand für die Pumpen und sind von der Handhabung her sehr komplex. Die Strategie (iii) beruht dagegen auf einem passiven Ansatz und erreicht durch die transversale Sekundärströmung einen konvektiven Massentransport der frischen Reaktanden an die aktive Elektrodenoberfläche. Die drei unterschiedlichen Designs wurden mit Hilfe von numerischer Simulation und Experimenten, in denen Ferricyanid/Ferrocyanid als Modell-Redoxpaar verwendet wurde, untersucht. Unter Verwendung der fischgrätenartigen Strukturen konnte die reduktive Umwandlung von Ferricyanid von 10 % (ohne Fischgräten Struktur) auf 40 % erhöht werden. Diese passive Methode zur Optimierung des Massentransports wurde schon vorher erfolgreich in Mikromischern und Mikroreaktoren verwendet, um eine hohe Mischeffizienz bzw. höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen [85–88]. Die fischgrätenartigen Strukturen wurden in weiteren Studien analysiert und durch Variation der geometrischen Parameter, wie die Orientierung und die Länge der Stege, für den Einsatz in MFCs optimiert [14–16, 89]. Dabei war die besondere Herausforderung, die stabile Schichtung von Brennstoff und Oxidant im Kanal aufrechtzuerhalten und einen Brennstoff-Crossover zu vermeiden [16]. Ein großer Nachteil dieser passiven Methode ist zudem die hohe Komplexität der Herstellung der kleinen dreidimensionalen fischgrätenartigen Strukturen in den Mikrokanälen. Zusätzlich fördern die Stege das Festsetzen von Luftblasen im Mikrokanal, die die Kanäle blockieren können und die Brennstoffzellenleistung stark senken [90].

Eine im Vergleich zu den fischgrätenartigen Strukturen sehr einfache Methode, den frischen Reaktanden an die aktive Elektrodenoberfläche mit Hilfe einer transversalen Sekundärströmung zu transportieren, ist die Verwendung eines gekrümmten Mikrokanals [91, 92]. Wie in Abbildung 1.2 dargestellt, werden aufgrund der Krümmung zwei gegengläufige Wirbel im Mikrokanal erzeugt, die sogenannten Dean-Wirbel. Die Dean-Wirbel entstehen dadurch, dass die schnell strömende Flüssigkeit in der Kanalmitte durch die Zentrifugalkraft nach außen gedrückt wird und somit die langsamere Flüssigkeit an den Kanalwänden und somit an der Elektrodenoberfläche aus Kontinuitätsgründen verdrängt. Die Stärke der Dean-Wirbel lässt sich mit Hilfe der dimensionslosen Kennzahl, der Deanzahl De (siehe Gleichung 2.6), charakterisieren [93]. Dabei hängt die Größe der Deanzahl De von der Reynoldszahl Re , dem Krümmungsradius r des Mikrokanals und der Kanalabmessung (hydraulischer Durchmesser D_h) ab. Auch die Dean-Wirbel wurden bereits in Mikromischern verwendet, in denen eine ausgeprägte Vermischung zweier parallel fließender Fluide notwendig ist [90, 94–97]. In MFCs ist allerdings ein kontrollierter Transport von frischen Reaktanden an die Elektrode mit einer möglichst geringen Vermischung von Brennstoff und Oxidant erforderlich. Dies kann durch eine präzise Einstellung der Stärke der Dean-Wirbel durch Variation der Reynoldszahl bei konstanter Kanalgeometrie erreicht werden. In numerischen Simulationen wurde der Massentransport einer stabilen Schichtenströmung zweier Fluide in gekrümmten Mikrokanälen bereits von Xuan et. al [98] untersucht. Durch Variation der Reynoldszahl und Kanal-Seitenverhältnissen stellten

sie fest, dass bei richtig gewählten Parametern der Massentransport an der Grenzfläche zwischen den beiden Fluiden gering gehalten werden kann. Daraus schlossen sie, dass gekrümmte Mikrokanäle auch für mikrofluidische Geräte, in denen eine stabile Fluidschichtung notwendig ist, verwendet werden können. Rossi et. al [91] entwickelten eine gekrümmte mikrofluidische Brennstoffzelle und verglichen diese mit einer geraden mikrofluidischen Brennstoffzelle. Allerdings war es ihnen nicht möglich, mit ihren Untersuchungen den negativen Einfluss der Verarmungsschicht, der in den bisherigen mikrofluidischen Brennstoffzellen auftrat, zu beobachten, da sie viel zu kurze Elektroden für ihre Untersuchungen wählten. Deshalb gelang es ihnen nicht, eine Aussage darüber zu treffen, ob gekrümmte mikrofluidische Brennstoffzellen eine praktikable Alternative zu den bisherigen mikrofluidischen Brennstoffzellen-Designs ist. Deshalb muss eine gekrümmte mikrofluidische Brennstoffzelle entwickelt werden, in der der Einfluss der Verarmungsschicht, der in den bisherigen mikrofluidischen Brennstoffzellen auftritt und ein großes Problem darstellt, analysiert werden kann. Dadurch kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob die neuartige gekrümmte mikrofluidische Brennstoffzelle nicht nur eine kostengünstigere und einfachere Alternative zu den bisherigen mikrofluidischen Brennstoffzellen ist, sondern auch eine effizientere.

1.3 Ziel und Struktur der Arbeit

Das Ziel dieser Dissertation ist es, eine membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle mit einem gekrümmten Mikrokanal zu entwickeln, um den Einfluss der in der Krümmung hervorgerufenen transversalen Sekundärströmung auf die Leistung der mikrofluidischen Brennstoffzelle nachzuweisen und zu analysieren.

Dazu werden in **Kapitel 2** zunächst die theoretischen Grundlagen zur Fluidströmung, zum Massentransport der reaktiven Spezies und zur Elektrochemie in mikrofluidischen Brennstoffzellen besprochen. Aus den besprochenen Grundlagen wird das numerische Modell, welches für die numerischen Simulationen in dieser Arbeit verwendet wird, aufgestellt.

Anschließend wird in **Kapitel 3** die Entwicklung und Herstellung der mikrofluidischen Brennstoffzellen skizziert. Die hergestellten Mikrokanäle weisen sowohl gerade als auch gekrümmte Kanalabschnitte auf. Zudem sind die Mikrokanäle mit segmentierten Elektroden ausgestattet, die es ermöglichen, experimentelle Messungen im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt durchzuführen und die Ergebnisse gegenüber zu stellen.

In **Kapitel 4** wird die Sekundärströmung, die in den gekrümmten Mikrokanälen auftritt, mit Hilfe von numerischen Simulationen und Astigmatismus Particle Tracking Velocimetry (APTV) Experimenten charakterisiert. Die numerischen Simulationen ermöglichen es, die dreidimensionale Strömung in gekrümmten Mikrokanälen bei unterschiedlichen Reynolds- und Deanzahlen zu analysieren. Dabei wird nicht nur der Volumenstrom variiert, sondern auch der Kanalquerschnitt und der Krümmungsradius. Mit Hilfe von APTV-Experimenten, mit denen die dreidimensionale Strömung experimentell gemessen werden kann, lassen sich die numerischen Ergebnisse validieren und die Fluidströmung in den hergestellten MFCs vollständig charakterisieren.

Der Einfluss der Sekundärströmung auf den Massentransport reaktiver Spezies in ge-

krümmten Mikrokanälen mittels eines Modell-Redoxsystems (Ferrocyanid/Ferricyanid) wird anschließend in **Kapitel 5** untersucht. Dazu werden numerische Simulationen, in denen nicht nur die Fluidodynamik, sondern auch der Massentransport der reaktiven Spezies und die elektrochemische Kinetik berücksichtigt werden, durchgeführt. Zusätzlich werden elektrochemische Experimente in den zuvor hergestellten Mikrokanälen ausgeführt und mit den Ergebnissen der numerischen Simulationen verglichen.

In **Kapitel 6** wird anschließend der Einfluss der Dean-Wirbel auf die Leistung eines Brennstoffzellensystems mit Hilfe von weiteren numerischen Simulationen und elektrochemischen Experimenten untersucht. Zur Klärung von Messabweichungen in den elektrochemischen Untersuchungen wurde die Einströmung der beiden Fluide am Mikrokanaleinlass mit Hilfe von APTV-Experimenten experimentell erfasst.

Nachfolgend wird in **Kapitel 7** ein Mikrokanal mit einem optimierten Kanaleinlass zur Vermeidung eines Brennstoff-Crossovers an die gegenüberliegende Elektrode entwickelt und die Fluideinströmung mittels APTV-Experimente charakterisiert.

Zum Schluss werden in **Kapitel 8** eine Zusammenfassung und ein Ausblick gegeben. Der Methodenteil folgt in **Kapitel 9**. In diesem Kapitel werden die elektrochemischen und strömungsmechanischen Charakterisierungsverfahren erläutert.

Im **Anhang** sind Ergänzungen und Details zur Charakterisierung der hergestellten MFCs (**A.1**), sowie zur Netzvalidierung (**A.2**) und Herstellung der MFC5 (**A.3**) dargelegt.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die theoretischen Grundlagen zur Betrachtung von mikrofluidischen Brennstoffzellen. Im ersten Abschnitt wird die laminare Strömung und die Sekundärströmung, die in gekrümmten Mikrokanälen auftritt, behandelt. Der Massentransport der reaktiven Spezies und der daraus resultierende Grenzstrom wird im zweiten Abschnitt besprochen. Der dritte Abschnitt befasst sich mit den elektrochemischen Grundlagen und den in Brennstoffzellen auftretenden Spannungsverlusten. Im letzten Abschnitt wird das numerische Modell, das in den darauffolgenden Kapiteln zur Anwendung kommt, beschrieben.

2.1 Fluidströmung

Strömungen in mikrofluidischen Systemen mit einer charakteristischen Dimension im Bereich von 1-1.000 μm kennzeichnen sich typischer Weise durch eine kleine Reynoldszahl [99]. Die Reynoldszahl Re ist eine dimensionslose Kennzahl um verschiedenste Strömungen zu charakterisieren und beschreibt das Verhältnis von Trägheitskraft zur viskosen Kraft:

$$Re = \frac{\rho \bar{u} D_h}{\mu}. \quad (2.1)$$

Dabei ist ρ die Dichte des Fluides, \bar{u} die mittlere Fluidgeschwindigkeit, μ die dynamische Viskosität und D_h der hydraulische Durchmesser. Der hydraulische Durchmesser D_h kann als charakteristische Dimension mit Hilfe der Querschnittsfläche A und dem Umfang U des Mikrokanals berechnet werden:

$$D_h = \frac{4A}{U}. \quad (2.2)$$

In der Regel erfolgt in Mikrokanälen der Übergang von laminarer zur turbulenter Strömung in einem Reynoldszahlabreich von 1000-2000. Der Übergang der Strömung hängt dabei von vielen verschiedenen Parametern, wie der Kanalgeometrie, dem Aspektverhältnis und der Oberflächenbeschaffenheit ab [99]. In mikrofluidischen Systemen ist die Fluidströmung unter den meisten Bedingungen laminar, was bedeutet, dass das Fluid in Schichten strömt und es zu keinen Verwirbelungen, bzw. keiner Vermischung zwischen den einzelnen Schichten kommt. Dabei dominieren die viskosen Kräfte gegenüber den Trägheitskräften und die Oberflächenkräfte gegenüber den Volumenkräften [100].

In mikrofluidischen Brennstoffzellen kommen meistens Reaktanden als wässrige Lösungen zum Einsatz. Da die Dichte ρ von Wasser unter Normalbedingungen nicht vom Druck p abhängig ist und die Viskosität μ nicht von der Schubspannung τ , können die Reaktanden in den MFCs als inkompressible Newtonsche Fluide betrachtet werden. Die Fluidströmungen in MFCs können daher mit Hilfe der vereinfachten Navier-Stokes-Gleichungen, die die Impulsbilanz beschreiben, berechnet werden:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} \right) = -\nabla p + \mu \Delta \vec{V} + \vec{f}, \quad (2.3)$$

wobei t die Zeit, ρ die Dichte, \vec{V} das Geschwindigkeitsfeld der Strömung, p der Druck, μ die dynamische Viskosität und \vec{f} die Volumenkraftdichte ist. Das Symbol ∇ beschreibt den Nabla- und $\Delta = \nabla^2$ den Laplace-Operator. Zudem folgt aus der Massenerhaltung der Fluidströmung die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0. \quad (2.4)$$

Für ein Fluid mit konstanter Dichte ρ vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung zu:

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0. \quad (2.5)$$

Für eine einfache Geometrie, wie z.B. ein zylinderförmiges Rohr führen die Gleichungen (2.3) und (2.5) zu dem gewohnten parabolischen, druckgetriebenen Geschwindigkeitsprofil [100].

In gekrümmten Mikrokanälen entsteht zusätzlich zur longitudinalen Strömung eine transversale Sekundärströmung aufgrund eines Ungleichgewichts der Geschwindigkeit in Strömungsrichtung zwischen dem Fluid in der Mitte und den wandnahen Bereichen [101]. Fluid in der Nähe der Kanalmitte hat eine größere Trägheit als das Fluid in der Nähe der Kanalwände und neigt dazu, in einer Kurve nach außen zu fließen, wodurch ein Druckgradient in radialer Richtung des Kanals entsteht [101, 102]. Aufgrund des zentrifugalen Druckgradienten im abgeschlossenen System zirkuliert das sehr langsame Fluid in der Nähe der Wände nach innen, sodass zwei symmetrische gegenläufige Wirbel in der Krümmung des Kanals entstehen, die sogenannten Dean-Wirbel (siehe Abbildung 1.2). Die dazugehörige dimensionslose Kennzahl ist die Deanzahl, die von W.R. Dean [93] bestimmt und durch Berger et al. [102] in die allgemeinere Form gebracht wurde:

$$De = Re \sqrt{\frac{D_h}{2r_i}}, \quad (2.6)$$

wobei r_i der innere Krümmungsradius und D_h der hydraulische Durchmesser ist. Daraus ergibt sich, dass die Deanzahl De mit größerer Krümmung, sprich kleinerem Krümmungsradius, größerem Kanalquerschnitt und schnellerer Strömung ansteigt. Dabei nimmt die Sekundärgeschwindigkeit mit steigender Deanzahl zu, wobei sich das Maximum der Hauptströmungsgeschwindigkeit mit steigender Deanzahl nach Außen bewegt. Bei $r_i \rightarrow \infty$, d.h. in geraden Mikrokanälen mit $De \rightarrow 0$ treten dagegen keine Dean-Wirbel auf.

2.2 Massentransport

Der Massentransport einer Spezies i wird durch die Nernst-Planck-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\underbrace{D_i \nabla c_i}_{\textit{Diffusion}} + \underbrace{\frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \phi}_{\textit{Migration}} \right) - \underbrace{\nabla \cdot (c_i \vec{V})}_{\textit{Konvektion}}, \quad (2.7)$$

wobei sich der Massentransport aus der Diffusion, Migration und Konvektion zusammensetzt. Dabei ist D_i der Diffusionskoeffizient der Spezies i , c_i ist die Konzentration der

Spezies i , ϕ ist das elektrische Potential, z_i die Ladungszahl, \vec{V} ist die Fluidgeschwindigkeit, T die Temperatur, F die Faradaykonstante und R die universelle Gaskonstante. Durch den Zusatz eines Leitelektrolyten kann der Migrationsterm vernachlässigt werden, sodass sich die Nernst-Planck-Gleichung zur Konvektions-Diffusionsgleichung vereinfacht [103]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) - \nabla \cdot (c_i \vec{V}). \quad (2.8)$$

In der mikrofluidischen Brennstoffzelle können weitere Vereinfachungen getroffen werden [104]:

- (i) Im geraden Kanalabschnitt sind die Sekundärgeschwindigkeitskomponenten v und w gleich null.
- (ii) Wenn die Messungen unter stationären Bedingungen ausgeführt werden, ist $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$.
- (iii) Für Makroelektroden kann die Diffusion in axialer und transversaler Richtung bei geeigneten Flussraten

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} \gg D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right) \quad (2.9)$$

vernachlässigt werden.

Somit besteht der Massentransport in geraden mikrofluidischen Brennstoffzellen aus axialer Konvektion und Diffusion senkrecht zur Elektrodenoberfläche:

$$0 = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_i}{\partial x}. \quad (2.10)$$

Mit Hilfe der Lévêque-Näherung erhält man für die Berechnung des Massentransport limitierenden Stroms einer einfachen Elektrodenreaktion die Levich-Gleichung für eine Kanalelektrode:

$$|I_{\text{Lim}}| = \left(\frac{9}{2} \right)^{2/3} \frac{n F c_{i,0} b}{\Gamma(1/3)} \left(\frac{u_{\max} D_i^2 x_e^2}{H/2} \right)^{1/3}. \quad (2.11)$$

Die Herleitung dieser Gleichung findet sich in [104]. Dabei ist n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faradaykonstante, $c_{i,0}$ die Ausgangskonzentration der Spezies i , b die Breite der Elektrode, $\Gamma(1/3) = 2, 6789$ als Funktionswert der Gammafunktion, u_{\max} die maximale Strömungsgeschwindigkeit, D_i der Diffusionskoeffizient der Spezies i , x_e die Länge der Elektrode und H die Höhe des Rechteckkanals. Wobei der Massentransport limitierende Strom von der Teilchenstromdichte J [$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$] abhängt:

$$|I_{\text{Lim}}| = n F b x_e J. \quad (2.12)$$

Diese ist wiederum von der Dicke der Verarmungsschicht δ_d und dem Konzentrationsgradienten abhängig:

$$|J| = D_i \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0} = D_i \frac{c_{i,0} - c_i}{\delta_d}. \quad (2.13)$$

Der Massentransport limitierende Strom wird erreicht, wenn die Konzentration der Spezies i an der Elektrodenoberfläche ($z = 0$) den Wert Null erlangt ($c_i \rightarrow 0$). Die Dicke der

Verarmungsschicht δ_d , die sich an der Elektrode im Mikrokanal bildet, berechnet sich wie folgt:

$$\delta_d = \frac{\Gamma(\frac{1}{3})}{\sqrt[3]{6}} \left(\frac{x_e \frac{H}{2} D_i}{u_{\max}} \right)^{1/3}. \quad (2.14)$$

2.3 Elektrochemie

In Brennstoffzellen wird chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Dabei liefert die Brennstoffzelle die maximale elektrische Arbeit ΔG , wenn sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad \text{bei } I \rightarrow 0. \quad (2.15)$$

Dabei ist ΔE die reversible Zellspannung, die der Potentialdifferenz bei offenem Stromkreis entspricht, n die Anzahl der übertragenden Elektronen und F die Faradaykonstante. Die reversible Zellspannung ΔE lässt sich durch die Differenz der Standardelektrodenpotentiale von Kathoden- und Anodenreaktion berechnen:

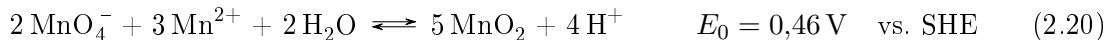
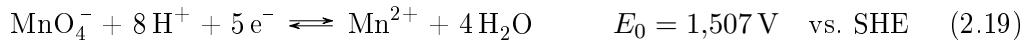
$$\Delta E^0 = E_{\text{Kathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0 > 0. \quad (2.16)$$

Wobei ΔE^0 die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen ist (101325 Pa, 25°C), die bei einer funktionierenden Brennstoffzelle positiv ist. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung lässt sich das Gleichgewichtspotential E_{eq} einer Elektrode z.B. bei der Änderung der Stoffmengenkonzentration des Redoxpaars an der Elektrode berechnen.

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}^{\nu_i}}{c_{\text{Red}}^{\nu_j}}. \quad (2.17)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, c_{Ox} die Konzentration der oxidierten Spezies, c_{Red} die Konzentration der reduzierten Spezies und ν ist der stöchiometrische Koeffizient der Redoxspezies.

Als Brennstoffzellensystem wird in dieser Arbeit Ameisensäure als Brennstoff und Kaliumpermanganat als Oxidant verwendet.



Mit diesem System kann eine theoretische Zellspannung von 1,706 V erreicht werden. Diese kann allerdings in der Praxis aufgrund der Sekundärreaktion mit MnO_2 als Produkt und aufgrund weiterer Verlusten unterhalb der theoretischen Zellspannung liegen. Diese Spannungsverluste wurden bereits in Kapitel 1.2 erwähnt und werden im Folgenden genauer ausgeführt. Mit Hilfe einer Polarisationskurve werden die Spannungsverluste in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

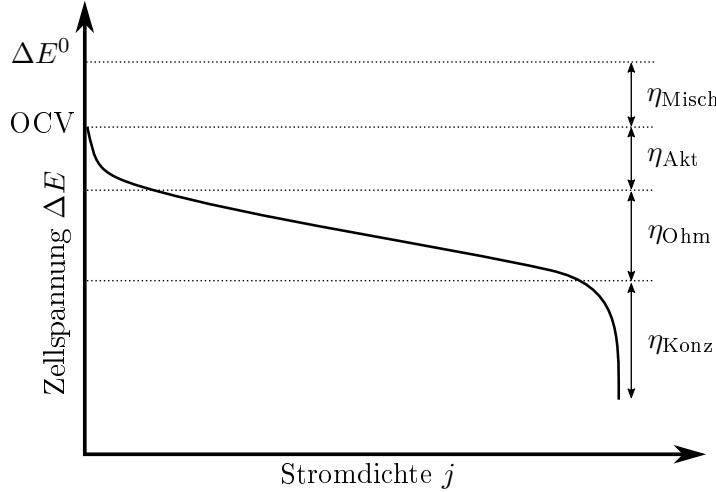


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Polarisationskurve einer Brennstoffzelle mit Visualisierung der verschiedenen Überspannungen.

Mischpotential-Verluste η_{Misch}

Bereits im stromlosen Ruhezustand liegt die Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage, OCV) unterhalb der reversiblen Zellspannung ΔE^0 . Der Grund dafür sind die sogenannten Mischpotential-Verluste η_{Misch} , die durch interne Stromverluste und aufgrund eines Reaktanden-Crossovers auftreten. Das Fehlen der Membran in mikrofluidischen Brennstoffzellen kann bei zu kleinen Volumenströmen dazu führen, dass der Brennstoff oder der Oxidant durch Diffusion an die falsche Elektrode gelangen. Dies führt zu parasitären chemischen Reaktionen, die die Ausbildung eines Mischpotentials verursachen. Aber auch eine Membran würde einen Reaktanden-Durchtritt nicht vollständig verhindern, was in membranbasierten Brennstoffzellen, wie zum Beispiel Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen und Direktmethanol-Brennstoffzellen, immer noch zu starken Spannungsverlusten führt [105].

Aktivierungsverluste η_{Akt}

Bei niedrigen Stromdichten kommt es zu einem relativ starken Spannungsabfall aufgrund der sogenannten Aktivierungsverluste, die durch Aktivierungsüberspannungen η_{Akt} verursacht werden. Damit überhaupt eine elektrochemische Reaktion abläuft, muss zunächst eine Aktivierungsbarriere überwunden werden, indem eine Spannung, die sogenannte Überspannung η , geopfert wird, die von der Kinetik der elektrochemischen Reaktion abhängt. Die Spannungsverluste η nehmen mit der Gesamtstromdichte zu und werden durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

$$j_i = j_{i,0} \left[e^{\frac{\alpha nF}{RT} \eta} - e^{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta} \right]. \quad (2.21)$$

α ist dabei der Transferkoeffizient, er hängt von der Symmetrie der Aktivierungsbarriere zwischen Hin- und Rückreaktion ab und liegt immer zwischen 0 und 1. j_0 ist die Aus-

tauschstromdichte. Diese beschreibt das Maß der Reaktionsrate für Hin- und Rückreaktion der elektrochemischen Teilreaktion im Gleichgewichtszustand - sprich im stromlosen Zustand - und ist unter anderem abhängig von der katalytischen Aktivität der Elektrode. Das bedeutet, je höher die Austauschstromdichte, desto geringer sind die Aktivierungsverluste.

Ohmsche Verluste η_{Ohm}

Auf den Bereich der Aktivierungsverluste folgen die Ohmschen Verluste, die durch den linearen Spannungsabfall mit zunehmender Stromdichte gekennzeichnet sind. Sie folgen dem Ohmschen Gesetz $\Delta E = iR_f$ und resultieren aus den ohmschen Widerständen R_f der elektronischen und ionischen Leitung. Die Widerstände der elektronischen Leitung hängen von der Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien und den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Bestandteilen der Brennstoffzelle ab. Der Widerstand der ionischen Leitung ist von der Leitfähigkeit des Elektrolyten, dem Elektrodenabstand und der Querschnittsfläche für den Ladungstransport abhängig [106].

Konzentrationsverluste η_{Konz}

Bei hohen Stromdichten treten die Konzentrationsverluste η_{Konz} auf, die durch einen starken Spannungsabfall kennzeichnet sind. An diesem Punkt werden der Brennstoff und der Oxidant schneller verbraucht, als dass sie durch Diffusion nachgeliefert werden. Dadurch ist die Konzentration der Edukte an der Elektrodenoberfläche gleich null und die maximale Stromdichte, die sogenannte Grenzstromdichte I_{Lim} (siehe Gleichung 2.11), erreicht.

2.4 Numerische Simulation

Um die Vorgänge, die in der mikrofluidischen Brennstoffzelle ablaufen, zu analysieren, wurden im Laufe dieser Arbeit sukzessiv numerische Simulationen durchgeführt, die sich mit den folgenden Thematiken beschäftigen:

- Die dreidimensionale Strömung im Mikrokanal bei Variation der Geometrieparameter.
- Die Auswirkung der dreidimensionalen Strömung auf den Massentransport einer reaktiven Spezies in einem gekrümmten Mikrokanal und die daraus resultierende Stromdichte.
- Die numerische Simulation der membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant.

Für die dreidimensionale Simulation in Comsol 5.5 wurde, wenn nicht anders beschrieben, ein gekrümmter Mikrokanal mit quadratischem Querschnitt (Querschnittsfläche: $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, $r_i = 1,475 \text{ mm}$) verwendet. Abbildung 2.2 zeigt die Draufsicht der

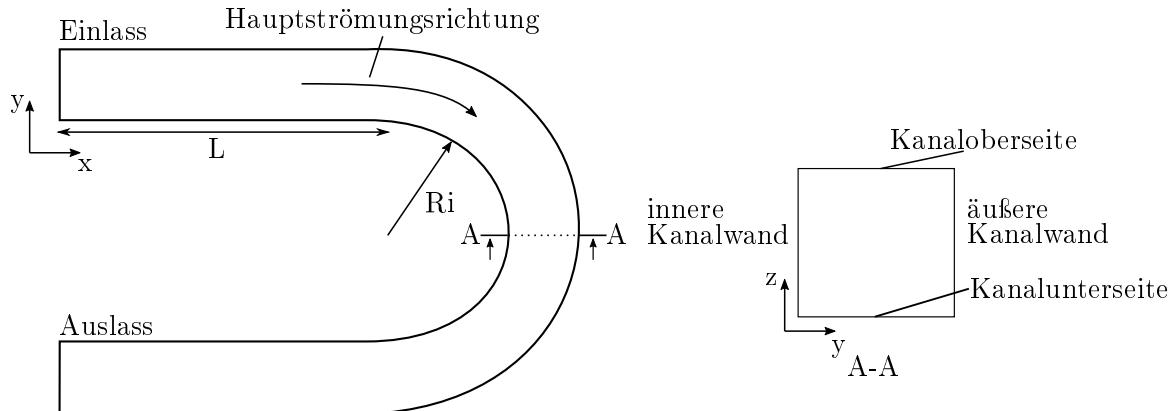


Abbildung 2.2: Aufsicht und Querschnitt der allgemeinen Kanalgeometrie. Die x -Richtung des Koordinatensystems verläuft immer parallel zur Hauptströmungsrichtung.

grundlegenden Geometrie, die in einigen Simulationen noch zusätzlich variiert, angepasst und mit Elektroden ausgestattet wurde. Das Koordinatensystem orientiert sich dabei immer an dem Kanal. Das bedeutet, dass die Hauptströmung in dieser Arbeit immer in x -Richtung, die Kanalbreite in y -Richtung und die Kanalhöhe in z -Richtung verläuft. Die entsprechenden Geschwindigkeitskomponenten in x - y - und z -Richtung werden als u , v , und w bezeichnet. Für die Simulationen wurden die Pakete „Laminar Flow“, „Transport of diluted Species“ und „Secondary Current Distribution“ für eine stationäre Betrachtung verwendet.

In den Simulationen wird kein Wärmetransport betrachtet, da die aus der Brennstoffzelle resultierenden Leistungen im unteren mW-Bereich liegen und damit sehr gering sind. Durch den aufgeprägten Volumenstrom wird der überwiegende Teil der erzeugten Wärme konvektiv abgeführt, wobei sich das Fluid um max. 0,02 K in Hauptströmungsrichtung vernachlässigbar erwärmt.

Für die Simulation der laminaren stationären Strömung für ein inkompressibles Newtonsches Fluid unter isothermen Bedingungen wurden die vereinfachte Navier-Stokes Gleichung und Kontinuitätsgleichung (2.3 und 2.5) verwendet:

$$\rho(\vec{V} \cdot \nabla)\vec{V} = -\nabla p + \mu\Delta\vec{V} + \vec{f} \quad (2.22)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0. \quad (2.23)$$

Die am Einlass vorgegebene Strömung entsprach einer voll entwickelten Strömung mit einem konstanten Volumenstrom. Der Auslass wurde als Druckauslass mit $\Delta p = 0$ Pa festgelegt und an den Kanalwänden die Haftrandbedingung $\vec{V} = 0$ m/s angewendet. Da der Massentransport und die elektrochemischen Reaktionen keinen Einfluss auf die Fluidströmung haben, begann die Simulation mit der separaten Berechnung der laminaren Strömung. Die berechnete Lösung für die laminare Strömung wurde anschließend verwendet, um den Massentransport der gelösten Spezies mittels der Konvektions-Diffusions-Gleichung 2.8 zu berechnen. Zur Modellierung der elektrochemischen Reaktionen an den

Elektrodenoberflächen erfolgte die Implementierung eines zusätzlichen Quellterms S_i in die Konvektions-Diffusions-Gleichung:

$$D_i \nabla^2 c_i - \vec{V} \cdot \nabla c_i = S_i \quad (2.24)$$

$$S_i = \frac{\nu_i}{nF} j_i. \quad (2.25)$$

Wobei ν_i der stöchiometrische Koeffizient, n die Anzahl der übertragenden Elektronen, F die Faraday Konstante und j_i die lokale Stromdichte ist. Die Stromdichte j_i ließ sich mit der Butler-Volmer-Gleichung 2.21 berechnen. Aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports in Mikrokanälen wurde in dieser Arbeit allerdings die konzentrationsabhängige Form der Butler-Volmer Gleichung verwendet:

$$j_i = j_{i,0} \frac{c_i}{c_{i,0}} [e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{\frac{-(1-\alpha)n F}{RT} \eta}]. \quad (2.26)$$

Dabei ist c_i die Konzentration der Reaktanden an der Elektrode und $c_{i,0}$ die Konzentration der Reaktanden im Lösungsinnen. Die Überspannung η ist die Aktivierungsüberspannung η_{Akt} und wird wie folgt berechnet:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{\text{eq}}, \quad (2.27)$$

wobei ϕ_s das elektrische Potential an der Elektrodenoberfläche, ϕ_l das elektrische Potential im Elektrolyten und E_{eq} das Gleichgewichtspotential der entsprechenden Redoxreaktion ist. Das Gleichgewichtspotential E_{eq} entsprach in diesem Modell einem vordefinierten Wert und wurde nicht mittels der Nernst-Gleichung 2.17 berechnet. Die Berechnung des Massentransports und der sekundären Stromverteilung erfolgte vollständig miteinander gekoppelt.

Im Elektrolyt und an den Elektroden herrscht Ladungserhaltung. Das elektrische Feld im Elektrolyten wird deshalb wie folgt beschrieben:

$$\nabla(-\sigma_l \nabla \phi_l) = 0, \quad (2.28)$$

dabei ist σ_l die elektrische Leitfähigkeit. Das elektrische Potential ϕ_s wurde als Randbedingung an den Elektrodenoberflächen angegeben, und die übrigen Kanalwände als elektrisch isolierend definiert.

Die Simulationen wurden auf einem hauseigenen Hochleistungsrechencluster (Makalu) durchgeführt, welches mit einem Linux Betriebssystem und Intel Xeon E5-2650 v4 Prozessoren (2,20 GHz Taktfrequenz) ausgestattet ist. Die numerische Berechnung erfolgte in einer parallelisierten Batchverarbeitung auf 12 Prozessorkernen. Die für die numerischen Simulationen allgemeinen Parameter und Konstanten sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Es wurde für alle Feldgrößen eine lineare Diskretisierung verwendet. Die Daten wurden aus Comsol auf dem in der Rechnung verwendeten Gitter mit der Auflösung *finer* exportiert und in Matlab weiterverarbeitet. Zur Modellvalidierung wurden, wie in der Masterarbeit [107] und der Veröffentlichung [92] beschrieben, die mikrofluidische Brennstoffzelle von Chang et al. [79] und Khabazzi et al. [30] nachgebildet und die Polarisationskurven miteinander verglichen. Es kam zu einer sehr guten Übereinstimmung, womit das hier beschriebene Modell erfolgreich validiert wurde.

Tabelle 2.1: Allgemeine Parameter für die numerischen Simulationen.

Parameter	
Temperatur T	298 K
Dichte ρ	1.000 kg/m ³
Dynamische Viskosität μ	0,001 kg/(m · s)
Universelle Gaskonstante R	8,314 J/(mol · K)
Faraday Konstante F	96.485,34 C/mol

3 Entwicklung und Herstellung der Mikrosysteme

3.1 Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit ist es unter anderem, eine mikrofluidische Brennstoffzelle mit gekrümmtem Mikrokanal zu entwickeln, die strömungsmechanische aber auch elektrochemische Grundlagenuntersuchungen erlaubt. Deshalb werden in diesem Kapitel zunächst die für die Entwicklung und Planung zur Fertigung der MFC wichtigsten Punkte aufgelistet und erläutert. Anschließend wird die Fertigung der in dieser Arbeit hergestellten mikrofluidischen Brennstoffzellen einzeln skizziert.

Grundsätzlich wurde die herzstellende membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle möglichst einfach gehalten, um eine schnelle und problemlose Fertigung mit den herkömmlichen mikromechanischen Herstellungsverfahren zu gewährleisten. Im Folgenden sind die Anforderungen an die herzstellende mikrofluidische Brennstoffzelle aufgelistet und im Anschluss die entsprechende Umsetzung beschrieben:

- Mikrokanal mit geradem und gekrümmtem Kanalabschnitt
- zwei Einlässen und mindestens ein Auslass
- gegenüberliegende Elektroden
- segmentierte Elektroden, um Leistungsunterschiede der MFC an unterschiedlichen Positionen im Mikrokanal feststellen zu können
- optischer Zugang für die strömungsmechanische Charakterisierung der 3D-Strömung mittels APTV
- eine für mikrofluidische Brennstoffzellen geeignete Kanaldimension sowie Kanalgeometrie
- funktionierendes Brennstoffzellensystem mit sicherer Handhabung
- katalytisch aktive Elektrodenoberflächen
- praktikable fluidische und elektrische Kontaktierung
- geringer Fertigungsaufwand
- hohe Stabilität
- hohe Dichtigkeit
- hohe Anwenderfreundlichkeit

Unter Berücksichtigung der oben genannten Punkte müssen geeignete Materialien und Herstellungsmethoden der einzelnen Komponenten und eine funktionsfähige Methode zur Verbindung der Substrate ausgewählt werden.

Um einen elektrochemisch aktiven Katalysator auszuwählen, muss zunächst ein Brennstoffzellensystem festgelegt werden. Wichtige Punkte hierbei sind: die Funktionsfähigkeit, eine leichte und sichere Handhabung und die Vergleichbarkeit mit der MFC Literatur. Aufgrund der hohen Leerlaufspannung, der einfachen Handhabung und der hohen elektrochemischen Aktivität wurde Ameisensäure als Brennstoff in dieser Arbeit ausgewählt. Als Oxidant wurde Kaliumpermanganat wegen der hohen Löslichkeit in wässrigen Medien und der daraus resultierenden hohen Sauerstoffkonzentration verwendet. Als Elektrodenmaterial wurde Platin gewählt, da es sich, trotz des Nachteils der CO-Vergiftung, in der Literatur [19, 35, 46] als geeigneter Katalysator für die Oxidation von Ameisensäure für Grundlagenuntersuchungen in mikrofluidischen Brennstoffzellen bewährt hat. Zum anderen kann Platin für beide Elektroden (Anode und Kathode) genutzt werden, was die Fertigung der MFC deutlich vereinfacht. Um das Brennstoffzellensystem zu prüfen, wurden in der MFC2 (siehe Kapitel 3.3) direkt Polarisationskurven aufgenommen. Da die Polarisationskurven der Polarisationskurve einer herkömmlichen Brennstoffzelle entsprechen, wurde das System auch in den weiteren hier hergestellten Brennstoffzellen verwendet. Im Anhang (siehe Abbildungen A.1 und A.2) ist die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Platinelektroden mittels zyklischer Voltammetrie dargestellt.

Die Elektroden in der MFC müssen aufgrund der symmetrischen Dean-Wirbel gegenüber voneinander liegen. Um die Herstellung der MFC dabei möglichst einfach zu halten, wurden die Elektroden nicht an den Kanalinnenwänden platziert, sondern oberhalb und unterhalb des Kanals. Dies wurde durch eine F-Kanal-Konfiguration [18] für die MFC erreicht, in der die Reaktanden übereinander strömen. Um darüber hinaus die optische Zugänglichkeit zu gewährleisten, wurde Borofloatglas als Substrat für die Platinelektroden verwendet. Borofloatglas-Wafer eignen sich aufgrund der hohen chemischen Beständigkeit, der hohen optischen Transparenz, der mechanischen Belastbarkeit und das auf Silizium angepasste thermische Ausdehnungsverhalten optimal für die Verwendung in mikrofluidischen Brennstoffzellen. Die Platinelektroden wurden mittels Elektronenstrahlverdampfer auf das Borofloatglas aufgebracht, wobei Titan als Haftvermittlungsschicht verwendet wurde.

Für die Herstellung des gekrümmten Mikrokanals wurde Silizium verwendet. Silizium ist im Gegensatz zu PDMS-Kanälen, welche in der Literatur oft für MFCs mit einer Side-by-Side-Konfiguration verwendet werden, auch für eine F-Kanal-Konfiguration geeignet [18]. Der auf Silizium basierende Mikrokanal wurde mit Hilfe eines Standard-Photolithografie-Verfahrens und eines Plasma-Ätzverfahrens hergestellt.

Grundsätzlich lassen sich Silizium und Borofloatglas relativ einfach mit Hilfe eines anodischen Bondverfahrens verbinden. Allerdings besteht in dieser Arbeit die Schwierigkeit darin, dass sich Elektroden auf dem Glas befinden und das anodische Bonden an diesen Stellen nicht funktionieren würde. Deshalb wurde auf eine alternative Methode zurückgegriffen. Die Wafer wurden mittels Klebefolie miteinander verklebt. Für die fluidische Kontaktierung wurden Löcher in den Glas-Wafer hinein gelasert.

Als Kanalgeometrie wurde ein Mikrokanal mit einem quadratischen Querschnitt gewählt, um eventuelle Einflüsse durch andere Aspektverhältnisse ausklammern zu können. Die Wahl der Dimensionen orientiert sich an Literaturwerten [19] und wurde aus Fertigungsgründen auf die Dicke eines Standardsiliziumwafers für einen Kanalquerschnitt

von $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ adaptiert. Der Krümmungsradius wurde zunächst so angepasst, dass moderate Deanzahlen aus der Literatur [95] erreicht werden können: $r = 10 \text{ mm}$. Die Kanallänge wurde mit einer ausreichenden Einlauflänge L für eine voll ausgebildete laminare Strömung, die sich wie folgt berechnen lässt, versehen [99]:

$$L = \left(\frac{C_1}{1 + \frac{C_2 \cdot Re}{C_1}} + C_2 Re \right) \cdot \frac{1}{2} H, \quad (3.1)$$

wobei $C_1 = 0,89$ und $C_2 = 0,164$ Konstanten für die Kanalströmung, Re die Reynoldszahl und H die Kanalhöhe ist.

Die Entwicklung der mikrofluidischen Brennstoffzelle für die Grundlagenforschung durchlief mehrere Generationen. Insgesamt wurden in dieser Arbeit fünf Generationen an mikrofluidischen Systemen entwickelt und hergestellt, die nachfolgend als MFC1 bis MFC5 bezeichnet werden.

3.2 Herstellung MFC1

Zuerst wurde ein gekrümmter Mikrokanal mit einem Y-förmigen Kanaleinlass ohne Elektroden hergestellt, um die Kanalgeometrie zu validieren und eine schnelle und erste Charakterisierung der Sekundärströmung mit Hilfe der astigmatischen Particle Tracking Velocimetry zu ermöglichen. Der gekrümmte Mikrokanal (siehe Abbildung 3.1) besteht aus einem Silizium Kanal mit einer gewünschten Querschnittsfläche von $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ und einem äußeren Krümmungsradius von $r = 10 \text{ mm}$, einer Glasunterseite aus $200 \mu\text{m}$ dickem Borofloatglas für den optischen Zugang und einer Oberseite aus PDMS für eine unkomplizierte Fluidzuführung, die mit Hilfe von Kanülen hergestellt werden kann.

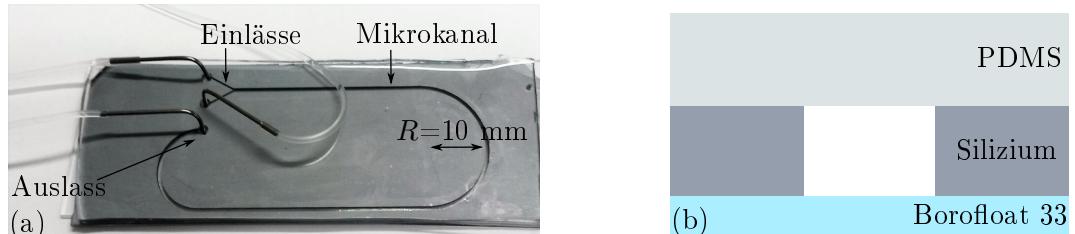


Abbildung 3.1: (a) Gekrümmter Mikrokanal mit einem y-förmigen Kanaleinlass (MFC1) und (b) schematische Darstellung der Zusammensetzung der MFC1.

Für die Herstellung des mikrofluidischen Kanals wurde zunächst ein Silizium-Wafer (Dicke: $525 \mu\text{m}$, einseitig poliert, $<100>$ Orientierung) auf der Rückseite mit einer 400 nm dicken Aluminiumschicht zur Maskierung beschichtet. Anschließend wurde eine Plasmaätzmaskierung aus einem Fotolack (AZ9260) auf die Vorderseite des Silizium-Wafers mit Hilfe der Fotolithografie aufgebracht, wobei eine Folienmaske verwendet wurde. Der strukturierte Silizium-Wafer wurde dann mittels Reaktivem Ionentiefenätzen (DRIE) vollständig durchgeätzt und anschließend wurden die Aluminiumschicht und der Foto-

lack entfernt (REM-Aufnahme der Kanalwand siehe Abbildung A.4). Durch das Plasma-Ätzverfahren (DRIE) konnte aufgrund der großen Tiefe des Silizium-Wafers kein quadratischer Querschnitt erzielt werden, sondern ein trapezförmiger Querschnitt mit einer Breite von ca. 530 µm auf der Oberseite und einer Breite von ca. 630 µm auf der Unterseite des Kanals. Für das anodische Bonden von Silizium-Wafer und Borofloatglas wurde der Borofloatglas-Wafer (Dicke: 525 µm) zunächst gereinigt und die beiden zu bondenden Wafer hydrophilisiert. Darauf folgte das anodische Bonden. Nachfolgend wurde eine PDMS-Schicht, die mittels Spin-Coating in einer Aluminiumform gefertigt wurde, mit Hilfe eines Plasma-Cleaners mit dem Wafer-Verbund vereinigt. Für die Fluidzuführung wurden Löcher in das PDMS hinein gestanzt und mit Kanülen kontaktiert.

3.3 Herstellung MFC2 und MFC3

Die MFC2 besteht aus einem gekrümmten Mikrokanal aus Silizium und segmentierten Platinelektroden auf der Ober- und Unterseite des Kanals (siehe Abbildung 3.2).

Der gewünschte Kanalquerschnitt war erneut 525 µm × 525 µm. Es wurden allerdings

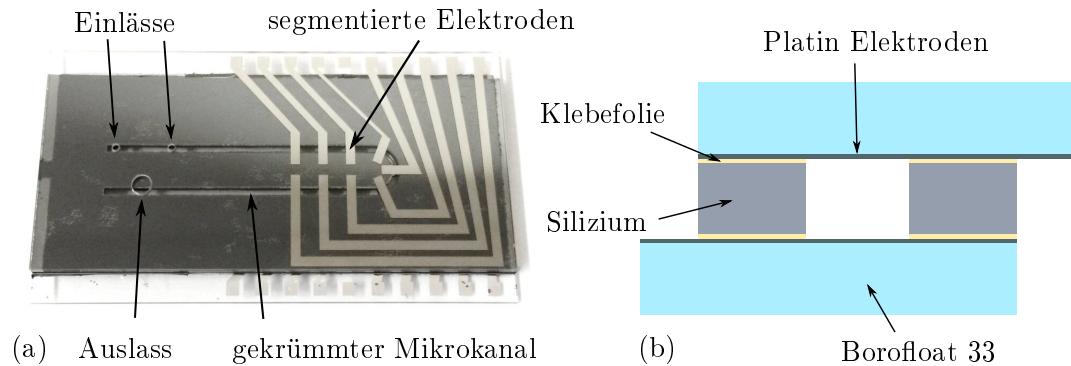


Abbildung 3.2: (a) Gekrümmter Mikrokanal mit segmentierten Platinelektroden an der Ober- und Unterseite des Kanals (MFC2) und (b) schematische Darstellung der Zusammensetzung der MFC2.

keine Maßnahmen zur Verbesserung der Parameter beim reaktiven Ionentiefenätzen getroffen, da in den APTV-Messungen, die in der MFC1 durchgeführt wurden, keine Einschränkung durch den trapezförmigen Querschnitt festgestellt werden konnten. Allerdings wurde der äußere Krümmungsradius von $r = 10\text{ mm}$ auf $r = 2\text{ mm}$ reduziert, um eine stärkere Sekundärströmung bei gleichbleibender Reynoldszahl hervorzurufen. Dadurch wurde eine einfachere und präzisere Charakterisierung der Dean-Wirbel mittels APTV ermöglicht. Der gekrümmte Mikrokanal wurde wie zuvor mittels DRIE aus Silizium gefertigt und wies eine Kanalbreite von ca. 525 µm an der Oberseite und ca. 630 µm an der Unterseite auf. Die Platinelektroden wurden auf 500 µm dicke Borofloat-33-Gläser aufgedampft. Dazu wurde der Glas-Wafer zunächst alkalisch gereinigt und ausgeheizt und anschließend mit einer Schattenmaske aus 50 µm dickem Messing mit den gewünschten Elektrodenstrukturen versehen. Der Glas-Wafer wurde erneut durch inverses Sputterätzen (30 s) gereinigt und daraufhin mit 5 nm Titan als Haftvermittlungsschicht und mit

40 nm Platin beschichtet.

Für die fluidische Kontaktierung wurden Löcher in den oberen Glas-Wafer gelasert. Die Löcher wurden so angeordnet, dass die mikrofluidische Chip-Kontaktierung des IPHT in Jena genutzt werden konnte. Darauffolgend wurden der Silizium-Wafer mittels einer laserstrukturierten Klebefolie mit den Glas-Wafern verklebt. Schließlich wurde der Waferverbund vereinzelt und die Elektroden mit Hilfe eines Silberleitlacks und Kupfertape kontaktiert.

Allerdings wurde anhand von Mikroskopaufnahmen festgestellt, dass die Klebefolie in den Mikrokanal der MFC2 hineinragt, wodurch keine einheitliche Elektrodenfläche gewährleistet werden konnte. Deshalb wurde die mikrofluidische Brennstoffzelle in der 3. Generation (MFC3) erneut mit einem angepassten Klebefolien-Design hergestellt. Die Details dazu können im Anhang in den Abbildungen A.5 und A.6 betrachtet werden.

3.4 Herstellung MFC4

Bei der Planung und Herstellung der 4. MFC (siehe Abbildung 3.3) wurde die externe Firma 5 Microns hinzugezogen, um eine schnellere und verbesserte Herstellung der MFC zu ermöglichen. Im neuen Entwurf wurden einige problematische Punkte im Design ver-

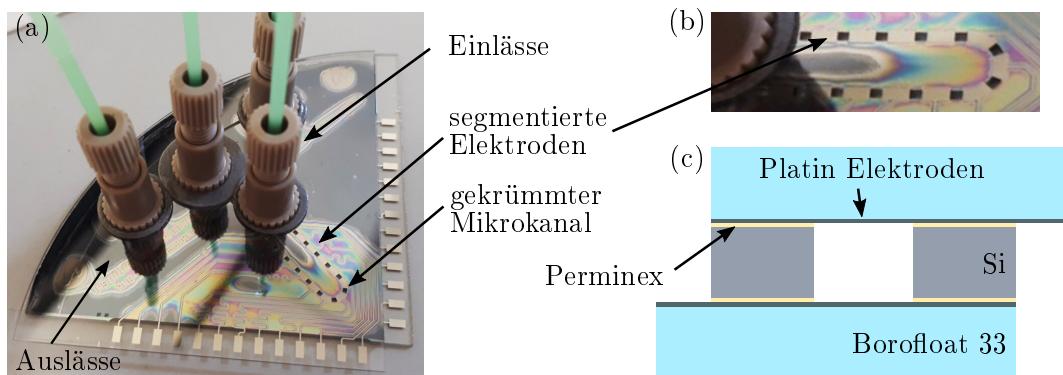


Abbildung 3.3: (a) Gekrümmter Mikrokanal mit segmentierten Platin-Elektroden an der Ober- und Unterseite des Kanals und Nanoports als Fluidein- und auslass (MFC4). (b) Vergrößerte Ansicht der segmentierten Elektroden. (c) Schematische Darstellung der Zusammensetzung der MFC4.

bessert und die Anfertigung mit Hilfe der Firma 5 Microns optimiert. Zum einen wurde die Klebefolie durch Perminex (PerMiNex 1005), einem hochauflösenden fotostrukturierbaren Klebstoff, der eine ideale und präzise Verklebung von Silizium und Glas ermöglicht, ersetzt. Zusätzlich wurde die Fluidkontakteierung verbessert, da es beim Einspannen der Chips (MFC2 bzw. MFC3) oft zu einer Rissbildung in der Glasoberfläche kam, die zu Leckagen führte. Aus diesem Grund wurden im neuen Entwurf Nanoports für eine einfache Handhabung und stabile Fluidkontakteierung verwendet. Zusätzlich wurden zwei Einlässe und zwei Auslässe geschaffen, um die Position der Einlässe und Auslässe gegebenenfalls zu tauschen und die MFC somit von beiden Seiten betreiben zu können.

Weiterhin wurde das Elektrodendesign verbessert. Zum einen wurden die Arbeitselektroden verlängert, sodass der Effekt des erhöhten Massentransports der Reaktanden auf die Stromdichte stärker ausgeprägt ist. Zum anderen wurde die Anzahl der Elektroden im geraden Kanalabschnitt von drei auf fünf Elektroden erhöht. Dies ermöglicht es, eine gerade MFC (Elektroden 1 bis 3 bzw. Elektroden 1 bis 5 in Abbildung 3.4) mit einer gekrümmten MFC (Elektroden 6-8 bzw. Elektroden 5-9 in Abbildung 3.4) zu vergleichen. Des Weiteren wurde die Länge der Elektrodenzuführung mit Hilfe von Mäanderstrukturen angepasst, um einen einheitlichen Ohm'schen Widerstand sicher zu stellen. Zusätzlich wurde für die Kontaktpads ein klassisches Rastermaß von 2,54 mm gewählt, um die Kupfertapekontakteierung durch eine Kontaktierung mittels Federkontaktestiften zu ersetzen. Für die Herstellung des mikrofluidischen Kanals wurde zunächst eine 800 nm dicke Aluminiumschicht auf einen gereinigten Silizium-Wafer gesputtert. Daraufhin wurde die Aluminiumschicht mittels Fotolack (AZ1518) nasschemisch strukturiert und der Silizium-Wafer daraufhin mittels reaktiven Ionentiefenätzten vollständig durchgeätzt. Anschließend wurde die Aluminiumschicht nasschemisch entfernt. Es wurde ein trapezförmiger Querschnitt mit einem Durchmesser von ca. 530 µm auf der Oberseite und einem Durchmesser von ca. 600 µm auf der Unterseite des Kanals erzielt.

Die Platinelektroden wurden auf 500 µm dicke Borofloat-33-Gläser aufgedampft. Dazu wurde der Glas-Wafer zunächst gereinigt und anschließend mit einem Fotolack (AZ5214E) mittels Chrommaske mit den gewünschten Elektrodenstrukturen strukturiert. Anschließend wurde der Wafer mit 10 nm Titan und 100 nm Platin bedampft und mit Hilfe eines Lift-Off-Verfahrens die Elektrodenstrukturen generiert. Auf den oberen Glas-Wafer wurden anschließend ein Schutzlack aufgebracht und Löcher durch Laserbohren gefertigt. Der Schutzlack wurde nasschemisch entfernt. Auf die Glas-Wafer wurde Perminex aufgeschleudert und anschließend fotostrukturiert. Da es beim Aufschleudern des Perminex Klebers zu Problemen an den Löchern für die Fluidzuführung kommen konnte, wurde der fotostrukturierbare Kleber hier großzügig (tropfenförmig) durch Belichtung entfernt. Die Wafer wurden gegeneinander ausgerichtet und miteinander verklebt. Schließlich wurde der Wafer-Verbund vereinzelt, sodass vier MFCs entstehen. Es wurden jeweils vier 1/16" Nanoports (IDEX Health & Science LLC) auf eine MFC mit Hilfe von ausgestanzten Kleberingen (4926 CIRCLE, 3M Deutschland GmbH) fixiert und mit Teflonschlüuchen ausgestattet. Für die elektrische Kontaktierung der MFC4 wurde eine Halterung (siehe Abbildung A.7) konstruiert, in die die MFC4 eingespannt und die Kontaktpads auf der Ober- und Unterseite der MFC4 mit Federkontaktestiften kontaktiert werden können. Jede MFC ist mit 13 Elektrodenpaaren ausgestattet, wobei jede Elektrode einzeln angesteuert werden kann.

Die experimentellen Ergebnisse, die im Folgenden vorgestellt werden, wurden in der MFC4 durchgeführt. Abbildung 3.4 zeigt die schematische Darstellung der MFC4 mit den wichtigsten geometrischen Abmessungen. Die angesteuerten Arbeitselektroden werden im weiteren Verlauf als Elektrode WE1 bis Elektrode WE13 bezeichnet (WE, engl. working electrode).

Die Herstellung und Charakterisierung der 5. Generation der in dieser Arbeit hergestellten mikrofluidischen Systeme (MFC5) ist in Kapitel 7 beschrieben.

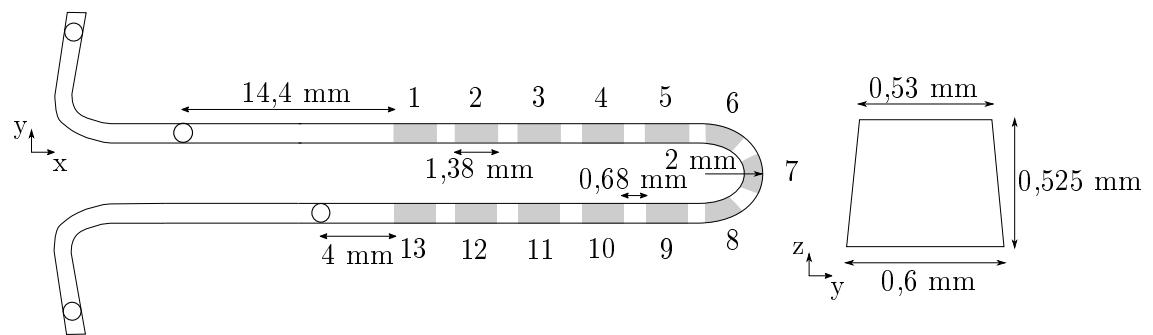


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Aufsicht und Querschnittsansicht der MFC4. Die MFC4 ist mit zwei Einlässen und zwei Auslässen sowie 13 Arbeitselektroden (WE1 bis WE13) pro Ober- bzw. Unterseite des Mikrokanals ausgestattet.

4 Strömungscharakterisierung in gekrümmten Mikrokanälen

4.1 Einleitung

Um die Auswirkungen der Sekundärströmung auf den Massentransport der reaktiven Spezies in Mikrokanälen zu verstehen, ist eine strömungsmechanische Charakterisierung der dreidimensionalen Strömung in gekrümmten Mikrokanälen notwendig. Deshalb wurden numerische Simulationen in gekrümmten Mikrokanälen durchgeführt und mit Hilfe von APTV- Messungen validiert. Die numerischen Simulationen wurden in Mikrokanälen mit quadratischen Kanalquerschnitten durchgeführt. Dabei wurden die Reynolds- und Deanzahlen durch Änderung des quadratischen Kanalquerschnittes und des Radius variiert und die dazugehörigen Strömungsgeschwindigkeiten analysiert.

Die APTV-Messungen zur experimentellen Charakterisierung der dreidimensionalen Strömung wurden in der hergestellten MFC4 durchgeführt. Nach einer Beschreibung des experimentellen Vorgehens werden im Folgenden zunächst die numerischen Ergebnisse dargestellt und diskutiert und abschließend mit den durchgeführten APTV- Messungen validiert.

4.2 Numerische Simulation

Die laminare Strömung wurde, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, simuliert. Es wurde ein gekrümmter Mikrokanal mit quadratischem Querschnitt und einer Einlasslänge von $L = 2,0319$ mm verwendet. Die Deanzahl wurde bei den Simulationen für unterschiedliche Kanalquerschnitte und Kurveninnenradien konstant gehalten, indem der Volumenstrom für den jeweiligen Kanal angepasst wurde. Die konstante Deanzahl wurde auf Basis des Mikrokanals mit der Querschnittsfläche $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ und dem Kurveninnenradius $r_i = 1,475$ mm berechnet (siehe Tabelle 4.1). Für die Simulation der laminaren Strö-

Tabelle 4.1: Deanzahl und Reynoldszahl berechnet für einen Kanal mit einer Querschnittsfläche von: $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, $r_i = 1,475$ mm

Parameter		
Volumenstrom \dot{V}	Reynoldszahl Re	Deanzahl De
2 mL/h	1,05	0,44
5 mL/h	2,62	1,10
10 mL/h	5,24	2,21
15 mL/h	7,86	3,31
20 mL/h	10,48	4,42
25 mL/h	13,10	5,52
30 mL/h	15,72	6,63
50 mL/h	26,19	11,05
80 mL/h	41,91	17,68
100 mL/h	52,39	22,10

mung wurde ein benutzerdefiniertes Netz verwendet. Die dazugehörige Netzvalidierung

ist im Anhang A.2 zu finden. Das Netz wurde sehr fein aufgelöst, da es mit einem groben Netz nicht möglich war, die Geschwindigkeitsprofile bei kleinen Deanzahlen in geeigneter Qualität aufzulösen. Deshalb wurde ein Netz mit der voreingestellten Feinheit *finer* im geraden Kanalabschnitt und der Feinheit *extremely fine* im gekrümmten Kanalabschnitt verwendet. Dies führt zu einem Netz mit ungefähr 4.100.000 Elementen bei einem Kanalquerschnitt von $525\text{ }\mu\text{m} \times 525\text{ }\mu\text{m}$ und einem inneren Krümmungsradius von $r_i = 1,475\text{ mm}$.

4.3 Experimentalteil

Die APTV-Messungen wurden im geraden und gekrümmten Teil der MFC4 durchgeführt, wobei die Messung im geraden Teil der MFC4 zwischen der WE1 und WE2 und die Messung im gekrümmten Teil der MFC4 zwischen der WE7 und WE8 ausgeführt wurden (siehe Abbildung 3.4). Der experimentelle Aufbau und die Messmethode der APTV sind in Kapitel 9.3 beschrieben. Das Messvolumen wurde mit einem inversen Mikroskop (Axio Observer 7, Zeiss GmbH), ausgestattet mit einem Zeiss Plan-Neofluar $20\times /0,4$ Objektiv, mit einer Vergrößerung von $M = 20$ beobachtet. Die Partikellösung wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe (neMESYS, Cetoni GmbH) und einer 10 mL Glasspritze (ILS Inovative Laborsysteme GmbH) mit einem konstanten Volumenstrom durch den Mikrokanal gepumpt und in einem Auslassbehälter aufgefangen. Dabei bestand die Partikellösung aus fluoreszierenden Polystyrol-Partikeln (Ex/Em: 530 nm/607 nm, PS-FluoRed, MicroParticles GmbH) mit einem Durchmesser von $5\text{ }\mu\text{m}$, dispergiert in einer Wasser-Glycerin-Lösung mit einer geringen Seeding-Konzentration. Um die Dichte der Lösung auf die Dichte der Partikel von ca. $1,05\text{ g/cm}^3$ anzupassen und somit die Sedimentation der Partikel möglichst gering zu halten, wurde der Glycerinanteil der Lösung auf ca. 20 Gew.-% eingestellt [108]. Das Mikroskop ist mit einem dichroitischen Spiegel (Langpass, Cuton 567 nm, DMLP567T, Thorlabs Inc.) und einem Langpass-Filter (Cuton 550 nm, FELH0550, Thorlabs Inc.) ausgestattet. Des Weiteren wurde für die Messung eine Zylinderlinse mit einer Brennweite von $f = 200\text{ mm}$ vor dem Kamerasensor der sCMOS-Kamera (Auflösung: $2160 \times 2.560\text{ px}$, imager sCMOS, LaVision GmbH) platziert. Dies führt zu einer Messvolumentiefe von $\Delta z \approx 80\text{ }\mu\text{m}$ und ist damit kleiner als die Mikrokanalhöhe von $525\text{ }\mu\text{m}$. Um das dreidimensionale Strömungsfeld dennoch vollständig zu erfassen, wurde in $25\text{ }\mu\text{m}$ Schritten durch den Kanal traversiert. Pro Position wurden 1000 Doppelbilder mit einer Bildrate von 20 Hz aufgenommen. Um das Hintergrundrauschen, das zum Beispiel aus anhaftenden Partikeln an der unteren Kanalwand resultiert, zu entfernen, wurden die Bilder anschließend vorverarbeitet. Dazu wurde die minimale Intensität für jedes Pixel über alle 1000 Bilder einer Messposition bestimmt und von jedem einzelnen Bild der Messposition abgezogen. Die Bestimmung der 3D-Partikelposition im Messvolumen und der Verschiebungsvektoren erfolgte nach dem in [109–111] beschriebenen Verfahren und wurde mit Hilfe einer internen APTV-Matlab-Toolbox durchgeführt. Die Tiefenposition der Partikel konnte dabei durch die Bestimmung der Länge der Halbachsen der ellipsenförmigen Partikelbilder und einem geeigneten Kalibrierverfahren, beschrieben in Cierpka et al. [109], ermittelt werden. Anschließend konnten die Verschiebungsvektoren der Partikel mit Hilfe eines „Nächsten-Nachbar“-Algorithmus bestimmt

werden. Aufgrund der laminaren und stationären Strömung konnten die Geschwindigkeitsvektoren aus allen 1000 Bildern auf einem rechteckigen Gitter ensemblegemittelt und interpoliert werden. Dabei wurde der Gauß-gewichtete-Mittelwert, basierend auf dem Abstand zwischen Geschwindigkeitsvektor und den Gitterknoten, verwendet. Da keine Änderung des Geschwindigkeitsfeldes in Strömungsrichtung zu erwarten war, wurde ein 2D-Gitter, bestehend aus sich um 50 % überlappenden Rechtecken ($y \times z = 11,6 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$), benutzt.

4.4 Numerische Strömungscharakterisierung

Im Folgenden werden die numerischen Ergebnisse zur Charakterisierung der dreidimensionalen Strömung in gekrümmten Mikrokanälen mit quadratischem Querschnitt vorgestellt. Abbildung 4.1 zeigt die drei Geschwindigkeitsfelder der Fluidströmung in x-, y-

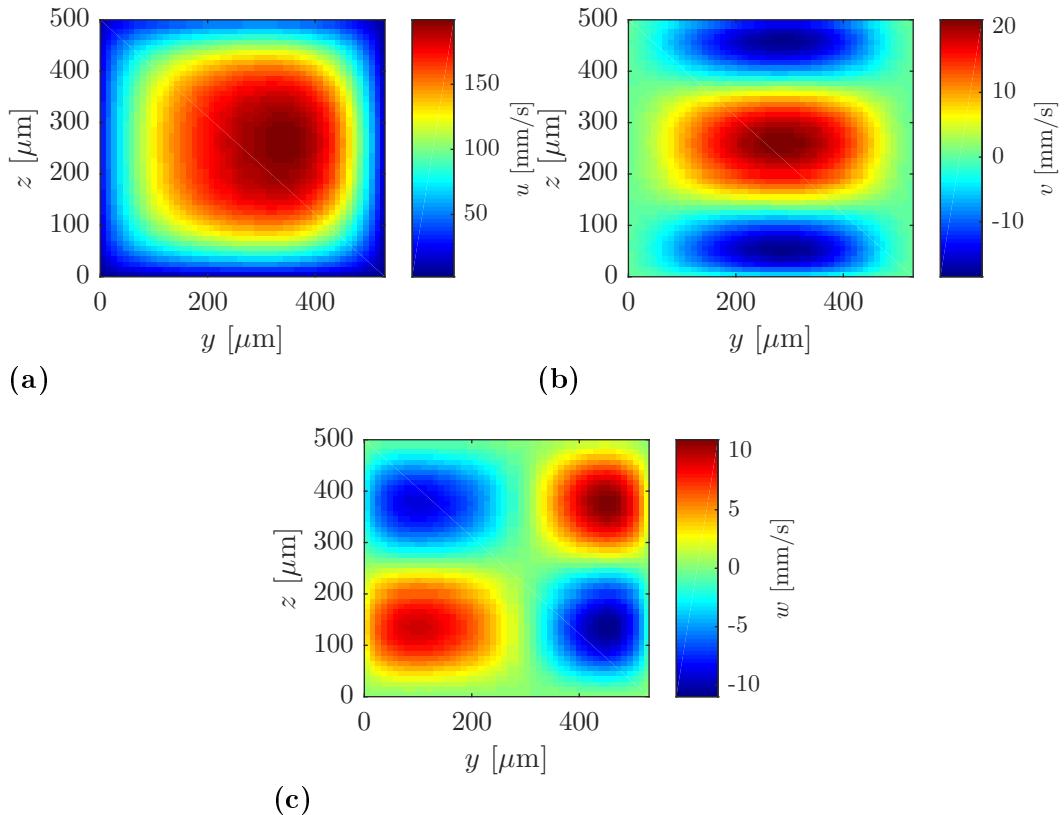


Abbildung 4.1: Geschwindigkeitsfelder im Scheitelpunkt der Kurve bei $De=22,1$ für die Geschwindigkeiten in x -, y -, und z -Richtung (u , v und w).
 (Kanalquerschnittsfläche: $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, Innerer Krümmungsradius: $r_i = 1,475 \text{ mm}$).

und z -Richtung eines gekrümmten Kanals im Scheitelpunkt der Kurve bei einer Deanzahl

von 22,1 (Querschnittsfläche: $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, $r_i = 1,475 \text{ mm}$). Die Hauptströmungsgeschwindigkeit, die in Abbildung 4.1 (a) dargestellt ist, entspricht grundsätzlich der Hauptströmungsgeschwindigkeit der Fluidströmung im geraden Kanalabschnitt. Dabei ist die Strömungsgeschwindigkeit an den Kanalwänden aufgrund der Haftrandbedingung gleich null und steigt zur Mitte des Kanals an, sodass im Zentrum des Mikrokanals die Hauptströmungsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht. In der Kurve wandert das Maximum der Hauptströmungsgeschwindigkeit allerdings aufgrund der Zentrifugalkraft mit steigender Deanzahl zur äußeren Kanalwand. Dies hat zur Folge, dass sich zwei gegenläufige Wirbel ausbilden. Diese werden in den zwei Geschwindigkeitsfeldern, in denen die Geschwindigkeitskomponenten v bzw. w dargestellt sind, sichtbar. Anhand der Sekundärgeschwindigkeit v ist zu erkennen, dass das Fluid aufgrund der größeren Trägheitskraft in der Mitte des Kanals an die äußere Kanalwand strömt. Dort wird das Fluid nach oben und unten hin verdrängt (siehe Geschwindigkeitskomponente w) und strömt aufgrund der Kontinuitätsbedingung an der Ober- und Unterseite des Kanals wieder zurück in die entgegengesetzte Richtung. Damit ergeben sich zwei symmetrisch entgegengesetzt rotierende Wirbel, die sogenannten Dean-Wirbel. Die Sekundärgeschwindigkeiten v und w sind dabei ca. um eine Größenordnung kleiner als die Hauptströmungsgeschwindigkeit u . Abbildung 4.2 zeigt die Geschwindigkeitskomponente w bei einer Höhe $z = 131,25 \mu\text{m}$, an der die unteren lokalen Extremstellen der Geschwindigkeitskomponente w in der Kurve des Mikrokanals erreicht werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass direkt am Anfang der Kurve die Dean-Wirbel noch nicht vollständig ausgebildet sind und die Sekundärgeschwindigkeit am Ende der Kurve in den geraden Kanalabschnitt hineinreicht.

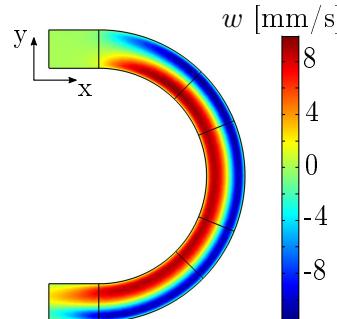


Abbildung 4.2: Entwicklung der Geschwindigkeitskomponente w im gekrümmten Kanalabschnitt bei einer Deanzahl von $De=22,1$ an der Tiefenposition $z = 131,25 \mu\text{m}$.

Im Folgenden werden die Geschwindigkeitskomponenten im geraden Kanalabschnitt und am Scheitelpunkt der Kurve genauer betrachtet. Abbildung 4.3 zeigt die Geschwindigkeitsprofile der drei Geschwindigkeitskomponenten u , v und w an einer horizontalen Schnittlinie im Scheitelpunkt der Kurve in einem Deanzahlbereich von $De: 0$ bis $22,1$ (Querschnittsfläche: $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, $r_i = 1,475 \text{ mm}$). Mit steigender Deanzahl, hier aus dem Anstieg des Volumenstroms, nehmen die Geschwindigkeiten u , v und w zu. Das Geschwindigkeitsprofil für die Geschwindigkeit in Hauptströmungsrichtung u in der Kurve entspricht dem parabelförmigen Geschwindigkeitsprofil einer Poiseuille Strömung. Aller-

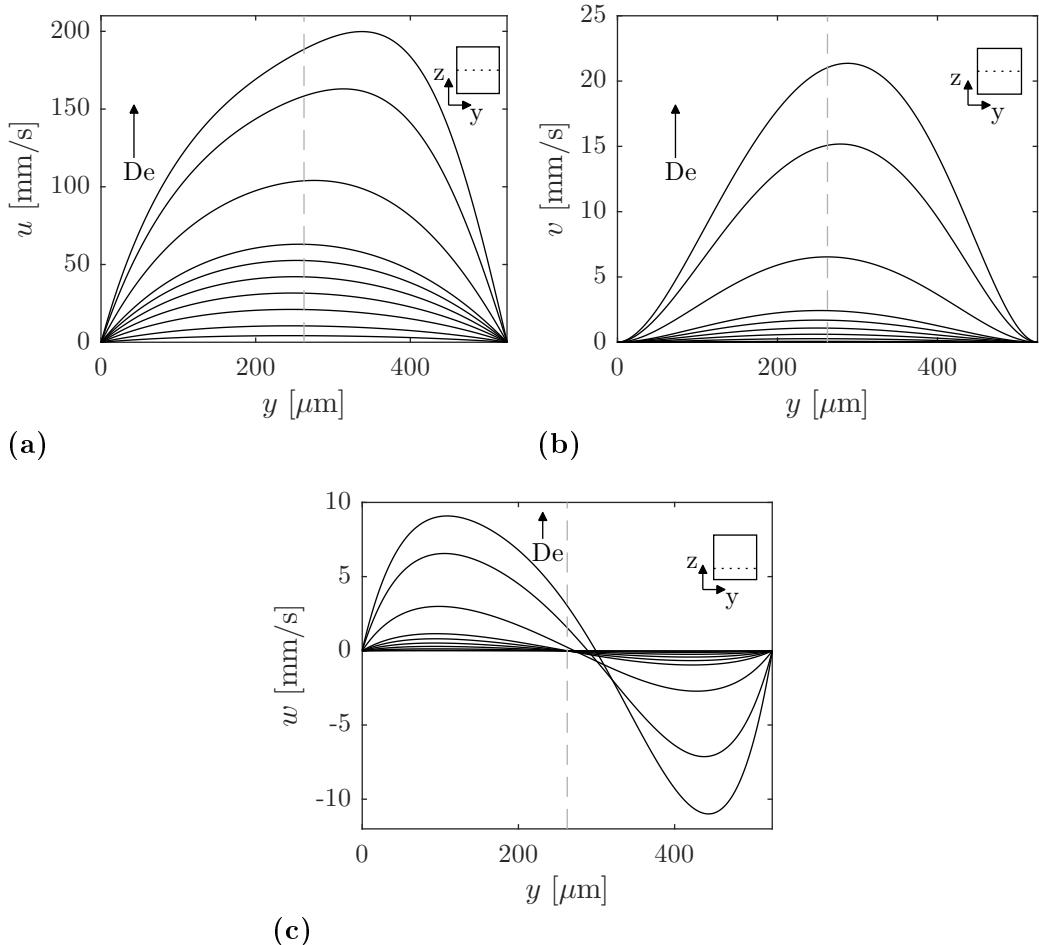


Abbildung 4.3: Geschwindigkeitsprofile im Scheitelpunkt der Kurve an einer Schnittlinie entlang der y -Achse bei steigender Deanzahl $De:0$ bis $22,1$. Die dazugehörige z -Position ist in der Kanalquerschnittsansicht eingezeichnet. Mit steigender Deanzahl kommt es zu einer Erhöhung und Verschiebung der maximalen Strömungsgeschwindigkeiten in x -, y -, und z -Richtung (u , v und w) zur inneren Kanalwand, was durch die gestrichelte Linie, die die mittlere Kanalbreite markiert, verdeutlicht wird. (Kanalquerschnittsfläche: $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, Innerer Krümmungsradius: $r_i = 1,475 \text{ mm}$).

dings gilt dies hier nur für geringe Deanzahlen. Denn je höher die Deanzahl, desto weiter verschiebt sich das Maximum in den Profilen der Geschwindigkeitskomponenten u und v an die äußere Kanalwand. Dies hat zur Folge, dass sich das zuvor symmetrische Geschwindigkeitsprofil der Geschwindigkeit w ebenfalls stark verformt. Abbildung 4.4 zeigt die maximale Strömungsgeschwindigkeit u_{\max} , v_{\max} und w_{\max} für vier unterschiedliche

quadratische Querschnitte, bei denen die Deanzahl durch Anpassen des Volumenstroms konstant gehalten wurde (De : 0 bis 22,1, $r_i = 1,475 \text{ mm}$, $H \times W: 250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$, $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, $1.000 \mu\text{m} \times 1.000 \mu\text{m}$, $1.500 \mu\text{m} \times 1.500 \mu\text{m}$). Für die einzelnen Daten-

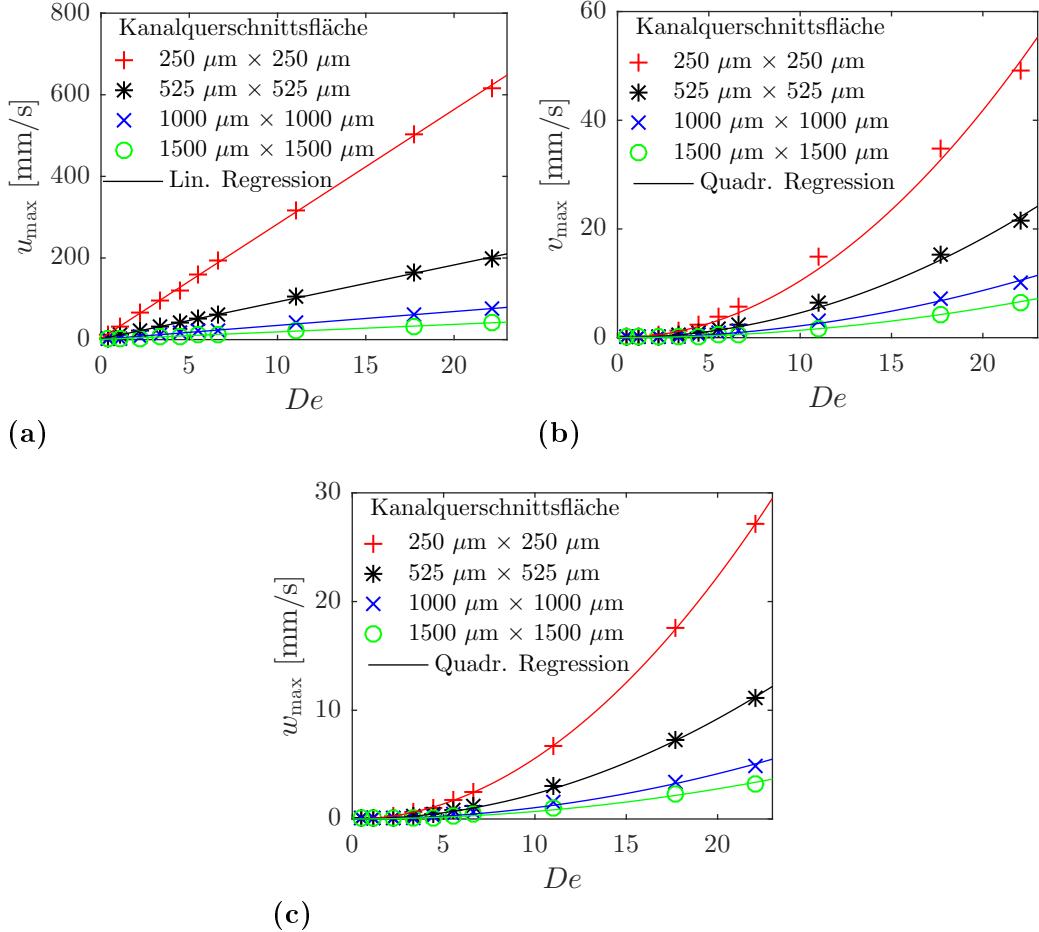


Abbildung 4.4: Maximale Strömungsgeschwindigkeiten der Geschwindigkeitskomponenten in x -, y -, und z -Richtung (u , v und w) im Scheitelpunkt der Kurve bei steigender Deanzahl De (Innerer Krümmungsradius: $r_i = 1,475 \text{ mm}$).

Je kleiner die Kanalquerschnittsfläche, desto größer ist die maximale Geschwindigkeit aufgrund des höheren Volumenstroms bei konstanter Deanzahl. Die Sekundärgeschwindigkeit v und w steigt mit zunehmender Deanzahl quadratisch an.

sätze wurde eine lineare bzw. quadratische Regression durchgeführt. Anhand der Regressionskurven ist zu erkennen, dass mit steigender Deanzahl die Geschwindigkeit u_{\max} linear und die Sekundärgeschwindigkeiten v_{\max} und w_{\max} quadratisch ansteigen. Es wird

folgender Zusammenhang beobachtet:

$$De \propto u_{\max} \propto \sqrt{v_{\max}} \propto \sqrt{w_{\max}}. \quad (4.1)$$

Je größer die Hauptströmungsgeschwindigkeit u_{\max} , desto größer die Sekundärgeschwindigkeiten v_{\max} und w_{\max} . Und je kleiner der Querschnitt, desto größer sind die maximalen Geschwindigkeiten u_{\max} , v_{\max} und w_{\max} bei konstanter Deanzahl aufgrund des höheren Volumenstroms ($De = \frac{\dot{V} \cdot D_h}{A \cdot \nu} \cdot \sqrt{\frac{D_h}{2r_i}}$). Dabei ist v_{\max} bei den hier untersuchten Querschnitten um einen Faktor von 1,75 bis 2,2 größer als w_{\max} .

In Abbildung 4.5 werden die Geschwindigkeitsverhältnisse v_{\max}/u_{\max} (v^*) und w_{\max}/u_{\max} (w^*) bei verschiedenen Deanzahlen und Kanalquerschnitten betrachtet. Denn das Ziel der mikrofluidischen Brennstoffzelle ist ein möglichst hoher Massentransport von frischen Reaktanden an die Elektrodenoberfläche bei möglichst geringem Volumenstrom, um so nicht nur eine hohe Stromdichte, sondern auch einen hohen Brennstoffumsatz zu erreichen und somit einen hohen Brennstoffnutzungsgrad $\epsilon_{\text{Brennstoff}}$ zu erzielen:

$$\epsilon_{\text{Brennstoff}} = \frac{i/nF}{\dot{V}_{\text{Brennstoff}}}. \quad (4.2)$$

Dabei ist i [A] der generierte Strom und $\dot{V}_{\text{Brennstoff}}$ [mol/s] die Rate, mit der der Brennstoff zugeführt wird. Dieses Ziel kann erreicht werden, wenn das Verhältnis der Sekundärgegeschwindigkeit gegenüber der Hauptströmungsgeschwindigkeit v^* und w^* möglichst groß ist.

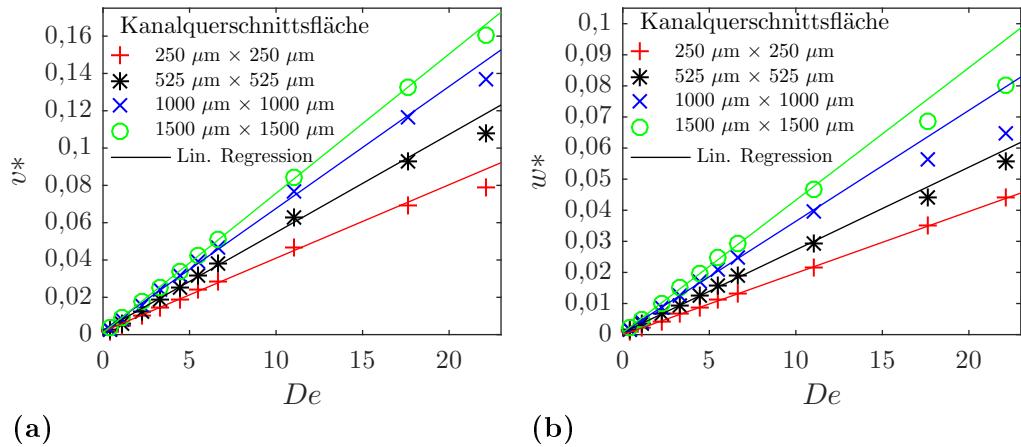


Abbildung 4.5: Linearer Zusammenhang der Geschwindigkeitsverhältnisse (a) $v^* = v_{\max}/u_{\max}$ und (b) $w^* = w_{\max}/u_{\max}$ im Scheitelpunkt der Kurve für vier unterschiedliche quadratische Kanalquerschnittsflächen ($r_i = 1,475$ mm).

In Abbildung 4.5 wird deutlich, dass, je größer der Kanalquerschnitt, desto größer das Verhältnis v^* bzw. w^* wird, wobei die Verhältnisse proportional zur Deanzahl sind, wie

anhand der linearen Regressionskurven deutlich wird:

$$v^* = \frac{v_{\max}}{u_{\max}} \propto De, \quad (4.3)$$

$$w^* = \frac{w_{\max}}{u_{\max}} \propto De. \quad (4.4)$$

Allerdings ist zu beachten, dass dieser Zusammenhang nicht mehr bei größeren Deanzahlen in Kombination mit einem kleinen Aspektverhältnis $AR = r_i/D_h$ gilt, da sich die Geschwindigkeitsverteilung bei hohen Deanzahlen und einem kleinen Aspektverhältnis am Scheitelpunkt der Kurve noch nicht vollständig ausgebildet hat. Deshalb wird für die weitere Betrachtung der Kanalquerschnitt $H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ gewählt. So werden ein relativ hohes Verhältnis von Sekundärströmungsgeschwindigkeit gegenüber der Hauptströmungsgeschwindigkeit und eine voll eingelaufene Sekundärströmung im Kurvenscheitelpunkt gewährleistet.

Im nächsten Schritt wird der Einfluss des Radius auf die Sekundärgeschwindigkeiten analysiert. Dazu werden im Folgenden die Sekundärgeschwindigkeiten bei konstantem Kanalquerschnitt, konstanter Deanzahl und unterschiedlichen Außenradien ($H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, $r_1 = 1 \text{ mm}$, $r_2 = 2 \text{ mm}$, $r_3 = 4 \text{ mm}$, $r_4 = 10 \text{ mm}$) betrachtet. Auch hier gilt: Je größer der Außenradius, desto höher ist die maximale Hauptströmungsgeschwindigkeit u_{\max} bei konstanter Deanzahl aufgrund des höheren Volumenstroms (siehe Abbildung 4.6). Die Sekundärgeschwindigkeiten weisen die gleiche Proportionalität wie in Gleichung 4.1 auf. Allerdings sind die Sekundärgeschwindigkeiten v_{\max} und w_{\max} bei unterschiedlichen Radien sehr ähnlich, trotz der stark unterschiedlichen Hauptströmungsgeschwindigkeit u_{\max} . Dies verdeutlicht den starken Einfluss des Radius auf die Stärke der Sekundärströmungen. Möchte man also eine hohe Sekundärgeschwindigkeit bei möglichst kleinem Volumenstrom, um so einen hohen Massentransport zur Elektrode und eine hohe Brennstoffausnutzung zu erreichen, sollte ein geringer Radius gewählt werden. Dies wird noch deutlicher bei der Betrachtung der Geschwindigkeitsverhältnisse v^* und w^* in Abbildung 4.7. Denn je kleiner der Radius, desto größer ist das Geschwindigkeitsverhältnis von Sekundärströmungsgeschwindigkeit zur Hauptströmungsgeschwindigkeit. Auch hier treten Abweichungen aufgrund einer noch nicht vollständig eingelaufenen Strömung bei hohen Deanzahlen und kleinem Aspektverhältnis $AR = r_i/D_h$ auf. Damit die Sekundärgeschwindigkeiten auch für einen erweiterten Parameterbereich abgeschätzt werden können, wurde in Anlehnung an Bayat et al. [112] für den hier untersuchten kleinen Parameterbereich (Variation D_h und r_i) eine Fit-Funktion für die Berechnung der Sekundärströmungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom hydrodynamischen Durchmesser D_h ermittelt:

$$v_{\max} = 50,8 \cdot \frac{\nu}{D_h} De^{1,76} \left[\frac{\text{mm}}{\text{s}} \right], \quad (4.5)$$

$$w_{\max} = 16,1 \cdot \frac{\nu}{D_h} De^{1,93} \left[\frac{\text{mm}}{\text{s}} \right]. \quad (4.6)$$

Abbildung 4.8 zeigt die Sekundärströmungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von D_h für alle hier erzielten numerischen Ergebnisse. Auch hier fällt auf, dass die größten Abweichungen bei großen Deanzahlen auftreten je kleiner die Aspektverhältnisse $AR = r_i/D_h$

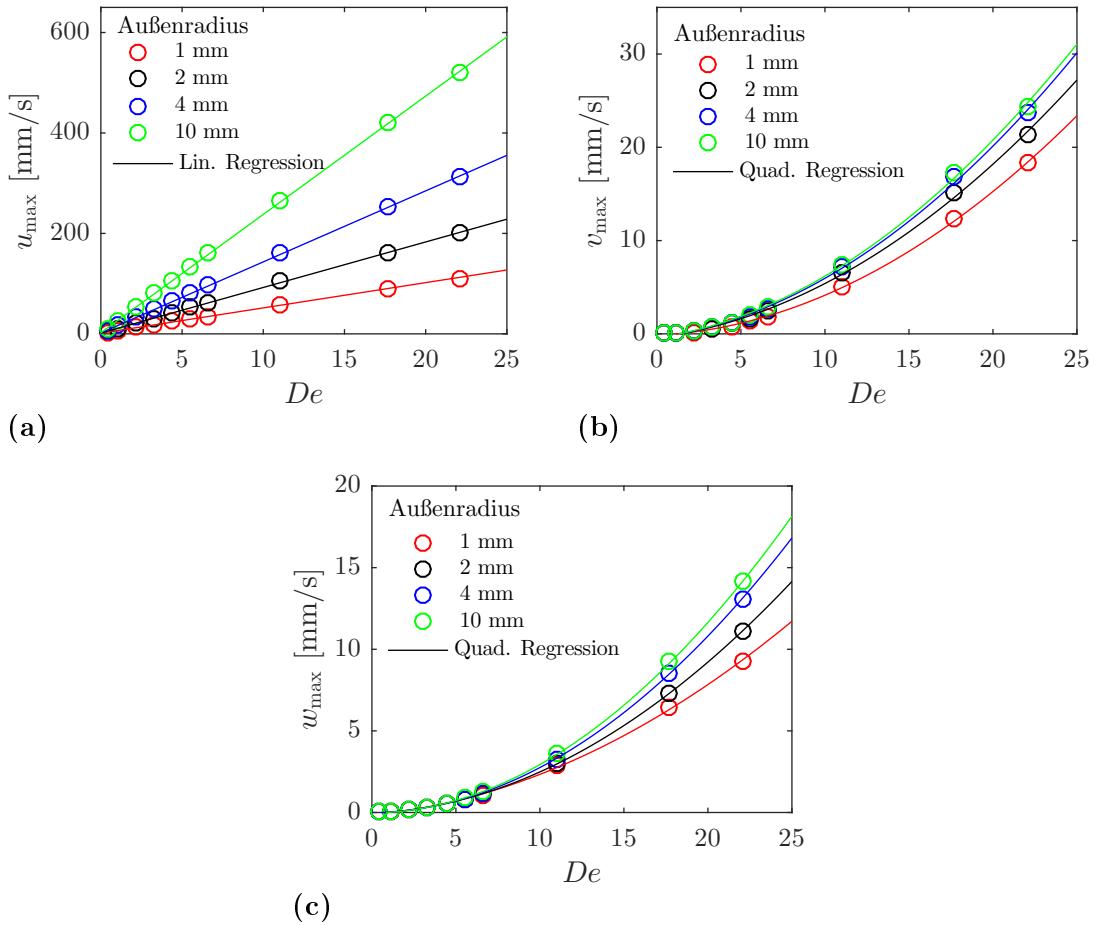


Abbildung 4.6: Maximale Strömungsgeschwindigkeiten der Geschwindigkeitskomponenten in x -, y -, und z -Richtung (u , v und w) im Scheitelpunkt der Kurve bei unterschiedlichen Kurvenaußenradien des Mikrokanals (Kanalquerschnittsfläche: $H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$). Je größer der Außenradius, desto größer die maximale Strömungsgeschwindigkeit u aufgrund des höheren Volumenstroms \dot{V} bei konstanter Deanzahl.

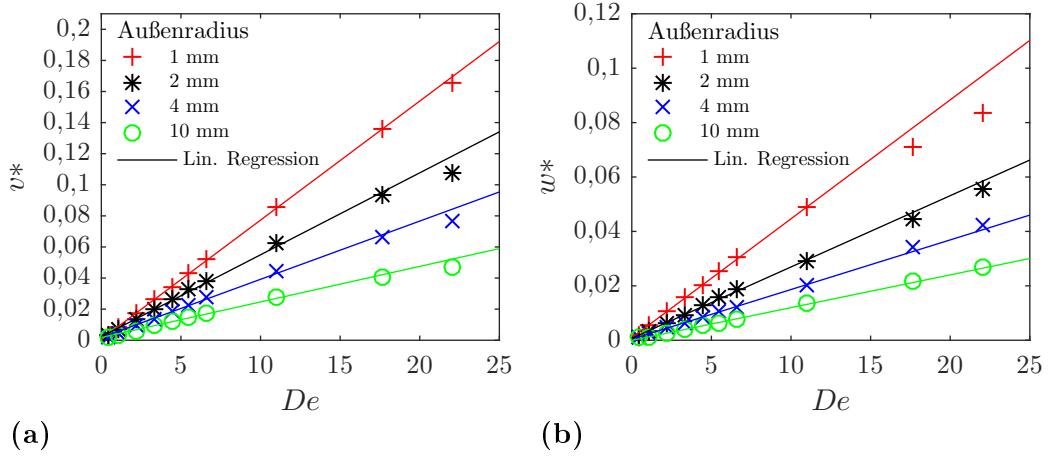


Abbildung 4.7: Geschwindigkeitsverhältnisse (a) $v^* = v_{\max}/u_{\max}$ und (b) $w^* = w_{\max}/u_{\max}$ im Scheitelpunkt der Kurve für vier unterschiedliche Kurvenaußenradien ($H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$).

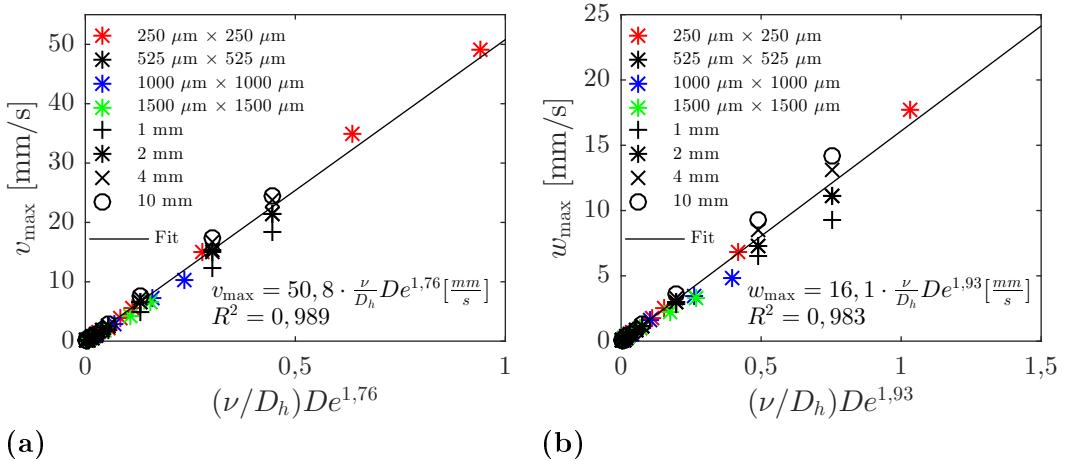


Abbildung 4.8: Maximale Strömungsgeschwindigkeiten von (a) v und (b) w in Abhängigkeit von $\frac{\nu}{D_h} De^\alpha$ im Scheitelpunkt der Kurve basierend auf allen numerischen Ergebnissen. Über die Datenpunkte konnte eine lineare Funktion gefittet werden.

sind. Das heißt unter Beachtung eines geeigneten Aspektverhältnisses lassen sich mit Hilfe der ermittelten Fit-Funktionen die Sekundärgeschwindigkeiten für einen erweiterten Parameterbereich abschätzen.

In Anbetracht der Ergebnisse werden die anschließenden numerischen Simulationen und Experimente in einem Mikrokanal mit einem gewünschten Querschnitt von $H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ und einem Innenradius von $r_i = 1,475 \text{ mm}$ durchgeführt. Dies gewähr-

leistet zum einen, dass ein hoher Massentransport aufgrund einer hohen Sekundärströmungsgeschwindigkeit und einem relativ geringen Volumenstrom für einen möglichst effizienten Betrieb der mikrofluidischen Brennstoffzelle erzielt werden kann. Zum anderen stellt das relativ große Aspektverhältnis $AR = r_i/D_h = 2,8$ sicher, dass sich die Strömung innerhalb der Kurve auch bei hohen Deanzahlen relativ schnell entwickelt.

Um die numerischen Ergebnisse zu validieren, wurden APTV- Messungen durchgeführt, mit denen die dreidimensionale Strömung innerhalb der Kurve eines Mikrokanals experimentell ermittelt wurde.

4.5 APTV-Messergebnisse

Abbildung 4.9 zeigt die vier Geschwindigkeitsfelder der Geschwindigkeitskomponenten u im geraden Kanalabschnitt und u, v, w im gekrümmten Kanalabschnitt bei einem Volumenstrom von 50 mL/h ($Re = 26, 19; De = 11, 05$) des Experiments und der numerischen Simulation. Die numerische Simulation wurde in einem gekrümmten Mikrokanal mit einer

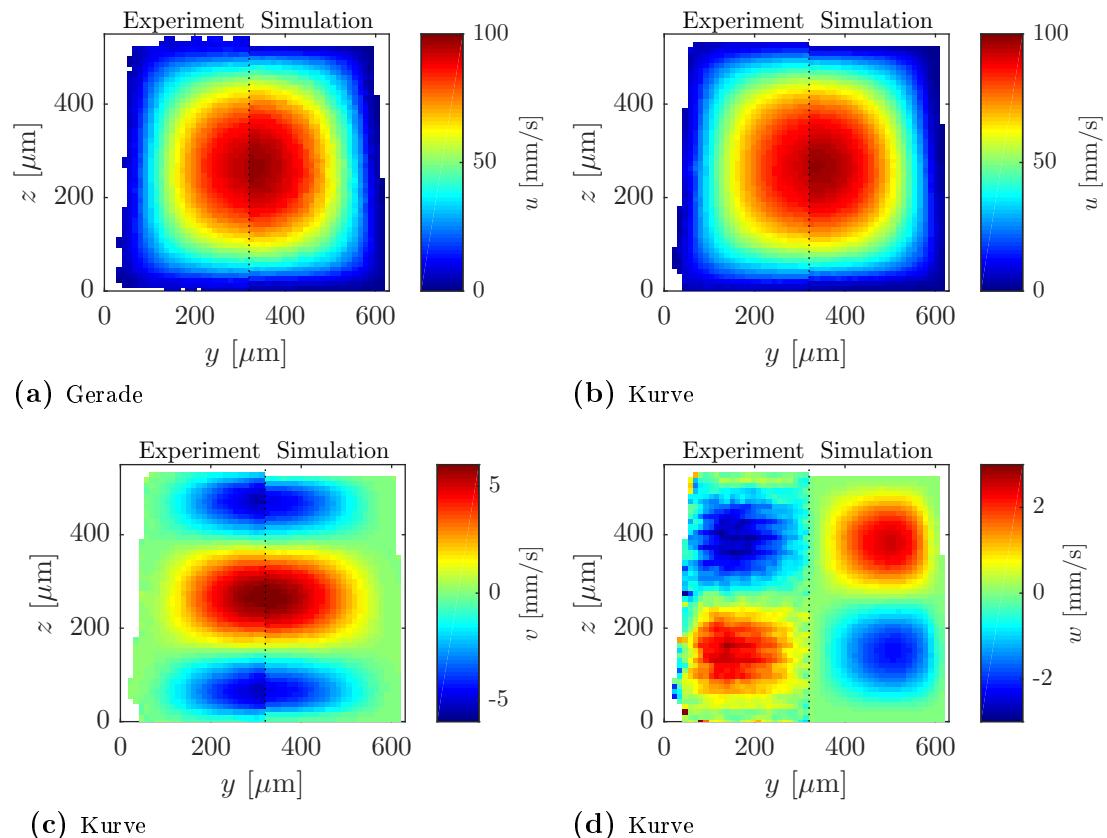


Abbildung 4.9: Vergleich der experimentell gemessenen und numerisch berechneten Geschwindigkeitsfelder im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt der MFC4 bei einem Volumenstrom von 50 mL/h .

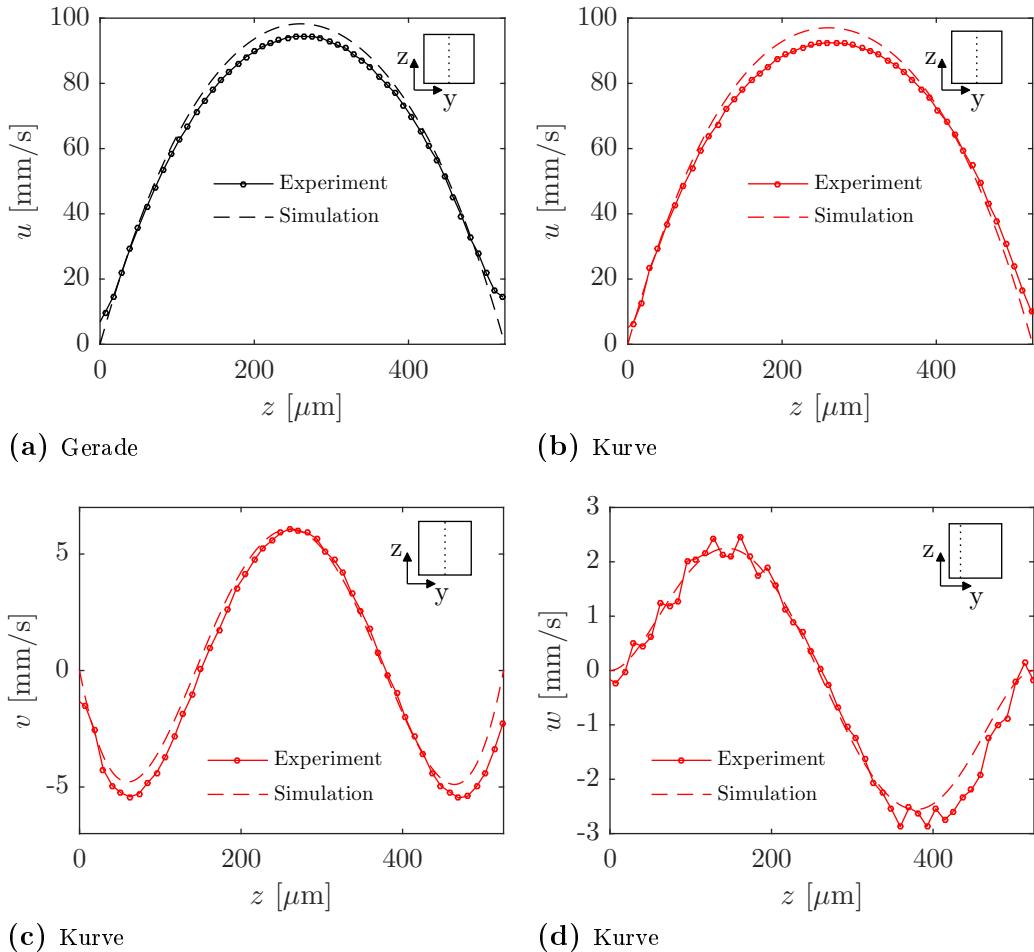


Abbildung 4.10: Vergleich der experimentell gemessenen und numerisch berechneten Geschwindigkeitsprofile im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt der MFC4 bei einem Volumenstrom von 50 mL/h.

trapezförmigen Querschnittsfläche ($W_1 \approx 530 \mu\text{m}$, $W_2 \approx 600 \mu\text{m}$, $r_i = 2 \text{ mm}$) durchgeführt. Im geraden Kanalabschnitt der MFC4 wurde, der Erwartung entsprechend, eine laminare Strömung mit vernachlässigbar kleinen Geschwindigkeitskomponenten in y - und z -Richtung festgestellt. Die Geschwindigkeitsverteilung der 3D-Strömung im gekrümmten Mikrokanal wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.4 diskutiert. Die Gegenüberstellung der experimentellen und numerischen Ergebnisse zeigt eine sehr gute qualitative Übereinstimmung für alle drei Geschwindigkeitskomponenten.

Die Geschwindigkeitsprofile, die in Abbildung 4.10 dargestellt sind, ermöglichen einen detaillierteren quantitativen Vergleich der experimentellen und numerischen Ergebnisse. Abbildung 4.10 zeigt die Geschwindigkeitsprofile der Hauptströmungsgeschwindigkeit u im geraden Kanalabschnitt und die drei Geschwindigkeitskomponenten u , v , w im ge-

krümmten Kanalabschnitt entlang einer vertikalen Schnittlinie. Der Maximalwert des Geschwindigkeitsprofils der Hauptströmungsrichtung im geraden Kanalabschnitt ist etwas kleiner als die maximale Geschwindigkeit des Profils aus der numerischen Simulation. Die Verläufe der Geschwindigkeitsprofile stimmen dagegen sehr gut überein. Das Geschwindigkeitsprofil der Geschwindigkeit u vom Experiment in der Kurve liegt ebenfalls unterhalb des Geschwindigkeitsprofils der Simulation, ist aber leicht in positive z-Richtung verschoben. Vergleicht man die Geschwindigkeitsprofile der Geschwindigkeit u im geraden und gekrümmten Kanal miteinander, ist zu erkennen, dass die maximalen Geschwindigkeiten der Profile im gekrümmten Kanal etwas kleiner sind als die maximalen Geschwindigkeiten im geraden Kanal. Dies liegt daran, dass die maximale Geschwindigkeit im gekrümmten Kanal an die innere Kanalwand verschoben ist und somit nicht mehr in der Mitte des Mikrokanals liegt. Hier werden dagegen die Geschwindigkeitsprofile in der Mitte des Kanals dargestellt. In den Geschwindigkeitsprofilen der Geschwindigkeiten v und w kommt es, wie bei der Geschwindigkeitskomponente u , zu Abweichungen im Anstieg des Profils im oberen Kanalbereich. Der Grund für die höhere Abweichung im oberen Kanalbereich ist das größere Fluidvolumen, welches bei der Messung am oberen Kanalrand durchdrungen werden muss. Im Geschwindigkeitsprofil der Geschwindigkeit v weichen vor allem die beiden Minima von den numerischen Ergebnissen ab, wohingegen die Extrempunkte im Geschwindigkeitsprofil der Geschwindigkeit w sehr gut übereinstimmen. Im Geschwindigkeitsprofil der Geschwindigkeit w ist zudem eine größere Streuung der Messpunkte zu beobachten. Dies liegt daran, dass die Partikelverschiebung in z -Richtung in den APTV-Messungen aufgrund der geringeren Strömungsgeschwindigkeit w sehr gering ist, was zu einer höheren relativen Messunsicherheit führt. Es ist anzunehmen, dass die geringen Abweichungen zwischen den experimentellen und numerischen Ergebnissen aus einer abweichenden Geometrie im Experiment und den numerischen Simulationen stammen. Insgesamt konnte die dreidimensionale Strömung mit Hilfe der APTV-Messungen im gekrümmten Mikrokanal erfolgreich gemessen werden und die numerischen Ergebnisse damit erfolgreich validiert werden.

4.6 Zusammenfassung

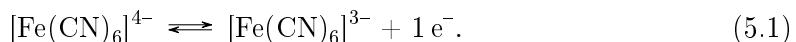
In diesem Kapitel wurde die dreidimensionale Strömung in gekrümmten Mikrokanälen unter Variation des quadratischen Kanalquerschnitts und des Krümmungsradius mittels numerischer Simulation untersucht und anhand von APTV- Messungen validiert. Die numerischen und experimentellen Ergebnisse zeigen signifikant die Existenz der Sekundärströmung in der Kurve in Form von zwei symmetrisch entgegengesetzt rotierenden Wirbeln. Je kleiner die Kanalquerschnittsfläche und je größer der äußere Krümmungsradius, desto höher sind die Geschwindigkeiten u , v und w im gekrümmten Kanalabschnitt bei konstanter Deanzahl aufgrund eines höheren Volumenstroms. Mit zunehmender Deanzahl steigt die Hauptströmungsgeschwindigkeit linear an und ist um ca. eine Größenordnung höher als die Sekundärgeschwindigkeiten v und w , die quadratisch mit der Deanzahl zunehmen (siehe Gleichung 4.1). Die Geschwindigkeitsverhältnisse $v^* = v_{\max}/u_{\max}$ und $w^* = w_{\max}/u_{\max}$ wachsen linear mit steigender Deanzahl an und sind bei konstanter Deanzahl größer, je größer die Kanalquerschnittsfläche und je kleiner der Krümmungs-

radius ist. Um einen möglichst hohen Massentransport von Reaktanden an die Elektrodenoberfläche und einen hohen Brennstoffumsatz zu erreichen, bedarf es eines hohen Verhältnisses v^* bzw. w^* , was einer hohen Sekundärgeschwindigkeit bei möglichst kleinem Volumenstrom entspricht. Folglich ist ein Kanal mit einem großen Kanalquerschnitt und einem kleinen Krümmungsradius am besten geeignet. Allerdings ist die Strömung bei einem Mikrokanal mit einem kleinen Aspektverhältnis $AR = r_i/D_h$ noch nicht vollständig eingelaufen, weshalb es bei hohen Deanzahlen zu Abweichungen vom linearen Verhalten von v^* und w^* gegenüber der Deanzahl kommt. Deshalb wird für die weitere Betrachtung ein Mikrokanal mit einem Querschnitt von $H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ und einem Innenradius von $r_i = 1,475 \text{ mm}$ gewählt. Dies stellt zum einen hohe Sekundärströmungsgeschwindigkeiten bei einem relativ geringen Volumenstrom sicher, zum anderen gewährleistet das relativ große Aspektverhältnis $AR = r_i/D_h = 2,8$ eine auch bei hohen Deanzahlen relativ schnell entwickelte Strömung innerhalb der Kurve.

5 Passive Kontrolle der Konzentrationsgrenzschicht in Mikrosystemen

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Sekundärströmung auf den Massentransport einer reaktiven Spezies in einem gekrümmten Mikrokanal untersucht. Als reaktive Spezies wird ein einfaches Modell-Redoxsystem (Ferrocyanid/ Ferricyanid) verwendet:



Das Ferrocyanid ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) wird unter Abgabe eines Elektrons zu Ferricyanid ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) oxidiert.

Für die Untersuchung werden zum einen numerische Simulationen durchgeführt, die nicht nur die Fluidodynamik, sondern auch den Massentransport der reaktiven Spezies und die elektrochemische Kinetik berücksichtigen. Zum anderen werden elektrochemische Experimente in der MFC4 getätigt, um die numerischen Ergebnisse zu stützen.

Die segmentierten Elektroden in der MFC4 ermöglichen experimentelle Messungen im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt. Dadurch kann der Massentransport an verschiedenen Positionen im Kanal analysiert werden, um den Zusammenhang zwischen Strömungsmechanik und Elektrochemie zu untersuchen.

Zunächst werden Chronoamperometrie-Messungen an den einzelnen Elektroden in der MFC4 durchgeführt, um die Stromdichte, die aus der elektrochemischen Umwandlung der reaktiven Spezies resultiert, bei unterschiedlichen Volumenströmen zu messen. Daraus können direkte Rückschlüsse auf den diffusionsbegrenzten Massentransport an den unterschiedlichen Positionen im gekrümmten Mikrokanal gezogen werden. Anschließend wird der Einfluss des Massentransports auf die Verarmungsschicht untersucht, indem die elektrochemische Umwandlung der reaktiven Spezies an zwei oder mehr Elektroden im Kanal analysiert wird. Die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Methoden werden in Kapitel 9.1 und 9.2 genauer beschrieben.

5.2 Experimentalteil

Die elektrochemische Charakterisierung der MFC4 erfolgte bei Raumtemperatur unter Verwendung von 5 mM Kaliumhexacyanoferat (II) Trihydrat und 5 mM Kaliumhexacyanoferat (III) (beide von Sigma Aldrich 99 % ACS grade) gelöst in einer 1 M Kaliumchlorid-Lösung (ORG Laborchemie GmbH, 99,5 % ACS grade). Die Lösung wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe (neMESYS, Cetoni GmbH) und Teflonschläuchen in beide Einlässe des mikrofluidischen Chips unter der Verwendung von zwei 10 mL Glasspritzen (ILS GmbH) eingeleitet. Vor dem Start der elektrochemischen Messungen wurde die MFC4 mit der Lösung gefüllt und gegebenenfalls Luftblasen aus dem System entfernt. Die elektrochemischen Messungen wurden in einer 3-Elektroden-Anordnung mit einem Bipotentiostaten (VSP-300, Biologic Science Instruments) durchgeführt. Dabei wurde eine Pseudo-Platin Referenzelektrode verwendet, die stromaufwärts von der Platin-Arbeitselektrode kontaktiert wurde. Ein Platinnetz (chemPur, Feinchemikalien und For-

schungsbedarf GmbH) im Auslassbehälter fungierte als Gegenelektrode. Die elektrochemischen Experimente wurden mehrfach in drei der hergestellten Chips durchgeführt. Zunächst wurden zyklische Voltammetrie-Experimente getätigt, um die Funktionsfähigkeit der Chips unter Verwendung von Ferrocyanid/Ferricyanid zu überprüfen. Aus diesem Grund wurden zyklische Voltammogramme (CVs) an den einzelnen Platin-Arbeitselektroden mit einer Scanrate von 50 mV/s bei unterschiedlichen Volumenströmen aufgenommen. Für die weiteren elektrochemischen Untersuchungen wurden chronoamperometrische Messungen bei unterschiedlichen Volumenströmen, die in Tabelle 4.1 gelistet sind, durchgeführt. Dazu wurde der entsprechende Volumenstrom an der Spritzenpumpe eingestellt und nach einer kurzen Einlaufzeit von wenigen Sekunden ein konstantes Potential von 400 mV an eine oder mehrere Arbeitselektroden für 30 s angelegt. Für die Darstellung der chronoamperometrischen Messergebnisse wurde der Mittelwert aus mehreren Messungen jeweils über 100 Messwerte der letzten 10 s der Messung gebildet. Messwerte, die größer bzw. kleiner als der Mittelwert $+/-$ die Standardabweichung waren, wurden als Ausreißer entfernt. Die Ausreißer traten bei einzelnen Messungen und Volumenströmen auf und könnten durch das Festsetzen von Luftblasen im Mikrokanal, die den konstanten Volumenstrom gestört haben, begründet sein.

5.3 Numerische Simulation

Die numerischen Simulationen wurden in einem gekrümmten Mikrokanal mit segmentierten Elektroden, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, durchgeführt. Zur Vereinfachung wurde allerdings im Vergleich zur realen MFC4 ein quadratischer Kanalquerschnitt von $H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ und eine Einlasslänge von $L = 2,0319 \text{ mm}$ gewählt. Die Simulationen wurden, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, umgesetzt. Für die Simulation der Oxidation von Ferrocyanid wurde ein elektrisches Potential von $\phi_s = 400 \text{ mV}$ an eine oder mehrere Arbeitselektroden angelegt. Die gegenüberliegenden Elektroden fungierten mit $\phi_s = 0 \text{ mV}$ als Gegenelektrode. Die Reaktion an der Gegenelektrode wurde mit der vereinfachten Butler-Volmer Gleichung 2.21 simuliert. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Für die Simulation der laminaren Strömung wurde das Netz aus Kapitel 4.2 verwendet. Für die Berechnung des Massentransports (Transport of diluted Species) und der elektrochemischen Reaktion (Secondary Current Distribution) wurde erneut ein benutzerdefiniertes Netz erstellt. Es wurde ein Netz mit der voreingestellten Feinheit *finer* für die gesamte Kanalgeometrie generiert, wobei die aktiven Arbeitselektroden noch feiner aufgelöst wurden. Dazu wurden die Kanten am Anfang und am Ende der Elektrode zusätzlich durch eine maximale Elementgröße von $4,5 \mu\text{m}$ verfeinert. Dadurch konnten Artefakte, die durch den sprunghaften Wechsel der Randbedingung an den aktiven Elektroden entstehen, größtenteils vermieden werden. Außerdem wurden 7 zusätzliche Wandschichten für eine weitere Netzverfeinerung in der kompletten Kanalgeometrie eingeführt. Insgesamt hat das Netz eine Elementanzahl von ungefähr 6.000.000 Elementen. Die Netzvalidierung ist im Anhang A.2 beschrieben und in den Abbildungen A.10 und A.12 dargestellt. Für die Betrachtung von zwei oder mehreren Elektroden wurde auf ein benutzerdefiniertes Netz mit Quaderelementen zurückgegriffen (siehe Netzvalidierung in der Abbildung

Tabelle 5.1: Parameter für die numerische Simulation der Oxidation von Ferrocyanid.

Parameter	
Konzentration c	5 mM
Diffusionskoeffizient D	$6,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [103]
Austauschstromdichte j_0	$0,087 \text{ A}/\text{cm}^2$ [113]
Gleichgewichtspotential E_{eq}	0,36 V
Transferkoeffizient α	0,5
Leitfähigkeit σ_l	0,156 S/cm

A.13). Es wurde ein Netz verwendet mit einer Netzverfeinerung an den Kanalwänden. Zusätzlich wurde der Anfang der aktiven Elektrode hinsichtlich der großen Gradienten feiner aufgelöst als die restliche Elektrodenoberfläche. Insgesamt hat das Netz eine Elementanzahl von ungefähr 510.000 Elementen. Die Simulationen wurden für Volumenströme von 5 mL/h bis 100 mL/h (siehe Tabelle 4.1) durchgeführt.

5.4 Zyklische Voltammetrie

Zunächst wurden zyklische Voltammetrie-Experimente durchgeführt, um die Funktionsfähigkeit der MFC4 unter Verwendung von Ferrocyanid/Ferricyanid zu überprüfen. Ab-

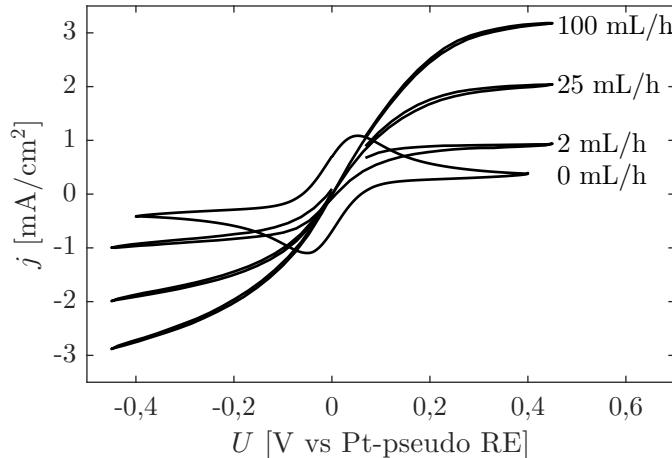


Abbildung 5.1: CV- Messung an der WE1 in der MFC4 in 5 mM Ferrocyanid und 5 mM Ferricyanid bei steigendem Volumenstrom und einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Eine 1 M KCl wurde als Leitelektrolyt verwendet.

bildung 5.1 zeigt CVs, die an der WE1 in 5 mM Ferrocyanid und 5 mM Ferricyanid unter Verwendung von 1 M KCl als Leitelektrolyt bei einer Scanrate von 50 mV/s bei steigendem Volumenstrom aufgenommen wurden.

Das bei 0 mL/h gemessene CV zeigt den Oxidations- und Reduktionspeak von Ferrocyanid und Ferricyanid mit einem Peak-zu-Peak-Abstand von 102 mV. Dies deutet auf

eine nicht vollständig reversible Redoxreaktion hin. Ein möglicher Grund dafür könnte eine Modifikation der Elektrodenoberfläche während der Experimente sein. Die Funktion der MFC4 wird allerdings erfolgreich demonstriert: Eine Erhöhung der Flussrate bedeutet einen erhöhten Massentransport zur Elektrode, was zu einer steigenden stationären Stromdichte führt, wie in Abbildung 5.1 für ein Potenzial von etwa 400 mV zu erkennen ist.

5.5 Entwicklung und Einfluss der Verarmungsschicht an einzelnen Elektroden im Mikrosystem

Um den Massentransport an den unterschiedlichen Positionen im gekrümmten Mikrokanal zu analysieren, wurden, wie oben beschrieben, numerische Simulationen durchgeführt. Um die Ergebnisse zu stützen, wurden zusätzlich Chronoamperometrie Messungen an den einzelnen Arbeitselektroden, wie in Kapitel 5.2 ausgeführt, in der hergestellten MFC4 getätig. Durch das Anlegen der Spannung von 400 mV an die einzelnen Elektroden wird das Ferrocyanid oxidiert und ein positiver Strom gemessen. In Abbildung 5.2 (a) ist die Konzentrationsverteilung des Ferrocyanids an drei Positionen entlang der WE1 und die Stromdichte an der Elektrodenoberfläche der WE1 bei drei Volumenströmen dargestellt. Durch die elektrochemische Reaktion bildet sich an der Elektrodenoberfläche eine Verarmungsschicht mit $c < c_0$. Aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports breitet sich diese Konzentrationsgrenzschicht ins Lösunginnere aus: von 0 mM an der Elektrodenoberfläche bis hin zu 5 mM ins Lösunginnere des Mikrokanals. Um die Konzentrationsverteilung eingehender zu untersuchen, wird die Konzentration des Ferrocyanids im Folgenden zunächst entlang von Schnittlinien in Abbildung 5.3 betrachtet. Im Anschluss wird weiter auf den übrigen Teil der Abbildung 5.2 eingegangen.

Abbildung 5.3 zeigt die Konzentrationsverteilung des Ferrocyanids entlang einer Schnittlinie in z-Richtung in der mittleren Kanalbreite. Die Elektrodenoberfläche befindet sich bei $z = 525 \mu\text{m}$. Abbildung 5.3(a) stellt die Konzentrationsverteilung an drei verschiedenen Positionen der WE1 bei einem Volumenstrom von 30 mL/h dar. Mit fortschreitender Position entlang der WE1 nimmt die Dicke der Verarmungsschicht aufgrund von Diffusion zu. In Abbildung 5.3(b) ist die Konzentrationsverteilung an Position B-B bei drei unterschiedlichen Volumenströmen abgebildet. Durch Erhöhung des Volumenstroms verringert sich, wie in der Gleichung 2.14 beschrieben, die Dicke der Verarmungsschicht. Die Aufweitung der Verarmungsschicht wird durch die Diffusion bestimmt. Durch den steigenden Volumenstrom verringert sich die Zeitskala für die Diffusion, weshalb es zu einer dünneren Verarmungsschicht kommt. Je geringer die Dicke der Verarmungsschicht, desto größer ist der Konzentrationsgradient, was zu einem höheren diffusiven Massentransport und dadurch zu einer höheren Reaktionsrate und somit zu einer höheren Stromdichte führt (siehe Gleichung 2.24 und 2.25). Dies ist in Abbildung 5.2 (a) deutlich zu erkennen. Die Stromdichte am Anfang der Elektrode ist noch relativ hoch und nimmt entlang der Elektrode stark ab. Je höher der Volumenstrom, desto größer ist die Stromdichte entlang der Elektrode. Im unteren Teil der Abbildung 5.2 (b) ist die Konzentrationsverteilung und die Stromdichte an der Elektrode WE7, die sich direkt am Scheitelpunkt der Kurve befindet, dargestellt. Während bei einem Volumenstrom von 10 mL/h die Strom-

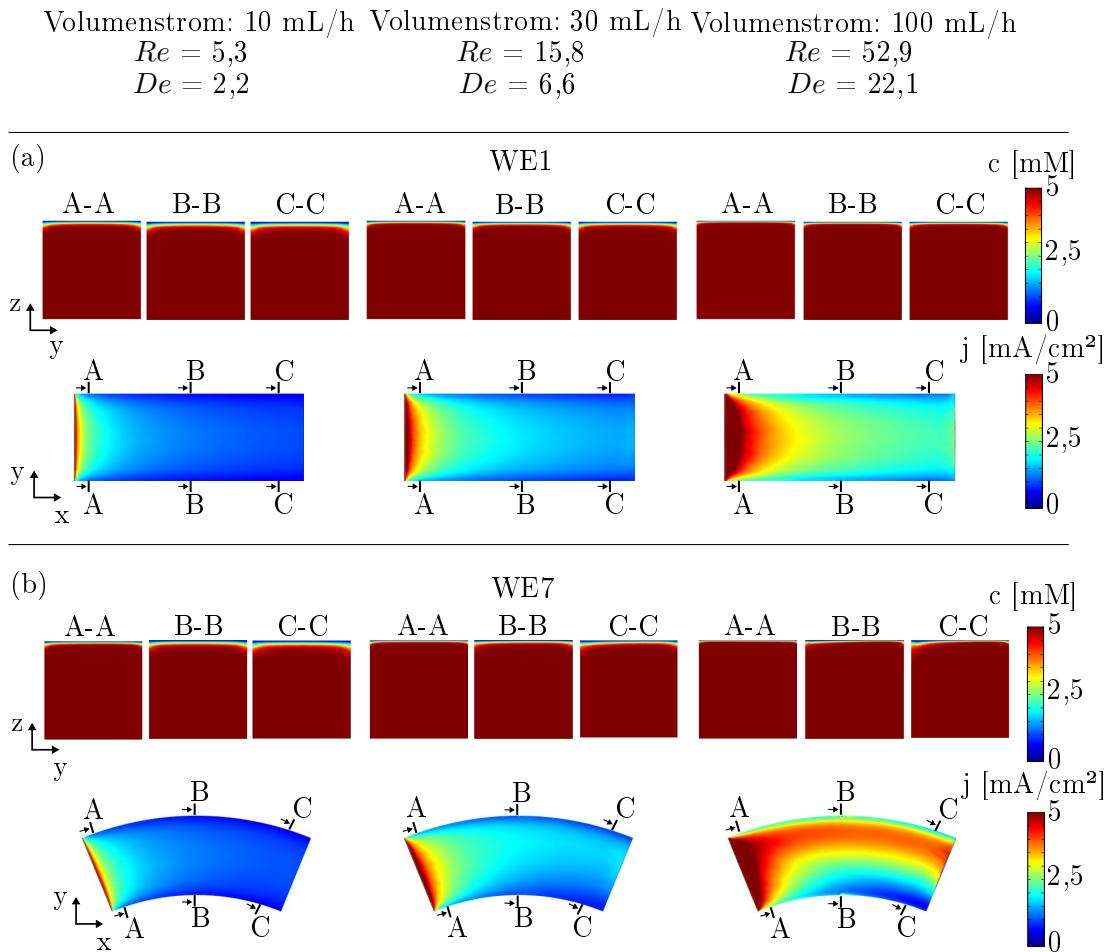


Abbildung 5.2: Konzentration von Ferrocyanid im Kanalquerschnitt an drei verschiedenen Positionen entlang der Elektrode WE1 (a) bzw. WE7 (b) und Entwicklung der Stromdichte an der WE1 und der WE7 für drei unterschiedliche Volumenströme.

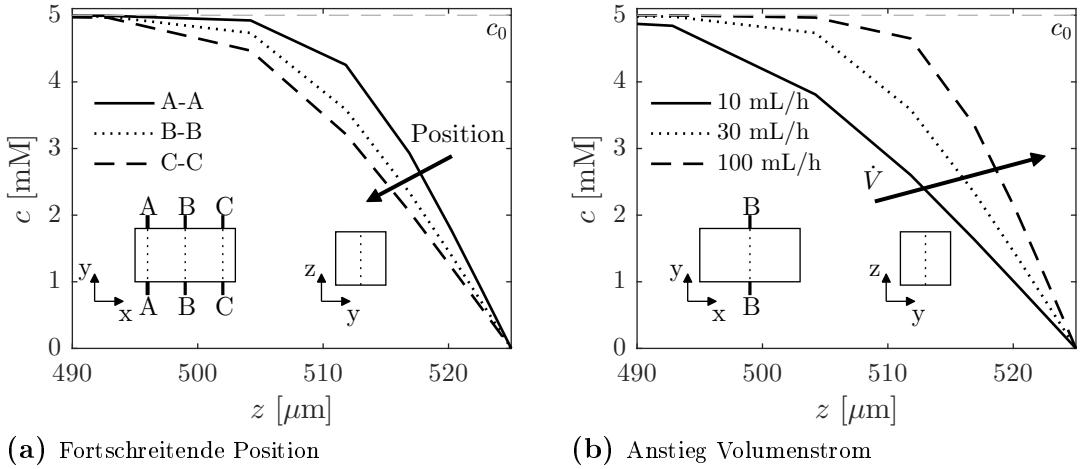


Abbildung 5.3: Konzentrationsverteilung des Ferrocyanid entlang einer Schnittlinie in z -Richtung in der mittleren Kanalbreite. (a): Zunahme der Konzentrationsgrenzschichtdicke mit fortschreitender Position entlang der Elektrode WE1 bei 30 mL/h. (b): Abnehmende Konzentrationsgrenzschichtdicke mit steigendem Volumenstrom an Position B-B der WE1.

dichteverteilung zur Stromdichteverteilung an der geraden Elektrode vergleichbar ist, unterscheiden sich die Stromdichteverteilungen bei einem höheren Volumenstrom erheblich. Bei einem hohen Volumenstrom kommt es an der Elektrode WE7 zu einer hohen Stromdichte am äußeren Rand der Elektrode und zu einer geringeren Stromdichte an der inneren Kanalwand. Der Grund dafür ist der zusätzliche konvektive Massentransport durch die Dean-Wirbel, die in der Kurve auftreten. Dadurch wird die Verarmungsschicht an die innere Seitenwand des Kanals transportiert und die Elektrode mit frischen Reaktanden versorgt. Dieser Effekt steigt mit steigendem Volumenstrom, denn je höher der Volumenstrom, desto stärker ist die Sekundärströmung in der Kurve (siehe Kapitel 4). Insgesamt ist die Stromdichte an der Elektrode in der Kurve (WE7) bei hohen Volumenströmen höher als die Stromdichte an der WE1, was in Abbildung 5.4 deutlich wird. In der Abbildung 5.4 sind die numerischen und experimentellen Stromdichten an den einzelnen Elektroden in Abhängigkeit der Deanzahl dargestellt. Die dargestellten Ergebnisse in Abbildung 5.4 zeigen zunächst, dass wie erwartet mit steigendem Volumenstrom, sprich mit steigender Deanzahl, die Stromdichte ansteigt. Darüber hinaus stimmen die numerischen und experimentellen Ergebnisse sehr gut überein. Allerdings scheint die Stromdichte im Experiment bei höheren Deanzahlen geringfügig kleiner zu sein, was an der nicht ideal quadratischen Geometrie der hergestellten MFC4 liegen könnte. Aus den experimentellen und numerischen Ergebnissen in Abbildung 5.4 wird deutlich, dass die Stromdichte an den Elektroden, die im geraden Abschnitt des Mikrokanals liegen, alle in etwa die gleiche Stromdichte aufweisen. Die relative Abweichung ist im Bereich von 0,4% ($De = 22,1$) bis 4,7% ($De = 0$). Die Stromdichten, die an den Elektroden in der Kurve gemessen wurden, liegen dagegen deutlich höher. Dies liegt, wie im vorherigem Abschnitt beschrieben, am

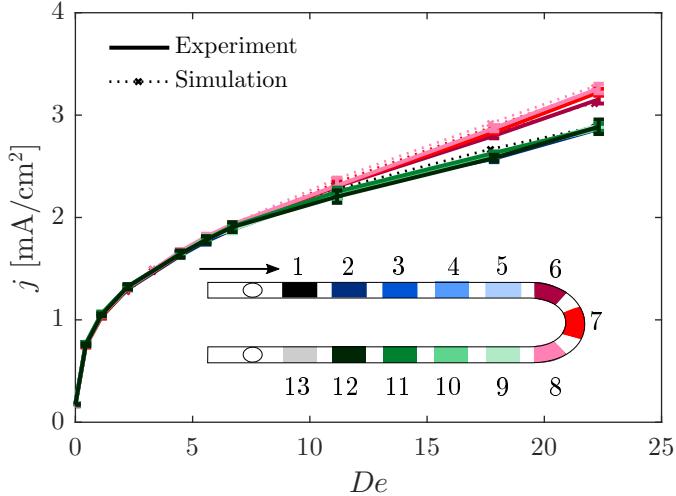


Abbildung 5.4: Experimentelle und numerische Ergebnisse der Stromdichte j an den einzelnen Elektroden an unterschiedlichen Positionen (WE 1-12) im Mikrokanal bei Variation des Volumenstroms ($De : 0$ bis $22,1$). Die Elektroden in der Kurve erreichen eine höhere Stromdichte als die Elektroden im geraden Kanalabschnitt.

erhöhten konvektiven Massentransport zur Elektrodoberfläche. Im Vergleich zu den Elektroden im geraden Kanalabschnitt steigt dadurch die Stromdichte an der WE8 um bis zu 13 % an. Zudem wird deutlich, dass die Stromdichte an der Elektrode WE8 noch höher ist als die Stromdichte an WE6 (3,4 %) und WE7 (1,1 %). Dies liegt daran, dass sich die Dean-Wirbel am Anfang der Kurve noch nicht vollständig ausgebildet haben und der konvektive Massentransport somit geringer ist (siehe Abbildung 4.2).

Der Massentransport limitierende Strom I_{Lim} der einzelnen Elektroden im geraden Kanalabschnitt, der im vorherigen Absatz betrachtet wurde, lässt sich ebenso mit Hilfe der Levich-Gleichung 2.11 berechnen. Die Gleichung wurde für den trapezförmigen Mikrokanal der MFC4 wie folgt angepasst:

$$I_{\text{Lim}} = \left(\frac{9}{2}\right)^{2/3} \frac{nFc_{i,0}b}{\Gamma^{\frac{1}{3}}} \left(\frac{\dot{V}D_i^2x_e^2}{k(\frac{H}{2})^2(W1 + W2)} \right)^{1/3}. \quad (5.2)$$

Die maximale Geschwindigkeit u_{\max} aus der Levich-Gleichung 2.11 wurde in der oben stehenden Gleichung wie folgt durch den Volumenstrom \dot{V} ersetzt:

$$u_{\max} \approx \frac{\bar{u}}{k} \approx \frac{\dot{V}}{k(\frac{H}{2}(W1 + W2))}, \quad (5.3)$$

wobei D_i der Diffusionskoeffizient für Ferrocyanid ($D = 6,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [103]) und $W1$ und $W2$ der oberen und unteren Breite des trapezförmigen Mikrokanals entsprechen. Der Zusammenhang der maximalen Strömungsgeschwindigkeit u_{\max} und der mittleren

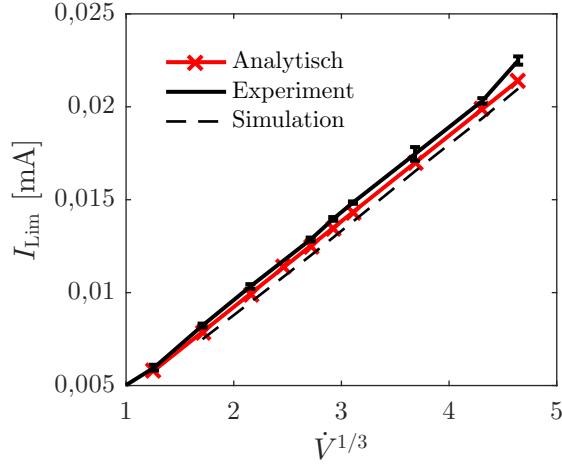


Abbildung 5.5: Linearer Anstieg des Massentransport limitierenden Stroms mit $\dot{V}^{1/3}$ an der Elektrode WE1 im geraden Abschnitt des Mikrokanals. Die analytischen Ergebnisse wurden mit der modifizierten Levich-Gleichung 5.2 berechnet.

Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} mit $k = 0,48$ wurde aus APTV-Messungen, die bei unterschiedlichen Volumenströmen im Mikrokanal durchgeführt wurden, bestimmt.

In Abbildung 5.5 ist der gemittelte Strom, der in mehreren Messungen an der WE1 erhalten wurde, und der Massentransport limitierende Strom, der nach der Levich-Gleichung 5.2 berechnet wurde, in Abhängigkeit des Volumenstroms \dot{V} dargestellt. Zusätzlich ist der Gesamtstrom, der an der Oberfläche der WE1 in der numerischen Simulation erhalten wurde, abgebildet. Es wird deutlich, dass die experimentellen Werte sehr dicht an den durch die Levich-Gleichung vorhergesagten Werten liegen und eine lineare Abhängigkeit mit der Kubikwurzel des Volumenstroms aufweisen. Dabei liegt die prozentuale Abweichung zwischen den experimentell gemessenen und den berechneten Werten im Bereich von 0,4 % bis 2,8 %. Die Abweichungen könnten aufgrund der nicht optimal definierten Geometrieparameter $W1$ und $W2$ oder durch eine etwas ungenaue Bestimmung des Geschwindigkeitsfaktors k stammen. Die Ergebnisse der numerischen Simulation weichen dagegen etwas stärker von den berechneten Werten ab. Die prozentuale Abweichung liegt im Bereich von 2,0 % bis 4,6 %. Der Grund dafür ist vermutlich der ideal quadratische Querschnitt, der in den numerischen Simulationen zur Vereinfachung verwendet wurde. Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell und numerisch ermittelten Werten verdeutlichen, dass die hier betrachteten experimentellen und numerischen Untersuchungen unter Verwendung eines Modell-Redoxsystems valide Ergebnisse hervorbringen.

5.6 Einfluss der Verarmungsschicht an parallel geschalteten Elektroden im Mikrosystem

Im vorherigen Abschnitt konnte bereits der konvektive Massentransport der reaktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche und damit eine höhere Stromdichte durch die Sekundärströmung im gekrümmten Kanalabschnitt beobachtet werden. Im folgenden Unterkapitel wird der Einfluss der sich bildenden Verarmungsschicht auf die Stromdichte der nachfolgenden Elektroden sowie der Einfluss der Sekundärströmung auf die Verarmungsschicht an verschiedenen Positionen im Mikrokanal genauer betrachtet.

Zunächst betrachten wir die Konzentration des Ferrocyanids an verschiedenen Elektroden im Mikrokanal bei eingeschalteter Elektrode WE1. Dazu wird an der ersten Elektrode WE1 ein Potential von 400 mV angelegt, sodass das Ferrocyanid oxidiert und die Konzentration an der Elektrodenoberfläche der WE1 auf $c = 0$ abfällt. Durch den diffusionsbegrenzten Massentransport bildet sich eine Verarmungsschicht aus, die sich in den Mikrokanal ausdehnt. Folglich entspricht die Konzentration des Ferrocyanids an den weiteren Elektroden (WE2 bis WE12) im Mikrokanal nicht mehr der Ausgangskonzentration ($c_0=5 \text{ mM}$). Abbildung 5.6 zeigt die Konzentration des Ferrocyanids an den Elektroden WE2 bis WE12 bei eingeschalteter Elektrode WE1 und drei unterschiedlichen Volumenströmen. Es wird deutlich, dass bei eingeschalteter Elektrode WE1 die Kon-

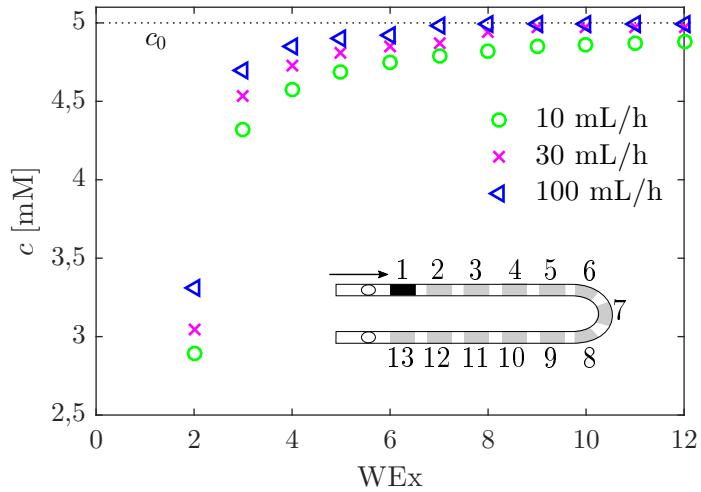


Abbildung 5.6: Oberflächenkonzentration des Ferrocyanids aus den numerischen Simulationen an den Elektroden entlang des Mikrokanals bei eingeschalteter Elektrode WE1. Durch die Bildung der Verarmungsschicht an der WE1 sinkt die Konzentration an den darauffolgenden Elektroden stark ab und nähert sich mit steigender Lauflänge wieder der Ausgangskonzentration c_0 an.

zentration an den darauffolgenden Elektroden unterhalb der Ausgangskonzentration c_0 liegt. Zudem kann festgestellt werden, dass, je höher der Volumenstrom und je weiter die Elektrode von der WE1 entfernt liegt, desto schneller sich die Konzentration an der

Elektrodenoberfläche der Elektroden WE2 bis WE12 wieder der Ausgangskonzentration c_0 annähert. Dies liegt einerseits daran, dass sich mit steigendem Volumenstrom die Verarmungsschicht weniger stark ausbildet (siehe Gleichung 2.14), was zu einem steileren Konzentrationsgradienten führt. Dadurch passt sich die Oberflächenkonzentration bei höherem Volumenstrom früher an die Ausgangskonzentration c_0 an. Andererseits hat die Oberflächenkonzentration c bei längerer Distanz zur eingeschalteten Elektrode WE1 mehr Zeit, sich durch Diffusion an die Ausgangskonzentration c_0 anzugeleichen.

Um den Einfluss der sich bildenden Verarmungsschicht auf die Stromdichte zu beobachten, wurden chronoamperometrische Messungen durchgeführt. Dabei wurde ein konstantes Potential von 400 mV sowohl an die WE1, als auch an eine weitere Elektrode im Kanal angelegt. Während das Potential an der Elektrode WE1 für 30 s angelegt wurde, betrug die Dauer an der weiteren Elektrode im Kanal 40 s. Sofern nicht Bezug zu einer ganz konkreten WE genommen wird, soll im Weiteren letztere hier allgemein als WEx bezeichnet werden. Abbildung 5.7 zeigt die Stromdichte, die bei unterschiedlichen Volumenströmen an der WE1 (durchgezogene Linie) und parallel dazu an der WE2 (gepunktete Linie) bzw. an der WE4 (gestrichelte Linie) gemessen wurde. Beim Anlegen des

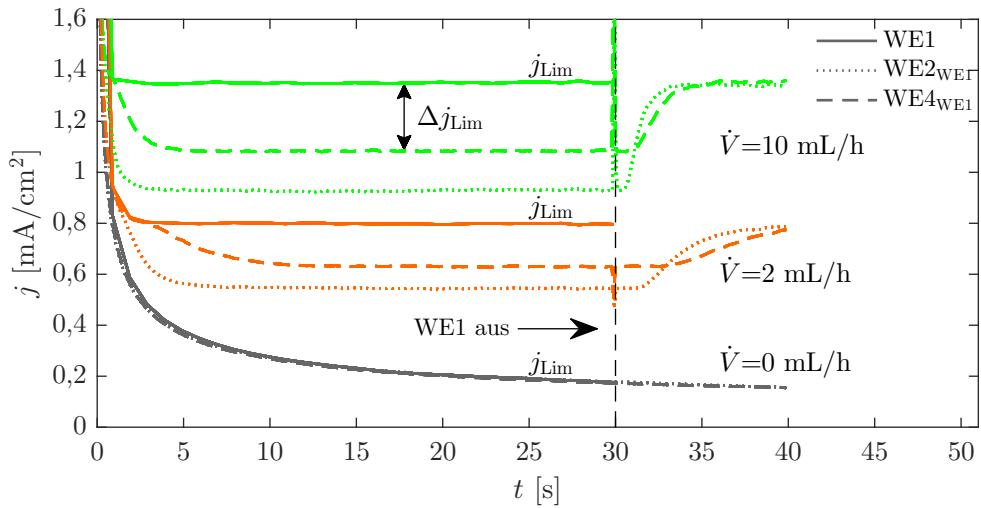


Abbildung 5.7: Chronoamperometrische Messungen, die parallel an der Elektrode WE1 und an der Elektrode WE2 bzw. WE4 bei unterschiedlichen Volumenströmen durchgeführt wurden. Die Elektrode WE1 wurde nach 30 s ausgeschaltet. Die Verarmungsschicht, die sich an der Elektrode WE1 bildet, senkt die Stromdichte an den darauffolgenden Elektroden WE2 und WE4. Nach Ausschalten der WE1 wird die ursprüngliche Stromdichte wieder erreicht. Die Differenz der massentransportlimitierenden Stromdichte j_{Lim} steigt mit steigendem Volumenstrom.

konstanten Potentials oxidiert das $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ zu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, welches dann in die Lösung diffundiert. Wie bereits diskutiert, ist die resultierende Diffusionsschichtdicke mit steigendem Volumenstrom geringer, wodurch der durch Diffusion limitierende Massentransport

und folglich auch der Strom ansteigt. Dies ist auch in der Abbildung 5.7 ersichtlich. Bei einem höheren Volumenstrom kann ein höherer Strom gemessen werden. Wenn kein Volumenstrom angelegt wird ($V = 0 \text{ mL/h}$), ist die Stromdichte an der WE1 und der WEx gleich. Sobald aber ein Volumenstrom vorliegt, ist die Stromdichte an der Elektrode WEx kleiner als an der Elektrode WE1. Dies liegt an der Verarmungsschicht, die sich an der WE1 während der Oxidation von Ferrocyanid bildet, und zu einer verarmten Konzentration von Ferrocyanid an der WEx führt, sodass dort weniger Ferrocyanid oxidiert werden kann. Sobald die WE1 nach 30 s abgeschaltet wird, steigt die Stromdichte an der WEx wieder an und erreicht die ursprüngliche Stromdichte j_{lim} der WE1. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Stromdichte, ist zu erkennen, dass, je geringer der Volumenstrom und je größer die Distanz zwischen der WE1 und der WEx ist, desto später der Abfall bzw. nach Ausschalten der WE1 der Anstieg der Stromdichte eintritt. Dies spiegelt den direkten Einfluss der Verarmungsschicht, die sich an der WE1 gebildet hat, wider. Je kleiner der Volumenstrom und je größer die Distanz zwischen der WE1 und der WEx, desto länger benötigt die Verarmungsschicht, die WEx zu erreichen. Durch Analyse des zeitlichen Verhaltens der Stromdichte an WEx nach Abschalten der WE1 kann die Konvektionsgeschwindigkeit abgeschätzt werden: (1) 2 mL/h : $0,6 \text{ mm/s}$, (2) 10 mL/h : $4,5 \text{ mm/s}$. Allerdings sind die hier erhaltenen Konvektionsgeschwindigkeiten sehr viel geringer als die mittleren Geschwindigkeiten im Mikrokanal. Die Verarmungsschicht entwickelt sich an der Elektrode, an der die Haftbedingung gilt, was die sehr geringen Geschwindigkeiten in Wandnähe verursacht. Die Stromdichte an der WE4 ist größer als an der WE2, da die Distanz zur WE1 größer ist und somit mehr Zeit verfügbar ist, damit sich die Konzentration an die Ausgangskonzentration c_0 durch Diffusion annähert (siehe Abbildung 5.6). Obwohl die Verarmungsschicht mit steigendem Volumenstrom dünner wird, steigt die Differenz Δj_{lim} zwischen der gemessenen Stromdichte an der WE1 und der WEx mit steigendem Volumenstrom an. Dies liegt an der Dicke der Verarmungsschicht δ , die mit $\dot{V}^{-1/3}$ (siehe Gleichung 2.14) sehr viel langsamer abnimmt als der Massentransport limitierende Strom I_{lim} mit $\dot{V}^{1/3}$ (siehe Gleichung 5.2) zunimmt.

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Verarmungsschicht auf weitere Elektroden im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt des Mikrokanals betrachtet. Abbildung 5.8 zeigt das Stromdichtevehrhältnis $j_{\text{WEx}}/j_{\text{WE1}}$ der Stromdichten, gemessen an einer Elektrode WEx und der Elektrode WE1 bei steigender Deanzahl. Die maximale Deanzahl von 22,1 entspricht dabei einem Volumenstrom von 100 mL/h . Das Stromdichtevehrhältnis $j_{\text{WEx}}/j_{\text{WE1}}$ erlaubt einen direkten Rückschluss auf die Stromdichte und folglich auch auf den vorliegenden Massentransport an der WEx im Vergleich zur WE1. Während bei einem Verhältnis von <1 auf einen durch Diffusion limitierenden Massentransport geschlossen werden kann, liegt bei einem Verhältnis von >1 ein zusätzlicher konvektiver Massentransport an der WEx vor. Für die Unsicherheitsbetrachtung wurde die Standardabweichung für den Mittelwert berechnet und als Fehlerbalken in Abbildung 5.8 dargestellt. Abbildung 5.8 zeigt, dass die Stromdichte an der WE2 um ca. 30 % kleiner ist als die Stromdichte an der WE1. Dies liegt an der gebildeten Verarmungsschicht, die die Konzentration und dadurch auch die Stromdichte an der WE2 im Vergleich zur WE1 absenkt. Das Stromdichtevehrhältnis $j_{\text{WE2}}/j_{\text{WE1}}$ ist mit steigender Deanzahl konstant. Der Grund dafür ist, dass im geraden Kanalabschnitt kein zusätzlicher konvektiver Massentransport

durch die Sekundärströmung auftritt, sodass der massentransportlimitierende Strom an beiden Elektroden mit $\dot{V}^{1/3}$ (siehe Gleichung 5.2) zunimmt. Im Vergleich zur WE2 steigt für die nachfolgenden Elektroden im geraden Kanalabschnitt das Stromdichtevehrhältnis j_{WEx}/j_{WE1} wieder an, da die Konzentration sich mit fortschreitender Position im Kanal durch Diffusion der Ausgangskonzentration c_0 angleicht. Somit weist die Elektrode WE5 nur noch eine um etwa 10 % geringere Stromdichte als die Elektrode WE1 auf. Bei den Elektroden in der Kurve (WE6, WE7, WE8) ist dagegen ein ansteigendes Stromdichtevehrhältnis mit steigender Deanzahl zu beobachten. Dies liegt an den Dean-Wirbeln, die in der Kurve auftreten und für einen konvektiven Massentransport der reaktiven Spezies zur Elektrode sorgen. In der Abbildung 5.2 konnte bereits festgestellt werden, dass die Verarmungsschicht in der Kurve an die innere Kanalwand gedrückt wird und dies zu einer höheren Reaktionsrate und somit zu einer höheren Stromdichte im Vergleich zu den Elektroden im geraden Kanalabschnitt des Mikrokanals führt. In Abbildung 5.8 wird klar, dass, je weiter sich die Elektrode in der Kurve befindet, desto eher das Stromdichtevehrhältnis mit dem Wert 1 erreicht und die Stromdichte der WE1 überschritten wird. Die Stromdichte, die an der Elektrode WE7 gemessen wurde, überschreitet die Stromdichte der WE1 erst ab einer Deanzahl von $De \approx 11$. Dagegen überschreitet die Stromdichte der WE8 die Stromdichte, die an der WE1 gemessen wurde, schon bei einer Deanzahl von $De \approx 8,7$. Dies lässt sich damit erklären, dass am Ende der Kurve, an der Elektrode

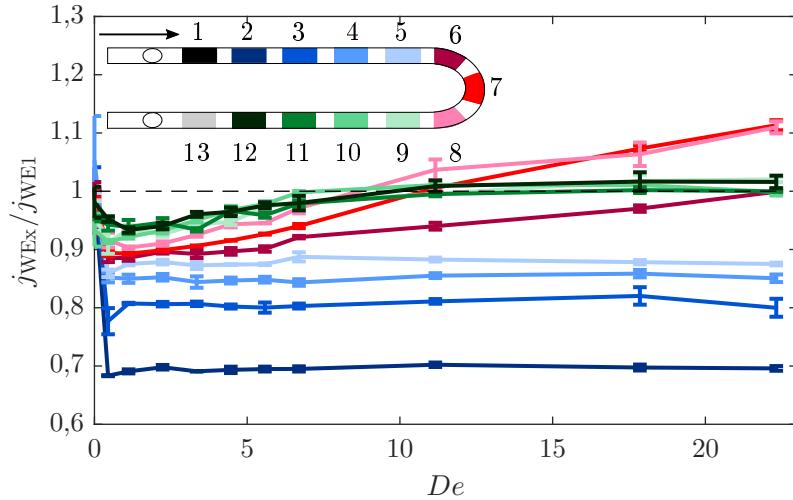


Abbildung 5.8: Verhältnis der parallel gemessenen Stromdichte j_{WEx} der Elektrode WEx , die sich an einer variablen Position im Mikrokanal befindet, und der Stromdichte j_{WE1} der Elektrode WE1. Die Verarmungsschicht, die sich an der Elektrode WE1 bildet, senkt die Stromdichte der nachfolgenden Elektroden im Mikrokanal. An den Elektroden in der Kurve ist die Stromdichte aufgrund des zusätzlichen konvektiven Massentransports durch die Dean-Wirbel größer als an der Elektrode WE1, wodurch sich Werte > 1 ergeben.

trode WE8, die Verarmungsschicht aufgrund der längeren Lauflänge bereits weiter an die innere Kanalwand verschoben wurde. Anhand der Abbildung 5.8 lässt sich die Erhöhung der Stromdichten im gekrümmten Kanalabschnitt zudem quantifizieren. Bei einer Deanzahl von 22,1 kann an den Elektroden WE7 und WE8 eine um etwa 11 % höhere Stromdichte als an der Elektrode WE1 festgestellt werden. An den Elektroden nach der Kurve erreicht die gemessene Stromdichte die Stromdichte der Elektrode WE1 ab einer Deanzahl von $De \approx 7$, da die an der WE1 gebildete Verarmungsschicht an diesem Punkt fast vollständig verdrängt ist. Dadurch liegt an den Elektroden nach der Kurve (WE9 bis WE13) bei der Deanzahl $De \approx 7$ wieder die Ausgangskonzentration c_0 vor. Daraus resultiert für die Elektroden WE9 bis WE13 ein gleiches Stromdichteverhältnis, welches bei steigender Deanzahl konstant bleibt, da nach der Kurve kein zusätzlicher konvektiver Massentransport mehr auftritt.

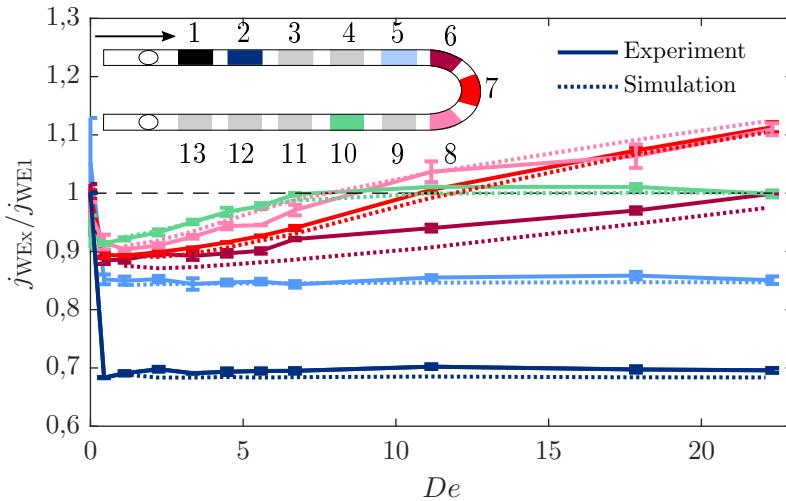


Abbildung 5.9: Experimentelle und numerische Ergebnisse des Verhältnisses der parallel gemessenen Stromdichte j_{WEx} an einer Elektrode WEx , die sich an einer variablen Position im Mikrokanal befindet, und der Stromdichte j_{WE1} der Elektrode $WE1$ bei steigendem Volumenstrom, wodurch sich Deanzahlen im Bereich von 0 bis 22,1 ergeben.

Abbildung 5.9 stellt das Stromdichteverhältnis j_{WEx}/j_{WE1} der experimentellen und numerischen Ergebnisse für ausgewählte Elektroden gegenüber. Es zeigt sich, dass die numerischen und experimentellen Ergebnisse sehr gut übereinstimmen. Allerdings sind die experimentellen Stromdichten zum Teil geringfügig größer als die der numerischen Ergebnisse. Der Hauptgrund ist vermutlich der ideal quadratische Querschnitt, der in den numerischen Simulationen zur Vereinfachung verwendet wurde. Zusätzlich wird in der Abbildung 5.9 deutlich, dass die Stromdichteverhältnisse der Elektroden in der Gera den j_{WEx}/j_{WE1} und j_{WEx}/j_{WE5} von den numerischen Simulationen, wie zu erwarten, konstant mit steigender Deanzahl sind. Dagegen kommt es in den experimentellen Ergebnissen teilweise zu Schwankungen im konstanten Wert des Stromdichteverhältnisses. Dies könnte auf den im Experiment nicht ideal vorherrschenden Randbedingungen be-

ruhen, wie den Wandrauigkeiten im Mikrokanal oder geringen Lufteinschlüssen im Mikrokanal, die einen minimal schwankenden Volumenstrom hervorrufen. Bei der Elektrode WE6 kommt es dagegen zu einer etwas größeren Abweichung zwischen den numerischen und experimentellen Ergebnissen. Das Stromdichtevehältnis j_{WE_X}/j_{WE_6} im Experiment liegt etwas weiter oberhalb der numerischen Ergebnisse. Eine mögliche Erklärung für die größeren Abweichungen in den numerischen Simulationen an der WE6 ist das höhere Fehlerpotential am Anfang der Kurve aufgrund der noch nicht vollständig eingelaufenen Sekundärströmung.

5.7 Vergleich gerades Mikrosystem mit gekrümmtem Mikrosystem

In den vorherigen Unterkapiteln 5.5 und 5.6 wurden bisher nur einzelne Elektroden bzw. zwei parallel geschaltete Elektroden in der MFC4 betrachtet. Durch die experimentellen und numerischen Ergebnisse konnte bereits der starke Einfluss der Verarmungsschicht sowie der Einfluss des konvektiven Massentransports der reaktiven Spezies durch die Sekundärströmung im gekrümmten Kanalabschnitt auf die Stromdichte verdeutlicht werden. Im folgenden Abschnitt wird der gesamte gerade Kanalabschnitt mit dem gekrümmten Kanalabschnitt der MFC4 verglichen, um ein gesamtheitliches Urteil über die gekrümmte Kanalgeometrie treffen zu können. Abbildung 5.10 zeigt die Konzentrationsverteilung des Ferrocyanids im Querschnitt des geraden bzw. gekrümmten Teil des Mikrokanals an drei verschiedenen Positionen im Kanal bei einem geringen (a) und einem hohen (b) Volumenstrom. Im Unterschied zu den vorherigen Untersuchungen liegt nun an allen fünf Elektroden ein Potential von 400 mV an. Aufgrund der elektrochemischen Reaktion an den oberen Elektroden entsteht an allen fünf oberen Elektrodenoberflächen eine Verarmungsschicht. Diese Verarmungsschicht weitet sich mit fortschreitender Position im Kanal immer weiter aus. Daraus resultiert eine abnehmende Stromdichte von Elektrode zu Elektrode. Aufgrund des geringen Volumenstroms ($\dot{V} = 10 \text{ mL/h}$) und der damit einhergehenden geringen Deanzahl ($De = 2,2$) nimmt sowohl im geraden als auch im gekrümmten Kanalstück die Stromdichte von Elektrode zu Elektrode gleich ab. Die Stromdichte an der ersten Elektrode im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt beträgt noch $1,2 \text{ mA/cm}^2$, wohingegen die Stromdichte an der fünften Elektrode im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt nur noch $0,6 \text{ mA/cm}^2$ beträgt. Anders verhält es sich bei einer höheren Deanzahl ($De = 22,1$), wie in Abbildung 5.10 (b) zu erkennen ist. Ein höherer Volumenstrom ($\dot{V} = 100 \text{ mL/h}$) verursacht eine abnehmende Dicke der Verarmungsschicht, was zu einem steileren Konzentrationsgradienten und somit zu einem höheren Massentransport zur Elektrode und folglich zu einer höheren Reaktionsrate und Gesamtstromdichte führt. Zugleich kommt es bei einem höheren Volumenstrom zu deutlich ausgeprägten Dean-Wirbeln im gekrümmten Kanalabschnitt. Durch die Dean-Wirbel wird im gekrümmten Kanalabschnitt die Verarmungsschicht bei einem hohen Volumenstrom zusätzlich an die innere Kanalwand verschoben und gleichzeitig frische Reaktandenlösung zur Elektrode transportiert. Dieser Effekt wird stromabwärts in der Kurve und bei höheren Volumenströmen, und damit bei höheren Deanzahlen, größer. Dies hat eine sehr ungleichmäßige Stromdichteveerteilung über der Elektrode im gekrümmten Kanalabschnitt zur Folge. Aufgrund der Charakteristik der Dean-Wirbel ist die Stromdichte

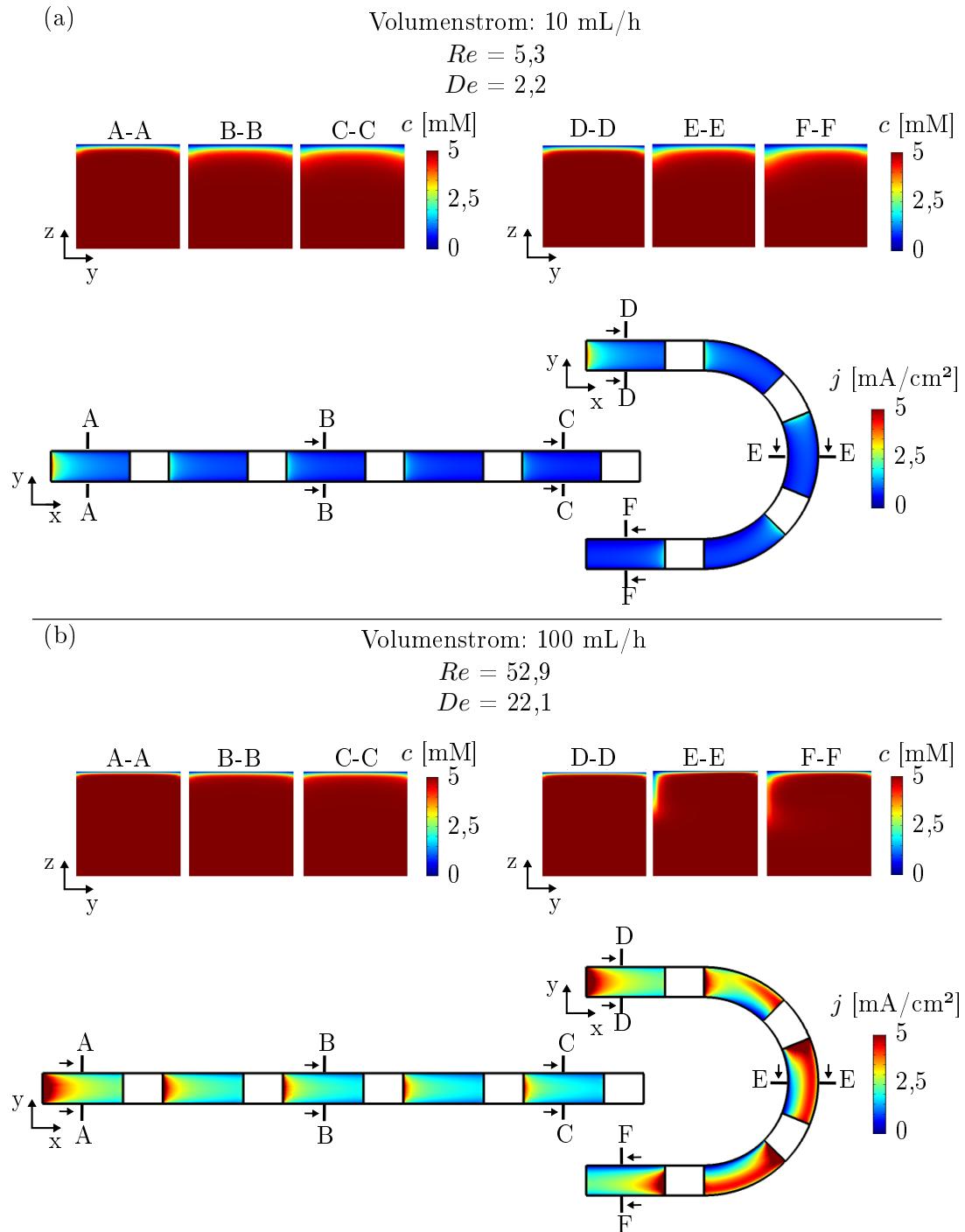


Abbildung 5.10: Querschnittsansicht der Konzentrationsverteilung von Ferrocyanid an drei verschiedenen Positionen im Kanal und Entwicklung der Stromdichte im geraden (links) und gekrümmten (rechts) Kanalabschnitt bei zwei verschiedenen Volumenströmen.

an der äußereren Kanalwand deutlich erhöht. Entlang der Schnittlinie B-B im geraden Kanalabschnitt ergeben sich für einen Volumenstrom von 100 mL/h eine maximale bzw. minimale Stromdichte von 1,6 mA/cm² bzw. 0,8 mA/cm². Entlang der Schnittlinie E-E im gekrümmten Kanalabschnitt beträgt die maximale bzw. minimale Stromdichte dagegen 3,9 mA/cm² bzw. 0,3 mA/cm². In der Kurve ist die Steigerung der Stromdichte an der Außenwand somit höher als der Verlust an der Innenwand, was zu einer deutlich besseren Gesamtstromdichte des gekrümmten Teils im Vergleich zum geraden Teil des mikrofluidischen Systems führt. Dies wird in Abbildung 5.11 deutlich. Abbildung

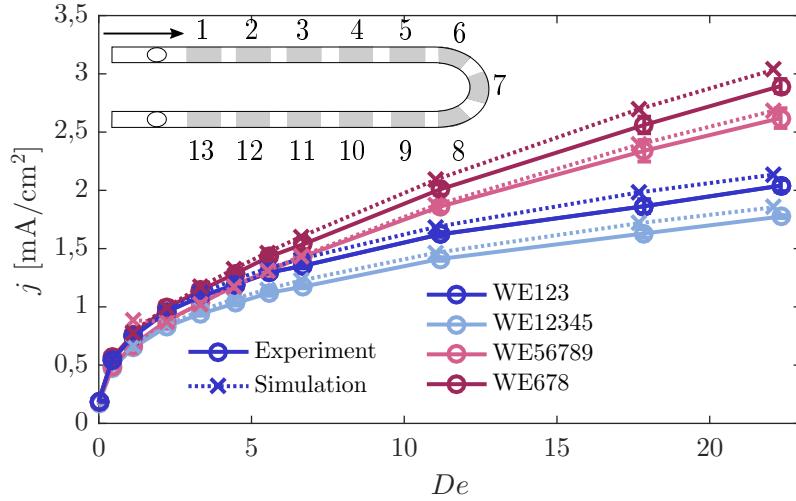


Abbildung 5.11: Numerische und experimentelle Ergebnisse der Stromdichte gemessen an 3 und 5 Elektroden im geraden bzw. gekrümmten Kanalabschnitt.

5.11 zeigt die Stromdichte, die sich bei der oxidativen Umwandlung von Ferrocyanid an den Elektroden im geraden (WE123 bzw. WE12345) und gekrümmten (WE678 bzw. WE56789) Kanalabschnitt in den chronoamperometrischen Messungen bzw. den numerischen Simulationen ergaben. Die Stromdichte der drei Elektroden liegt oberhalb von der Stromdichte der fünf Elektroden, da sich bei drei Elektroden eine weniger ausgeprägte Verarmungsschicht ausbildet, die die Stromdichte senkt. Bei Verwendung der Elektroden in der Krümmung kann bei 3 Elektroden eine 41 % höhere Stromdichte im Vergleich zum geraden Kanalabschnitt und bei 5 Elektroden eine 47 % höhere Stromdichte erzielt werden. Die numerischen Simulationsergebnisse liegen erneut oberhalb von den experimentellen Ergebnissen, was an den idealisierten Randbedingungen, die zur Vereinfachung in der Simulation als Annahme getroffen wurden, liegt. In den numerischen Simulationen wird eine ähnliche Steigerung der Stromdichte durch die Verwendung des gekrümmten Kanals erreicht. Bei 3 Elektroden wird eine 42 % höhere Stromdichte und bei 5 Elektroden eine um 44 % höhere Stromdichte erlangt.

5.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst der Einfluss einer sich bildenden Verarmungsschicht auf die Stromdichte an segmentierten Elektroden in einem geraden und gekrümmten Teil eines Mikrokanals untersucht. Durch eine elektrische Umwandlung einer reaktiven Spezies entsteht an der Elektrodenoberfläche eine Verarmungsschicht, die sich aufgrund von Diffusion ins Lösunginnere ausbreitet. Die Dicke der Verarmungsschicht nimmt aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports mit fortschreitender Position an einer eingeschalteten Elektrode und mit sinkendem Volumenstrom ($\dot{V}^{-1/3}$) zu. Je größer der Volumenstrom, desto dünner ist die Verarmungsschicht, was zu einem steilen Konzentrationsgradienten und somit zu einem hohen diffusiven Massentransport und zu einer hohen Reaktionsrate führt. Eine hohe Stromdichte ist die Folge. Das bedeutet, dass am Anfang einer Elektrode eine hohe Stromdichte erreicht wird, die mit fortschreitender Position abnimmt und mit steigendem Volumenstrom ($\dot{V}^{1/3}$) zunimmt.

Im gekrümmten Kanalabschnitt wird die Verarmungsschicht aufgrund der Dean-Wirbel verdrängt und die Elektrode dadurch mit frischen Reaktanden versorgt. In den Experimenten wird dementsprechend eine um bis zu 13 % höhere Stromdichte an einer einzelnen Elektrode im gekrümmten Kanalabschnitt im Vergleich zur Elektrode im geraden Kanalabschnitt bei einer Deanzahl von $De = 22,1$ erreicht.

Bei Betrachtung mehrerer Elektroden wird der starke Einfluss der Verarmungsschicht auf die resultierende Stromdichte im Mikrokanal deutlich. Die Bildung der Verarmungsschicht senkt die Konzentration des Ferrocyanids an den darauffolgenden Elektroden stark ab. Als Folge wird die Stromdichte an den Elektroden im geraden Kanalabschnitt stark reduziert. In der Kurve wird die Verarmungsschicht dagegen an die innere Kanalwand transportiert und die Elektrodenoberfläche mit frischen Reaktanden versorgt. Somit wird der negative Einfluss der Verarmungsschicht durch den zusätzlichen konvektiven Massentransport aufgrund der Sekundärströmung in der Kurve stark reduziert. Dadurch kann in den Experimenten eine um insgesamt 47 % höhere Stromdichte bei Verwendung des gekrümmten Mikrokanals (WE5 bis WE9) statt des geraden Mikrokanals (WE1 bis WE5) bei einer Deanzahl von $De = 22,1$ erzielt werden. Eine noch erheblichere Steigerung der Stromdichte kann durch den Gebrauch einer vollflächigen Elektrode statt segmentierter Elektroden realisiert werden.

6 Mikrofluidische Brennstoffzelle

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Dean-Wirbel auf die Leistung der gekrümmten mikrofluidischen Brennstoffzelle unter Verwendung eines Brennstoffs und Oxidanten untersucht. Zu diesem Zweck werden zunächst numerische Simulationen vorgestellt. Anhand von Polarisations- und Leistungsdichtekurven wird der gerade Kanalabschnitt der mikrofluidischen Brennstoffzelle mit dem gekrümmten Kanalabschnitt bei unterschiedlichen Volumenströmen miteinander verglichen und auf Basis von Konzentrations- und Stromdichteveerteilungen ausgewertet. Dabei wird das Augenmerk nicht nur auf die vorher ausführlich betrachtete Verarmungsschicht gelegt, sondern auch auf die Diffusionsschicht, die sich zwischen dem Brennstoff und dem Oxidanten bildet.

Zusätzlich werden elektrochemische Experimente durchgeführt, um die numerischen Ergebnisse zu ergänzen und insbesondere auch parasitäre Reaktionen zu berücksichtigen. Es werden Polarisationskurven in der MFC4 unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant aufgenommen.

Da es bei den elektrochemischen Untersuchungen im geraden Kanalabschnitt der MFC4 zu deutlichen Diskrepanzen zwischen verschiedenen Messungen kam, wurde die Fluidverteilung mit Hilfe von APTV-Experimenten genauer überprüft und die Einströmung der beiden Fluide am Mikrokanaleinlass experimentell erfasst.

6.2 Numerische Simulation

Die numerischen Simulationen wurden in einem gekrümmten Mikrokanal mit segmentierten Elektroden, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, ausgeführt. Im Vergleich zur realen MFC4 wurde zur Vereinfachung jedoch ein quadratischer Kanalquerschnitt von $H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ und eine Einlasslänge von $L = 2,0319 \text{ mm}$ gewählt. Die Simulationen gestalten sich analog zur Beschreibung in Kapitel 2.4 mit den in Tabelle 6.1 aufgelisteten Parametern. In der oberen Hälfte des Kanaleinlasses (Anode) wurde die Anfangskonzentration des Brennstoffes $c_A = c_{A,0}$ als Randbedingung vorgegeben, während die Konzentration des Oxidanten $c_C = 0$ entspricht. An der unteren Hälfte des Kanaleinlasses

Tabelle 6.1: Parameter für die numerische Simulation der mikrofluidischen Brennstoffzelle.

Parameter	
Konzentration Brennstoff $c_{A,0}$	0,5 M
Konzentration Oxidant $c_{C,0}$	0,01 M
Diffusionskoeffizient D_A [114]	$1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusionskoeffizient D_C [114]	$1,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Austauschstromdichte $j_{0,A}$ [107]	10 mA/cm^2
Austauschstromdichte $j_{0,C}$ [107]	$0,1 \text{ mA/cm}^2$
Transferkoeffizient α	0,5

(Kathode) wurden die Randbedingungen $c_C = c_{C,0}$, $c_A = 0$ festgelegt. Zur Generierung der Polarisationskurven wurde die Anode geerdet und an die Kathode das Zellpotential ϕ_s angelegt. Die Berechnung der laminaren Strömung basiert auf dem Netz aus Kapitel 4. Für die Simulationen des Massentransports (Transport of diluted Species) und der elektrochemischen Reaktion (Secondary Current Distribution) wurde hingegen ein benutzerdefiniertes Netz mit der voreingestellten Feinheit *finer* generiert. Im Kanalabschnitt mit den eingeschalteten Elektroden wurde die Auflösung zusätzlich mit der voreingestellten Feinheit *extremely fine* erhöht. Weiterhin wurden jeweils 7 Wandschichten an den Kanalwänden und zwischen der Anoden- und Kathodenhalbseite eingefügt (siehe Anhang Abbildung A.15). Insgesamt hat das Netz eine Elementanzahl von ca. 3.850.000 Elementen. Die Berechnungen umfassen drei unterschiedliche Volumenströme (10 mL/h, 30 mL/h, 100 mL/h).

6.3 Experimentalteil

Elektrochemische Experimente

Die mikrofluidische Brennstoffzelle wurde unter Verwendung eines Brennstoffs und eines Oxidanten bei unterschiedlichen Volumenströmen getestet. Dazu wurden Polarisationskurven mit Hilfe eines computergesteuerten Potentiostaten (VSP-300, Biologic Science Instruments, EC-Lab Software) bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Brennstoff dient eine 0,5 M Ameisensäure in 0,1 M Schwefelsäure (ORG Laborchemie GmbH) und als Oxidant eine 0,01 M Kaliumpermanganatlösung in 0,1 M Schwefelsäure (ORG Laborchemie GmbH). Zur Förderung des Fluids kommt eine Spritzenpumpe (neMESYS, Cetoni GmbH) zum Einsatz, die die jeweilige Lösung mit Hilfe von 10 mL Glasspritzen (ILS GmbH) und Teflonschläuchen der MFC4 (siehe Kapitel 3.4) durch die beiden Einlässe zuführt. Vor dem Start der elektrochemischen Messungen wurden Luftblasen aus dem System entfernt. Die segmentierten Elektroden ermöglichen Messungen an verschiedenen Positionen im Kanal sowie mit einer unterschiedlichen Anzahl an Elektroden. Die Kathode wurde dabei immer gegenüber der Anode positioniert. Die Erfassung der Polarisationskurven erfolgte mittels chronoamperometrischer Messungen. Dazu wurde als Startpotential das OCV gewählt, während das Endpotential aufgrund von Nebenreaktionen bei ca. 400 mV lag. Das Potential wurde jeweils für 2 Minuten angelegt und der sich einstellende stationäre Strom für die Erstellung der Polarisationskurve genutzt. Abschließend erfolgte eine Mittelwertbildung aus vier separaten Messungen. Messwerte, die größer bzw. kleiner als der Mittelwert $+/-$ die Standardabweichung waren, wurden als Ausreißer entfernt. Die Kontaktierung geschah elektrodenseitig durch Federkontaktestifte. Hierbei wurde die Anode mit dem CE-und RE-Anschluss (engl. counter electrode, CE bzw. engl. reference electrode, RE) und die Kathode mit dem WE-Anschluss des Potentiostaten verbunden. Nachdem das Fluid die Brennstoffzelle passiert hat, wurde es in einem Auslassbehälter gesammelt. Mittels der Elektrodenfläche (pro Elektrode: 0,732 mm²) wurde die Stromdichte bzw. die Leistungsdichte berechnet.

Vor der Aufnahme der Polarisationskurven wurden die Platinelektroden konditioniert. Dazu wurden ca. 100 Zyklen in einer 0,1 M Schwefelsäure-Lösung an den zu untersuchen-

den Elektroden bei einem Volumenstrom von 2,5 mL/h und einer Scanrate von 250 mV/s (vs. quasi Pt-Referenzelektrode) aufgenommen, bis die bekannte Charakteristik einer sauberen polykristallinen Pt-Oberfläche erreicht war. Ein Zyklus der CVs ist beispielhaft in Abbildung A.1 dargestellt.

APTV-Messungen

Die APTV-Messungen wurden zum einen im geraden Teil der MFC4 zwischen der WE1 und der WE2 durchgeführt und zum anderen direkt am zweiten Einlassloch der MFC4 (siehe Abbildung 3.4). Der experimentelle Aufbau und die Messmethode der APTV sind in Kapitel 9.3 erläutert.

Zunächst wurde mit Hilfe der APTV-Messungen zwischen der WE1 und der WE2 die Partikelverteilung im geraden Kanalabschnitt betrachtet. Dazu wurde eine Partikellösung mit 5 µm fluoreszierenden Polystyrol-Partikeln (Ex/Em: 530 nm/607 nm, PS-FluoRed, MicroParticles GmbH), dispergiert in einer Wasser-Glycerin-Lösung mit einem konstanten Volumenstrom (je 2,5 mL/h bzw. je 25 mL/h), zum ersten Einlassloch und eine Wasser-Glycerin-Lösung ohne fluoreszierende Polystyrol- Partikel zum zweiten Einlassloch der MFC4 zugeführt. Für die Dichte anpassung der Lösung auf die Dichte der Partikel von ca. 1,05 g/cm³ wurde der Glycerinanteil der Lösung auf ca. 20 Gew.-% eingestellt [108]. Dadurch konnte die Sedimentation der Partikel gering gehalten werden.

Für die Messungen am Kanaleinlass wurde in beide Einlässe eine Wasser-Glycerin-Lösung mit fluoreszierenden Polystyrol-Partikeln mit Hilfe von zwei Spritzenpumpen (neMESYS, Cetoni GmbH) und zwei 10 mL Glasspritzen (ILS Inovative Laborsysteme GmbH) mit einem konstanten Gesamtvolumenstrom (50 mL/h) durch den Mikrokanal gepumpt und in einem Auslassbehälter aufgefangen.

Das Messvolumen wurde während der Messungen mit einem inversen Mikroskop (Axio Observer 7, Zeiss GmbH), ausgestattet mit einem Zeiss Plan-Neofluar 20 × /0,4 Objektiv, mit einer Vergrößerung von $M = 20$ betrachtet. Das Mikroskop ist mit einem dichroitischen Spiegel (Langpass, Cuton 567 nm, DMLP567T, Thorlabs Inc.) und einem Langpass- Filter (Cuton 550 nm, FELH0550, Thorlabs Inc.) versehen. Des Weiteren wurde eine Zylinderlinse mit einer Brennweite von $f = 200$ mm vor dem Kamerasensor der sCMOS-Kamera (Auflösung: 2160 × 2.560 px, imager sCMOS, LaVision GmbH) positioniert. Dies führt zu einer Messvolumentiefe von $\Delta z \approx 80$ µm, welche damit kleiner als die Mikrokanalhöhe von 525 µm ist. Um die gesamte Mikrokanalhöhe dennoch vollständig zu erfassen, wurde in 25 µm Schritten durch den Mikrokanal traversiert. In allen Messungen wurden pro Fokusposition je 1000 Doppelbilder mit einer Bildrate von 20 Hz aufgenommen. Anschließend wurden die Bilder vorverarbeitet, indem das Hintergrundrauschen, das zum Beispiel aus anhaftenden Partikeln an der unteren Kanalwand resultiert, entfernt wurde. Dazu wurde die minimale Intensität für jedes Pixel über alle 1000 Bilder einer Messposition bestimmt und von jedem einzelnen Bild der Messposition abgezogen. Im Anschluss wurden die aufgenommenen Bilder der einzelnen Messungen ausgewertet. Die Bestimmung der 3D-Partikelposition im Messvolumen und der Verschiebungsvektoren erfolgte nach dem in [109–111] beschriebenen Verfahren und wurde mit Hilfe einer internen APTV-Matlab-Toolbox ausgeführt. Die Partikelposition in der x, y -Ebene wird

subpixelgenau durch einen Gaußfit aus der Intensität bestimmt. Die Tiefenposition der Partikel konnte dabei durch die Bestimmung der Länge der Halbachsen der ellipsenförmigen Partikelbilder und einem geeigneten Kalibrierverfahren, erläutert in Cierpka et al. [109], ermittelt werden. Für die Geschwindigkeitsmessungen am Kanaleinlass wurden die Verschiebungsvektoren der Partikel mit Hilfe eines „Nächsten-Nachbar“-Algorithmus berechnet. Im Anschluss wurden die Geschwindigkeitsvektoren aus allen 1000 Bildern auf einem rechteckigen Gitter ensemblegemittelt und interpoliert. Dabei wurde der Gaußgewichtete-Mittelwert, mit Wichtung nach dem Abstand zwischen Geschwindigkeitsvektor und dem jeweiligen Gitterknoten, verwendet. In Strömungsrichtung wurden die Geschwindigkeitsvektoren über einen Strecke von $x = 250 \mu\text{m}$ gemittelt. Für die Betrachtung der Geschwindigkeitsfelder im Kanalquerschnitt wurde ein 2D-Gitter, bestehend aus sich um 50 % überlappenden Rechtecken ($y \times z = 25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$), genutzt.

6.4 Numerische Ergebnisse

Im Folgenden wird die Entwicklung der Verarmungsschicht und die resultierende Stromdichte im geraden und gekrümmten Abschnitt der mikrofluidischen Brennstoffzelle durch numerische Simulationen miteinander verglichen. In Abbildung 6.1 (a) ist die Konzentrationsverteilung des Oxidanten und die Stromdichte an der Kathode entlang der ersten drei Elektroden im geraden Kanalabschnitt bei drei unterschiedlichen Volumenströmen und einem Zellpotential von $\phi_s = 800 \text{ mV}$ dargestellt. Die Oxidantenkonzentration im Lösungssinneren der Kathoden-Halbseite beträgt $c_{C,0} = 10 \text{ mM}$ und in der Anoden-Halbseite $c_{C,0} = 0 \text{ mM}$. Zwischen dem Brennstoff und dem Oxidanten bildet sich eine Diffusionsschicht, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels eingehender diskutiert wird. Aufgrund der elektrochemischen Reaktion bildet sich an den drei Kathoden eine Verarmungsschicht. Diese Konzentrationsgrenzschicht erstreckt sich aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports von 0 mM an der Elektrode bis hin zu 10 mM ins Lösungssinnere der Kathoden-Halbseite. Wie bereits in Kapitel 5 dargelegt, nimmt die Dicke dieser Verarmungsschicht mit fortschreitender Position im Kanal zu. Als Folge ist die Stromdichte jeweils am Anfang der Elektrode noch relativ hoch und nimmt anschließend entlang der Elektrode stark ab. Zusätzlich steigt die Dicke der Verarmungsschicht durch den diffusionsbegrenzten Massentransport von Elektrode zu Elektrode, weshalb die Stromdichte von Elektrode zu Elektrode sinkt. Die Gesamtstromdichte an der ersten Elektrode beträgt bei 10 mL/h im geraden Kanalabschnitt noch $24,0 \text{ mA/cm}^2$ und an der dritten Elektrode nur noch $14,6 \text{ mA/cm}^2$. Durch Erhöhung des Volumenstroms verringert sich die Dicke der Verarmungsschicht aufgrund der verkürzten Zeitskala, die für Diffusionsprozesse zur Verfügung steht. Mit abnehmender Dicke der Verarmungsschicht kommt es zu einem steileren Konzentrationsgradienten und dadurch zu einem höheren diffusiven Massentransport und zu einer höheren Reaktionsrate. Demzufolge erhöht sich die Stromdichte an der Elektrode mit steigendem Volumenstrom. Dabei steigt die maximale Stromdichte in der geraden mikrofluidischen Brennstoffzelle an der Schnittlinie B-B von $17,0 \text{ mA/cm}^2$ bei 10 mL/h auf $39,7 \text{ mA/cm}^2$ bei 100 mL/h an. Im gekrümmten Abschnitt der mikrofluidischen Brennstoffzelle wird die Verarmungsschicht durch die Dean-Wirbel an die innere Kanalwand verschoben und die Elektrode gleichzeitig mit frischen

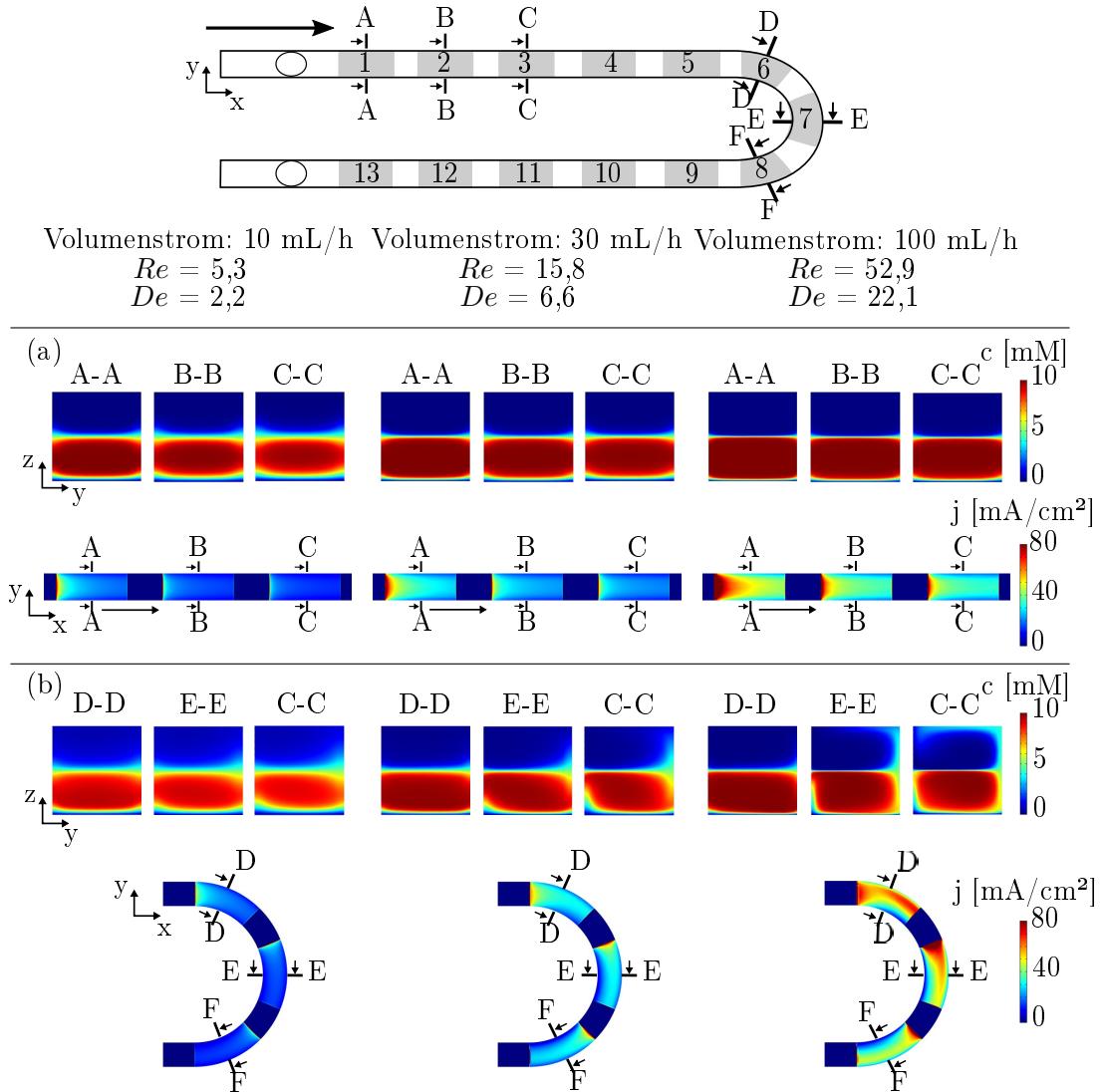


Abbildung 6.1: Querschnittsansicht der Konzentrationsverteilung des Oxidanten an verschiedenen Positionen im Kanal und Entwicklung der Stromdichte im geraden (a) und gekrümmten (b) Mikrokanal bei drei verschiedenen Volumenströmen.

Reaktanden versorgt (siehe Abbildung 6.1 (b)). Dieser Effekt nimmt mit fortschreitender Position in der Kurve und bei steigendem Volumenstrom bzw. höheren Deanzahlen zu. Der Abtransport der Verarmungsschicht führt zu einer sehr niedrigen Stromdichte an der inneren Kanalwand und zu einer hohen Stromdichte an der äußeren Kanalwand der gekrümmten Elektroden. Entlang der Schnittlinie E-E ist die maximale und minimale Stromdichte bei einem Volumenstrom von 100 mL/h: $54,9 \text{ mA/cm}^2$ und $9,2 \text{ mA/cm}^2$. Im geraden Kanalabschnitt liegt die maximale und minimale Stromdichte dagegen bei $39,5 \text{ mA/cm}^2$ und $21,5 \text{ mA/cm}^2$. Dies zeigt, dass der Anstieg der Stromdichte an der äußeren Wand durch Verwendung eines gekrümmten Mikrokanals größer ist als der Verlust an der inneren Wand der Elektrode. Beim Vergleich der Gesamtstromdichte vom geraden Abschnitt und gekrümmten Abschnitt der mikrofluidischen Brennstoffzelle ist eindeutig festzustellen, dass im gekrümmten Abschnitt der Brennstoffzelle für einen Volumenstrom von 30 mL/h und 100 mL/h eine deutlich höhere Stromdichte erzielt werden kann als im geraden Abschnitt der mikrofluidischen Brennstoffzelle (siehe Abbildung 6.2).

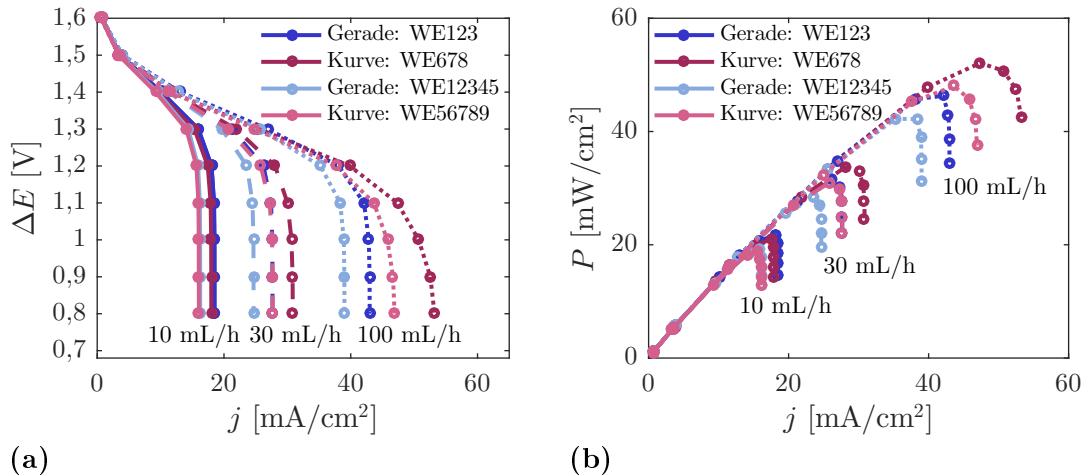


Abbildung 6.2: (a) Polarisationskurven und (b) Kurve der Leistungsdichte der geraden und gekrümmten mikrofluidischen Brennstoffzelle bei drei unterschiedlichen Volumenströmen.

Abbildung 6.2 zeigt die Polarisationskurve und die Kurve der Leistungsdichte des geraden und gekrümmten Abschnitts der mikrofluidischen Brennstoffzelle bei drei bzw. fünf eingeschalteten Elektroden bei drei unterschiedlichen Volumenströmen. Der Verlauf der Polarisationskurve stimmt mit der Polarisationskurve einer klassischen Brennstoffzelle (siehe Kapitel 2.3) sehr gut überein. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Bereich der Konzentrationsverluste, der sich durch einen starken Spannungsabfall η_{Konz} bei hohen Stromdichten auszeichnet. Es ist zu erkennen, dass die Massentransport limitierende Stromdichte (bei $\Delta E = 700 \text{ mV}$) mit steigendem Volumenstrom ansteigt. Die Stromdichte an drei eingeschalteten Elektroden ist dabei größer als die Stromdichte an fünf eingeschalteten Elektroden, da der negative Einfluss der Verarmungsschicht bei fünf Elektroden eine noch stärkere Rolle spielt. Im gekrümmten Abschnitt der mikrofluidischen

Brennstoffzelle kann bei einem Volumenstrom von 30 mL/h eine um ca. 12 % (WE56789) bzw. 11 % (WE678) höhere Stromdichte als in der geraden mikrofluidischen Brennstoffzelle beobachtet werden. Die Leistungsdichte verzeichnet bei 30 mL/h eine Steigerung um ca. 9 % (WE56789) bzw. 7 % (WE678). Bei einem Volumenstrom von 100 mL/h kann sogar eine um ca. 20 % (WE56789) bzw. 24 % (WE678) höhere Stromdichte sowie eine um ca. 14 % (WE56789) bzw. 12 % (WE678) höhere Leistungsdichte als im geraden Kanalabschnitt erzielt werden. Die Zunahme der Stromdichte bei Verwendung von Brennstoff und Oxidant ist jedoch geringer als die beschriebene Steigerung der Stromdichte in Kapitel 5 bei Betrachtung des einfachen Redoxsystems.

Ein wichtiger Aspekt, der bei Verwendung von Brennstoff und Oxidant betrachtet werden muss, ist die Diffusionsschicht zwischen den beiden Fluiden. An der Grenzfläche zwischen den beiden Fluiden vermischen sich Brennstoff und Oxidant aufgrund von Diffusion, was zur Bildung einer Diffusionsschicht in halber Kanalhöhe führt. Die Konzentration in der Diffusionsschicht ist aufgrund der Vermischung von Brennstoff und Oxidant kleiner als die Ausgangskonzentration c_0 der beiden Reaktanden. Die Dicke der Diffusionsschicht nimmt mit zunehmender Lauflänge im Kanal zu. Als Folge ist die Diffusionsschicht am Anfang der Kurve an der Schnittlinie D-D in Abbildung 6.1 bereits deutlich größer als am Anfang des Mikrokanals an der Schnittlinie A-A. Des Weiteren wird die Diffusionsschichtdicke mit steigendem Volumenstrom (siehe Gleichungen 1.2 und 1.3) aufgrund der kürzeren Zeit, die für die Diffusionsprozesse zur Verfügung steht, kleiner. In der Kurve wird durch die Dean-Wirbel nicht nur die Verarmungsschicht an die innere Kanalwand transportiert, sondern auch die Diffusionsschicht an die obere und untere Elektrode. Infolge der Ausbreitung der Diffusionsschicht sinkt die Oxidantenkonzentration an der Kathode ab, was in Abbildung 6.3 (a) dargelegt ist. Abbildung 6.3 (a) zeigt die Oxidantenkonzentration an einzelnen Kathoden im Mikrokanal bei steigender Deanzahl und ausgeschalteten Elektroden. Bei kleinen Deanzahlen weicht die Oxidantenkonzentration c_C aufgrund der dickeren Diffusionsschicht von der Ausgangskonzentration c_0 ab. Mit zunehmender Deanzahl nähert sich die Konzentration c_C an den Kathoden WE1 bis WE6 bedingt durch eine dünnere Diffusionsschicht wieder der Ausgangskonzentration an. Dagegen kommt es an den Kathoden WE7 und WE8 in der Kurve bei hohen Deanzahlen zu einem hohen Konzentrationsabfall der Konzentration c_C . Dies ist durch die Dean-Wirbel begründet, die die Diffusionsschicht an die oberen und unteren Elektroden in der Kurve des Mikrokanals transportieren (siehe Abbildung 6.1 (b)). An der Kathode nach der Kurve (WE10) wirken keine Dean-Wirbel mehr auf die Diffusionsschicht, sodass sich die Konzentration c_C der Ausgangskonzentration $c_{C,0}$ wieder annähert. In Abbildung 6.3 (c) wird der zusätzliche Einfluss der Diffusionsschicht auf die Stromdichte j der MFC4 bei 700 mV an einzelnen Elektroden für steigende Deanzahlen deutlich. Durch die Dean-Wirbel in der Kurve des Mikrokanals und die dadurch hervorgerufene Verdrängung der Verarmungsschicht ist die Stromdichte j an den Elektroden WE6 und WE7 sehr viel größer als an den Elektroden im geraden Kanalabschnitt. An der Elektrode WE8 überwiegt dagegen der Einfluss der Diffusionsschicht. Durch den starken Abfall der Konzentration c_C an der Elektrode WE8 kommt es nicht wie erwartet zu einer Steigerung der Stromdichte, sondern zu einem Rückgang auf ein Niveau unterhalb dessen, was an den Elektroden im geraden Abschnitt des Mikrokanals (WE1 und WE5) erreicht wurde. Auch die Elektrode nach der Kurve

(WE10) erreicht durch den Abfall der Konzentration c_C bei hohen Deanzahlen nicht wie erwartet die gleiche Stromdichte wie die Stromdichte der Elektroden (WE1 und WE5) im geraden Abschnitt des Mikrokanals, sondern eine geringere Stromdichte.

Durch die Ausbreitung der Diffusionsschicht kommt es nicht nur zu einem Konzentrationsabfall der Oxidantenkonzentration c_C , sondern, wie in Abbildung 6.3 (b) dargestellt, auch zu einem Anstieg der Brennstoffkonzentration an der Kathode. Dadurch kann es

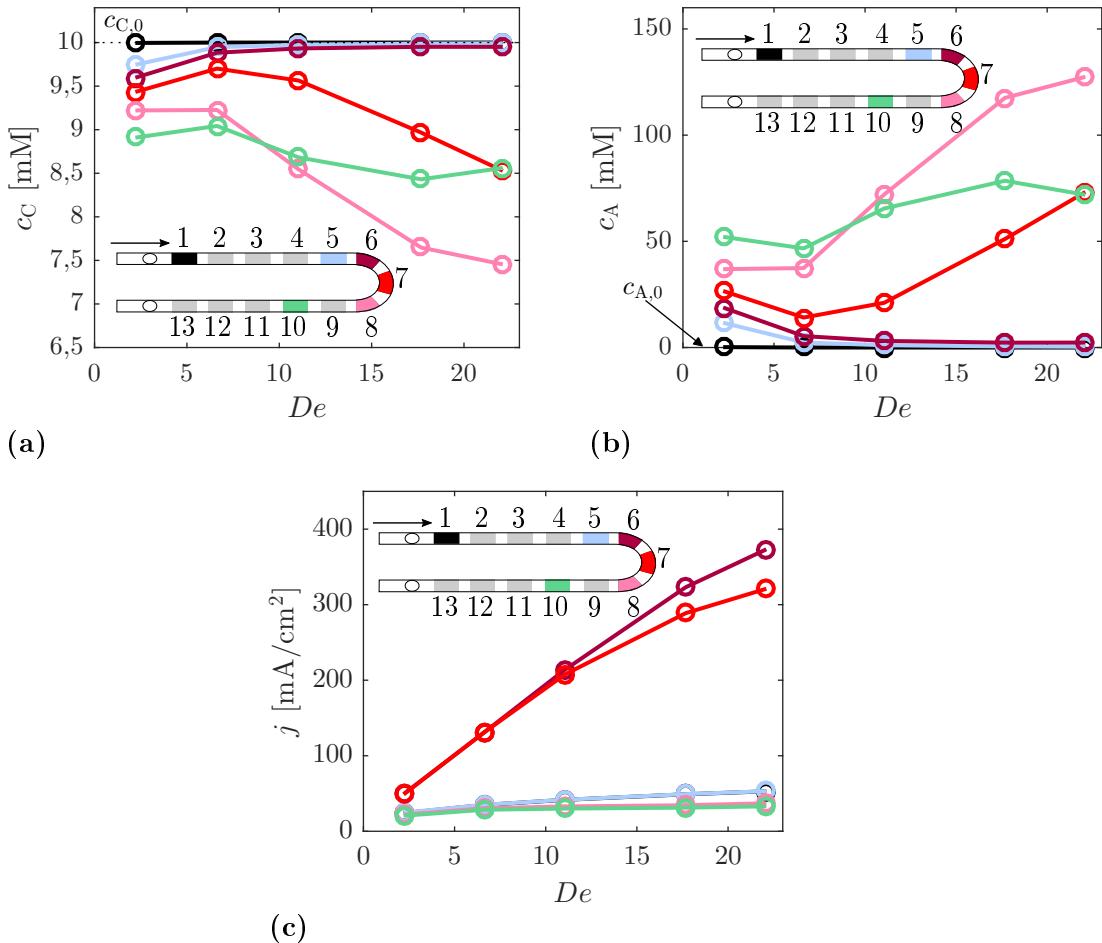


Abbildung 6.3: Einfluss der Diffusionsschicht auf die Oberflächenkonzentration von Brennstoff und Oxidant und die Stromdichte der mikrofluidischen Brennstoffzelle. Konzentration des (a) Oxidanten und des (b) Brennstoffs an der Kathode an verschiedenen Positionen im Kanal bei ausgeschalteten Elektroden. Aufgrund der Ausbreitung der Diffusionsschicht im Kanal ändert sich die Oberflächenkonzentration an den Elektroden. (c) Absolute Stromdichte bei 700 mV an einzelnen Elektroden im Kanal.

zusätzlich zu einer parasitären Reaktion an der Kathode kommen. Die Richtung des parasitären Stroms ist entgegengesetzt zum effektiven Strom, weshalb es zu einem starken Leistungsabfall kommen kann. Deshalb ist es notwendig, auch die parasitäre Reaktion an der Anode und Kathode zu berücksichtigen. Aufgrund der hohen Komplexität wird in dieser Arbeit auf die numerische Simulation der parasitären Reaktion verzichtet und stattdessen elektrochemische Experimente, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden, genutzt.

6.5 Elektrochemische Messergebnisse

Um die mikrofluidische Brennstoffzelle (MFC4) zu charakterisieren, wurden elektrochemische Messungen unter der Verwendung von einem Brennstoff und einem Oxidanten durchgeführt und im Folgenden dargestellt. Es wurden Polarisationskurven bei unterschiedlichen Volumenströmen aufgenommen, um zunächst den Massentransport limitierenden Strom miteinander zu vergleichen.

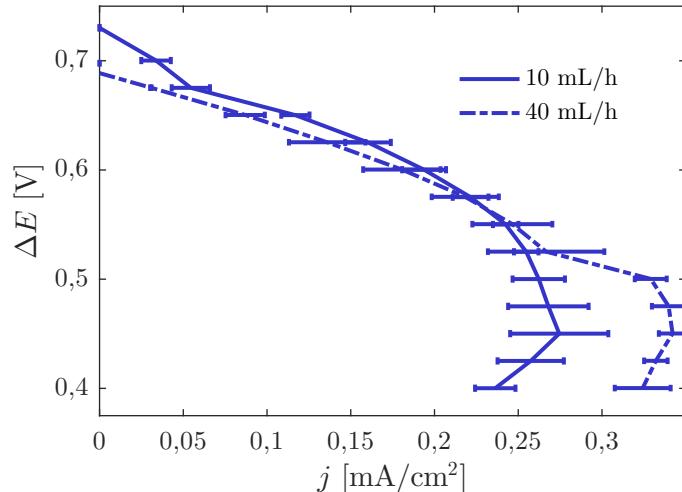


Abbildung 6.4: Experimentell ermittelte Polarisationskurven der MFC4 betrieben mit 0,5 M Ameisensäure und 0,01 M Kaliumpermanganatlösung, beides in 0,1 M Schwefelsäure gelöst. Die Messungen wurden im geraden Kanalabschnitt (WE1+WE2+WE3) bei zwei unterschiedlichen Volumenströmen durchgeführt.

Abbildung 6.4 zeigt die Polarisationskurven, die parallel an den ersten drei Elektroden im geraden Kanalabschnitt (WE1+WE2+WE3) der MFC4 gemessen wurden, bei zwei unterschiedlichen Volumenströmen (10 mL/h, 40 mL/h). Die aufgenommenen Polarisationskurven entsprechen denen einer konventionellen Brennstoffzelle mit den beschriebenen Verlustbereichen (siehe Kapitel 2.3). Dies bestätigt ausdrücklich die Funktionsfähigkeit der entwickelten membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle. Allerdings wird nur ein OCV von ca. 1 V erreicht, welches damit deutlich unterhalb der reversiblen Zellspannung von 1,706 V liegt. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass mit höherem Volumenstrom eine

um 20 % höhere mittlere Massentransport limitierende Stromdichte erzielt werden kann. Herausfordernd gestaltete sich die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant. Dabei war häufig eine Abhängigkeit des OCVs vom Volumenstrom messbar, die sich in vielen Messungen mit steigendem Volumenstrom durch einen starken Abfall des OCVs äußerte. Dies führte zum Verdacht, dass bei einem hohen Volumenstrom selbst im geraden Kanalabschnitt ein starker Übergang von Brennstoff an die gegenüberliegende Elektrode auftritt. Die in Kapitel 4.5 beschriebenen APTV Ergebnisse zeigten allerdings, dass im geraden Kanalabschnitt der MFC4 eine laminare Strömung mit vernachlässigbar kleinen Geschwindigkeitskomponenten in y - und z -Richtung vorliegt. Aus diesem Grund wurden weitere APTV-Messungen im Einlaufbereich der Strömung durchgeführt, die im anschließenden Kapitel vorgestellt werden.

6.6 APTV Ergebnisse

Um den Brennstoff-Crossover im geraden Kanalabschnitt zu untersuchen, wurden APTV-Messungen direkt hinter der ersten Elektrode durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung mit $5 \mu\text{m}$ großen Tracerpartikeln in den ersten Einlass (untere Kanalhälfte) und eine Lösung ohne Tracerpartikel in den zweiten Kanaleinlass (obere Kanalhälfte) der MFC4 gegeben. Die APTV-Messungen wurden bei zwei unterschiedlichen Volumenströmen (je $2,5 \text{ mL/h}$ bzw. je 25 mL/h pro Kanaleinlass) durchgeführt. Abbildung 6.5 zeigt die Par-

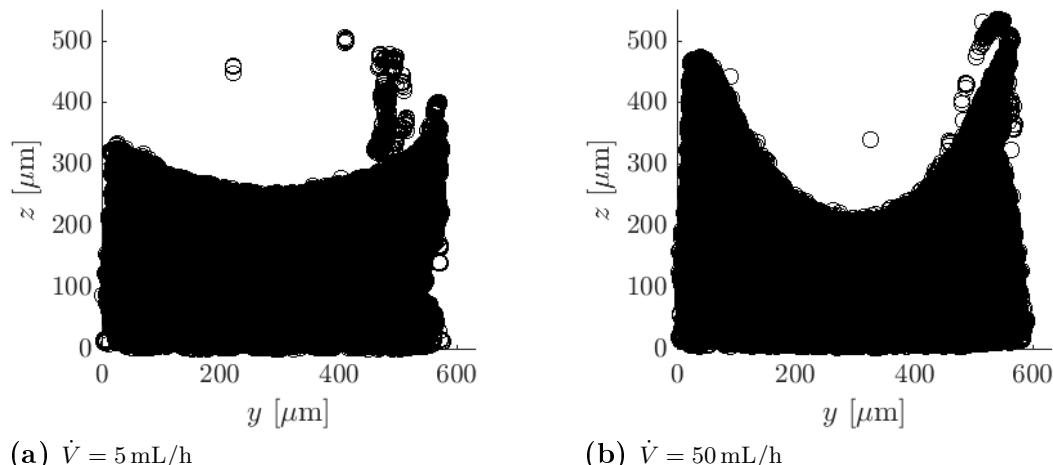


Abbildung 6.5: Partikelverteilung im geraden Kanalabschnitt bei (a) 5 mL/h und (b) 50 mL/h .

tikelverteilung der Tracerpartikel im Kanal. Aufgrund der laminaren Strömung und der, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, im geraden Kanalabschnitt nicht vorhandenen Sekundärströmung in y - und z -Richtung, sollten sich die Partikel ausschließlich in der unteren Kanalhälfte befinden. Dies bestätigt sich in Abbildung 6.5 (a): Die Partikel werden bei einem geringen Volumenstrom vor allem in der unteren Hälfte des Mikrokanals detek-

tiert. Bei einem höheren Volumenstrom dagegen befinden sich die Partikel auch an den äußeren Kanalwänden in der oberen Kanalhälfte (siehe Abbildung 6.5 (b)). Dieser Umstand kann nicht durch Sekundärströmungen erklärt werden. Zur weiteren Untersuchung wurden APTV-Messungen direkt am zweiten Einlassloch des Mikrokanals durchgeführt. Bei dieser Messung wurde eine Tracerpartikellösung mit einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL/h in beide Kanaleinlässe gegeben. Abbildung 6.6 zeigt eine Partikelbildauf-

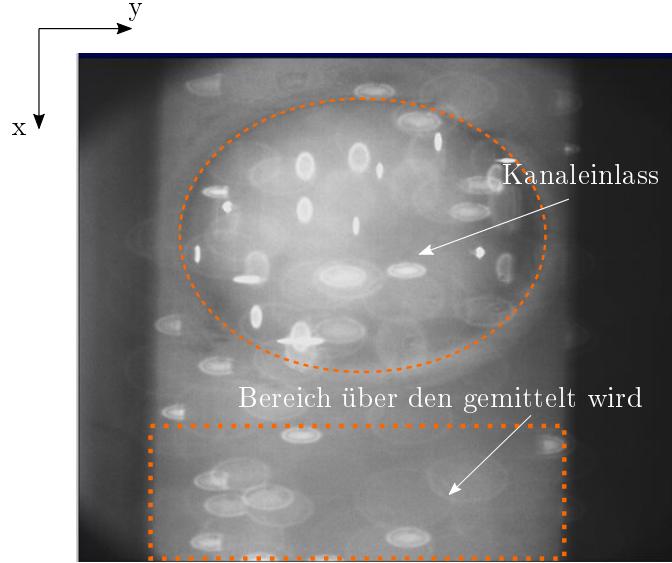


Abbildung 6.6: Partikelbildaufnahme der APTV-Messung direkt am zweiten Kanaleinlass am oberen Kanaldeckel der MFC4. Der gekennzeichnete Bereich markiert den Abschnitt in dem die gemittelten Geschwindigkeitsfelder betrachtet werden.

nahme in der Nähe des oberen Kanaldeckels. Anhand dieser Aufnahme ist die Position des Messbereiches sehr gut zu erkennen. Die APTV-Messung wurde direkt am zweiten Einlassloch durchgeführt und die folgenden Geschwindigkeitsfelder stellen die gemittelten Geschwindigkeitsfelder in dem gekennzeichneten Bereich direkt nach dem zweiten Einlassloch dar. Abbildung 6.7 visualisiert die gemessenen Geschwindigkeitsfelder der Geschwindigkeitskomponenten in x -, y - und z -Richtung (u, v, w). Das Geschwindigkeitsfeld in Hauptströmungsrichtung weist keine Besonderheiten auf und stimmt mit dem in Kapitel 4.5 bereits beobachteten Geschwindigkeitsfeld der Geschwindigkeitskomponente u überein (siehe Abbildung 6.7 (a)). In den Geschwindigkeitsfeldern der Querkomponenten v und w ist allerdings eine zusätzliche Fluidbewegung erkennbar, die der Hauptströmung überlagert ist. Die Ursache dafür ist die Impulserhaltung des in Einlass 2 einströmenden Fluids. In der Mitte des Mikrokanals strömt das Fluid nach unten, was anhand der Geschwindigkeitskomponente w (siehe Abbildung 6.7 (c)) zu erkennen ist. Am Boden des Kanals strömt das Fluid durch die Massenerhaltung nach außen an die äußeren Kanalwände, wo es dann wieder nach oben hin abströmt. Somit zeigt die Messung, dass zwei rotierende Wirbel direkt am Kanaleinlass auftreten, die dafür sorgen, dass es zu einem

Partikeltransport und dementsprechend auch zu einem Brennstofftransport an die gegenüberliegende Kanalwand kommt (siehe Abbildung 6.5 (b)). Dadurch kommt es, wie in Kapitel 6.5 beobachtet, zu einem starken OCV- Abfall bei einem hohen Volumenstrom. Um den parallelen Fluss der beiden Fluide zu gewährleisten und damit einen Brennstoff-Crossover zu verhindern, ist es erforderlich, ein neues Mikrosystem mit einem optimierten Kanaleinlass zu fertigen. Durch ein Einlassloch, das den selben Durchmesser hat wie der Mikrokanal, kann die Geschwindigkeit der Querkomponente und damit der Effekt der ungleichmäßigen Partikelverteilung voraussichtlich verringert werden. Allerdings wird im folgenden Kapitel 7 ein anderer Ansatz gewählt und geprüft. Es wird ein Mikrokanal mit einer dünnen Lippe im Einlassbereich gefertigt, um den Einlassbereich der beiden Fluide voneinander zu separieren.

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst der Einfluss der Dean-Wirbel auf die maximale Stromdichte der gekrümmten mikrofluidischen Brennstoffzelle unter Verwendung eines Brenn-

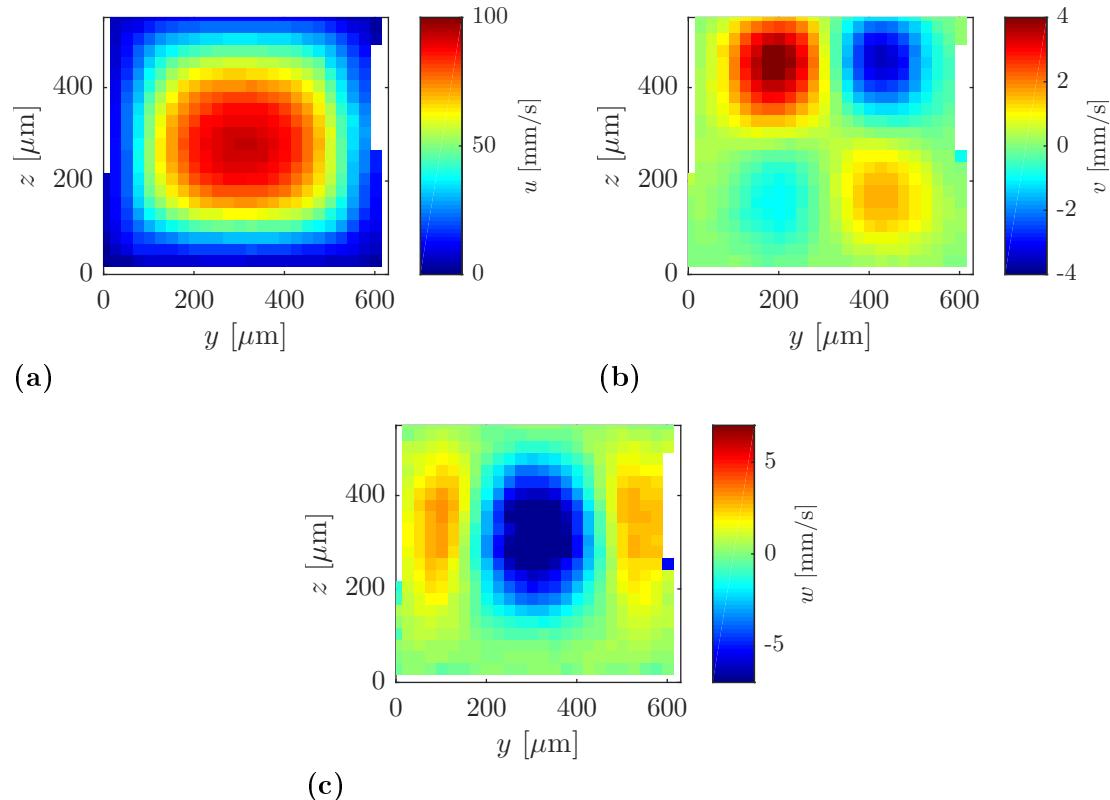


Abbildung 6.7: Geschwindigkeitsfelder gemessen in der MFC4 am zweiten Kanaleinlass bei 50 mL/h für die Geschwindigkeiten in x -, y -, und z -Richtung (u , v und w).

stoff und Oxidanten anhand von numerischen Simulationen betrachtet. Die zuvor ausführlich untersuchte Verarmungsschicht weist auch bei Verwendung von Brennstoff und Oxidant das gleiche Verhalten auf. Anhand von Polarisations- und Leistungsdichtekurven lassen sich der gerade Kanalabschnitt der mikrofluidischen Brennstoffzelle mit dem gekrümmten Kanalabschnitt hervorragend vergleichen. In den Polarisationskurven ist zu beobachten, dass die Massentransport limitierende Stromdichte mit steigendem Volumenstrom ansteigt. Unter Verwendung des gekrümmten Kanalabschnitts kann eine um bis zu 24 % (WE678, $\dot{V} = 100 \text{ mL/h}$) höhere Stromdichte als im geraden Kanalabschnitt erzielt werden. Somit ist die Steigerung der Stromdichte unter dem Einsatz von zwei Fluiden deutlich geringer als die beschriebene Steigerung der Stromdichte in Kapitel 5 bei Verwendung des einfachen Redoxsystems. Der Grund dafür ist die Diffusionsschicht, die sich zwischen Brennstoff und Oxidant in halber Kanalhöhe bildet. Die Dicke der Diffusionsschicht nimmt mit zunehmender Lauflänge im Kanal zu und mit steigendem Volumenstrom ab. In der Kurve wird durch die Dean-Wirbel nicht nur die Verarmungsschicht an die innere Kanalwand transportiert, sondern zugleich die Diffusionsschicht an die obere und untere Elektrode. Als Folge sinkt die Oxidantenkonzentration an den Kathoden WE7 und WE8 in der Kurve bei hohen Deanzahlen stark ab. Aufgrund des konvektiven Massentransports durch die Dean-Wirbel in der Kurve des Mikrokanals und die dadurch hervorgerufene Verdrängung der Verarmungsschicht ist die Stromdichte j in der Kurve an den Elektroden WE6 und WE7 sehr viel größer als an den Elektroden im geraden Kanalabschnitt. An der Elektrode WE8 überwiegt allerdings der Einfluss der Diffusionsschicht. Durch den starken Abfall der Oxidantenkonzentration an der Elektrode WE8 kommt es zu einer Stromdichte, die kleiner ist als die Stromdichte an den Elektroden im geraden Abschnitt des Mikrokanals.

Zusätzlich kommt es durch die Ausbreitung der Diffusionsschicht zu einem Anstieg der Brennstoffkonzentration an der Kathode, weshalb es notwendig ist, auch die parasitären Reaktionen an der Kathode und Anode zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wurden elektrochemische Messungen in der MFC4 durchgeführt. Die aufgenommenen Polarisationskurven an den drei Elektroden im geraden Kanalabschnitt (WE123) bestätigen die Fähigkeit, dass das entwickelte Mikrosystem als membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle betrieben werden kann. Es konnte ein OCV von ca. 1 V erzielt werden. Zudem wurde eine mit steigendem Volumenstrom höhere mittlere Massentransport limitierende Stromdichte beobachtet. Allerdings war die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant aufgrund eines Brennstoff-Crossovers an die gegenüberliegende Elektrode herausfordernd. Dies wurde anhand von APTV-Messungen, die direkt am Kanaleinlass durchgeführt wurden, bestätigt. Die aufgenommenen Geschwindigkeitsfelder entlarven eine zusätzliche Fluidbewegung direkt am Kanaleinlass, die der Hauptströmung überlagert ist. Die zwei gegenläufig rotierenden Wirbel am Kanaleinlass bewirken einen Brennstofftransport an die falsche Elektrode. Als Folge kommt es zu einer geringen Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Experimente. Der Brennstoff-Crossover resultiert in einem starken OCV-Abfall bei hohen Volumenströmen. Um den parallelen Fluss der beiden Fluide zu gewährleisten und damit einen Brennstoff-Crossover zu verhindern, ist es erforderlich, ein neues Mikrosystem mit einem optimierten Kanaleinlass zu fertigen.

7 Mikrokanaloptimierung

7.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird ein Mikrokanal, der im Weiteren als MFC5 bezeichnet wird, mit einem optimierten Kanaleinlass, der zur Vermeidung eines Brennstoff-Crossovers an die gegenüberliegende Elektrode dient, vorgestellt und analysiert. Der Mikrokanal, wie in Abbildung 7.1 dargestellt, wurde mit einer dünnen Lippe im Einlassbereich der beiden Fluide gefertigt. Die Lippe soll eine Separierung von Brennstoff und Oxidant ermöglichen, um ein paralleles Aufeinandertreffen der beiden Fluide zu gewährleisten. Die Fertigung des neuen Mikrokanals sowie die Bemaßungen sind im Anhang anhand eines ausführlichen Flowcharts und REM-Aufnahmen beschrieben und dargestellt. In diesem Kapitel wird der neue Mikrokanal anhand von APTV- Messungen untersucht und bewertet. Dabei wird zunächst die dreidimensionale Strömung direkt an der Lippe gemessen und anschließend die Partikelverteilung im geraden Kanalabschnitt strömungsmechanisch analysiert.

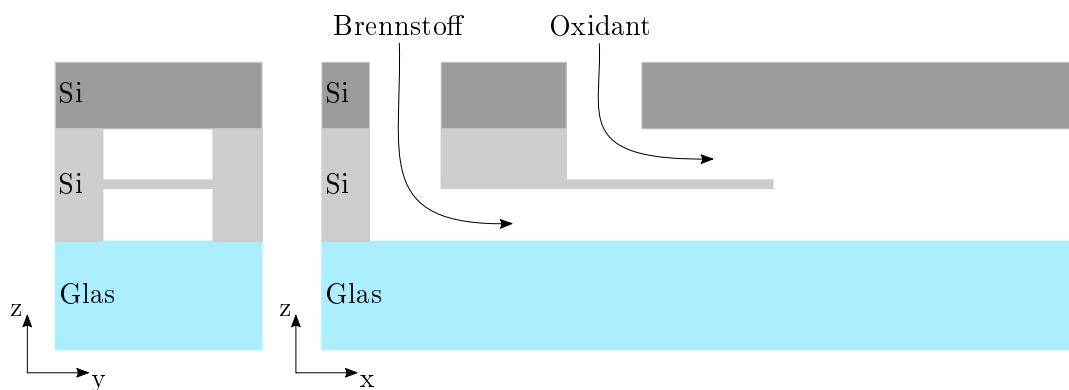


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der MFC5.

7.2 Experimentalteil

Das dreidimensionale Geschwindigkeitsfeld wurde direkt an der Lippe der MFC5 mittels APTV-Messungen bestimmt. Es wurde eine Lösung mit $2,5 \mu\text{m}$ großen fluoreszierenden Polystyrol-Partikeln (Ex/Em: 530 nm/607 nm, PS-FluoRed, MicroParticles GmbH), dispergiert in einer Wasser-Glycerin-Lösung mit einem Volumenstrom von jeweils 25 mL/h in beide Kanaleinlässe gegeben. Die APTV-Messungen wurden, wie bereits in Kapitel 6.3 beschrieben, durchgeführt und ausgewertet.

Um eine mögliche Vermischung der beiden Fluidströme festzustellen, wurde im Anschluss die Partikelverteilung im geraden Kanalabschnitt hinter der Lippe analysiert. Zur Bestimmung der Partikelverteilung wurden, wie auch in Kapitel 6.3 umgesetzt, APTV-Messungen am Anfang des geraden Kanalabschnitts mit einem Abstand von ungefähr $1.200 \mu\text{m}$ zur Lippe ausgeführt. Dazu wurde eine Partikellösung mit $5 \mu\text{m}$ fluoreszierenden Polystyrol-Partikeln (Ex/Em: 530 nm/607 nm, PS-FluoRed, MicroParticles GmbH), dispergiert in einer Wasser-Glycerin-Lösung zum ersten Einlassloch (untere Kanalhälfte)

und eine Wasser-Glycerin-Lösung ohne fluoreszierende Polystyrol-Partikel zum zweiten Einlassloch (obere Kanalhälfte) der MFC5 zugeführt. Es wurde bei zwei unterschiedlichen Volumenströmen (je 2,5 mL/h bzw. je 25 mL/h pro Kanaleinlass) gemessen.

7.3 APTV Ergebnisse

Um die Strömung an der eingebauten Lippe in der MFC5 zu betrachten, wurden APTV-Messungen direkt an der Lippe durchgeführt. In Abbildung 7.2 ist eine Partikelbildaufnahme des Messbereiches dargestellt. An der abgebildeten Lippe kann nur das Ge-

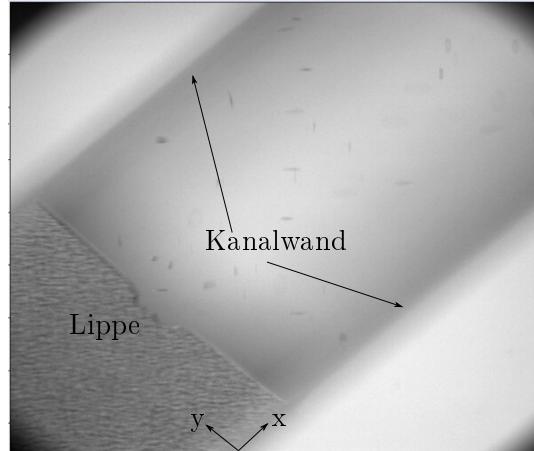


Abbildung 7.2: Partikelbildaufnahme der APTV-Messung direkt an der Lippe in der MFC5.

schwindigkeitsfeld in der unteren Kanalhälfte ermittelt werden, da die Lippe aus Silizium besteht und somit nicht transparent ist. Die gemessenen Geschwindigkeitsfelder der Geschwindigkeitskomponenten in x -, y - und z -Richtung (u, v, w) sind an unterschiedlichen Positionen entlang des Messbereiches in 7.3 visualisiert. Die Geschwindigkeitsfelder wurden über einen Bereich von 45 μm in x -Richtung gemittelt. Das Geschwindigkeitsfeld in Hauptströmungsrichtung besteht hinter der Lippe bei $x = 300 \mu\text{m}$ zunächst aus zwei Geschwindigkeitsmaxima, die aus der Fluidströmung der beiden Kanaleinlässe resultieren (siehe Abbildung 7.3 (a)). Die maximale Geschwindigkeit in der unteren Kanalhälfte ist höher als in der oberen Kanalhälfte. Dies tritt auf, da sich die Lippe nicht direkt in der mittleren Höhe des Mikrokanals befindet und die untere Kanalhälfte dadurch einen kleineren Kanalquerschnitt aufweist, was in den REM-Aufnahmen in Abbildung A.16 (b) im Anhang deutlich wird. Am Ende des betrachteten Messbereichs bei $x = 800 \mu\text{m}$ stellt sich das klassische Geschwindigkeitsfeld einer laminaren Kanalströmung, das bereits zuvor in Kapitel 4.5 beobachtet wurde, ein. In den Geschwindigkeitsfeldern der Querkomponenten v und w ist direkt hinter der Lippe eine zusätzliche Fluidbewegung erkennbar, die der Hauptströmung überlagert ist. Das Fluid in der unteren Kanalhälfte strömt direkt hinter der Lippe bei $x = 300 \mu\text{m}$ nach oben und das Fluid in der oberen Kanalhälfte nach unten (siehe Abbildung 7.3 (c), Geschwindigkeitskomponente w), da es durch das Wegfallen der

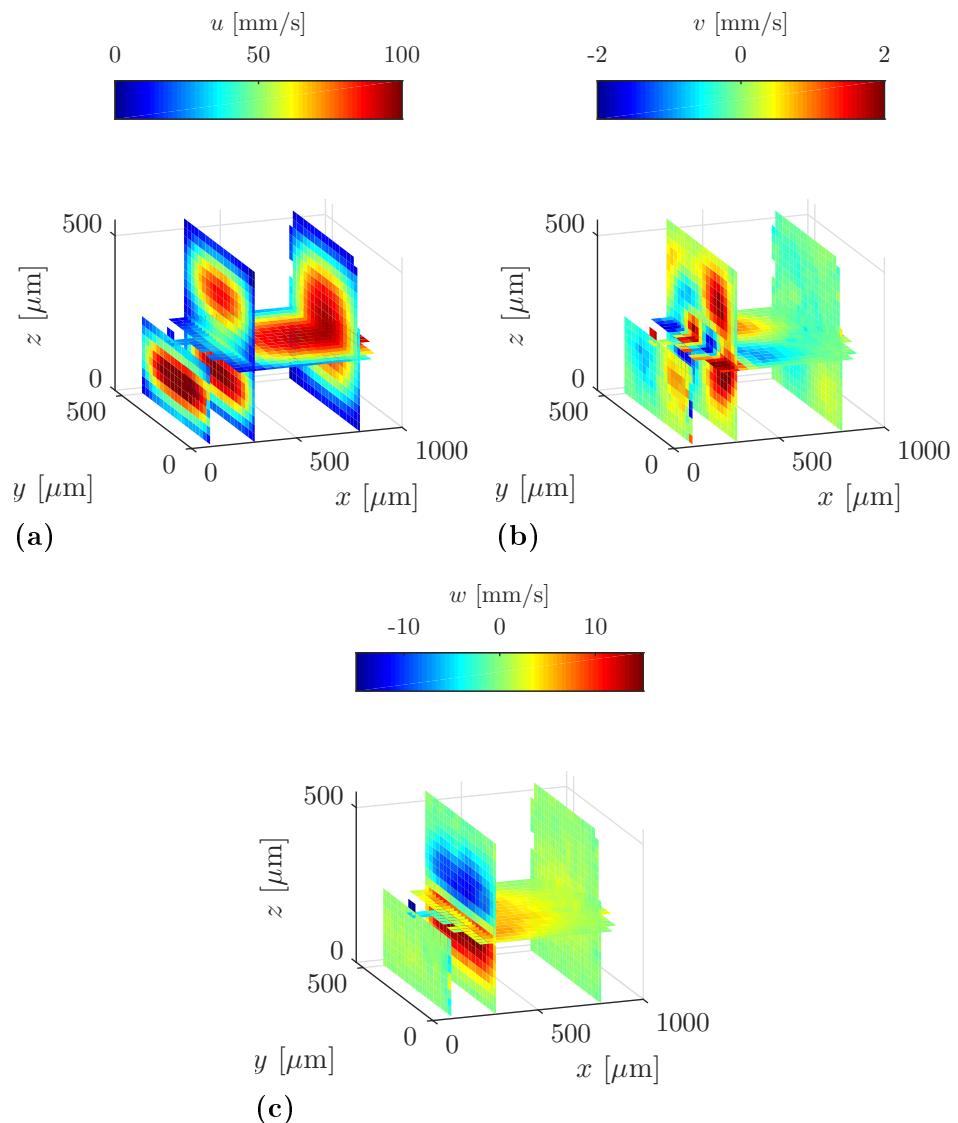


Abbildung 7.3: Geschwindigkeitsfelder gemessen in der MFC5 an der Lippe bei 50 mL/h für die Geschwindigkeiten in x -, y -, und z -Richtung (u , v und w).

Lippe zu einer plötzlichen Zunahme des Kanalquerschnitts kommt und die zuvor separaten Fluide aufeinander treffen. Zusätzlich strömt das Fluid aufgrund der Kontinuität in der oberen und unteren Kanalhälfte von den Kanalseitenwänden bei $x = 300 \mu\text{m}$ langsam ins Kanalinnere und in der mittleren Kanalhöhe aus dem Kanalinneren wieder langsam in Richtung der äußeren Kanalwände (siehe Abbildung 7.3 (b), Geschwindigkeitskomponente v). Die Dicke der Lippe wurde mit $55 \mu\text{m}$ bewusst sehr dünn gewählt, um die überlagerte Strömung zu limitieren. Zu diesem Zweck wurde die fertigungstechnische Herausforderung und die damit einhergehende Instabilität der Lippe (siehe Abbildung A.16 (b)) in Kauf genommen. Am Ende des betrachteten Messbereichs bei $x = 800 \mu\text{m}$ klingen die Geschwindigkeitskomponenten v und w ab und es liegt nur noch eine Fluidbewegung in Hauptströmungsrichtung vor. Das bedeutet, dass am Ende der Lippe keine Verwirbelungen festgestellt wurden. Bei größerem Volumenstrom und/oder einer dickeren Lippe können Verwirbelungen allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Um die aus den betrachteten Geschwindigkeitsfeldern resultierende Partikelverteilung zu untersuchen, wurden zusätzliche APTV-Messungen im geraden Kanalabschnitt mit einem Abstand von ungefähr $1.200 \mu\text{m}$ zur Lippe durchgeführt. In Abbildung 7.4 ist die gemessene Partikelverteilung der Tracerpartikel in der MFC5 visualisiert. Im Vergleich zur Partikelverteilung in der MFC4 (siehe Abbildung 6.5) befinden sich die Partikel in der MFC5 sowohl bei einem geringen Volumenstrom von 5 mL/h , als auch bei einem hohen Volumenstrom von 50 mL/h nur in der unteren Hälfte des Mikrokanals. Dies zeigt, dass durch den Einbau der Lippe am Kanaleinlass ein Brennstoff-Crossover an die gegenüberliegende Elektrode verhindert werden kann. Die parallele Strömung und die daraus resultierende Partikelverteilung sind ideale Bedingungen für den Betrieb einer membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle.

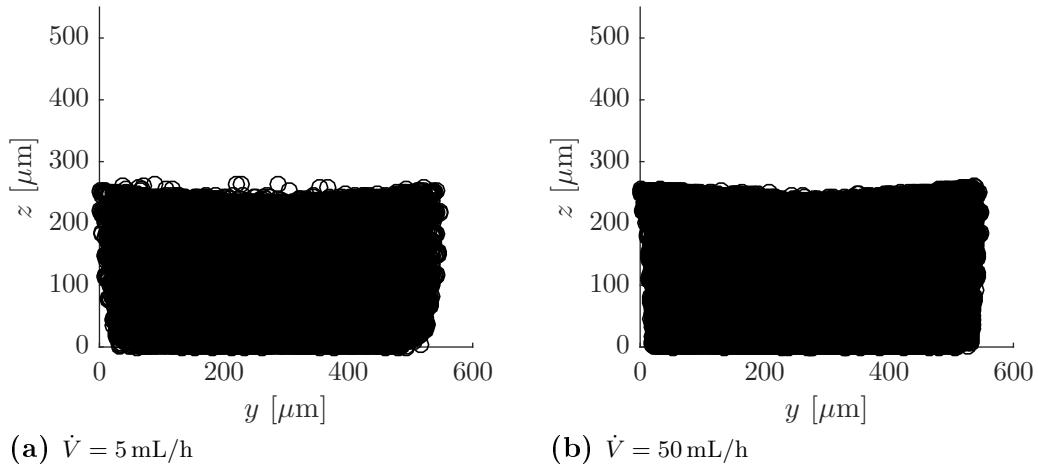


Abbildung 7.4: Partikelverteilung im geraden Kanalabschnitt der MFC5 bei (a) 5 mL/h und (b) 50 mL/h .

7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Mikrokanal mit einem optimierten Kanaleinlass untersucht. Durch den Einbau einer dünnen Lippe in mittlerer Kanalhöhe im Einlassbereich des Mikrokanals wird die parallele Strömung der zwei verwendeten Fluide ermöglicht. Dies wurde anhand von APTV-Messungen erfolgreich validiert. Die ermittelte Partikelverteilung im geraden Abschnitt des Mikrokanals weist eine symmetrische Ausbreitung der Tracerpartikel im Mikrokanal auf. Die ermittelten Geschwindigkeitsfelder an der Lippe des Mikrokanals zeigen eine der Hauptströmung überlagerte Fluidbewegung, die nach ca. 500 µm in Hauptströmungsrichtung abklingt. Diese führt allerdings zu keiner verstärkten Vermischung der Fluide in der unteren und oberen Kanalhälfte. Aus diesem Grund ist der Einbau einer dünnen Lippe im Einlassbereich des Mikrokanals zur Vermeidung eines Brennstoff-Crossovers an die gegenüberliegende Elektrode ideal geeignet.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Membranlose mikrofluidische Brennstoffzellen (MFCs) rücken als neuartige Brennstoffzellentechnologie immer mehr in den Fokus, da sie aufgrund der höheren Energiedichte eine Alternative zu herkömmlichen Batterien sind und damit potenziell weitreichende Anwendungen in portablen elektronischen Geräten bieten. Die MFCs basieren auf einer laminaren Strömung, die bei niedrigen Reynolds-Zahlen auftritt. Flüssiger Brennstoff und flüssiger Oxidant werden durch zwei getrennte Eintrittsöffnungen in einen mit Elektroden ausgestatteten Mikrokanal zugeführt. Aufgrund der laminaren Strömung fließen die beiden Fluide parallel zum Kanal, wodurch es zu keiner konvektiven Durchmischung der Reaktanden kommt. Entsprechend kann bei einer MFC auf die Membran verzichtet werden. Allerdings konnten bisher nur geringe Stromdichten bei einem gleichzeitig zu niedrigen Brennstoffumsatz von unter 10 % bei geeignetem Volumenstrom und Zellpotential erzielt werden, weshalb die membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle trotz intensiver Forschungsarbeit noch nicht kommerziell im Einsatz ist. Ein wesentlicher Grund für die geringen Stromdichten ist die Entstehung von Verarmungsschichten an den Elektrodenoberflächen aufgrund des diffusionsbegrenzten Massentransports. Daher ist es zwingend erforderlich, eine Methode für einen konvektiven Massentransport im Mikrokanal in Richtung der Elektroden zu entwickeln. Die bisher bekannten Ansätze weisen unter anderem eine hohe Komplexität auf. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein vergleichsweise einfacher Ansatz gewählt. Es wurde eine membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle mit einem gekrümmten Mikrokanal entwickelt. Durch die Krümmung entstehen im Kanal zwei entgegengesetzte Wirbel, die sogenannten Dean-Wirbel, die einen konvektiven Massentransport der Reaktanden an die Elektrodenoberfläche hervorrufen.

Das Ziel dieser Arbeit war es zum einen, eine mikrofluidische Brennstoffzelle mit gekrümmten Mikrokanal zu entwickeln, die strömungsmechanische aber auch elektrochemische Grundlagenuntersuchungen erlaubt. Zum anderen sollte aufbauend darauf, der Einfluss des durch die Krümmung hervorgerufenen konvektiven Massentransport auf die Leistung der entwickelten Brennstoffzelle nachgewiesen und erforscht werden, um einen ausschlaggebenden Schritt bei der Entwicklung einer membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle mit einer hohen Stromdichte und gleichzeitig einem hohen Brennstoffumsatz für den Einsatz als nachhaltige und leistungsstarke Speichertechnologie in portablen Anwendungen voranzukommen.

Dazu wurde zunächst ein grundlegendes Design entwickelt, das aus geraden und gekrümmten Kanalabschnitten besteht. Die ersten Mikrosysteme wurden aus Silizium gefertigt und mit Borofloatglas an der Ober- und Unterseite verschlossen. Das grundlegende Design berücksichtigte zudem segmentierte Platinelektroden an der Ober- und Unterseite des Mikrokanals und zwei getrennte Fluidzuführungen. Damit konnten Brennstoff und Oxidationsmittel separat zugeführt und der Mikrokanal als membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle betrieben werden. Die segmentierten Elektroden ermöglichen experimentelle Messungen im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt. Dadurch gelang die Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse an unterschiedlichen Positionen im Mikrokanal und somit den Zusammenhang zwischen der Strömungsmechanik und der Elektrochemie aufzuzeigen. Die Entwicklung der mikrofluidischen Brennstoffzelle für die

Grundlagenforschung durchlief mehrere Generationen, die einzeln entwickelt, untersucht und anschließend verbessert wurden. Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse basieren nur auf der 4. Generation, die nachfolgend kurz mit MFC4 bezeichnet wird. Die MFC4 besteht aus einem Mikrokanal mit einer Kanalhöhe von 525 µm und einem trapezförmigen Querschnitt mit einer Breite von ca. 530 µm auf der Oberseite und ca. 600 µm auf der Unterseite des Kanals. Der äußere Krümmungsradius bemisst sich auf $r = 2$ mm. In der MFC4 befinden sich jeweils 13 Elektroden auf der Ober- und Unterseite des Mikrokanals, wobei je drei Elektroden in der Kurve positioniert sind.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden numerische Simulationen zur strömungsmechanischen Charakterisierung der dreidimensionalen Strömung in gekrümmten Mikrokanälen durchgeführt. Die Reynolds- und Deanzahlen wurden in den numerischen Simulationen durch Änderung des quadratischen Kanalquerschnittes und des Krümmungsradius variiert. Im Mikrokanal konnte eine laminare Strömung mit einer zusätzlichen Sekundärströmung in der Kurve beobachtet werden. Letztere entspricht den Dean-Wirbeln, die sich durch zwei symmetrisch entgegengesetzt rotierende Wirbel im Mikrokanal auszeichnen. Die Hauptströmungsgeschwindigkeit u steigt mit zunehmender Deanzahl linear an und ist in dem für geeignet betrachteten Bereich ca. eine Größenordnung größer als die Sekundärgeschwindigkeiten v und w , die quadratisch mit der Deanzahl zunehmen. Um einen möglichst hohen Massentransport von Reaktanden an die Elektrodenoberfläche und einen hohen Brennstoffumsatz im Mikrokanal zu realisieren, bedarf es einer hohen Sekundärgeschwindigkeit bei möglichst geringer Hauptströmungsgeschwindigkeit. Dies entspricht einem hohen Geschwindigkeitsverhältnis $v^* = v_{\max}/u_{\max}$ und $w^* = w_{\max}/u_{\max}$. Die Geschwindigkeitsverhältnisse v^* und w^* wachsen linear mit steigender Deanzahl an. Bei konstanter Deanzahl wird das Wachstum von v^* und w^* durch eine Vergrößerung der Kanalquerschnittsfläche einhergehend mit der Erhöhung des hydraulischen Kanaldurchmessers D_h sowie durch eine Verringerung des Krümmungsradius r_i bedingt. Allerdings ist zu beachten, dass die Strömung in der Kurve bei einem Mikrokanal mit einem geringen Apektverhältnis $AR = r_i/D_h$ noch nicht vollständig ausgebildet ist. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde für die weiteren durchgeföhrten numerischen Simulationen in dieser Arbeit ein Mikrokanal mit einem Apektverhältnis von $AR = 2,8$ gewählt, was einem Querschnitt von $H \times W = 525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$ und einem äußeren Krümmungsradius von $r = 2$ mm entspricht. Eine Validierung der numerischen Ergebnisse gelang durch APTV-Messungen, die trotz der stark unterschiedlichen Größenordnung der Geschwindigkeiten erfolgreich in der hergestellten MFC4 durchgeföhrten wurden.

Nach der strömungsmechanischen Charakterisierung der dreidimensionalen Strömung im gekrümmten Mikrokanal, erfolgte die Analyse der Verarmungsschicht. Die Untersuchung zur Auswirkung der sich bildenden Verarmungsschicht auf die Stromdichte an den segmentierten Elektroden der MFC4 wurde mittels eines Modell-Redoxsystems (Ferrocyanid/Ferricyanid) untersucht und geschah in Form von numerischen Simulationen und elektrochemischen Experimenten. Durch die elektrochemische Umwandlung der reaktiven Spezies Ferrocyanid/Ferricyanid an den Elektroden entsteht an der Elektrodenoberfläche die Verarmungsschicht mit $c < c_0$, die sich aufgrund von Diffusion ins Lösungsinne ausdehnt. Aus dem diffusionsbegrenzten Massentransport im Mikrokanal resultiert der starke Konzentrationsabfall der reaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche. Der

Konzentrationsgradient ist abhängig von der fortlaufenden Position der eingeschalteten Elektrode. Zu Beginn der eingeschalteten Elektrode ist der Konzentrationsgradient steil und nimmt entlang der Elektrode ab. Weiterhin nimmt die Dicke der Verarmungsschicht δ_d im Mikrokanal durch den diffusionsbegrenzten Massentransport umso stärker mit der fortlaufenden Position an einer eingeschalteten Elektrode zu, je langsamer die Strömung ($\delta_d \propto \dot{V}^{-1/3}$) ist. Daraus folgt im Umkehrschluss, dass die Dicke der Verarmungsschicht mit steigendem Volumenstrom abnimmt, was zu einem steilen Konzentrationsgradienten und einem gesteigerten diffusiven Massentransport zur Elektrodenoberfläche führt. Eine hohe Reaktionsrate und eine hohe Stromdichte sind die Folge. Somit wird am Anfang einer Elektrode eine hohe Stromdichte erreicht, die mit fortschreitender Position abnimmt und mit steigendem Volumenstrom ($I_{Lim} \propto \dot{V}^{1/3}$) zunimmt.

Bei Betrachtung mehrerer Elektroden im Mikrosystem wird der starke Einfluss der Verarmungsschicht auf die resultierende Stromdichte noch deutlicher. Die Bildung der Verarmungsschicht verursacht durch die geringe Distanz zwischen den Elektroden einen starken Konzentrationsabfall der reaktiven Spezies an den darauffolgenden Elektroden. Dadurch kommt es bei zwei aufeinanderfolgenden Elektroden zu einem Stromdichteabfall von ca. 30 %. In der Kurve des Mikrosystems wird die Verarmungsschicht durch die Sekundärströmung dagegen an die seitliche innere Kanalwand transportiert und die Elektrodenoberfläche gleichzeitig mit frischen Reaktanden versorgt. Folglich kann durch den zusätzlichen konvektiven Massentransport in der Kurve die Stromdichte gesteigert werden. In den Experimenten konnte auf diese Weise an einer einzelnen Elektrode eine Steigerung der Stromdichte von bis zu 13 % im gekrümmten Kanalabschnitt im Vergleich zur Elektrode im geraden Kanalabschnitt erzielt werden. Bei drei eingeschalteten Elektroden konnte sogar eine um insgesamt 41 % höhere Stromdichte bei Verwendung des gekrümmten Kanalabschnitts statt des geraden Kanalabschnitts gewonnen werden. Eine noch erheblichere Steigerung der Stromdichte im Mikrosystem könnte perspektivisch durch den Gebrauch einer vollflächigen statt segmentierten Elektroden realisiert werden. Auf diese Weise kann die Wirkung des konvektiven Massentransports im gekrümmten Kanalabschnitt noch mehr ausgeschöpft werden.

Zur weiteren Analyse des entwickelten Mikrosystems wurde die reaktive Spezies Ferrocyanid/Ferricyanid durch einen Brennstoff (Ameisensäure) und Oxidanten (Kaliumpermanganat) ersetzt, sodass der gekrümmte Mikrokanal als membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle fungierte. Mit Hilfe von numerischen Simulationen galt es zunächst, den Einfluss der Dean-Wirbel auf die maximale Stromdichte der gekrümmten mikrofluidischen Brennstoffzelle zu untersuchen. In den daraus resultierenden Polarisationskurven wurde ein Anstieg der Massentransport limitierenden Stromdichte mit steigendem Volumenstrom beobachtet. Im Vergleich zum geraden Kanalabschnitt steigt sich die Stromdichte beim gekrümmten Abschnitt bei drei eingeschalteten Elektroden um bis zu 24 % ($\dot{V} = 100 \text{ mL/h}$). Somit ist die Steigerung der Stromdichte unter dem Einsatz von Brennstoff und Oxidant deutlich geringer als die Steigerung der Stromdichte bei Verwendung des einfachen Redoxsystems. Der Grund dafür ist die Diffusionsschicht, die sich zwischen Brennstoff und Oxidant bildet. In der Kurve wird durch die Dean-Wirbel nicht nur die Verarmungsschicht an die innere Kanalwand transportiert, sondern zugleich die Diffusionsschicht an die obere und untere Elektrode befördert. Als Folge sinkt bei hohen

Deanzahlen die Oxidantenkonzentration an zwei der drei Kathoden in der Kurve. An den zwei ersten Elektroden in der Kurve überwiegt die Verdrängung der Verarmungsschicht, wodurch die Stromdichte j sehr viel größer ist als an den Elektroden im geraden Kanalabschnitt. An der letzten Elektrode der Kurve überwiegt dagegen der Einfluss der Diffusionsschicht. Die Stromdichte an der letzten Elektrode der Kurve ist bedeutend kleiner als die Stromdichte an den Elektroden im geraden Kanalabschnitt. Zusätzlich kommt es aufgrund der Diffusion zwischen Brennstoff und Oxidant zu einem Anstieg der Brennstoffkonzentration an der Kathode und der Oxidantenkonzentration an der Anode, weshalb es notwendig ist auch die parasitären Reaktionen an der Kathode und Anode zu beachten.

Aufgrund der hohen Komplexität wurde in dieser Arbeit auf die numerische Simulation der parasitären Reaktion verzichtet und stattdessen elektrochemische Experimente unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant in der MFC4 vorgenommen.

Durch die Aufnahme von Polarisationskurven konnte die Funktionsfähigkeit der MFC4 als membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle bestätigt werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine reversible Zellspannung von ca. 1 V und einen Anstieg der Massentransport limitierenden Stromdichte mit steigendem Volumenstrom, was die oben getroffenen Aussagen experimentell bestätigen. Allerdings ist die reversible Zellspannung deutlich geringer als die maximale theoretische Zellspannung von 1,706 V. Außerdem gestaltete sich die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant als herausfordernd. Aus diesem Grund wurde ein Brennstoff-Crossover an die gegenüberliegende Elektrode vermutet. Um diesen experimentell zu untersuchen, wurden APTV-Messungen an verschiedenen Positionen im Mikrokanal durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass im Kanaleinlassbereich eine Sekundärströmung in Form von zwei gegenläufig rotierenden Wirbeln auftritt. Der Brennstoff-Crossover resultiert in einem starken OCV-Abfall bei hohen Volumenströmen. Um den Brennstoff-Crossover zu verhindern, wurde ein neues Mikrosystem mit einem optimierten Kanaleinlass gefertigt. Dieser besteht aus einer dünnen Lippe in mittlerer Kanalhöhe im Einlassbereich des Mikrokanals. Anhand von APTV-Messungen wurde festgestellt, dass durch den Einbau einer dünnen Lippe im Einlassbereich des Mikrokanals der parallele Fluss der beiden Fluide gewährleistet ist und damit die Vermischung der beiden Fluide durch die zuvor auftretende Sekundärströmung im Einlassbereich unterbunden wird. Dies schafft eine ideale Voraussetzung für die Verwendung des optimierten Mikrokanals als membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit haben das enorme Potential der Dean-Wirbel für die Anwendung in mikrofluidischen Brennstoffzellen gezeigt. Die wissenschaftlichen Fortschritte, die in dieser Arbeit erzielt wurden, stellen einen entscheidenden Schritt für die Entwicklung von membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzellen mit einer hohen Leistung und einem hohen Brennstoffumsatz dar. Dennoch besteht ein großer weiterer Forschungsbedarf.

Beispielsweise ist es unerlässlich den Effekt der parasitären Reaktionen, die durch einen Brennstoff-Crossover in der Kurve verursacht werden, zu untersuchen. Dadurch kann festgestellt werden, inwieweit der Brennstoff-Crossover die Steigerung der Leistungsdichte basierenden auf den konvektiven Massentransport in der Kurve des Mikrokanals mindert.

Zusätzlich sollten noch folgende Möglichkeiten zur Verbesserung des entwickelten Designs untersucht werden: (i) Der Einsatz von selektiven Katalysatoren. Dadurch kann die Reaktion des Brennstoffs oder Oxidanten auf die entsprechende Elektrode beschränkt werden und so die Auswirkung des Brennstoff-Crossovers gesenkt werden [18, 38, 73]. (ii) Das Hinzufügen eines reinen Elektrolytstroms zwischen Brennstoff und Oxidant, was ebenfalls die Auswirkung des Brennstoff-Crossovers verringern könnte [30, 35]. (iii) Die Modifikation des Kanalquerschnitts. Beispielsweise können durch die Implementation einer schmalen Brücke zwischen Brennstoff und Oxidant die beiden Fluide partiell voneinander entkoppelt werden [107].

Die Leistung der membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle wird jedoch nicht nur durch den Speziestransport zur Elektrodenoberfläche gesteuert, sondern auch durch die elektrochemische Kinetik und den ohmschen Widerstand. Deshalb sollten in zukünftigen Forschungsarbeiten auch diese Einflüsse zur Steigerung der Leistung der membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle berücksichtigt werden. Ameisensäure und Kaliumpermanganat dienten in dieser Arbeit als Testsystem für Brennstoff und Oxidant. Aufgedampftes Platin fungierte als katalytisch aktive Elektrodenoberfläche. Durch die Verwendung von modifizierten Katalysatoren kann die elektrochemische Kinetik und somit die Leistung der membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle noch gesteigert werden. Für die Oxidation von Ameisensäure können beispielsweise bimetallische Katalysatoren wie Platin/Palladium Katalysatoren [19] oder Platinkatalysatoren mit adsorbiertem Bismut, Arsen oder Antimon [46] eingesetzt werden, um die Reaktionsrate zu erhöhen. Bei der Reduktion des Kaliumpermanganats muss dagegen vor allem die Bildung von Braunstein, welches die Katalysatoroberfläche belegt, durch Anpassung des pH-Wertes und der Oxidantenkonzentration vermieden werden [73]. Der Ohmsche Widerstand sollte anhand von Impedanzmessungen analysiert werden. Die Implementation von Kohlenstoff-gestützten Katalysatoren in die Elektrodenoberfläche oder die Verringerung des Elektrodenabstands führen beispielsweise zu einer Senkung des Ohmschen Widerstands in der membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle [43, 115]. Des Weiteren ist es notwendig, auch den Brennstoffumsatz als wichtiges Kriterium für eine geeignete membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle intensiv zu untersuchen und zu bewerten. Ebenfalls sollte die Leistungssteigerung durch die Herstellung eines Stacks aus membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzellen, wie in Cohen et al. [46] beschrieben, untersucht werden.

Nach den oben genannten Grundlagenuntersuchungen muss zukünftig bewertet werden, ob die membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle eine geeignete Alternative als nachhaltige und leistungsstarke Speichertechnologie in portablen Anwendungen ist. Dabei muss nicht nur die Leistung der MFC betrachtet werden, sondern das gesamte System, bestehend aus der Lagerung von Brennstoff und Oxidant, der Fluidzuführung durch Mikropumpen und der Fluidentsorgung oder der Fluidrezirkulation. Darüber hinaus sollten Umwelt- und Sicherheitsaspekte analysiert werden, um ein Gesamtfazit über die membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle treffen zu können.

9 Methodenteil

9.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie oder auch Zyklovoltammetrie ist ein elektroanalytisches Verfahren, mit dem Adsorptions- und Elektrodenprozesse analysiert werden können. Zudem ermöglichen die dabei gemessenen Stromdichte-Potentialkurven die Untersuchung der Thermodynamik von Redoxprozessen sowie der Kinetik von Elektrodentransferreaktionen [116]. Die Stromdichte-Potentialkurve wird durch das Anlegen eines sich zeitlich linear veränderten Potentiales an die Arbeitselektrode erhalten. Dabei wird das angelegte Potential mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s], ausgehend von einem Anfangspotential E_1 , auf ein Umkehrpotential E_2 verändert und anschließend wieder zeitlich linear zum Ausgangswert E_1 zurückgeführt. Das Anfangspotential E_1 wird üblicherweise so gewählt, dass die zu untersuchende Spezies anfänglich noch nicht oxidiert oder reduziert wird, d.h. es zu keinem Stromfluss kommt. Dagegen wird das Umkehrpotential E_2 so eingestellt, dass in dem Potentialbereich $E_2 - E_1$ die Oxidation bzw. Reduktion der zu untersuchenden Spezies abläuft. Die Vorschubgeschwindigkeit kann dabei zwischen wenigen mV/s bis zu mehreren V/s betragen. Potentiostatische Messverfahren werden oftmals in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode wird üblicherweise eine stationäre Elektrode verwendet, die in einen ruhenden Leitelektrolyten eintaucht [116]. Die Sollspannung ΔE_{soll} wird von einem Funktionsgenerator zwischen der Arbeitselektrode und einer unpolarisierbaren Referenzelektrode angelegt und mit der bestehenden Potentialdifferenz ΔE_{ist} verglichen. Sobald sich ΔE_{soll} und ΔE_{ist} durch das Auftreten einer elektrochemischen Reaktion an der Arbeitselektrode unterscheiden, gleicht eine Regelschaltung die Istspannung an die gewünschte Sollspannung an, indem ein Strom von der Gegenelektrode an die Arbeitselektrode geschickt wird [117]. Der an der Arbeitselektrode gemessene Strom wird gegen das angelegte Potential aufgetragen, wobei die entstehende Messkurve als zyklisches Voltammogramm bezeichnet wird. Die Peakform des zyklischen Voltammogramms ergibt sich aus der potentialabhängigen Änderung der Oberflächenkonzentration an der WE und den daraus resultierenden Diffusionsprozessen. Im Folgenden wird eine reversible Redoxreaktion mit ungehemmtem Ladungsdurchtritt betrachtet:



Dabei wird in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials die reduzierte Spezies *Red* zur oxidierten Spezies *Ox* oxidiert. Die Oxidation von *Red* nach *Ox* führt zu einem Stromanstieg, wobei die Oberflächenkonzentration der oxidierten Spezies entsprechend der Nernst-Gleichung 2.17 zunimmt und die der reduzierten Spezies abnimmt. Es folgt ein diffusionsbedingter Massentransport von *Red* aus dem Volumen der Lösung in Richtung Arbeitselektrode. Nach dem Überschreiten des Standardelektrodenpotentials E^0 wird die Oberflächenkonzentration von *Red* minimal, sodass ein maximaler Diffusionsgrenzstrom erreicht wird. Es folgt eine weitere Ausdehnung der Diffusionsschicht, was zu einem geringeren Konzentrationsgradienten und damit zu einer Verringerung des diffusionsabhängigen Stofftransports führt, und ein abnehmender Strom wird beobachtet. Nach dem Erreichen des Umkehrpotentials E_2 sinkt die Spannung wieder. Die zuvor oxidierten Teilchen

werden jetzt reduziert, was zu einem negativen Strom führt, der ein Minimum erreicht und mit zunehmender Verarmung von *Ox* in der Diffusionsschicht langsam gegen Null ansteigt [116]. Die Form eines CVs wird von mehreren Faktoren wie der Spannungsvorschubgeschwindigkeit, die auf die Größe der Diffusionsgrenzschicht einwirkt, dem durchlaufenden Potentialbereich, der Geschwindigkeit der Elektronentransfer-Reaktion, dem Standard-elektrodenpotential des Redoxpaars und dem Reaktionsmechanismus beeinflusst [104].

9.2 Chronoamperometrie

Die Chronoamperometrie ist ein elektrochemisches Potentialstufen-Experiment, bei dem ein konstantes Potential an der Arbeitselektrode angelegt wird. Das angelegte Potential bewirkt, dass es an der Elektrodenoberfläche zu Faradayschen Prozessen kommt, d.h. es zu einem Austausch von Elektronen zwischen der Elektrode und den Reaktanden in der Lösung kommt. Der daraus resultierende Strom wird während des Experiments gemessen und gegen die Zeit aufgetragen.

Zunächst wird das Potential der Arbeitselektrode auf ein Potential E_1 konstant gehalten, bei dem noch keine Umsetzung der Reaktanden an der Elektrodenoberfläche erfolgt. Anschließend wird beim Zeitpunkt $t = 0$ unmittelbar ein Potential E_2 an die Arbeitselektrode angelegt, bei dem die Oxidation oder Reduktion der zu untersuchenden Spezies abläuft. Betrachtet man die folgende Reaktion und legt ein Potential E_2 an, so kommt es zu einer Oxidation der Spezies *Red* an der Elektrode und dadurch zu einem hohen Stromfluss [103]:



Dadurch entsteht an der Elektrodenoberfläche ein Konzentrationsgradient, der zu einem kontinuierlichen Fluss der Spezies *Red* zur Elektrodenoberfläche führt, wo er sofort zu Spezies *Ox* oxidiert wird. Je länger das Potential E_2 angelegt wird, desto weiter dehnt sich die Verarmungsschicht in die Lösung aus. Dies führt dazu, dass der Konzentrationsgradient mit der Zeit kleiner wird, was zu einem mit der Zeit sinkenden Strom führt. Der resultierende Strom an einer Makroelektrode wird durch die Cottrell-Gleichung [103, 104] beschrieben:

$$I = \frac{nFA\sqrt{D}c_0}{\sqrt{\pi t}} \quad (9.3)$$

Nach längerer Zeit fällt der Strom jedoch nicht, wie in der Cottrell Gleichung beschrieben, auf null ab, sondern nähert sich einem konstanten Wert und erreicht damit einen stationären Zustand.

9.3 Astigmatische Particle Tracking Velocimetry

Micro Particle Image Velocimetry (μ PIV) ist eine Methode zur Messung der Fluid-Geschwindigkeit in mikrofluidischen Systemen [118]. Das Messverfahren basiert auf der Particle Image Velocimetry (PIV) für großskalige Anwendungen. Für detaillierte Informationen und praktische Anwendungstipps dieser Messtechnik wird auf Raffel et al. [119] und Lindken et al. [120] verwiesen. Abbildung 9.1 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der μ PIV.

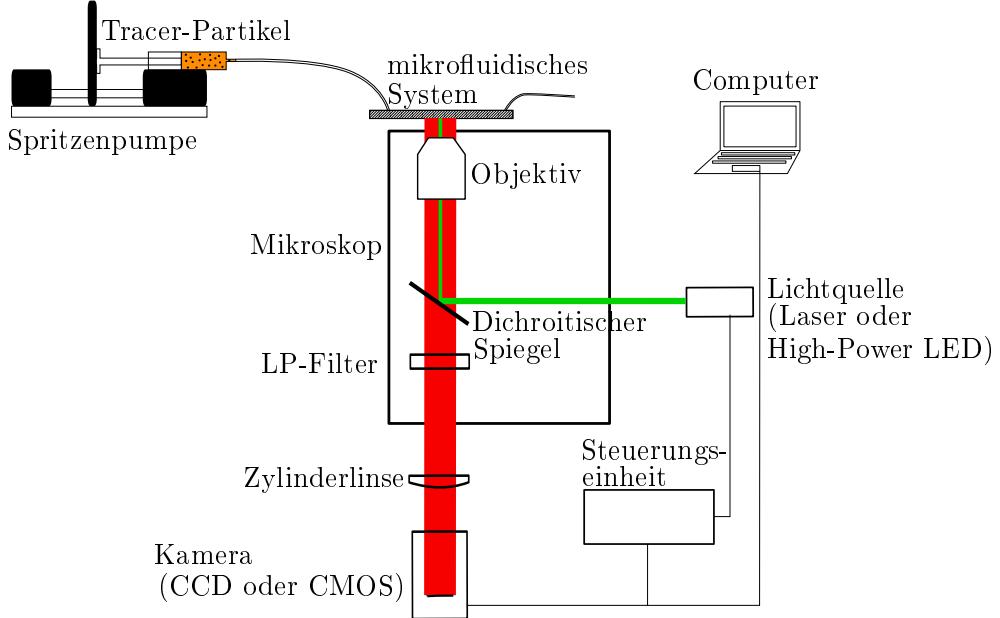


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung eines klassischen μ PIV-Versuchsaufbaus mit eingebauter Zylinderlinse für die Anwendung der APTV- Messtechnik.

Dem transparenten Fluid werden üblicherweise fluoreszierende Tracerpartikel zugesetzt, die der Strömung idealerweise folgen. Der zu untersuchende Bereich wird mit einem Mikroskop beobachtet und mit einem Laser oder einer gepulsten Highpower-LED beleuchtet. Der Einsatz von optischen Filtern und der dichroitische Spiegel ermöglichen es, dass die Partikel von einer kurzen Wellenlänge (grün) angeregt werden und rotes Licht emittieren, das von einer Kamera detektiert wird. Die Synchronisation des Messsystems wird durch eine Steuerungseinheit realisiert [120, 121].

Die Tracerpartikel im mikrofluidischen System werden zu zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten t_1 und t_2 mit einem kurzen zeitlichen Abstand Δt beleuchtet und mit der Kamera zwei Bilder aufgenommen. Aus der Partikelbildverschiebung in den zwei aufeinander folgenden Bildern lässt sich anschließend die Geschwindigkeit eines einzelnen Partikels (Particle Tracking Velocimetry, PTV) oder eines Partikel-Ensembles (μ PIV) ermitteln. Bei der Auswertung der μ PIV-Daten werden die Kamerabildpaare in kleine Auswertefenster unterteilt und miteinander kreuzkorreliert. Die Position des Korrelationspeaks gibt die mittlere Verschiebung der Partikelbildaufnahme im Auswertefenster in x -und y -Richtung (ΔX , ΔY) wieder. Durch eine geeignete Kalibrierung, sprich durch den Abbildungsmaßstab M und dem Zeitabstand Δt kann daraus die lokale 2-dimensionale Geschwindigkeit u und v des Fluids berechnet werden [120, 122]:

$$u = M \cdot \frac{\Delta X}{\Delta t}, \quad (9.4)$$

$$v = M \cdot \frac{\Delta Y}{\Delta t}. \quad (9.5)$$

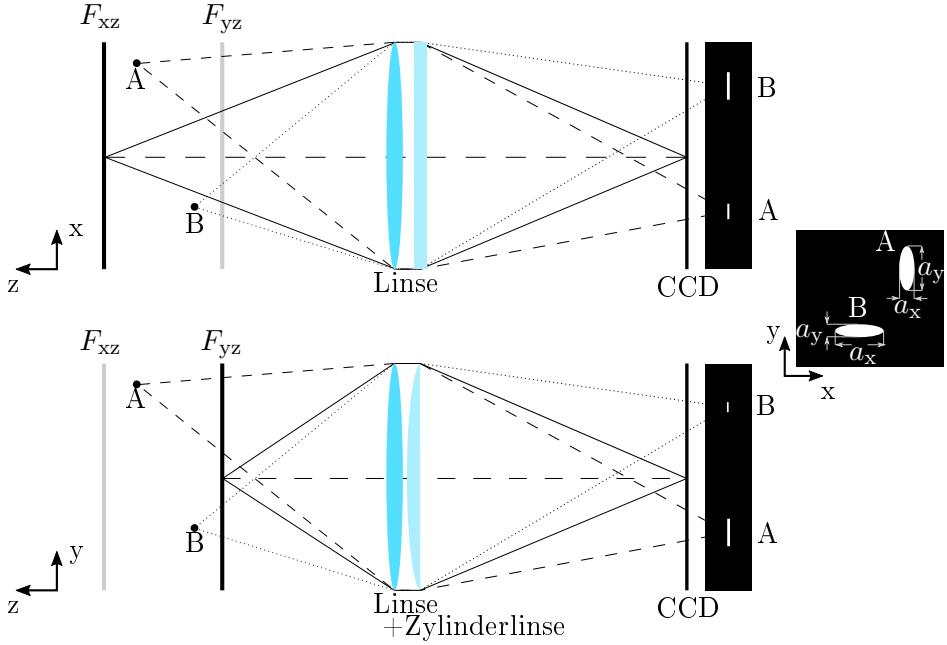


Abbildung 9.2: Schematischer Aufbau der optischen Komponenten für die Astigmatismus-PTV, adaptiert von Cierpka et al. [109].

Durch die Auswertung aller Auswertefenster wird ein 2-dimensionales Vektorfeld erhalten, wobei die räumliche Auflösung auf die Größe der Auswertefenster limitiert ist. Aber auch in Tiefenrichtung kommt es zu einer Mittelung der Geschwindigkeit. Denn bei der Messung in mikrofluidischen Systemen wird eine Volumenbeleuchtung verwendet. Das bedeutet, dass die 2-dimensionale Messebene eine bestimmte Dicke hat. Diese wird als depth of correlation bezeichnet (DOC) [123] und entspricht der Dicke der Messebene in der die Tracerpartikel noch signifikant zur 2D-Korrelation beitragen, obwohl die Partikel sich nicht in der Fokusebene befinden. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit u und v des Fluids über die Korrelationstiefe gemittelt und in die Fokusebene projiziert wird.

Trotz der normalerweise laminaren Strömung in mikrofluidischen Systemen kann die Geschwindigkeitsverteilung aufgrund von geometrischen Gegebenheiten oder aufgrund von externen Kräften, die auf das mikrofluidische System wirken, sehr komplex und dreidimensional sein [109]. Um diese komplexe dreidimensionale Strömung zu messen, wird in dieser Arbeit die sogenannte Astigmatismus-PTV verwendet [109, 110]. Die Technik ermöglicht es, die drei Geschwindigkeitskomponenten u , v und w ohne eine räumliche Mittelung und unabhängig von der Korrelationstiefe, zu messen [124–128]. Dazu wird eine Zylinderlinse direkt vor die Kamera positioniert (siehe Abbildung 9.1). Durch die astigmatische Aberration, die die Zylinderlinse verursacht, wird die zweidimensionale Aufnahme der Tracerpartikel so kodiert, dass zusätzlich die Bestimmung der Tiefenposition der Partikel möglich ist.

Ohne die Zylinderlinse gibt es nur eine Fokusebene. Dadurch erscheinen Partikel, die sich in der Fokusebene befinden, fokussiert und Partikel, die sich außerhalb der Fokusebene

befinden, defokussiert, unabhängig davon, ob sie sich vor oder hinter der Fokusebene befinden. Die optische Wirkungsweise der Zylinderlinse ist in Abbildung 9.2 schematisch dargestellt. Durch den Einbau der Zylinderlinse ergeben sich die zwei Fokusebenen F_{xz} und F_{yz} . Dadurch entstehen elliptisch verzerrte Partikelbilder, aus denen sich die Tiefenposition ermitteln lässt. Betrachtet man die Abbildung 9.2, erkennt man, dass die Zylinderlinse in der xz -Ebene nur als einfache Glasplatte wirkt. Dabei befindet sich Partikel A näher an der Fokusebene F_{xz} als Partikel B, sodass Partikel A durch die stärkere Fokussierung mit einem kleineren Durchmesser a_x abgebildet wird als Partikel B. In der yz -Ebene (siehe Abbildung 9.2 unten) wirkt die Zylinderlinse dagegen als zusätzliche Linse. Dadurch entsteht die zweite Fokusebene F_{yz} , die näher an der sphärischen Linse liegt. Nun befindet sich Partikel B näher an der Fokusebene F_{yz} , wodurch Partikel B mit einem kleineren Durchmesser in y -Richtung (a_y) im Vergleich zu Partikel A abgebildet wird. So entstehen ellipsenförmige Partikelbilder. Aus der Länge der Halbachsen (a_x , a_y) lässt sich die Tiefenposition Z bestimmen. Nachdem die Position eines Partikels in x -, y - und z -Richtung in zwei oder mehr aufeinander folgenden Bildern bestimmt wurde, wird ein PTV-Algorithmus angewendet. Dadurch kann die Partikelverschiebung mit Subpixel-Genauigkeit ermittelt werden, woraus anschließend die Fluid-Geschwindigkeit berechnet werden kann. Details zur genauen Vorgehensweise wie die Vorverarbeitung der Partikelbilder, die Partikel-Detektion, dem PTV-Algorithmus und zur Kalibrierung der Tiefenposition können Cierpka et al. [109, 110] entnommen werden.

A Anhang

A.1 Ergänzung zur Charakterisierung der MFC

Abbildung A.1 zeigt das zyklische Voltammogramm, das an der WE1 in der MFC4 in einer 0,1 M H₂SO₄-Lösung mit einem Volumenstrom von 2,5 mL/h und einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s gemessen wurde. Die gegenüberliegende Elektrode fungierte als Pseudo-Referenzelektrode und ein Platin-Netz im Auslassbehälter als Gegenelektrode.

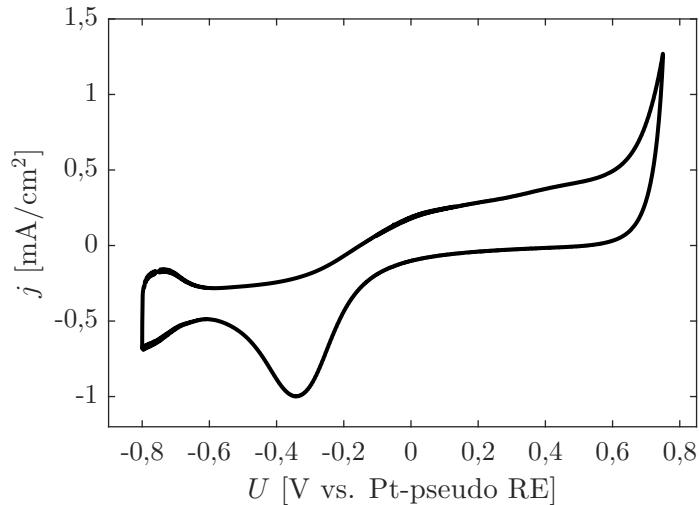


Abbildung A.1: CV-Messung an der WE1 in der MFC4 in 0,1 M H₂SO₄ mit einem Volumenstrom von 2,5 mL/h und einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s. Es ist der zweite Zyklus dargestellt.

Das gemessene CV liefert ein typisches zyklisches Voltammogramm einer sauberen Platienelektrode. Allerdings liegt der Wasserstoffbereich komplett im negativen Strombereich. Dies liegt daran, dass die Messungen im Mikrokanal nicht bei statischen Bedingungen durchgeführt wurden, sondern ein geringer Volumenstrom angelegt wurde.

Abbildung A.2 zeigt das CV, das an der WE1 in der MFC4 in einer 0,5 M HCOOH-Lösung mit einer Flussrate von 5 mL/h und einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s gemessen wurde. Eine 0,1 M H₂SO₄-Lösung diente als Leitelektrolyt, die gegenüberliegende Elektrode als Pseudo-Referenzelektrode und ein Platin-Netz im Auslassbehälter als Gegenelektrode. Das Voltammogramm zeigt zunächst ein kleines Plateau und einen Peak bei 0,45 V im Vorwärtsscan und einen Peak bei 0,25 V im Rückwärtsscan. Diese beiden Peaks stimmen gut mit früheren Untersuchungen zur HCOOH-Oxidation an Pt-Elektroden in mikrofluidischen Brennstoffzellen überein [129].

Grundsätzlich läuft die Oxidation von Amiensäure in einem sauren Medium mit einem Zwei-Wege-Mechanismus (siehe Abbildung A.3) ab, der recht gut bekannt ist und ursprünglich von Capon und Parsons postuliert wurde [130]. Der erste Weg ist der direkte Weg und beinhaltet ein reaktives Zwischenprodukt (Pt-COOH). Im zweiten Weg (indi-

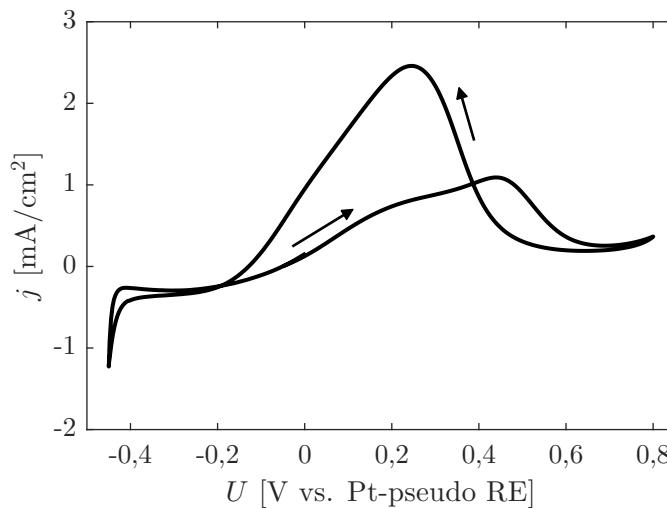


Abbildung A.2: CV-Messung an der WE1 in der MFC4 in einer Lösung aus 0,5 M HCOOH und 0,1 M H_2SO_4 mit einem Volumenstrom von 5 mL/h und einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s.

rekter Weg) entsteht ein stabiles Zwischenprodukt: Das adsorbierte HCOOH zersetzt sich chemisch zu adsorbiertem CO, welches dadurch die reaktive Stelle der Platinoberfläche blockiert. Mit Hilfe des bekannten Mechanismus der Oxidation von Ameisensäure lässt sich das CV folgendermaßen deuten: Das erste Plateau (ca. 0,2 V) ist auf die Oxidation von HCOOH auf direktem Weg zu CO_2 an freien Reaktionsstellen auf der Platinoberfläche zurückzuführen. Der anschließende Peak (ca. 0,45 V) resultiert aus der Oxidation des stabilen Zwischenproduktes CO zu CO_2 in Kombination mit der Oxidation auf direktem Weg, die durch die CO-Entfernung wieder möglich wird. Anschließend sinkt der Strom durch die Passivierung der Oberfläche durch Adsorbate wieder ab. Im Rücks-can werden die Oberflächenadsorbate reduktiv entfernt, sodass die Pt-Oberfläche wieder aktiviert wird und das HCOOH oxidiert werden kann [129, 131]. Aus dem CV wird ersichtlich, dass die Elektrode stark durch die Oberflächenpassivierung beeinflusst wird und die HCOOH-Oxidation gehemmt wird. Dennoch wurde an diesem System für die Grundlagenuntersuchungen in der MFC festgehalten, da die CVs zum einen sehr gut mit der Literatur übereinstimmen und zum anderen in aufgenommenen Polarisationskurven

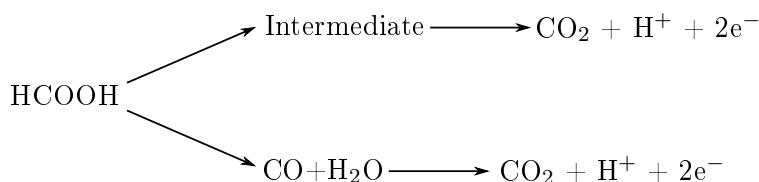


Abbildung A.3: Reaktionsschema für die Oxidation von Ameisensäure an Platin mit zwei verschiedenen Reaktionswegen [132].

der Massentransport limitierende Bereich deutlich zu erkennen war.

Abbildung A.4 zeigt eine REM-Aufnahme von der Kanalwand im Einlassbereich der

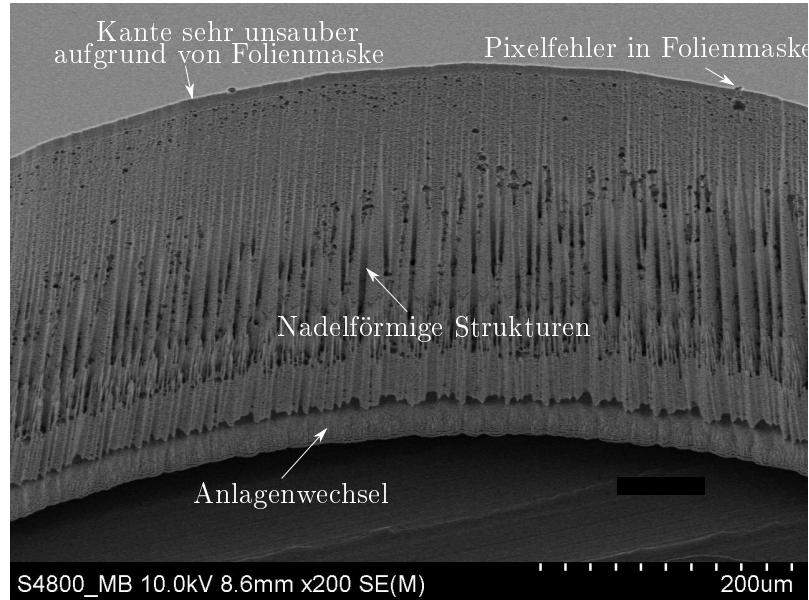


Abbildung A.4: REM-Aufnahme der Kanalwand am Einlassloch der MFC1.

MFC1. Es sind starke nadelförmige Strukturen zu sehen, aufgrund von nicht optimal eingestellten Prozessparametern beim reaktiven Ionentiefenätzen. Dadurch wurde die Polymer-Passivierungsschicht in den einzelnen Ätzschritten nicht vollständig weggeätzt, weshalb es zur Nadelbildung kam. An der oberen Kante erkennt man die geringe Strukturauflösung der verwendeten Folienmaske. Pixelfehler in der Maske führen zudem zu kleinen Dellen in der Kanalkante. Im unteren Teil des Kanals ist außerdem eine Stufe zu erkennen. Diese ist durch einen Anlagenwechsel während des Ätzprozesses entstanden. Trotz einer Wandrauigkeit von $5 - 20 \mu\text{m}$ konnte mit Hilfe der APTV-Experimente die zu erwartende laminare Strömung gemessen werden, weshalb keine weiteren Maßnahmen zur Verbesserung der Prozessparameter beim Ätzen getroffen wurden.

Abbildung A.5 zeigt eine Mikroskopaufnahme der MFC2. Deutlich zu erkennen sind die Platinelektroden, die über den Mikrokanal hinausragen. Die Strukturauflösung der Platinelektroden ist durch die Verwendung einer Schattenmaske relativ gering. Auffälliger ist allerdings die Kantenstruktur des Mikrokanals. Zur Verbindung der Glas-Wafer mit dem Silizium-Wafer wurde eine Klebefolie verwendet. Die Mikrokanalstruktur wurde in die Klebefolie hinein gelasert und entfernt. Die Strukturgröße der Klebefolie wurde so gewählt, dass sie der Dimension des Mikrokanals entspricht, um zu verhindern, dass sich das Fluid zwischen die Wafer zieht. Dadurch drückt sich die Klebefolie in den Mikrokanal hinein, was zu Klebewülsten im Mikrokanal führt. In den APTV-Experimenten konnte allerdings kein Einfluss der Klebefolie auf die 3D-Strömung festgestellt werden. Allerdings kann keine einheitliche Elektrodenoberfläche der Elektroden im Mikrokanal gewährleistet

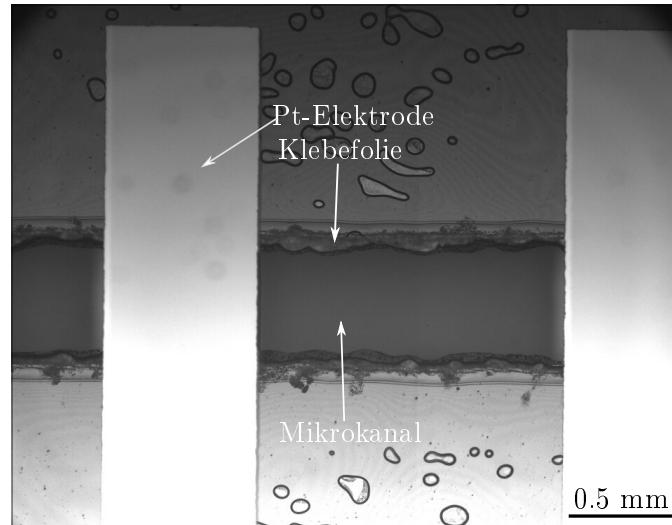


Abbildung A.5: Mikroskop Aufnahme der MFC2.

werden. Deshalb wurde die MFC2 neu hergestellt und die Klebefolie größer ausgeschnitten als der eigentliche Mikrokanal. Dadurch konnte die Klebewulst in der 3. Generation (MFC3) im Kanal vermieden werden. Allerdings ragten vereinzelt kleine Fetzen der Klebefolie in den Kanal hinein (siehe Abbildung A.6(a)). Abgesehen davon trat bei der

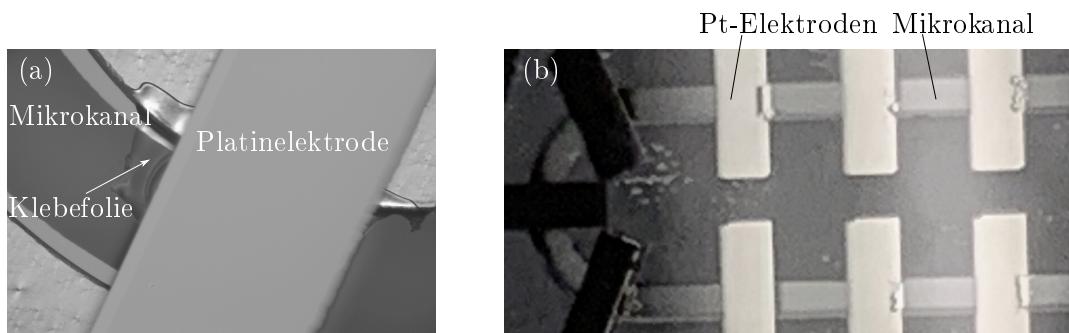


Abbildung A.6: (a) Mikroskop Aufnahme der MFC3. (b) Platinelektroden lösen sich in der MFC3 von dem Borofloatglas-Wafer ab.

MFC3 ein weiteres Problem auf. Die Platinelektroden, die auf die Borofloatglas-Wafer gedampft wurden, lösten sich nach Betrieb mit einem Fluid von der Oberfläche ab (siehe Abbildung A.6 (b)). Der Grund dafür könnte eine Fehlzündung bei der Aufdampfung der Haftvermittlungsschicht aus Titan gewesen sein. Ein weiterer möglicher Grund könnte eine unzureichende Reinigung der Borofloatglas-Wafer gewesen sein.

Abbildung A.7 zeigt die Halterung zur elektrischen Kontaktierung der MFC4. Mit Hilfe von Federkontakteinstiften können die Kontaktspulen auf der Ober- und Unterseite der MFC4 kontaktiert werden.

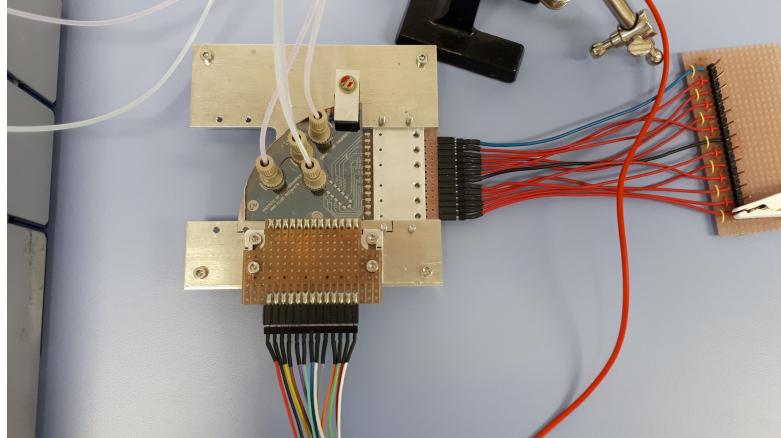


Abbildung A.7: Halterung zur elektrischen Kontaktierung der MFC4 mit Hilfe von Federkontaktestiften.

A.2 Netzvalidierung

Für die numerischen Berechnungen in dieser Arbeit wurden unterschiedliche Netze verwendet:

- Netz für die Berechnung der laminaren Strömung
- Netz für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion für ein Fluid (Redoxsystem) im Mikrokanal
- Netz für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion für zwei Fluide (Brennstoff und Oxidant) im Mikrokanal

Für die Berechnung der laminaren Strömung wurden verschiedene Netze getestet und die resultierenden Geschwindigkeitsprofile miteinander verglichen. Beispielhaft sind in Abbildung A.8 fünf der verwendeten Netze dargestellt. Das benutzerdefinierte Netz hat eine

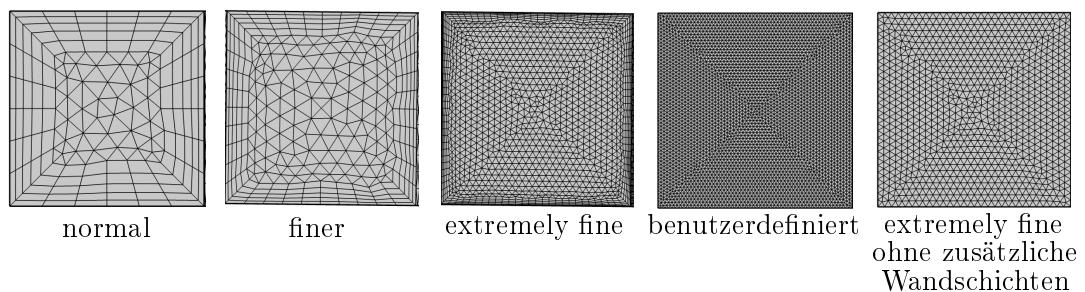


Abbildung A.8: Querschnittsansicht des Mikrokanals. Es wurden für die Netzvalidierung verschiedene Netze getestet. Beispielhaft sind hier vier Netze mit der voreingestellten Feinheit *normal*, *finer* und *extremely fine* mit und ohne fünf zusätzlichen Wandschichten dargestellt.

maximale Elementgröße von $9,4 \mu\text{m}$ und ist damit halb so groß wie die maximale Elementgröße des Netzes mit der vordefinierten Feinheit *extremely fine*. Da die Geschwindigkeitsprofile der Sekundärströmung im gekrümmten Kanalabschnitt die höchste Auflösung erfordern, wurde das Geschwindigkeitsprofil vom Betrag der Sekundärströmung als Kriterium für die Netzvalidierung verwendet. Die Netzvalidierung erfolgte an einer verkürzten Kanalgeometrie. Abbildung A.9 zeigt die Geschwindigkeitsprofile für die in Abbildung

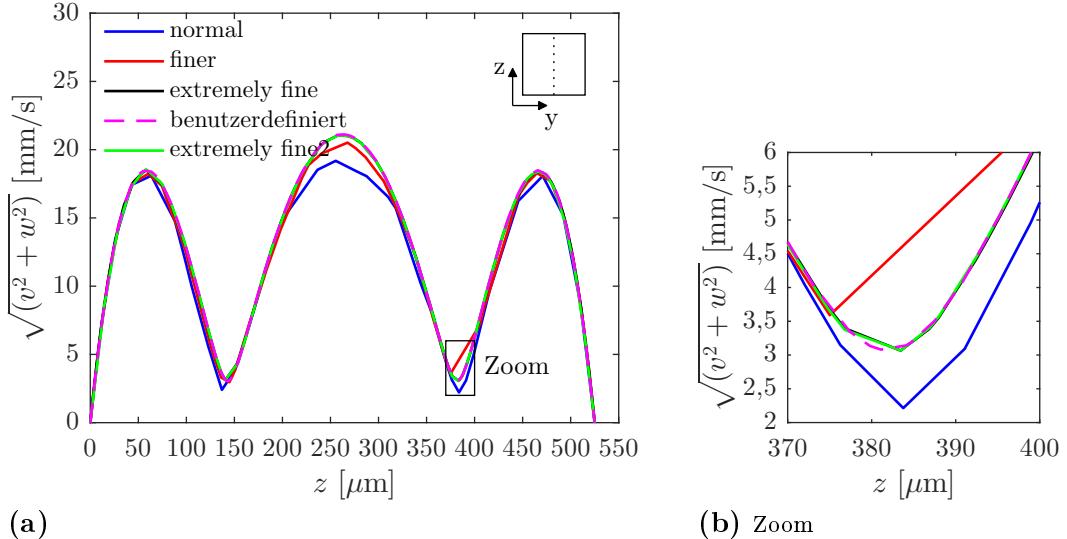


Abbildung A.9: Betrag der Sekundärgeschwindigkeit am Scheitelpunkt der Kurve entlang der z-Achse für einen Volumenstrom von 100 mL/h und fünf unterschiedlichen Netzen.

A.8 gezeigten Netze. Dargestellt ist der Betrag der Sekundärgeschwindigkeiten v und w am Scheitelpunkt der Kurve entlang der z -Achse bei einem Volumenstrom von 100 mL/h . Es wird deutlich, dass sich die Maxima vom Betrag der Sekundärgeschwindigkeiten für die unterschiedlichen Netze nur geringfügig unterscheiden. Durch die Verwendung des benutzerdefinierten Netzes können allerdings sehr glatte Geschwindigkeitsprofile generiert werden, wie in der Vergrößerung des Geschwindigkeitsprofils in Abbildung A.9 (b) zu sehen ist. Das benutzerdefinierte Netz erfordert jedoch durch die ca. 7-fach höhere Ele-

Tabelle A.1: Angaben zur Elementanzahl und Rechenzeit für die Netzvalidierung zur Berechnung der laminaren Strömung.

Netz	Elementanzahl	Rechenzeit
normal	74.597	37 s
finer	369.970	85 s
extremely fine	7.485.204	942 s
benutzerdefiniert	55.278.800	7.341 s
extremely fine ohne zusätzliche Wandschichten	6.817.824	640 s

mentanzahl eine ca. 11-fach höhere Rechenzeit als bei Verwendung des Netzes *extremely fine* (siehe Tabelle A.1). Um die Rechenzeit möglichst gering zu halten, wird auf eine verbesserte Auflösung verzichtet und das Netz *extremely fine* für die weiteren numerischen Simulationen verwendet. Die Rechenzeit wurde durch das Entfernen der Wandschichten, die die numerischen Ergebnisse kaum beeinflussen (siehe Abbildung A.9 *extremely fine* 2), nochmals verkürzt.

Für die Netzvalidierung der in Kapitel 5 ausgeführten numerischen Simulationen zur Be-

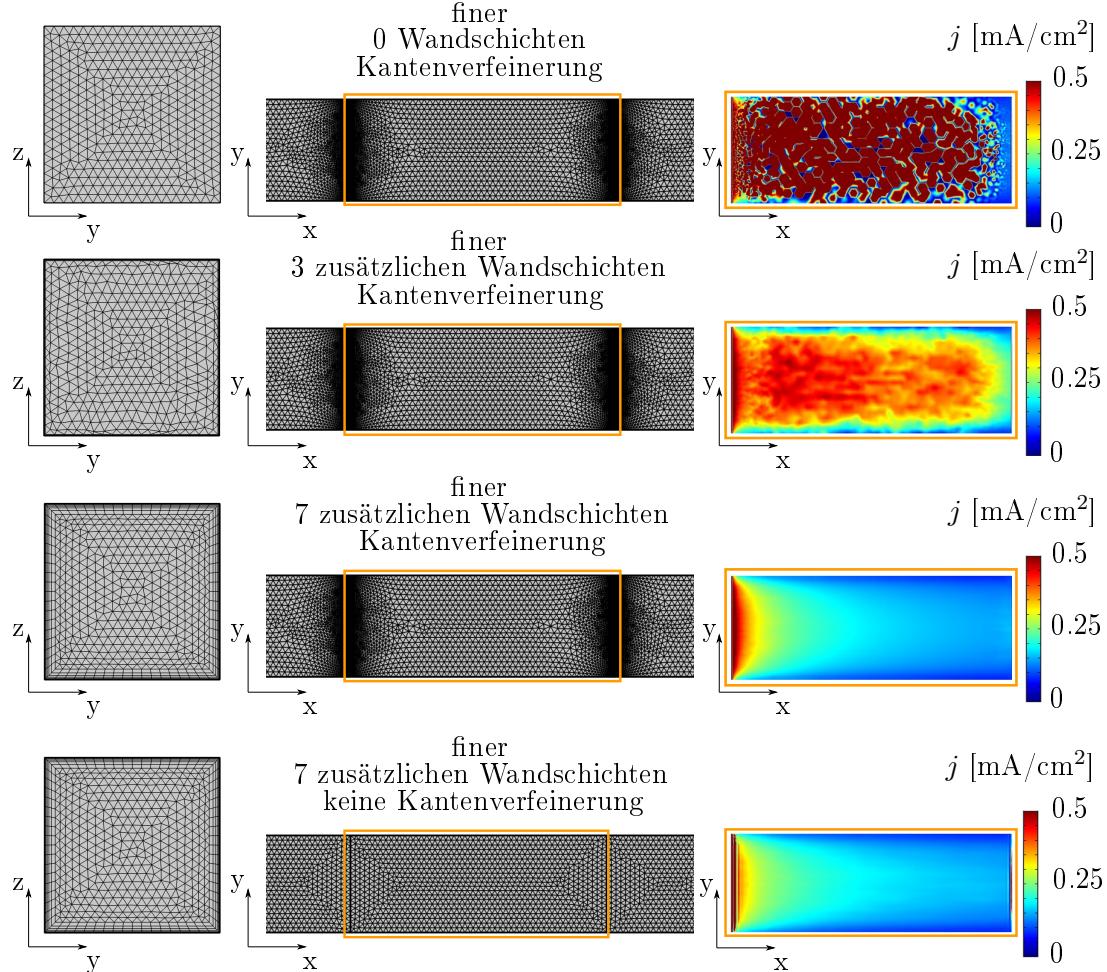


Abbildung A.10: Netzvalidierung für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion. Einfluss der Wandschichten und Kantenverfeinerung am Anfang und am Ende der Elektrode auf die Stromdichteverteilung, die aus der Oxidation von Ferrocyanid an einer eingeschalteten Elektrode im Mikrokanal bei $\dot{V} = 30 \text{ mL/h}$ resultiert.

rechnung des Massentransports der reaktiven Spezies (Transport of diluted Species) und der elektrochemischen Reaktion (Secondary Current Distribution) wurden unterschiedlich

che Netze mit unterschiedlicher Verfeinerung getestet. Zur Validierung des Netzes wurden die in Kapitel 5.3 beschriebenen numerischen Simulationen mit einer verkürzten Geometrie ausgeführt. Das Vorgehen zur Netzvalidierung wird im Folgenden beispielhaft anhand von ausgewählten Netzen beschrieben.

Zunächst wurde die Stromdichteverteilung, die aus der Oxidation von Ferrocyanid an einer Elektrode im Mikrokanal resultiert, als Kriterium für die Netzvalidierung verwendet. Abbildung A.10 zeigt den Einfluss der Wandschichten und der Kantenverfeinerung am Anfang und Ende der eingeschalteten Elektrode auf die Stromdichteverteilung. Abbildung A.10 zeigt, dass es durch Weglassen oder einer geringen Anzahl an Wandschichten zu starken Artefakten der Stromdichteverteilung auf der gesamten Elektrodenoberfläche kommt. Die Verwendung des Netzes mit 7 Wandschichten und einer Kantenverfeinerung ergibt dagegen die zu erwartende Stromdichteverteilung. Das Weglassen der zusätzlichen Kantenverfeinerung am Anfang und am Ende der Elektrode führt aufgrund der sprunghaften Änderung der Randbedingung zu Artefakten am Anfang und am Ende der Elektrode. Deshalb wurde für die weitere Netzvalidierung das Netz mit den 7 zusätzlichen Wandschichten und einer Kantenverfeinerung am Anfang und Ende der eingeschalteten Elektroden verwendet.

Abbildung A.12 (a) zeigt den Einfluss der Netzfeinheit (*normal*, *finer*, *extra fine*, siehe

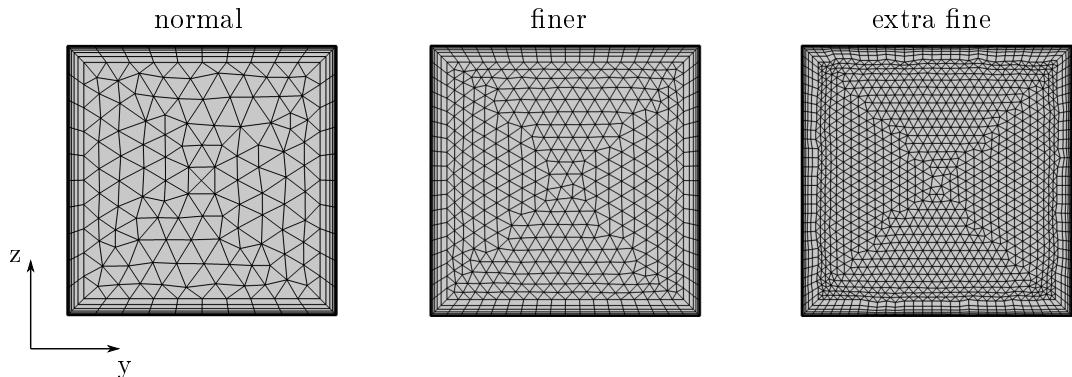


Abbildung A.11: Querschnittsansicht des Mikrokanals. Es wurden für die Netzvalidierung verschiedene Netze getestet. Beispielhaft sind hier drei Netze mit der voreingestellten Feinheit *normal*, *finer* und *extra fine* abgebildet.

Abbildung A.11) auf die Konzentrationsverteilung an der Elektrode WE2 bei eingeschalteter Elektrode WE1 bei zwei unterschiedlichen Volumenströmen. Die Konzentrationsverteilung in der Mitte der Elektrode WE2 entlang der z-Achse bei eingeschalteter Elektrode WE1 resultiert daraus, dass sich an der Elektrode WE1 durch die Oxidation von Ferrocyanid eine Verarmungsschicht ausbildet, weshalb die Konzentration an der WE2 ($z = 525 \mu\text{m}$) kleiner als die Ausgangskonzentration von 5 mM ist. Je höher der Volumenstrom ist, desto schneller passt sich die Konzentration an die Ausgangskonzentration an. Bei Verwendung des Netzes *normal* weicht die Konzentrationsverteilung deutlich von den Konzentrationsverteilungen bei Verwendung der feineren Netze ab. Aber auch bei

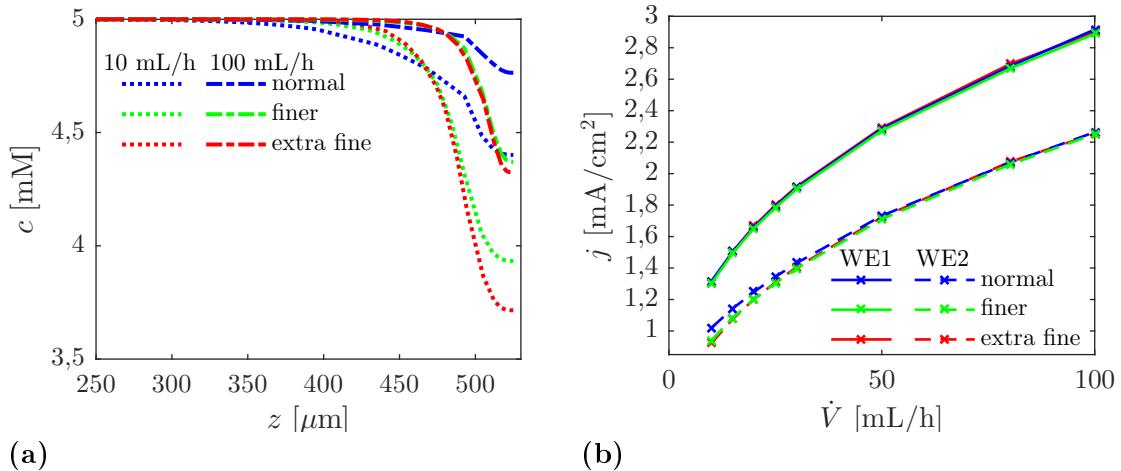


Abbildung A.12: Netzvalidierung für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion. (a) Konzentrationsverteilung des Ferrocyanid ($c_0 = 5 \text{ mM}$) entlang einer Schnittlinie in z -Richtung in der mittleren Kanalbreite an der WE2 bei eingeschalteter WE1. (b) Numerische Ergebnisse der Stromdichte j an den Elektroden WE1 und WE2 im Mikrokanal bei Variation des Volumenstroms.

den Netzen *finer* und *extra fine* kommt es bei einem kleinen Volumenstrom (10 mL/h) zu einer Abweichung von ca. 5,5 % in der Konzentrationsverteilung. Betrachtet man die Stromdichte in Abbildung A.12 (b) bei den zwei eingeschalteten Elektroden WE1 und WE2, ist zu erkennen, dass an der Elektrode WE1 die Stromdichte höher ist als an der Elektrode WE2, da, wie in Kapitel 5 ausführlich diskutiert, die Konzentration von Ferrocyanid an der WE2 geringer ist als die Ausgangskonzentration. Die Feinheit des Netzes nimmt auf die Stromdichte an der Elektrode WE1 nur einen geringen Einfluss. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationsverteilung an der WE2 bei der Verwendung unterschiedlicher Netze kommt es bei der Stromdichte an der WE2 allerdings zu Abweichungen zwischen den Ergebnissen mit unterschiedlichen Netzen. Allerdings liegt die maximale Abweichung der Stromdichte der Netze *finer* und *extra fine* nur bei 1,8 %. Für die Berechnungen des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion wurde deshalb unter Berücksichtigung der Rechenzeit (Tabelle A.2) das Netz mit der vordefinierten Feinheit *finer*, 7 zusätzlichen Wandschichten und einer zusätzlichen Kantenverfeinerung am Anfang und Ende jeder eingeschalteten Elektrode verwendet.

Für die Betrachtung von zwei oder mehr Elektroden wurde nach Betrachtung der Simulationsergebnisse allerdings auf ein Netz mit Quaderelementen gewechselt. Abbildung A.13 zeigt die Querschnittsansicht des Mikrokanals mit der Tetraeder- und Randschichtvernetzung und der Quadervernetzung. In Abbildung A.14 werden die Simulationsergebnisse der beiden genannten Vernetzungen miteinander verglichen. Bei Betrachtung des Stromdich-

Tabelle A.2: Angaben zur Elementanzahl und Rechenzeit für die Netzvalidierung zur Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion.

Netz	Elementanzahl	Rechenzeit
normal	1.139.768	1.224 s
finer	3.757.109	3.467 s
extra fine	11.987.288	15.470 s

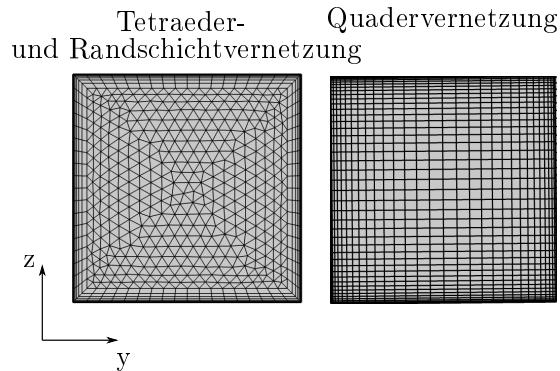


Abbildung A.13: Querschnittsansicht des Mikrokanals. Gegenüberstellung der Tetraeder- und Randschichtvernetzung mit der Quadervernetzung.

teverhältnis j_{WE2}/j_{WE1} wird deutlich, dass es unter Verwendung der Tetraedervernetzung zu einem steigenden Stromdichteverhältnis mit steigendem Volumenstrom kommt (siehe Abbildung A.14 (a)). Da sich an beiden Elektroden, WE1 und WE2, die Stromdichte jedoch mit steigendem Volumenstrom gleich verhalten sollte (siehe Gleichung 5.2), ist ein konstantes Stromdichteverhältnis j_{WE2}/j_{WE1} mit steigendem Volumenstrom zu erwarten. Aus diesem Grund wurde auf eine Quadervernetzung zurückgegriffen, deren numerische Ergebnisse ein konstantes Stromdichteverhältnis j_{WE2}/j_{WE1} mit steigendem Volumenstrom liefern. Dies sorgt mit einer geringeren Elementanzahl von 189.000 Elementen für eine deutlich geringere Rechenzeit von 1.054 s. Die Quadervernetzung wurde anhand der numerischen Ergebnisse der oxidativen Umwandlung von Ferrocyanid an der WE1 im Mikrokanal unter Verwendung der zuvor validierten Tetraeder- und Randschichtvernetzung überprüft (siehe Abbildung A.14 (b)). Abbildung A.14 (b) zeigt, dass es bei Betrachtung der Stromdichte an der WE1 bei hohen Volumenströmen zu einer maximalen Abweichung der Stromdichte von 1,6 % kommt. Deshalb wurde für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion an zwei oder mehr Elektroden im Mikrokanal in Kapitel 5 das Netz mit der Quadervernetzung verwendet.

Die numerischen Simulationen in Kapitel 6 wurden wiederum mit der Tetraeder- und Randschichtvernetzung durchgeführt. Für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion für zwei Fluide (Brennstoff und Oxidant) im Mikrokanal wurden allerdings die 7 zusätzlichen Wandschichten nicht nur

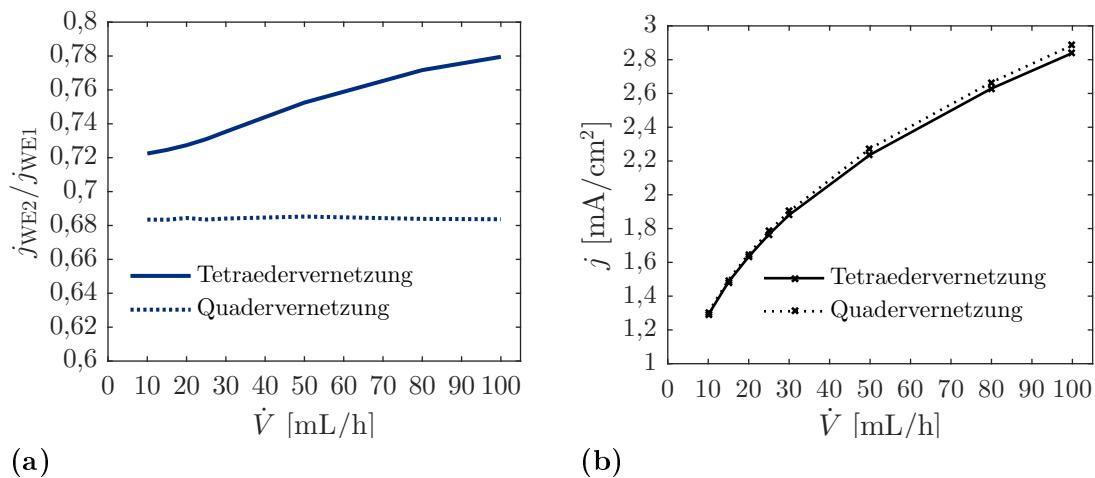


Abbildung A.14: Vergleich der Tetraeder- und Randschichtvernetzung mit der Quadervernetzung. (a) Numerische Ergebnisse des Stromdichtevehältnis j_{WE2}/j_{WE1} bei Variation des Volumenstroms. (b) Numerische Ergebnisse der Stromdichte j , die aus der Oxidation von Ferrocyanid an der Elektrode WE1 im Mikrokanal bei Variation des Volumenstroms resultiert.

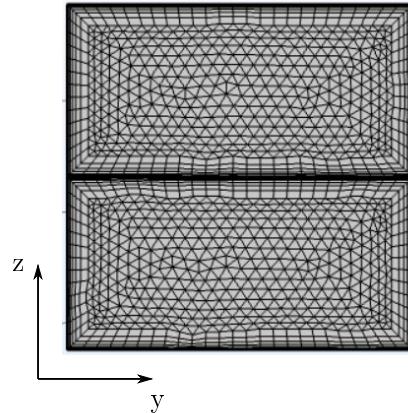


Abbildung A.15: Querschnittsansicht vom Netz für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant (siehe Kapitel 6). Es wurden zusätzliche Wandschichten an der Grenzfläche zwischen Brennstoff und Oxidant eingefügt.

an den Kanalwänden, sondern auch an der Grenzfläche zwischen den beiden Fluiden eingefügt (siehe Abbildung A.15).

A.3 Herstellung MFC5

Die Ausarbeitung des Prozessplans und Herstellung der MFC5 erfolgte in Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologie der Technischen Universität Ilmenau. Abbildung A.16 zeigt (a) die schematische Darstellung des Mikrokanals mit den entsprechenden Querschnittsansichten sowie (b) eine REM-Aufnahme des Mikrokanals mit Sicht auf die dünne Lippe in mittlerer Kanalhöhe und (c) die Bemaßung des Kanalquerschnitts. Der Mikrokanal setzt sich aus einem 300 µm dicken Silizium-Wafer mit Zufluss- und Abflusslöchern als Kanaldeckel, einem 525 µm dicken Silizium-Wafer als Kanal und einem 500 µm dicken Borofloat-33-Glaswafer, der als Kanalboden dient, zusammen (siehe Abbildung 7.1).

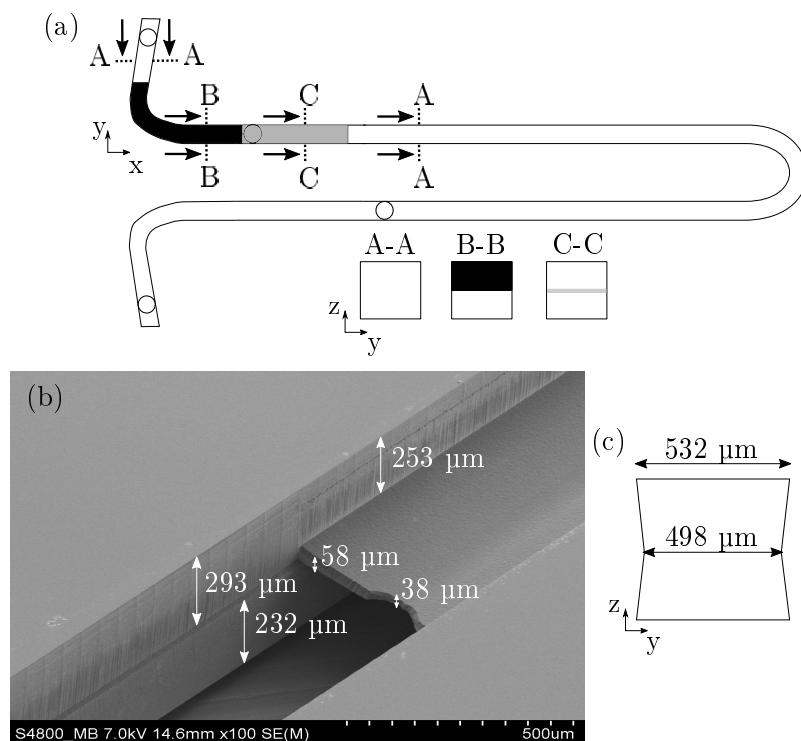


Abbildung A.16: (a) Schematische Darstellung der Aufsicht und der Querschnittsansichten mit zwei Einlässen und zwei Auslässen des Mikrokanals. (b) REM-Aufnahme der Lippe im Mikrokanal und (c) Bemaßung des Kanalquerschnitts.

Für die Herstellung des Kanaldeckels wurde der Silizium-Wafer auf der Vorderseite mit einem Dicklack mittels Lithographie maskiert und Aluminium auf die Rückseite als Schutzschicht aufgesputtert. Die Zuflusslöcher wurden anschließend mittels reaktiven Ionentiefenätzen durch den kompletten Silizium-Wafer generiert. Schließlich wurde die Alumini-

umschicht und die Dicklackmaskierung nasschemisch entfernt.

Die Prozessreihenfolge für die Herstellung der Kanalstruktur in den 525 µm dicken Silizium-Wafer ist in Abbildung A.17 skizziert. Zunächst wurde die Oxidschicht (3 µm) per Lithographie maskiert und das Siliziumdioxid mittels Plasmaätzen strukturiert. Die Siliziumdioxid Strukturierung dient später in Schritt 13 als Maskierung für den letzten Ätzschritt, um die Struktur der dünnen Lippe in mittlerer Kanalhöhe zu generieren. Nachdem die Dicklackmaskierung nasschemisch entfernt wurde, wurde ein Schutzlack zur Vermeidung von Verunreinigungen auf die Vorderseite des Wafers aufgebracht. Anschließend wurde die Rückseite des Silizium-Wafers maskiert und die Kanalstruktur mittels Plasmaätzen 232 µm tief in den Wafer geätzt. Daraufhin wurde der Lack nasschemisch entfernt und Aluminium als Schutzschicht rückseitig auf den Wafer gesputtert. Es folgte eine vorderseitige Maskierung und das reaktive Ionentiefenätzen von 55 µm in den Silizium-Wafer, was der Dicke der zu erzeugenden Lippe entspricht. Nachfolgend wurde der Lack verascht, und es folgte der letzte Ätzschritt von 235 µm bis zur Aluminiumschicht. Schließlich wurden die Aluminiumschicht und die Siliziumdioxidschicht nasschemisch entfernt. Es entstand ein Mikrokanal mit einer Höhe von 525 µm, ein Kanaldurchmesser von 532 µm an der Ober- und Unterseite des Kanals und ein Kanaldurchmesser von 498 µm in mittlerer Kanalhöhe (siehe Abbildung A.16 (c)).

Für das Zusammenbringen der Wafer wurden zunächst der Siliziumdeckelwafer und der Siliziumkanalwafer mittels Silicon-Fusion-Bonding miteinander verbunden. Dazu wurde zunächst ein Bondoxid mittels thermischer Oxidation auf die Wafer aufgebracht und die Oberflächen anschließend hydrophilisiert. Daraufhin wurden die beiden Silizium-Wafer bei 1.050 °C miteinander verklebt. Anschließend folgte eine erneute Hydrophilisierung des entstandenen Waferverbunds und des Borofloatglas-Wafers, die schließlich mittels anodischen Bondens miteinander verbunden wurden.

Zuletzt wurde der Wafer-Verbund vereinzelt, sodass aus einem Wafer vier MFCs entstehen. Es wurden jeweils vier 1/16" Nanoports (IDEX Health & Science LLC) auf eine MFC mit Hilfe von ausgestanzten Kleberingen (4926 CIRCLE, 3M Deutschland GmbH) fixiert und mit Teflonschläuchen ausgestattet.

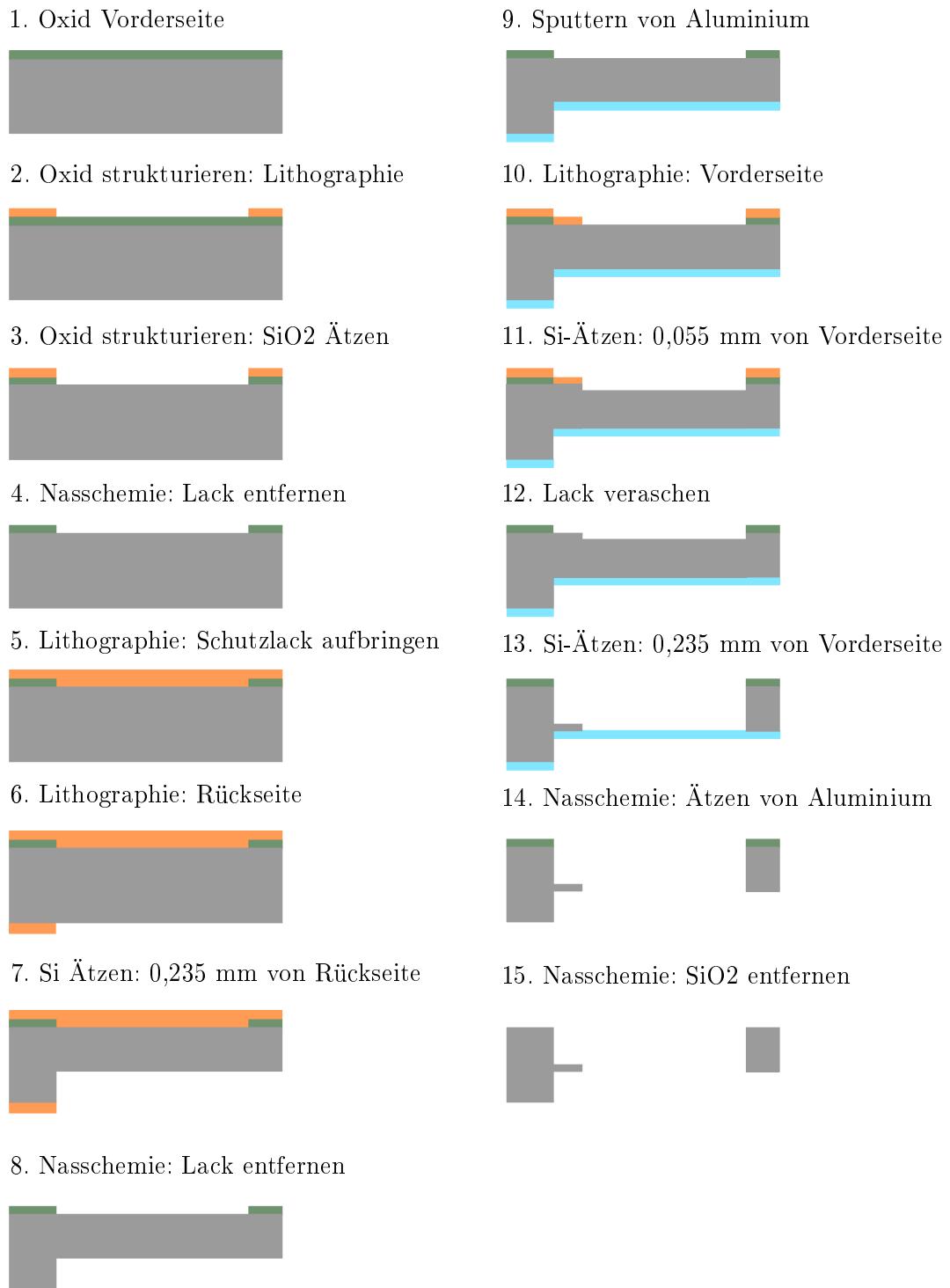


Abbildung A.17: Schematische Darstellung der Herstellung des Mikrokanals in Silizium mit eingebauter Lippe.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Membranlose mikrofluidische Brennstoffzelle	2
1.2	Darstellung der Sekundärströmung	3
1.3	Darstellung einer frühentwickelten membranlosen mikrofluidischen Brennstoffzelle	5
1.4	Übersicht der wichtigsten Faktoren und Zusammenhänge für die Leistung von MFCs	6
2.1	Schematische Darstellung der Polarisationskurve einer Brennstoffzelle	16
2.2	Aufsicht und Querschnitt der allgemein verwendeten Kanalgeometrie	18
3.1	Darstellung und Zusammensetzung der MFC1	23
3.2	Darstellung und Zusammensetzung der MFC2	24
3.3	Darstellung und Zusammensetzung der MFC4	25
3.4	Schematische Darstellung der Aufsicht und Querschnittsansicht der MFC4	27
4.1	Geschwindigkeitsfelder im Scheitelpunkt der Kurve für die Geschwindigkeiten u , v und w	30
4.2	Entwicklung der Geschwindigkeitskomponente w im gekrümmten Kanalabschnitt	31
4.3	Geschwindigkeitsprofile im Scheitelpunkt der Kurve an einer Schnittlinie entlang der y -Achse bei steigender Deanzahl	32
4.4	Maximale Strömungsgeschwindigkeiten der Geschwindigkeitskomponenten u , v und w im Scheitelpunkt der Kurve bei steigender Deanzahl De	33
4.5	Geschwindigkeitsverhältnisse (a) $v^* = v_{\max}/u_{\max}$ und (b) $w^* = w_{\max}/u_{\max}$ im Scheitelpunkt der Kurve für unterschiedliche quadratische Kanalquerschnittsflächen	34
4.6	Maximale Strömungsgeschwindigkeiten der Geschwindigkeitskomponenten u , v und w im Scheitelpunkt der Kurve bei unterschiedlichen Kurvenaußenradien	36
4.7	Geschwindigkeitsverhältnisse (a) $v^* = v_{\max}/u_{\max}$ und (b) $w^* = w_{\max}/u_{\max}$ im Scheitelpunkt der Kurve für unterschiedliche Kurvenaußenradien	37
4.8	Maximale Sekundärströmungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von $\frac{\nu}{D_h} De^\alpha$ im Scheitelpunkt der Kurve basierend auf allen numerischen Ergebnissen .	37
4.9	Vergleich der experimentell gemessenen und numerisch berechneten Geschwindigkeitsfelder	38
4.10	Vergleich der experimentell gemessenen und numerisch berechneten Geschwindigkeitsprofile	39
5.1	CV-Messung an der WE1 in der MFC4 in Ferrocyanid/Ferricyanid bei steigendem Volumenstrom	44
5.2	Konzentrations- und Stromdichteverteilung an den Elektroden WE1 und WE7 für unterschiedliche Volumenströme	46
5.3	Konzentrationsverteilung des Ferrocyanid entlang einer Schnittlinie in z -Richtung in der mittleren Kanalbreite	47
5.4	Experimentelle und numerische Ergebnisse der Stromdichte j an den einzelnen Elektroden im Mikrokanal	48

5.5	Linearer Anstieg des Massentransport limitierenden Stroms mit $\dot{V}^{1/3}$ an der Elektrode WE1 im geraden Abschnitt des Mikrokanals	49
5.6	Oberflächenkonzentration des Ferrocyanids aus den numerischen Simulationen an den Elektroden entlang des Mikrokanals bei eingeschalteter Elektrode WE1	50
5.7	Chronoamperometrische Messungen, die parallel an der Elektrode WE1 und an der Elektrode WE2 bzw. WE4 bei unterschiedlichen Volumenströmen durchgeführt wurden	51
5.8	Verhältnis der parallel gemessenen Stromdichte j_{WEx} der Elektrode WEx, die sich an einer variablen Position im Mikrokanal befindet, und der Stromdichte j_{WE1} der Elektrode WE1	53
5.9	Experimentelle und numerische Ergebnisse des Verhältnisses der parallel gemessenen Stromdichte j_{WEx} an einer Elektrode WEx, die sich an einer variablen Position im Mikrokanal befindet, und der Stromdichte j_{WE1} der Elektrode WE1	54
5.10	Konzentrations- und StromdichteVerteilung im geraden und gekrümmten Kanalabschnitt bei verschiedenen Volumenströmen.	56
5.11	Numerische und experimentelle Ergebnisse der Stromdichte gemessen an 3 und 5 Elektroden im geraden bzw. gekrümmten Kanalabschnitt	57
6.1	Konzentrations- und StromdichteVerteilung im geraden und gekrümmten Mikrokanal bei verschiedenen Volumenströmen	63
6.2	Polarisationskurven und Kurve der Leistungsdichte der geraden und gekrümmten mikrofluidischen Brennstoffzelle bei unterschiedlichen Volumenströmen	64
6.3	Einfluss der Diffusionsschicht auf die Oberflächenkonzentration von Brennstoff und Oxidant und die Stromdichte der mikrofluidischen Brennstoffzelle	66
6.4	Experimentell ermittelte Polarisationskurven der MFC4	67
6.5	Partikelverteilung im geraden Kanalabschnitt bei 5 mL/h und 50 mL/h .	68
6.6	Partikelbildungsaufnahme der APTV-Messung direkt am zweiten Kanaleinlass am oberen Kanaldeckel der MFC4	69
6.7	Geschwindigkeitsfelder gemessen in der MFC4 am zweiten Kanaleinlass bei 50 mL/h für die Geschwindigkeiten u , v und w	70
7.1	Schematische Darstellung der Zusammensetzung der MFC5	72
7.2	Partikelbildungsaufnahme der APTV-Messung direkt an der Lippe in der MFC5	73
7.3	Geschwindigkeitsfelder gemessen in der MFC5 an der Lippe für die Geschwindigkeiten u , v und w	74
7.4	Partikelverteilung im geraden Kanalabschnitt der MFC5 bei 5 mL/h und 50 mL/h	75
9.1	Schematische Darstellung eines klassischen μ PIV- Versuchsaufbaus mit eingebauter Zylinderlinse	84
9.2	Schematischer Aufbau der optischen Komponenten für die Astigmatismus-PTV	85
A.1	CV-Messung an der WE1 in der MFC4 in 0,1 M H ₂ SO ₄	87

A.2	CV-Messung an der WE1 in der MFC4 in einer Lösung aus 0,5 M HCOOH und 0,1 M H ₂ SO ₄	88
A.3	Reaktionsschema für die Oxidation von Ameisensäure an Platin	88
A.4	REM-Aufnahme der Kanalwand am Einlassloch der MFC1	89
A.5	Mikroskop Aufnahme der MFC2	90
A.6	Mikroskop Aufnahme der MFC3	90
A.7	Halterung zur elektrischen Kontaktierung der MFC4	91
A.8	Darstellung der Netze zur Netzvalidierung für die Berechnung der laminaren Strömung	91
A.9	Betrag der Sekundärsgeschwindigkeit am Scheitelpunkt der Kurve entlang der z-Achse für unterschiedliche Netze	92
A.10	Netzvalidierung für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion	93
A.11	Darstellung der Netze zur Netzvalidierung für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion	94
A.12	Netzvalidierung für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion	95
A.13	Gegenüberstellung der Tetraeder- und Randschichtvernetzung mit der Quadervernetzung	96
A.14	Vergleich der Tetraeder- und Randschichtvernetzung mit der Quadervernetzung	97
A.15	Querschnittsansicht vom Netz für die Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion unter Verwendung von Brennstoff und Oxidant	97
A.16	Schematische Darstellung und REM-Aufnahme der MFC5	98
A.17	Schematische Darstellung der Herstellung der MFC5 in Silizium	100

Tabellenverzeichnis

2.1	Allgemeine Parameter für die numerischen Simulationen	20
4.1	Deanzahl und Reynoldszahl für einen Kanal mit einer Querschnittsfläche von: $525 \mu\text{m} \times 525 \mu\text{m}$, $r_i = 1,475 \text{ mm}$	28
5.1	Parameter für die numerische Simulation der Oxidation von Ferrocyanid. .	44
6.1	Parameter für die numerische Simulation der mikrofluidischen Brennstoffzelle.	59
A.1	Angaben zur Elementanzahl und Rechenzeit für die Netzvalidierung zur Berechnung der laminaren Strömung.	92
A.2	Angaben zur Elementanzahl und Rechenzeit für die Netzvalidierung zur Berechnung des Massentransports der reaktiven Spezies und der elektrochemischen Reaktion.	96

Symbolverzeichnis

α	Transferkoeffizient
δ	Diffusionsschichtdicke [m]
δ_d	Dicke der Verarmungsschicht [m]
$\epsilon_{\text{Brennstoff}}$	Brennstoffnutzungsgrad
η	Überspannung [V]
η_{Akt}	Aktivierungsüberspannung [V]
η_{Konz}	Konzentrationsüberspannung [V]
η_{Misch}	Mischpotentialverlust [V]
η_{Ohm}	Ohmscher Potentialverlust [V]
μ	dynamische Viskosität [Pa · s]
ν	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	Dichte [kg/m ³]
σ	ionische Leitfähigkeit [S/m]
σ_l	elektrische Leitfähigkeit [S/m]
τ	Schubspannung [Pa]
ϕ	elektrisches Potential [V]
A	Kanalquerschnittsfläche [m ²]/Elektrodenoberfläche [m ²]
AR	Aspektverhältnis
A_{ct}	Querschnittsfläche für den Ladungstransfer [m ²]
a_x, a_y	Länge Halbachsen von Partikelbild [V]
b	Breite der Elektrode [m]
c	Konzentration [mol/L]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
d_{ct}	Elektrodendistanz für den Ladungstransfer [m]
De	Deanzahl
D_h	hydraulischer Durchmesser [m]
E	Elektrodenpotential [V]
E^0	Standardelektrodenpotential [V]
E_{eq}	Gleichgewichtspotential einer Elektrode [V]
ΔE	reversible Zellspannung [V]
ΔE^0	reversible Zellspannung unter Standardbedingungen [V]
F	Faradaykonstante [C/mol]
f	Brennweite [m]
\vec{f}	Volumenkraftdichte [N/m ³]
F_{xz}, F_{yz}	Fokusebene
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie - Freie Gibbssche Reaktionsenergie [J/mol]
H	Kanalhöhe [m]
I_{Lim}	Grenzstrom [A]
J	Teilchenstromdichte [mol/(cm ² ·s)]
j	Stromdichte [A/m ²]
j_0	Austauschstromdichte [A/m ²]

j_{Lim}	Grenzstromdichte [A/m ²]
L	Einlauflänge [m]
M	Molar/Vergrößerung
n	Anzahl der übertragenden Elektronen
Ox	oxidierte Spezies
p	Druck [Pa]
Pe	Pecletzahl
r	Krümmungsradius [m]
R	universelle Gaskonstante [m]
Red	reduzierte Spezies
r_i	innerer Krümmungsradius [m]
Re	Reynoldszahl
R_f	Ohmscher Widerstand [Ω]
S	Reaktionsrate [mol/(s · m ²)]
t	Zeit [s]
U	Kanalumfang [m]
\bar{u}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
u, v, w	Geschwindigkeitskomponenten in x -, y -, z -Richtung [m/s]
v	Vorschubgeschwindigkeit [V/s]
v^*, w^*	Geschwindigkeitsverhältnis
\dot{V}	Volumenstrom [L/s]
\vec{V}	Geschwindigkeitsvektor [m/s]
$\dot{V}_{\text{Brennstoff}}$	Rate zugeführter Brennstoff [mol/s]
W	Kanalbreite [m]
X, Y	Koordinaten im Bildkoordinatensystem [px]
x	Lauflänge [m]
x_e	Länge der Elektrode [m]
x, y, z	Koordinaten [m]
z	Ladungszahl

Indizes

0	Anfangswert
A	Brennstoff (Anode)
C	Oxidant (Cathode)
i	Spezies i
l	Lösung
max	Maximum
s	Oberfläche

Abkürzungen

μ PIV	Micro Particle Tracking Velocimetry
APTV	Astigmatismus Particle Tracking Velocimetry
CE	counter electrode - Gegenelektrode

CV	Cyclic Voltammogram - zyklisches Voltammogramm
DOC	depth of correlation - Korrelationstiefe
DRIE	Deep reactive ion etching - reaktives Ionentiefenätzen
Ex/Em	Excitation/Emission - Anregung/Emission
LED	light emitting diode - lichtemittierende Diode
MFC	mikrofluidische Brennstoffzelle
OCV	open circuit voltage - Leerlaufspannung [V]
PDMS	Polydimethylsiloxane
RE	reference electrode - Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
WE	working electrode - Arbeitselektrode

Literatur

- [1] K. Zakaria, M. McKay, R. Thimmappa, M. Hasan, M. Mamlouk und K. Scott. „Direct Glycerol Fuel Cells: Comparison with Direct Methanol and Ethanol Fuel Cells“. In: *ChemElectroChem* 6 (2019), S. 2578–2585. DOI: 10.1002/celc.201900502.
- [2] R. Rath, P. Kumar, S. Mohanty und S. K. Nayak. „Recent advances, unsolved deficiencies, and future perspectives of hydrogen fuel cells in transportation and portable sectors“. In: *International Journal of Energy Research* 43 (2019), S. 8931–8955. DOI: 10.1002/er.4795.
- [3] T. Schabbach und V. Wesselak. *Energie: Den Erneuerbaren gehört die Zukunft*. 2. Aufl. Berlin/Heidelberg: Springer, 2020. DOI: 10.1007/978-3-662-58049-3.
- [4] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz. *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien 2021: Erneuerbare-Energien-Gesetz EEG*. 2021.
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. *Erneuerbare Energien*. URL: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/erneuerbare-energien.html> (besucht am 06.09.2021).
- [6] M. C. Argyrou, P. Christodoulides und S. A. Kalogirou. „Energy storage for electricity generation and related processes: Technologies appraisal and grid scale applications“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94 (2018), S. 804–821. DOI: 10.1016/j.rser.2018.06.044.
- [7] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Hrsg. *Die Nationale Wasserstoffstrategie*. 2020.
- [8] G. Reich und M. Reppich. *Regenerative Energietechnik: Überblick über ausgewählte Technologien zur nachhaltigen Energieversorgung*. 2. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2018. DOI: 10.1007/978-3-658-20608-6.
- [9] V. Raj. „Direct methanol fuel cells in portable applications: materials, designs, operating parameters, and practical steps toward commercialization“. In: *Direct methanol fuel cell technology*. Hrsg. von K. Dutta. Amsterdam: Elsevier, 2020, S. 495–525. DOI: 10.1016/B978-0-12-819158-3.00016-1.
- [10] P. P. Kundu und K. Dutta. „Hydrogen fuel cells for portable applications“. In: *Compendium of hydrogen energy*. Hrsg. von M. Ball, A. Basile und T. N. Veziroğlu. Oxford: Woodhead Publishing, 2016, S. 111–131. DOI: 10.1016/B978-1-78242-364-5.00006-3.
- [11] H. Chang, H. Kim, Y. S. Choi und W. Lee. „Critical Issues in the Commercialization of DMFC and Role of Membranes“. In: *Polymer Membranes for Fuel Cells*. Hrsg. von Z. S. Javaid und T. Matsuura. Bd. 104. Boston: Springer US, 2009, S. 307–339. DOI: 10.1007/978-0-387-73532-0_13.
- [12] J. L. Cohen, D. J. Volpe, D. A. Westly, A. Pechenik und H. D. Abruna. „A dual electrolyte H₂/O₂ planar membraneless microchannel fuel cell system with open circuit potentials in excess of 1.4 V“. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 3544–3550. DOI: 10.1021/la0479307.

- [13] S. K. Yoon, G. W. Fichtl und P. J. A. Kenis. „Active control of the depletion boundary layers in microfluidic electrochemical reactors“. In: *Lab on a chip* 6 (2006), S. 1516–1524. DOI: 10.1039/b609289f.
- [14] S.-W. Lee und Y. Ahn. „Influence of electrode groove geometry on the passive control of the depletion layer in microfluidic fuel cells“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 25 (2015), S. 127001. DOI: 10.1088/0960-1317/25/12/127001.
- [15] J. D'Alessandro und P. S. Fodor. „Use of Grooved Microchannels to Improve the Performance of Membrane-Less Fuel Cells“. In: *Fuel Cells* 14 (2014), S. 818–826. DOI: 10.1002/fuce.201400047.
- [16] J. Marszewski, S. Jung, P. Ruch, N. Prasad, S. Mazzotti, B. Michel und D. Poulikakos. „Mixing with herringbone-inspired microstructures: overcoming the diffusion limit in co-laminar microfluidic devices“. In: *Lab on a chip* 15 (2015), S. 1923–1933. DOI: 10.1039/c5lc00045a.
- [17] N. Da Mota, D. A. Finkelstein, J. D. Kirtland, C. A. Rodriguez, A. D. Stroock und H. D. Abruna. „Membraneless, room-temperature, direct borohydride/cerium fuel cell with power density of over 0.25 W/cm²“. In: *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012), S. 6076–6079. DOI: 10.1021/ja211751k.
- [18] E. Kjeang, N. Djilali und D. Sinton. „Microfluidic fuel cells: A review“. In: *Journal of Power Sources* 186 (2009), S. 353–369. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.011.
- [19] E. R. Choban. „Microfluidic fuel cell based on laminar flow“. In: *Journal of Power Sources* 128 (2004), S. 54–60. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.052.
- [20] R. F. Ismagilov, A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, G. M. Whitesides und H. A. Stone. „Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels“. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 2376–2378. DOI: 10.1063/1.126351.
- [21] E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, D. Sinton und N. Djilali. „An alkaline microfluidic fuel cell based on formate and hypochlorite bleach“. In: *Electrochimica Acta* 54 (2008), S. 698–705. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.009.
- [22] G. McLean, N. Djilali, M. Whale und T. Niet. „Application of micro-scale techniques to fuel cell systems design“. In: *Proceedings / 10th Canadian Hydrogen Conference*. Hrsg. von T. K. Bose. Trois-Rivières: Hydrogen Research Institute, 2000, S. 349–358.
- [23] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer und G. M. Whitesides. „Membraneless Vanadium Redox Fuel Cell Using Laminar Flow“. In: *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), S. 12930–12931. DOI: 10.1021/ja020812q.
- [24] S. A. Mousavi Shaegh, N.-T. Nguyen und S. H. Chan. „A review on membraneless laminar flow-based fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 5675–5694. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.063.

- [25] M.-A. Goulet und E. Kjeang. „Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion“. In: *Journal of Power Sources* 260 (2014), S. 186–196. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.009.
- [26] M. N. Nasharudin, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran und M. S. Masdar. „Mass transfer and performance of membrane-less micro fuel cell: A review“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), S. 1039–1055. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.135.
- [27] Y. Zhou, X. Zhu, Y. Yang, D.-D. Ye, R. Chen und Q. Liao. „Route towards high-performance microfluidic fuel cells: a review“. In: *Sustainable Energy Fuels* 5 (2021), S. 2840–2859. DOI: 10.1039/D1SE00447F.
- [28] H. Löhn. „Leistungsvergleich von Nieder- und Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-membran-Brennstoffzellen – Experimentelle Untersuchungen, Modellierung und numerische Simulation“. Dissertation. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [29] A. Bazylak, D. Sinton und N. Djilali. „Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells: A computational study“. In: *Journal of Power Sources* 143 (2005), S. 57–66. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.029.
- [30] A. Ebrahimi Khabbazi, A. J. Richards und M. Hoofar. „Numerical study of the effect of the channel and electrode geometry on the performance of microfluidic fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 8141–8151. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.094.
- [31] J. Phirani und S. Basu. „Analyses of fuel utilization in microfluidic fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 175 (2008), S. 261–265. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.099.
- [32] I. B. Sprague, D. Byun und P. Dutta. „Effects of reactant crossover and electrode dimensions on the performance of a microfluidic based laminar flow fuel cell“. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), S. 8579–8589. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.07.035.
- [33] D. H. Ahmed, H. B. Park, K. H. Lee und H. J. Sung. „The geometrical design of membraneless micro fuel cells: Failure and success“. In: *International Journal of Energy Research* 34 (2010), S. 878–896. DOI: 10.1002/er.1615.
- [34] P. O. Lopez-Montesinos, N. Yossakda, A. Schmidt, F. R. Brushett, W. E. Pelton und P. J. A. Kenis. „Design, fabrication, and characterization of a planar, silicon-based, monolithically integrated micro laminar flow fuel cell with a bridge-shaped microchannel cross-section“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 4638–4645. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.037.
- [35] M. H. Sun, G. Velve Casquillas, S. S. Guo, J. Shi, H. Ji, Q. Ouyang und Y. Chen. „Characterization of microfluidic fuel cell based on multiple laminar flow“. In: *Microelectronic Engineering* 84 (2007), S. 1182–1185. DOI: 10.1016/j.mee.2007.01.175.

- [36] F. R. Brushett, H. T. Duong, J. W. D. Ng, R. L. Behrens, A. Wieckowski und P. J. A. Kenis. „Investigation of Pt, Pt₃Co, and Pt₃Co/Mo Cathodes for the ORR in a Microfluidic H₂/O₂ Fuel Cell“. In: *Journal of Power Sources* 157 (2010), B837. DOI: 10.1149/1.3368721.
- [37] A. S. Gago, D. Morales-Acosta, L. G. Arriaga und N. Alonso-Vante. „Carbon supported ruthenium chalcogenide as cathode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 1324–1328. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.109.
- [38] D. T. Whipple, R. S. Jayashree, D. Egas, N. Alonso-Vante und P. J. A. Kenis. „Ruthenium cluster-like chalcogenide as a methanol tolerant cathode catalyst in air-breathing laminar flow fuel cells“. In: *Electrochimica Acta* 54 (2009), S. 4384–4388. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.03.013.
- [39] A. S. Hollinger, R. J. Maloney, R. S. Jayashree, D. Natarajan, L. J. Markoski und P. J. A. Kenis. „Nanoporous separator and low fuel concentration to minimize crossover in direct methanol laminar flow fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 3523–3528. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.063.
- [40] D. Morales-Acosta, M. D. Morales-Acosta, L. A. Godínez, L. Álvarez-Contreras, S. M. Duron-Torres, J. Ledesma-García und L. G. Arriaga. „PdCo supported on multiwalled carbon nanotubes as an anode catalyst in a microfluidic formic acid fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 9270–9275. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.064.
- [41] R. S. Jayashree, L. Gancs, E. R. Choban, A. Primak, D. Natarajan, L. J. Markoski und P. J. A. Kenis. „Air-breathing laminar flow-based microfluidic fuel cell“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), S. 16758–16759. DOI: 10.1021/ja054599k.
- [42] D. Morales-Acosta, H. Rodríguez G., L. A. Godínez und L. G. Arriaga. „Performance increase of microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst“. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 1862–1865. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.007.
- [43] F. R. Brushett, R. S. Jayashree, W.-P. Zhou und P. J. A. Kenis. „Investigation of fuel and media flexible laminar flow-based fuel cells“. In: *Electrochimica Acta* 54 (2009), S. 7099–7105. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.07.011.
- [44] A. Dector, J. P. Esquivel, M. J. González, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, N. Sabaté und L. G. Arriaga. „Formic acid microfluidic fuel cell evaluation in different oxidant conditions“. In: *Electrochimica Acta* 92 (2013), S. 31–35. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.134.
- [45] S. A. M. Shaegh, N.-T. Nguyen und S. H. Chan. „An air-breathing microfluidic formic acid fuel cell with a porous planar anode: experimental and numerical investigations“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 20 (2010), S. 105008. DOI: 10.1088/0960-1317/20/10/105008.

- [46] J. L. Cohen, D. A. Westly, A. Pechenik und H. D. Abruña. „Fabrication and preliminary testing of a planar membraneless microchannel fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 139 (2005), S. 96–105. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2004.06.072](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.072).
- [47] R. S. Jayashree, S. K. Yoon, F. R. Brushett, P. O. Lopez-Montesinos, D. Natarajan, L. J. Markoski und P. J. A. Kenis. „On the performance of membraneless laminar flow-based fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 3569–3578. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2009.12.029](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.029).
- [48] A. Li, S. H. Chan und N.-T. Nguyen. „A laser-micromachined polymeric membraneless fuel cell“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17 (2007), S. 1107–1113. DOI: [10.1088/0960-1317/17/6/002](https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/6/002).
- [49] S. A. Mousavi Shaegh, N.-T. Nguyen und S. H. Chan. „Air-breathing microfluidic fuel cell with fuel reservoir“. In: *Journal of Power Sources* 209 (2012), S. 312–317. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.02.115](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.115).
- [50] J. Ma, A. S. Gago und N. Alonso-Vante. „Performance Study of Platinum Nanoparticles Supported onto MWCNT in a Formic Acid Microfluidic Fuel Cell System“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), F859–F866. DOI: [10.1149/2.101308jes](https://doi.org/10.1149/2.101308jes).
- [51] E. R. Choban, P. Waszczuk und P. J. A. Kenis. „Characterization of Limiting Factors in Laminar Flow-Based Membraneless Microfuel Cells“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005), A348–A352. DOI: [10.1149/1.1921131](https://doi.org/10.1149/1.1921131).
- [52] R. S. Jayashree, D. Egas, J. S. Spendelow, D. Natarajan, L. J. Markoski und P. J. A. Kenis. „Air-Breathing Laminar Flow-Based Direct Methanol Fuel Cell with Alkaline Electrolyte“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 9 (2006), A252–A256. DOI: [10.1149/1.2185836](https://doi.org/10.1149/1.2185836).
- [53] A. S. Hollinger und P. J. A. Kenis. „Manufacturing all-polymer laminar flow-based fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 240 (2013), S. 486–493. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2013.04.053](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.053).
- [54] W. Huo, Y. Zhou, H. Zhang, Z. Zou und H. Yang. „Microfluidic Direct Methanol Fuel Cell with Ladder-Shaped Microchannel for Decreased Methanol Crossover“. In: *International Journal of Electrochemical Science* (2013), S. 4827–4838.
- [55] E. R. Choban, J. S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski und P. J. A. Kenis. „Membraneless laminar flow-based micro fuel cells operating in alkaline, acidic, and acidic/alkaline media“. In: *Electrochimica Acta* 50 (2005), S. 5390–5398. DOI: [10.1016/j.electacta.2005.03.019](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.019).
- [56] S. Hasegawa, K. Shimotani, K. Kishi und H. Watanabe. „Electricity Generation from Decomposition of Hydrogen Peroxide“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 8 (2005), A119–A121. DOI: [10.1149/1.1849112](https://doi.org/10.1149/1.1849112).
- [57] E. Kjeang, B. T. Proctor, A. G. Brolo, D. A. Harrington, N. Djilali und D. Sinton. „High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell“. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), S. 4942–4946. DOI: [10.1016/j.electacta.2007.01.062](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.062).

- [58] E. Kjeang, J. McKechnie, D. Sinton und N. Djilali. „Planar and three-dimensional microfluidic fuel cell architectures based on graphite rod electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 168 (2007), S. 379–390. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.087.
- [59] E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, N. Djilali und D. Sinton. „A microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes“. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), S. 4000–4006. DOI: 10.1021/ja078248c. (Besucht am 06.02.2017).
- [60] J. W. Lee und E. Kjeang. „Chip-embedded thin film current collector for microfluidic fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 9359–9367. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.155.
- [61] J. W. Lee, M.-A. Goulet und E. Kjeang. „Microfluidic redox battery“. In: *Lab on a chip* 13 (2013), S. 2504–2507. DOI: 10.1039/c3lc50499a.
- [62] K. S. Salloum und J. D. Posner. „A membraneless microfluidic fuel cell stack“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 1229–1234. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.069.
- [63] K. S. Salloum und J. D. Posner. „Counter flow membraneless microfluidic fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 6941–6944. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.096.
- [64] A. Dector, F. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, L. A. Godínez, J. Ledesma-García und L. G. Arriaga. „Glycerol oxidation in a microfluidic fuel cell using Pd/C and Pd/MWCNT anodes electrodes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), S. 12617–12622. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.030.
- [65] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, F. Pichot, C. Innocent, R. Ferrigno und S. Tingry. „A microfluidic glucose biofuel cell to generate micropower from enzymes at ambient temperature“. In: *Electrochemistry Communications* 11 (2009), S. 592–595. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.12.036.
- [66] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, C. Innocent, F. Pichot, R. Ferrigno und S. Tingry. „Electrochemical performance of a glucose/oxygen microfluidic biofuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 193 (2009), S. 602–606. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.04.066.
- [67] A. Zebda, L. Renaud, M. Cretin, C. Innocent, R. Ferrigno und S. Tingry. „Membraneless microchannel glucose biofuel cell with improved electrical performances“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 149 (2010), S. 44–50. DOI: 10.1016/j.snb.2010.06.032.
- [68] F. Cuevas-Muñiz, M. Guerra-Balcázar, F. Castaneda, J. Ledesma-García und L. G. Arriaga. „Performance of Au and AuAg nanoparticles supported on Vulcan in a glucose laminar membraneless microfuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 5853–5857. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.081.

- [69] M. J. González-Guerrero, J. P. Esquivel, D. Sánchez-Molas, P. Godignon, F. X. Muñoz, F. J. del Campo, F. Giroud, S. D. Minteer und N. Sabaté. „Membraneless glucose/O₂ microfluidic enzymatic biofuel cell using pyrolyzed photoresist film electrodes“. In: *Lab on a chip* 13 (2013), S. 2972–2979. DOI: 10.1039/c3lc50319d.
- [70] T. Beneyton, I. P. M. Wijaya, C. B. Salem, A. D. Griffiths und V. Taly. „Membraneless glucose/O₂ microfluidic biofuel cells using covalently bound enzymes“. In: *Chemical communications* 49 (2013), S. 1094–1096. DOI: 10.1039/c2cc37906f.
- [71] R. Galindo, A. Dector, L. G. Arriaga, S. Gutiérrez und P. Herrasti. „Maghemite as a catalyst for glucose oxidation in a microfluidic fuel cell“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 671 (2012), S. 38–43. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.02.020.
- [72] D.-D. Ye, Y. Yang, J. Li, X. Zhu, Q. Liao, B. Deng und R. Chen. „Performance of a microfluidic microbial fuel cell based on graphite electrodes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), S. 15710–15715. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.034.
- [73] K. S. Salloum, J. R. Hayes, C. A. Friesen und J. D. Posner. „Sequential flow membraneless microfluidic fuel cell with porous electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 180 (2008), S. 243–252. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.116.
- [74] S. Tominaka, S. Ohta, H. Obata, T. Momma und T. Osaka. „On-chip fuel cell: micro direct methanol fuel cell of an air-breathing, membraneless, and monolithic design“. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), S. 10456–10457. DOI: 10.1021/ja8024214.
- [75] E. Kjeang, A. G. Brolo, D. A. Harrington, N. Djilali und D. Sinton. „Hydrogen Peroxide as an Oxidant for Microfluidic Fuel Cells“. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 154 (2007), B1220–B1226. DOI: 10.1149/1.2784185.
- [76] D. Krishnamurthy, E. O. Johansson, J. W. Lee und E. Kjeang. „Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 10019–10031. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.08.024.
- [77] W. Sung und J.-W. Choi. „A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution“. In: *Journal of Power Sources* 172 (2007), S. 198–208. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.012.
- [78] F. Chen, M.-H. Chang und C.-W. Hsu. „Analysis of membraneless microfuel cell using decomposition of hydrogen peroxide in a Y-shaped microchannel“. In: *Electrochimica Acta* 52 (2007), S. 7270–7277. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.05.072.
- [79] M.-H. Chang, F. Chen und N.-S. Fang. „Analysis of membraneless fuel cell using laminar flow in a Y-shaped microchannel“. In: *Journal of Power Sources* 159 (2006), S. 810–816. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.066.

- [80] J. Xuan, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, M. Ni und H. Wang. „A computational study of bifunctional oxygen electrode in air-breathing reversible microfluidic fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 9231–9241. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.04.151](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.151).
- [81] J. Xuan, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, H. Wang und M. Ni. „Chaotic flow-based fuel cell built on counter-flow microfluidic network: Predicting the over-limiting current behavior“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 9391–9397. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2011.06.065](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.065).
- [82] J. Xuan, H. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, H. Xu, L. Zhang und Y. Shen. „Theoretical Graetz–Damköhler modeling of an air-breathing microfluidic fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 231 (2013), S. 1–5. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.12.090](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.090).
- [83] J. Xuan, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, B. Wang und M. Ni. „Air-breathing membraneless laminar flow-based fuel cells: Do they breathe enough oxygen?“ In: *Applied Energy* 104 (2013), S. 400–407. DOI: [10.1016/j.apenergy.2012.10.063](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.063).
- [84] B. Zhang, D.-D. Ye, P.-C. Sui, N. Djilali und X. Zhu. „Computational modeling of air-breathing microfluidic fuel cells with flow-over and flow-through anodes“. In: *Journal of Power Sources* 259 (2014), S. 15–24. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2014.02.076](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.076).
- [85] T. J. Johnson, D. Ross und L. E. Locascio. „Rapid microfluidic mixing“. In: *Analytical Chemistry* 74 (2002), S. 45–51. DOI: [10.1021/ac010895d](https://doi.org/10.1021/ac010895d).
- [86] P. S. Fodor, M. Itomlenskis und M. Kaufman. „Assessment of mixing in passive microchannels with fractal surface patterning“. In: *The European Physical Journal Applied Physics* 47 (2009), S. 31301. DOI: [10.1051/epjap/2009108](https://doi.org/10.1051/epjap/2009108).
- [87] J.-T. Yang, K.-J. Huang und Y.-C. Lin. „Geometric effects on fluid mixing in passive grooved micromixers“. In: *Lab on a chip* 5 (2005), S. 1140–1147. DOI: [10.1039/b500972c](https://doi.org/10.1039/b500972c).
- [88] D. G. Hassell und W. B. Zimmerman. „Investigation of the convective motion through a staggered herringbone micromixer at low Reynolds number flow“. In: *Chemical Engineering Science* 61 (2006), S. 2977–2985. DOI: [10.1016/j.ces.2005.10.068](https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.10.068).
- [89] S.-M. Ha und Y. Ahn. „Laminar flow-based micro fuel cell utilizing grooved electrode surface“. In: *Journal of Power Sources* 267 (2014), S. 731–738. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2014.06.005](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.005).
- [90] P. B. Howell JR, D. R. Mott, J. P. Golden und F. S. Ligler. „Design and evaluation of a Dean vortex-based micromixer“. In: *Lab on a chip* 4 (2004), S. 663–669. DOI: [10.1039/b407170k](https://doi.org/10.1039/b407170k).
- [91] M. Rossi und C. J. Kähler. „Experimental Characterization of the Effect of Dean Vortices on Microfluidic Fuel Cells“. In: *Proceedings of the 4th European Conference on Microfluidics*. Limerick, 2014.

- [92] W. Rösing, T. Schildhauer, J. König und C. Cierpka. „Passive control of the concentration boundary layer in microfluidic fuel cells using Dean vortices“. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 23 (2019), S. 110. DOI: 10.1007/s10404-019-2274-2.
- [93] W. R. Dean. „Fluid motion in a curved channel“. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 121 (1928), S. 402–420. DOI: 10.1098/rspa.1928.0205.
- [94] F. Jiang, K. S. Dreser, S. Hardt, M. Küpper und F. Schönfeld. „Helical flows and chaotic mixing in curved micro channels“. In: *AICHE Journal* 50 (2004), S. 2297–2305. DOI: 10.1002/aic.10188.
- [95] A. P. Sudarsan und V. M. Ugaz. „Multivortex micromixing“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103 (2006), S. 7228–7233. DOI: 10.1073/pnas.0507976103.
- [96] A. P. Sudarsan und V. M. Ugaz. „Fluid mixing in planar spiral microchannels“. In: *Lab on a chip* 6 (2006), S. 74–82. DOI: 10.1039/b511524h.
- [97] J. Clark, M. Kaufman und P. S. Fodor. „Mixing Enhancement in Serpentine Micromixers with a Non-Rectangular Cross-Section“. In: *Micromachines* 9 (2018), S. 107. DOI: 10.3390/mi9030107.
- [98] J. Xuan, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung und M. Ni. „Density-induced asymmetric pair of Dean vortices and its effects on mass transfer in a curved microchannel with two-layer laminar stream“. In: *Chemical Engineering Journal* 171 (2011), S. 216–223. DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.011.
- [99] N.-T. Nguyen und S. T. Wereley. *Fundamentals and applications of microfluidics*. MEMS, Microelectromechanical systems series. Boston: Artech House, 2002.
- [100] T. S. Zhao, Hrsg. *Micro Fuel Cells: Principles and applications*. Amsterdam und London: Elsevier, 2009. DOI: 10.1016/B978-0-12-374713-6.X0001-7.
- [101] D. Di Carlo. „Inertial microfluidics“. In: *Lab on a chip* 9 (2009), S. 3038–3046. DOI: 10.1039/b912547g.
- [102] S. A. Berger, L. Talbot und L. S. Yao. „Flow in Curved Pipes“. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 15 (1983), S. 461–512. DOI: 10.1146/annurev.fl.15.010183.002333.
- [103] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. 2. Aufl. Bd. 85. Hoboken: Wiley, 2001. DOI: 10.1002/bbpc.19810851142.
- [104] R. G. Compton und C. E. Banks. *Understanding Voltammetry*. 2. Aufl. Singapore: Imperial College Press, 2010.
- [105] P. Kurzweil. *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*. 3. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-658-14935-2.
- [106] R. P. O’Hayre, F. B. Prinz, S.-W. Cha und W. G. Colella. *Fuel cell fundamentals*. 3. Aufl. Hoboken: Wiley, 2016. DOI: 10.1002/9781119191766.

- [107] T. Schildhauer. „Characterisation of microfluidic fuel cells by numerical simulations“. Masterarbeit. Ilmenau: Technische Universität Ilmenau, 2018.
- [108] A. Volk und C. J. Kähler. „Density model for aqueous glycerol solutions“. In: *Experiments in Fluids* 59 (2018), S. 75. DOI: [10.1007/s00348-018-2527-y](https://doi.org/10.1007/s00348-018-2527-y).
- [109] C. Cierpka, M. Rossi, R. Segura und C. J. Kähler. „On the calibration of astigmatism particle tracking velocimetry for microflows“. In: *Measurement Science and Technology* 22 (2011), S. 015401. DOI: [10.1088/0957-0233/22/1/015401](https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/1/015401).
- [110] C. Cierpka, R. Segura, R. Hain und C. J. Kähler. „A simple single camera 3C3D velocity measurement technique without errors due to depth of correlation and spatial averaging for microfluidics“. In: *Measurement Science and Technology* 21 (2010), S. 045401. DOI: [10.1088/0957-0233/21/4/045401](https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/4/045401).
- [111] J. König, M. Chen, W. Rösing, D. Boho, P. Mäder und C. Cierpka. „On the use of a cascaded convolutional neural network for three-dimensional flow measurements using astigmatic PTV“. In: *Measurement Science and Technology* 31 (2020), S. 074015. DOI: [10.1088/1361-6501/ab7bfd](https://doi.org/10.1088/1361-6501/ab7bfd).
- [112] P. Bayat und P. Rezai. „Semi-Empirical Estimation of Dean Flow Velocity in Curved Microchannels“. In: *Scientific reports* 7 (2017), S. 13655. DOI: [10.1038/s41598-017-13090-z](https://doi.org/10.1038/s41598-017-13090-z).
- [113] Y. Mua und T. I. Quickenden. „Power Conversion Efficiency, Electrode Separation, and Overpotential in the Ferricyanide/Ferrocyanide Thermogalvanic Cell“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996), S. 2558–2564. DOI: [10.1149/1.1837047](https://doi.org/10.1149/1.1837047).
- [114] Kamil S. Salloum. „Membraneless Microfluidic Fuel Cells“. Dissertation. Tempe: Arizona State University, 2010.
- [115] M.-A. Goulet, O. A. Ibrahim, W. H. Kim und E. Kjeang. „Maximizing the power density of aqueous electrochemical flow cells with in operando deposition“. In: *Journal of Power Sources* 339 (2017), S. 80–85. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2016.11.053](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.053).
- [116] J. Heinze. „Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers“. In: *Angewandte Chemie* 96 (1984), S. 823–840. DOI: [10.1002/ange.19840961104](https://doi.org/10.1002/ange.19840961104).
- [117] W. Vielstich und C. H. Hamann. *Elektrochemie*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [118] J. G. Santiago, S. T. Wereley, C. D. Meinhart, D. J. Beebe und R. J. Adrian. „A particle image velocimetry system for microfluidics“. In: *Experiments in Fluids* 25 (1998), S. 316–319. DOI: [10.1007/s003480050235](https://doi.org/10.1007/s003480050235).
- [119] M. Raffel, C. E. Willert, S. T. Wereley und J. Kompenhans. *Particle Image Velocimetry: A Practical Guide*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. DOI: [10.1007/978-3-540-72308-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-72308-0).

- [120] R. Lindken, M. Rossi, S. Grosse und J. Westerweel. „Micro-Particle Image Velocimetry (microPIV): recent developments, applications, and guidelines“. In: *Lab on a chip* 9 (2009), S. 2551–2567. DOI: [10.1039/b906558j](https://doi.org/10.1039/b906558j).
- [121] C. Cierpka und C. J. Kähler. „Particle imaging techniques for volumetric three-component (3D3C) velocity measurements in microfluidics“. In: *Journal of Visualization* 15 (2012), S. 1–31. DOI: [10.1007/s12650-011-0107-9](https://doi.org/10.1007/s12650-011-0107-9).
- [122] S. T. Wereley und C. D. Meinhart. „Recent Advances in Micro-Particle Image Velocimetry“. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 42 (2010), S. 557–576. DOI: [10.1146/annurev-fluid-121108-145427](https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-121108-145427).
- [123] M. G. Olsen und R. J. Adrian. „Out-of-focus effects on particle image visibility and correlation in microscopic particle image velocimetry“. In: *Experiments in Fluids* 29 (2000), S. 166–174. DOI: [10.1007/s003480070018](https://doi.org/10.1007/s003480070018).
- [124] F. Kiebert, S. Wege, J. Maßing, J. König, C. Cierpka, R. Weser und H. Schmidt. „3D measurement and simulation of surface acoustic wave driven fluid motion: a comparison“. In: *Lab on a chip* 17 (2017), S. 2104–2114. DOI: [10.1039/c7lc00184c](https://doi.org/10.1039/c7lc00184c).
- [125] J. Maßing, N. van der Schoot, C. J. Kähler und C. Cierpka. „A fast start up system for microfluidic direct methanol fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019), S. 26517–26529. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.08.107](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.107).
- [126] Z. Liu, M. F. M. Speetjens, A. J. H. Frijns und A. A. van Steenhoven. „Application of astigmatism micro-PTV to analyze the vortex structure of AC electroosmotic flows“. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 16 (2014), S. 553–569. DOI: [10.1007/s10404-013-1253-2](https://doi.org/10.1007/s10404-013-1253-2).
- [127] A. Kumar, C. Cierpka, S. J. Williams, C. J. Kähler und S. T. Wereley. „3D3C velocimetry measurements of an electrothermal microvortex using wavefront deformation PTV and a single camera“. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 10 (2011), S. 355–365. DOI: [10.1007/s10404-010-0674-4](https://doi.org/10.1007/s10404-010-0674-4).
- [128] C. Cierpka, K. Tschulik, R. Segura, M. Uhlemann und C. J. Kähler. „Zeitaufgelöste 3D3K Geschwindigkeitsfeldmessungen mit der fernmikroskopischen Astigmatismus PTV zur Analyse der elektrochemischen Kupferabscheidung“. In: *Technisches Messen* 78 (2011), S. 232–238. DOI: [10.1524/tme.2011.0132](https://doi.org/10.1524/tme.2011.0132).
- [129] Y. Li, W. van Roy, P. M. Vereecken und L. Lagae. „Effects of laminar flow within a versatile microfluidic chip for in-situ electrode characterization and fuel cells“. In: *Microelectronic Engineering* 181 (2017), S. 47–54. DOI: [10.1016/j.mee.2017.07.005](https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.07.005).
- [130] A. Capon und R. Parsons. „The oxidation of formic acid at noble metal electrodes Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 45 (1973), S. 205–231. DOI: [10.1016/S0022-0728\(73\)80158-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80158-5).

- [131] G.-Q. Lu, A. Crown und A. Wieckowski. „Formic Acid Decomposition on Polycrystalline Platinum and Palladized Platinum Electrodes“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 9700–9711. DOI: [10.1021/jp992297x](https://doi.org/10.1021/jp992297x).
- [132] V. Grozovski, V. Climent, E. Herrero und J. M. Feliu. „Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation on platinum stepped surfaces“. In: *Physical chemistry chemical physics* 12 (2010), S. 8822–8831. DOI: [10.1039/b925472b](https://doi.org/10.1039/b925472b).