

Modellbildung und Simulation der Kathoden-Katalysator-Schicht zur Optimierung von MT-PEM-Brennstoffzellen

V. Peinecke, M. Heinen, I. Buder

4. Workshop AIF-Brennstoffzellenallianz

ZBT, Duisburg, 3. Mai 2011

(Arbeiten zum MT-PEMFC-Cluster - TP3 "Beschichtung")

Übersicht

- Ziele
- Aufgaben
- Randbedingungen
- Vorgehen bei Modell-Entwicklung
- Berücksichtigte Phänomene und Parameter
- Vereinfachungen
- Aufbau und Funktion des Modells
- Ergebnisse
- Zusammenfassung und Ausblick

Ziele

- Verständnisgewinn - Vorgänge und Wechselwirkungen in KKS von PEMFC
- Auslegungswerkzeug - Gestaltung von KKS für PEMFC
 - Bestimmung bzw. Abschätzung geeigneter Schichtparameter (Pt-Flächenbelegung, Pt-Beladung, Dicke, Polymeranteil, Porosität)
- Hintergrund: Die Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS) ist die leistungsbestimmende bzw. die kritische Komponente einer H₂-Luft-PEMFC

Aufgaben

- Aufbau eines Modells mit ersten Testrechnungen
- Plausibilitätsprüfungen und Optimierung des Modells
- Durchführung von Simulationsrechnungen

Randbedingungen

- einfach aufgebautes Modell (Excel)
- einfache Bedienbarkeit
- kurze Simulationszeiten ("einige Sekunden"-Bereich)

(KKS = Kathoden-Katalysator-Schicht, PEMFC = Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Vorgehen bei Modell-Entwicklung

- Aufbau als NT-PEMFC-Modell
 - Nafion-ähnliche Polymere, zunächst für $T = \text{const.} = 80^\circ\text{C}$
- Beginn mit Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS)
- Erweiterung zum Zellmodell ("gradientenfreie Zelle")
 - Einbindung der Diffusion im Gasdiffusionssystem (GDS; Diffusion von O_2 in N_2)
 - Einbindung von ohmschen Widerständen (Membran, Bauteile, Kontaktwiderstände)

Berücksichtigte Phänomene und Parameter

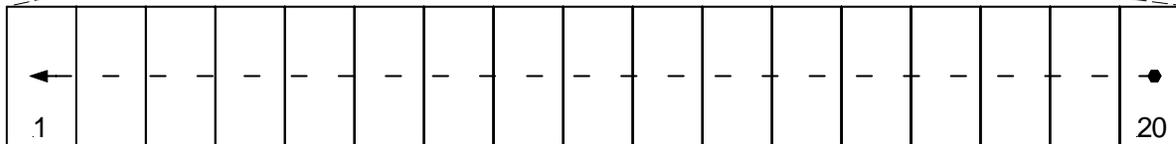
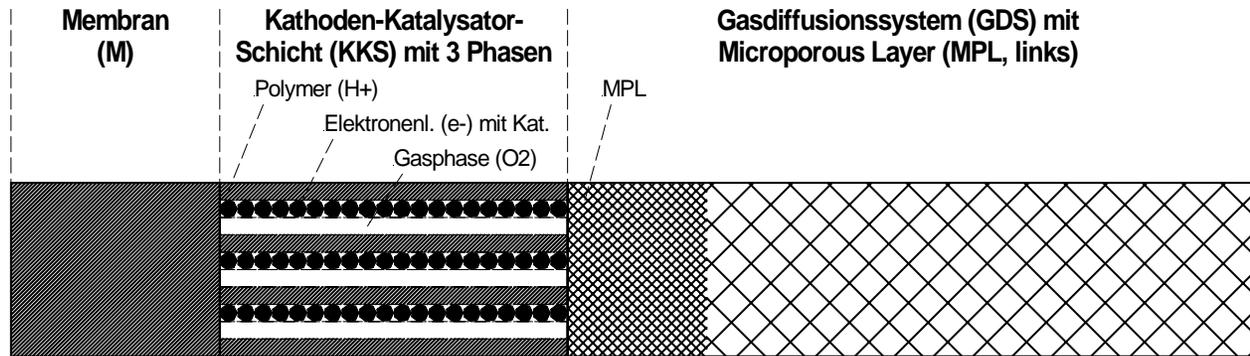
- Ionenleitung im Polymer ("Nafion"), H^+ -Transport
- Diffusion in Gasphase (O_2 in N_2), O_2 -Transport
- Elektrochemische Kinetik (Butler-Volmer, O_2 -Partialdruck)
- Katalysator-Eigenschaften (Beladung [% Pt in Pt/C], Belegung [mg/cm^2])
- Polymer-Eigenschaften (Leitfähigkeit [S/cm], Anteil [%])
- Schichtstruktur (Porosität [%])

Vereinfachungen

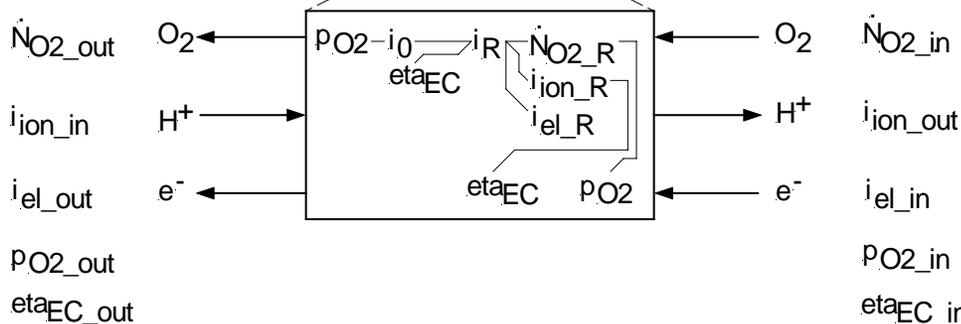
- kein Einfluss von flüssigem Wasser
- kein Widerstand im Elektronenleiter (Pt/C), e^- -Transport
- homogener (isotroper) Schichtaufbau
 - keine Gradienten über der Dicke

(KKS = Kathoden-Katalysator-Schicht, PEMFC = Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)

Aufbau und Funktion des Modells



Aufteilung der KKS in 20 Schichten



Berechnung von rechts (20, GDS) nach links (1, M)

- Vorgabe: Ziel-Stromdichte => O_2 -Mengenstrom (20), Startwert: η_{EC} (20)
- Berechnung: Von Schicht 20 konsekutiv zu Schicht 1, Ausgangsdaten "x+1" = Eingangsdaten "x"
- Iteration: Summierte Stromdichte = Ziel-Stromdichte, Iteration durch Variation von η_{EC} (20)

Jede Schicht als Bilanzelement (20 => 1)

- Mengenstrom O_2
- ionischer Strom (H^+)
- elektronischer Strom (e^-)

Ergebnisse SET Z 1

Kennlinien - Basisdaten

- KKS
- KKS + GDS
- KKS + GDS + OHM

(Module GDS und OHM separat zuschaltbar)

Datengruppe	Grösse	Symbol	Wert	Einheit
Allgemeine Daten (Konstanten)	Gaskonstante (allgemein)	R	8,314	J/(mol*K)
	Faraday-Konstante	F	96485	C/mol
	Anzahl übergeh. El. pro O ₂ -Molekül	n_O2	4	-
	Grösse eines Flächenelementes	A_FE	1,00	cm ²
Bestandteile der Kat.-Schicht (Eigenschaften)	Dichte Platin (rein)	rho_Pt	21,45	g/cm ³
	Dichte Kohlenstoff (Russ, rein)	rho_C	1,80	g/cm ³
	Dichte Polymer (trocken)	rho_poly	2,10	g/cm ³
Betriebsbedingungen	Gasdruck (bar, abs.)	p_gas	1,00	bar
	O ₂ -Molenbruch (trocken)	x_O2	0,16	-
	Temperatur	T	353	K
Ohmsche Widerstände (Zelle)	Flächenwiderstand Membran	R_A_M	40	mohm*cm ²
	Flächenwiderstand "Rest" (Bauteile Zelle)	R_A_R	20	mohm*cm ²
	"Einschalten" der Zellwiderstände	Schalter	on	-
Struktur (Katalysatorschicht)	Anzahl der (gleich aufgebauten) Schichten der KKS	n_S_KKS	20	-
	Porosität der KKS (Gasphase)	epsilon_KKS	0,50	-
	Tortuosität der KKS (Gasphase)	tau_gas_KKS	1,50	-
	Tortuosität der KKS (Ionomer)	tau_ion_KKS	2,00	-
	Korr. Tortuosität der KKS (Ionomer)	tau_ion_KKS_korr	8,00	-
Stoffdaten (Katalysatorschicht)	Pt-Flächenbelegung (insgesamt)	m_Pt	0,50	mg/cm ²
	Pt-Beladung (Pt/C)	x_Pt_Kat	0,40	-
	Spezifische Oberfläche Pt	A_s_Pt	71,86	m ² /g
	Ausnutzungsgrad Pt	f_AN_Pt	0,75	-
	Polymer-Anteil	x_Poly_KS	0,300	-
	Spez. Leitf. "el" von Pt/C	LF_el_EM	50	S/cm
	Spez. Leitf. "ion" von Polymer	LF_ion_PM	0,17	S/cm
Struktur (Gasdiffusionssystem)	Dicke der GDS (incl. MPL)	d_GDS	200	µm
	Porosität der GDS (incl. MPL)	epsilon_GDS	0,40	-
	Tortuosität der GDS (incl. MPL)	tau_GDS	4,00	-
	"Einschalten" des GDS	Schalter	on	-
Diffusion von O ₂ in N ₂	Diffusionskoeffizient O ₂ in N ₂ (80°C, 1 bara)	D_O2_N2	0,35	cm ² /s
Kenndaten Elektrochemie	Theoretische Ruhespannung	U_0_theo	1,20	V
	i ₀₀ (O ₂ -Reduktion)	i_00_ORR	6,70E-09	A/cm ² Pt
	Durchtrittsfaktor (O ₂ -Reduktion)	alpha	0,500	-
	Reaktionsordnung (Exponent; O ₂ -Reduktion)	exp_ORR	1,00	-

Nomenklatur

Konstanten

Information

Eingabedaten

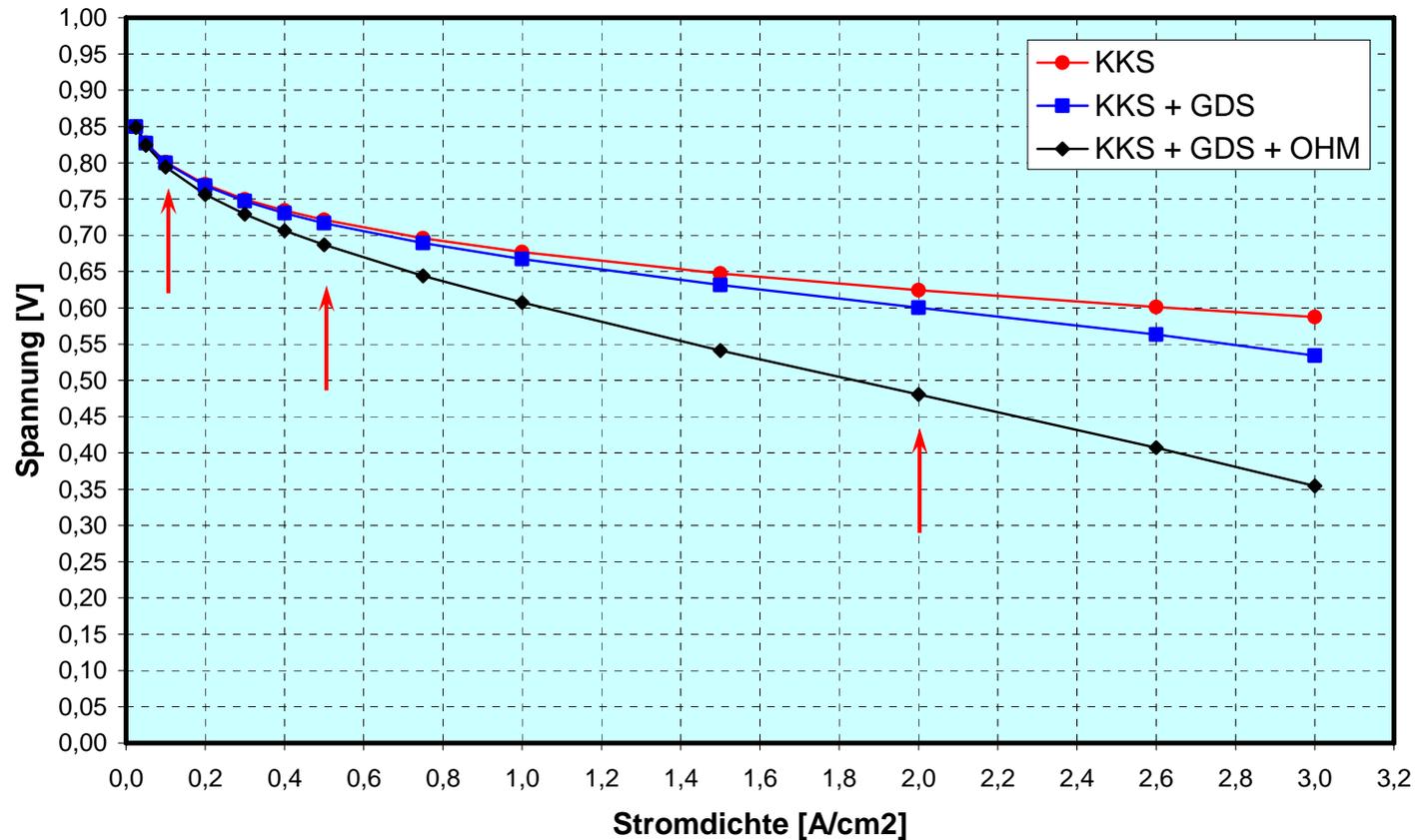
Ausgabedaten

Ergebnisse SET_Z_1

Kennlinien - Berechnungen

- KKS
- KKS + GDS
- KKS + GDS + OHM

**Berechnete U-i-Kennlinien einer Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS)
unter Zuschaltung von Gasdiffusionssystem (GDS) und Zellwiderstand (OHM)
(Details: Siehe "SET_Z_1")**



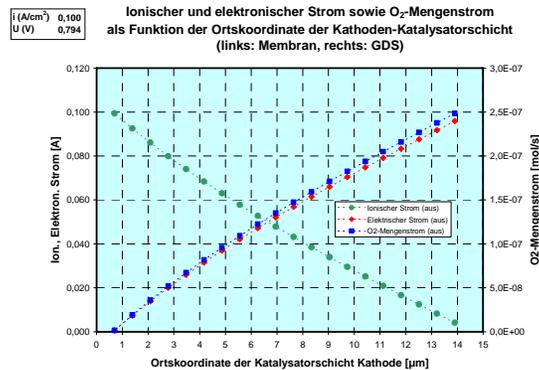
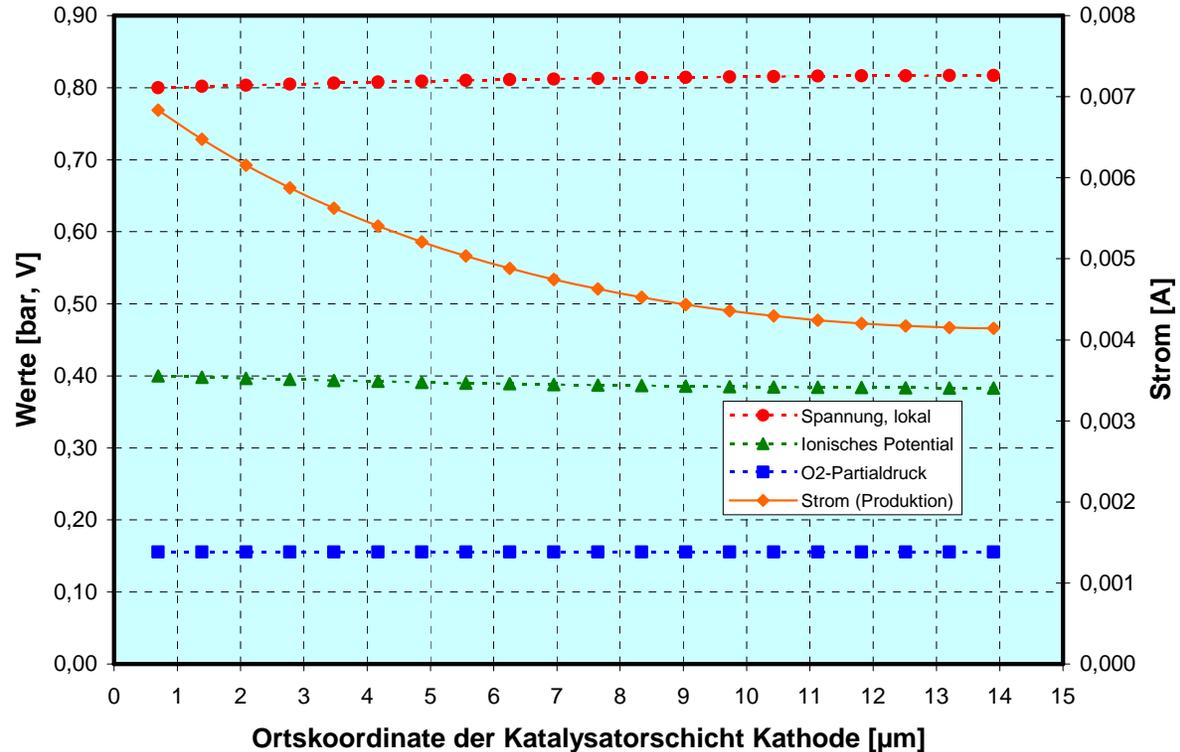
Ergebnisse SET Z 1

Parameterverläufe in KKS

- $i = 0,1 \text{ A/cm}^2$
- $U = 0,794 \text{ V}$ (berechnet)

$i \text{ (A/cm}^2\text{)}$	0,100
$U \text{ (V)}$	0,794

Spannung, ion. Potential, O_2 -Partialdruck sowie produzierter Strom als Funktion der Ortskoordinate der Kathoden-Katalysatorschicht (links: Membran, rechts: GDS)



Datei: KSK_TP3_VPE_UiK_15_04

Datei: KSK_TP3_VPE_UiK_15_04

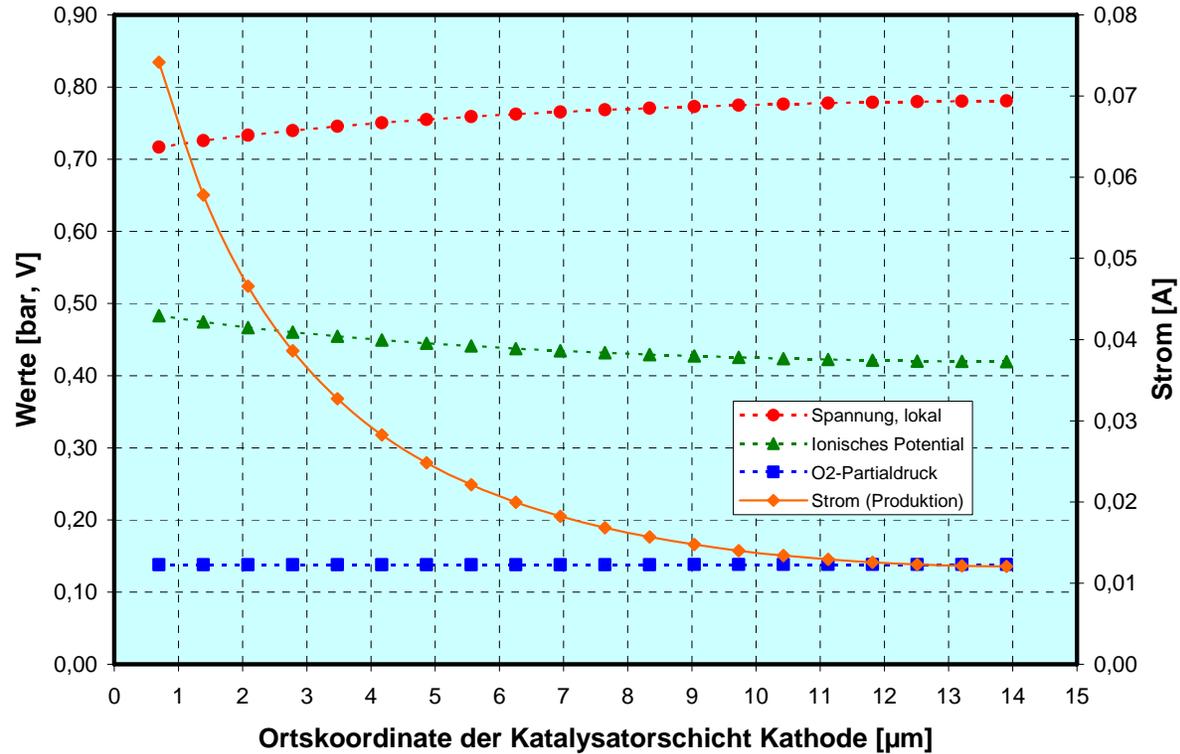
Ergebnisse SET Z 1

Parameterverläufe in KKS

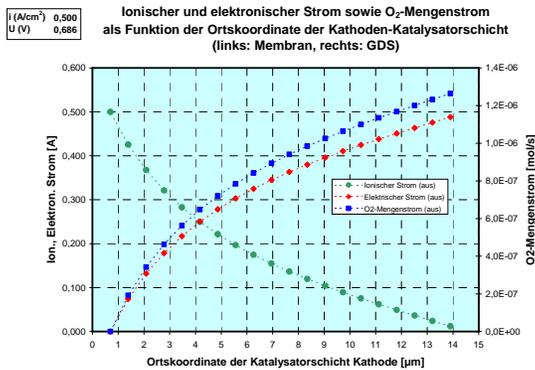
- $i = 0,5 \text{ A/cm}^2$
- $U = 0,686 \text{ V}$ (berechnet)

$i \text{ (A/cm}^2\text{)}$	0,500
$U \text{ (V)}$	0,686

Spannung, ion. Potential, O_2 -Partialdruck sowie produzierter Strom als Funktion der Ortskoordinate der Kathoden-Katalysatorschicht (links: Membran, rechts: GDS)



Datei: KSK_TP3_VPE_UiK_15_04



Datei: KSK_TP3_VPE_UiK_15_04

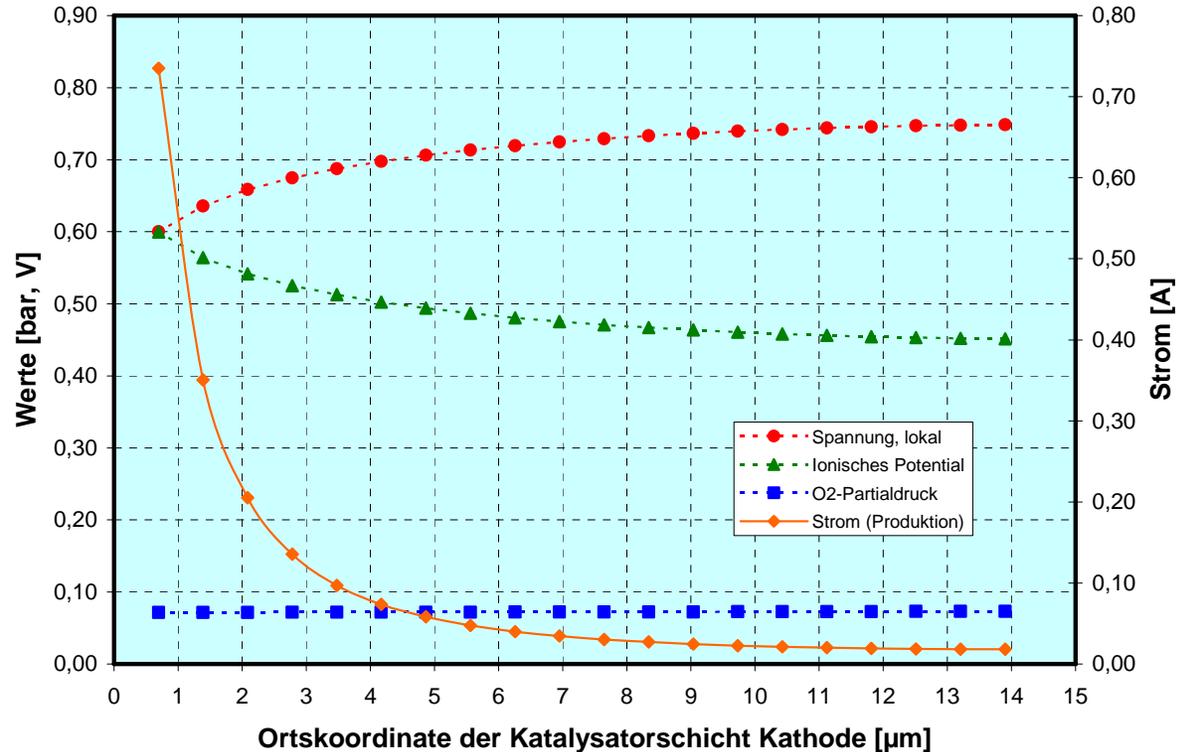
Ergebnisse SET Z 1

Parameterverläufe in KKS

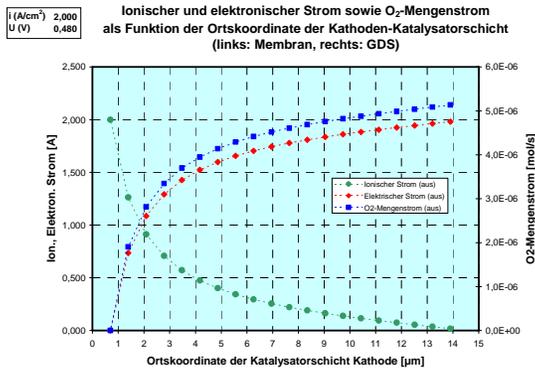
- $i = 2,0 \text{ A/cm}^2$
- $U = 0,480 \text{ V}$ (berechnet)

$i \text{ (A/cm}^2\text{)}$	2,000
$U \text{ (V)}$	0,480

Spannung, ion. Potential, O_2 -Partialdruck sowie produzierter Strom als Funktion der Ortskoordinate der Kathoden-Katalysatorschicht (links: Membran, rechts: GDS)



Datei: KSK_TP3_VPE_UiK_15_04



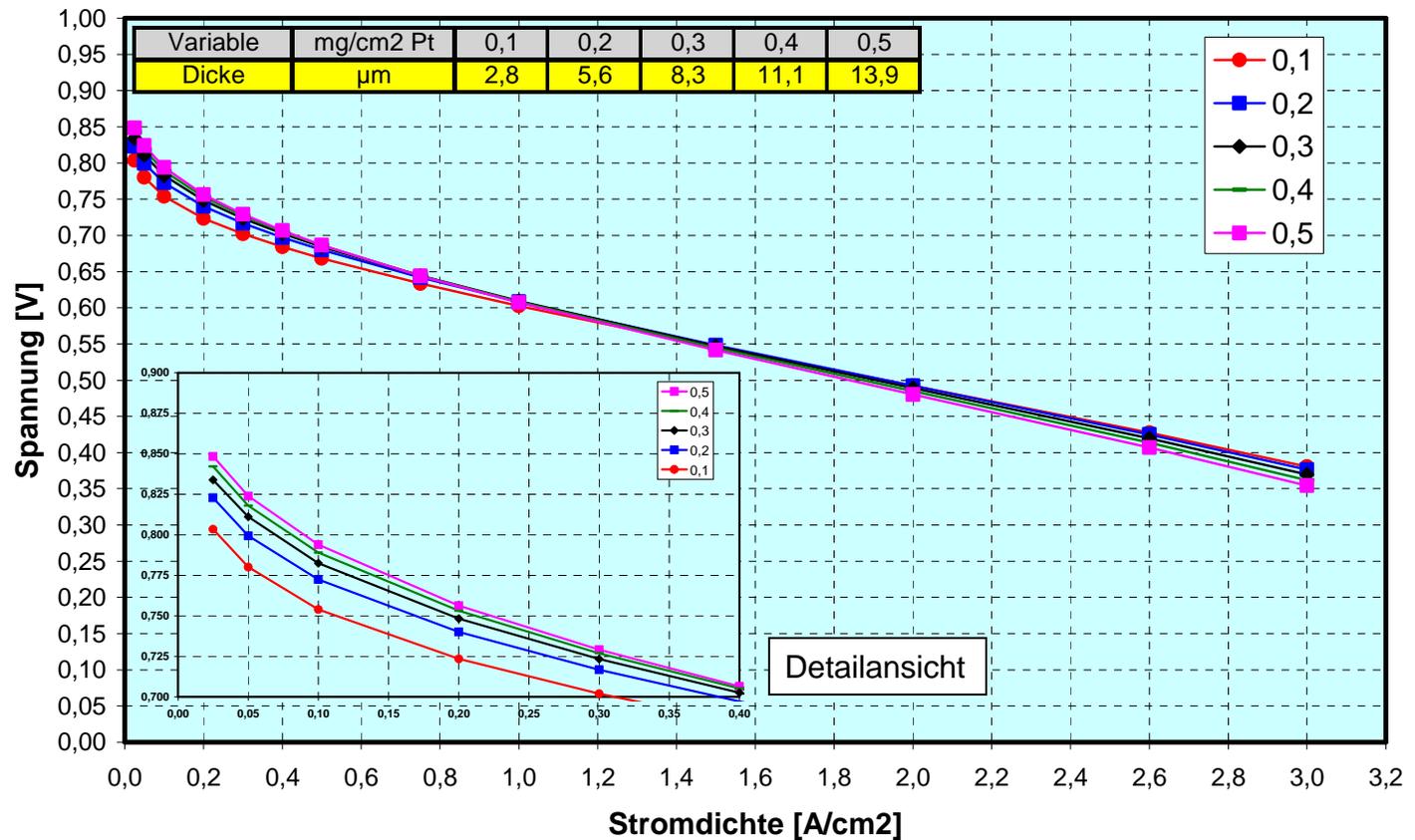
Datei: KSK_TP3_VPE_UiK_15_04

Ergebnisse SET_Z_2

Kennlinien

- Variation der Pt-Flächenbelegung (Pt in mg/cm²)

Berechnete U-i-Kennlinien einer Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS) mit GDS und OHM: Variation der Pt-Flächenbelegung (mg/cm²)
(Details: Siehe "SET_Z_2")

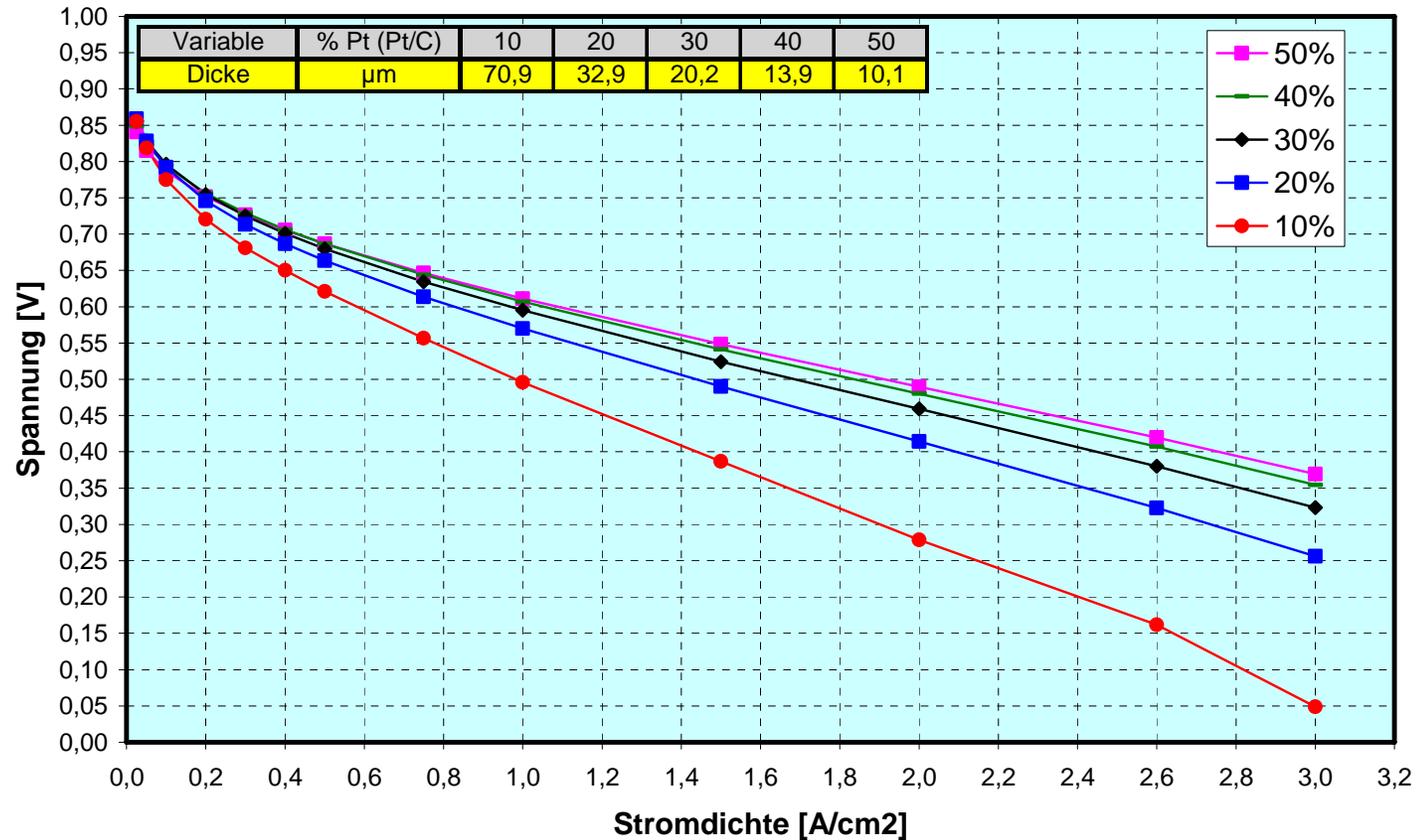


Ergebnisse SET_Z_2

Kennlinien

- Variation der Pt-Beladung (Pt-Anteil in Pt/C in %)

Berechnete U-i-Kennlinien einer Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS) mit GDS und OHM: Variation der Pt-Beladung (Pt in Pt/C) (Details: Siehe "SET_Z_2")



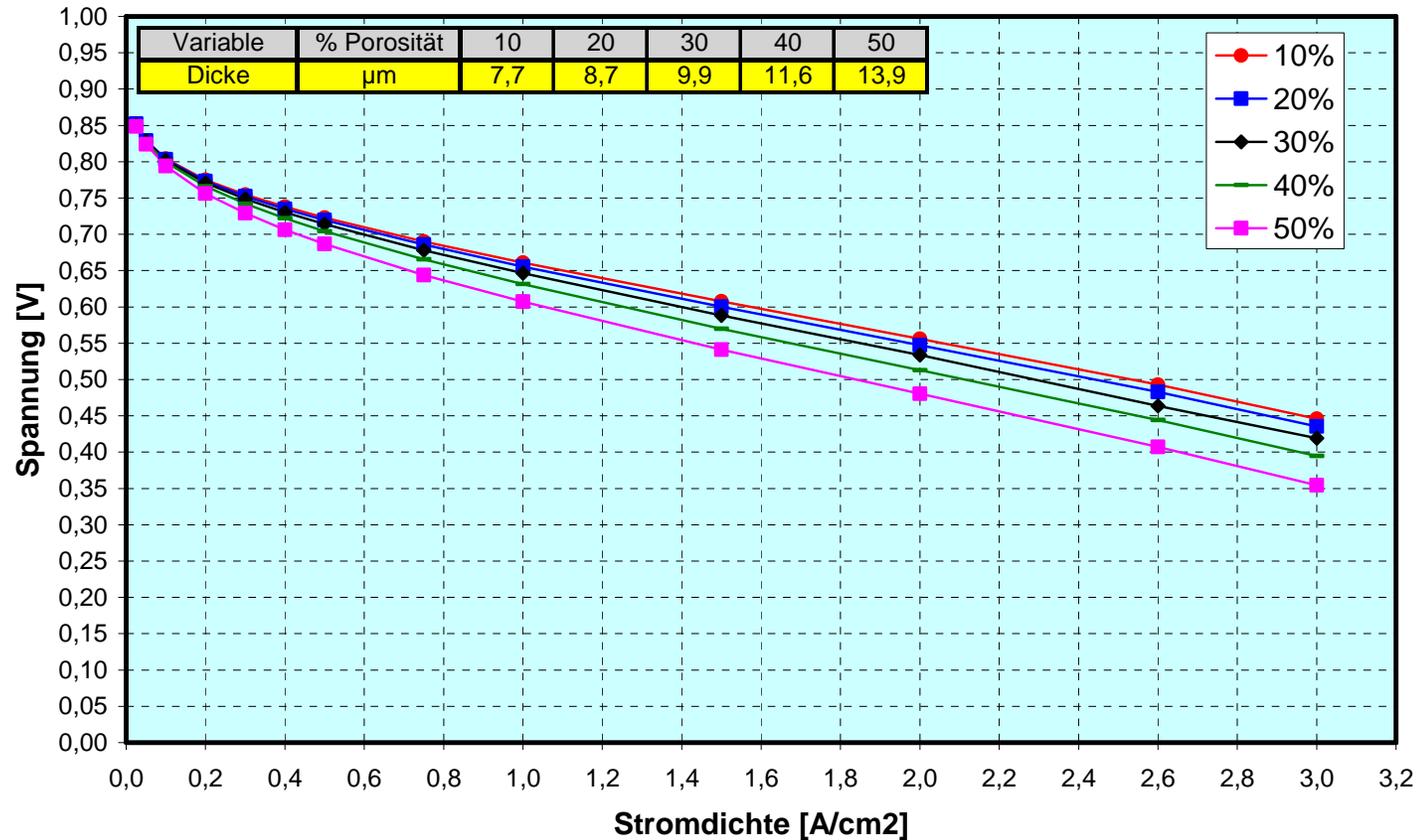
Datei: KS

Ergebnisse SET_Z_2

Kennlinien

- Variation der Porosität der KKS

Berechnete U-i-Kennlinien einer Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS) mit GDS und OHM: Variation der Porosität der KKS (Details: Siehe "SET_Z_2")

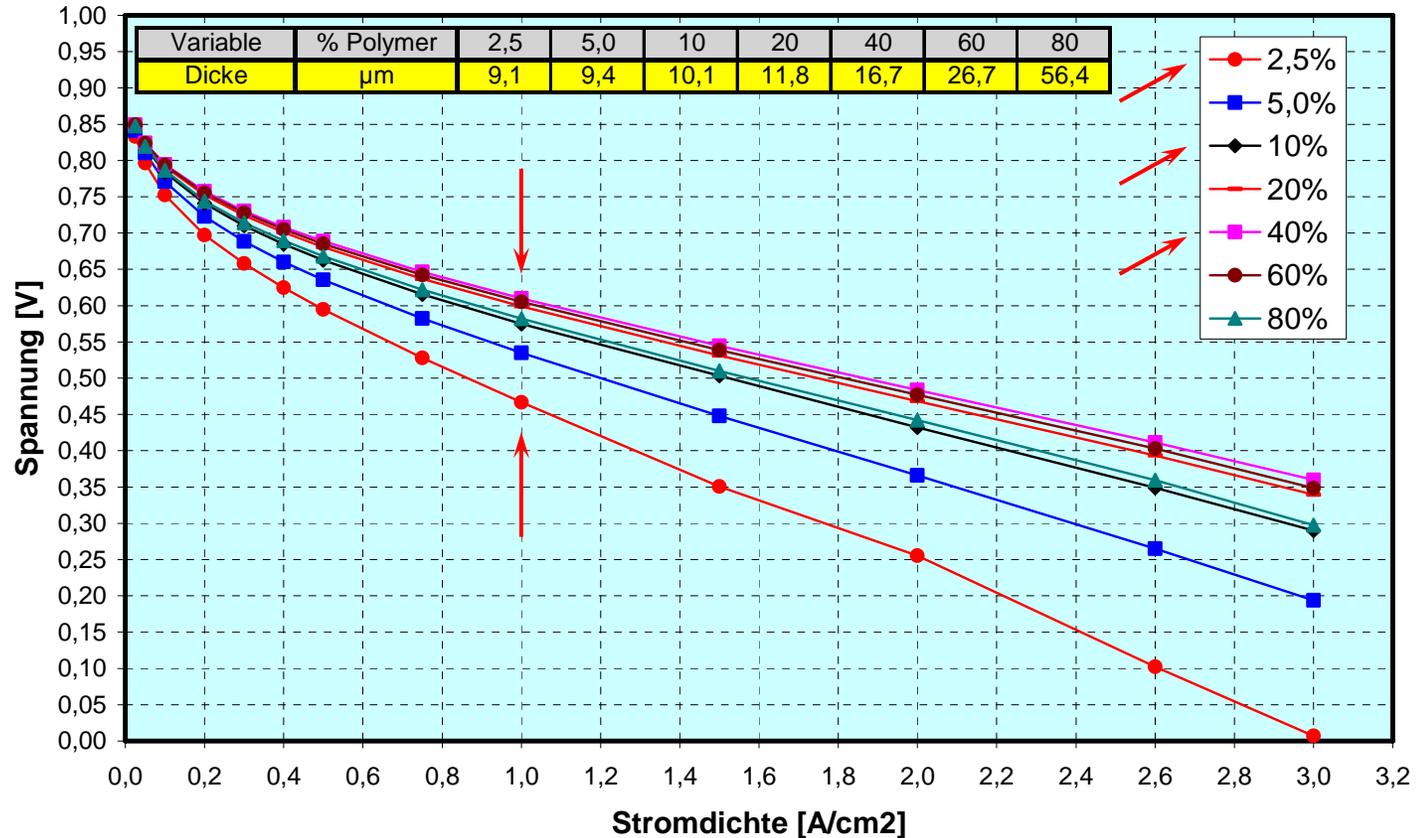


Ergebnisse SET_Z_2

Kennlinien

- Variation des Polymeranteils der KKS

Berechnete U-i-Kennlinien einer Kathoden-Katalysator-Schicht (KKS) mit GDS und OHM: Variation des Polymeranteils der KKS
(Details: Siehe "SET_Z_2")



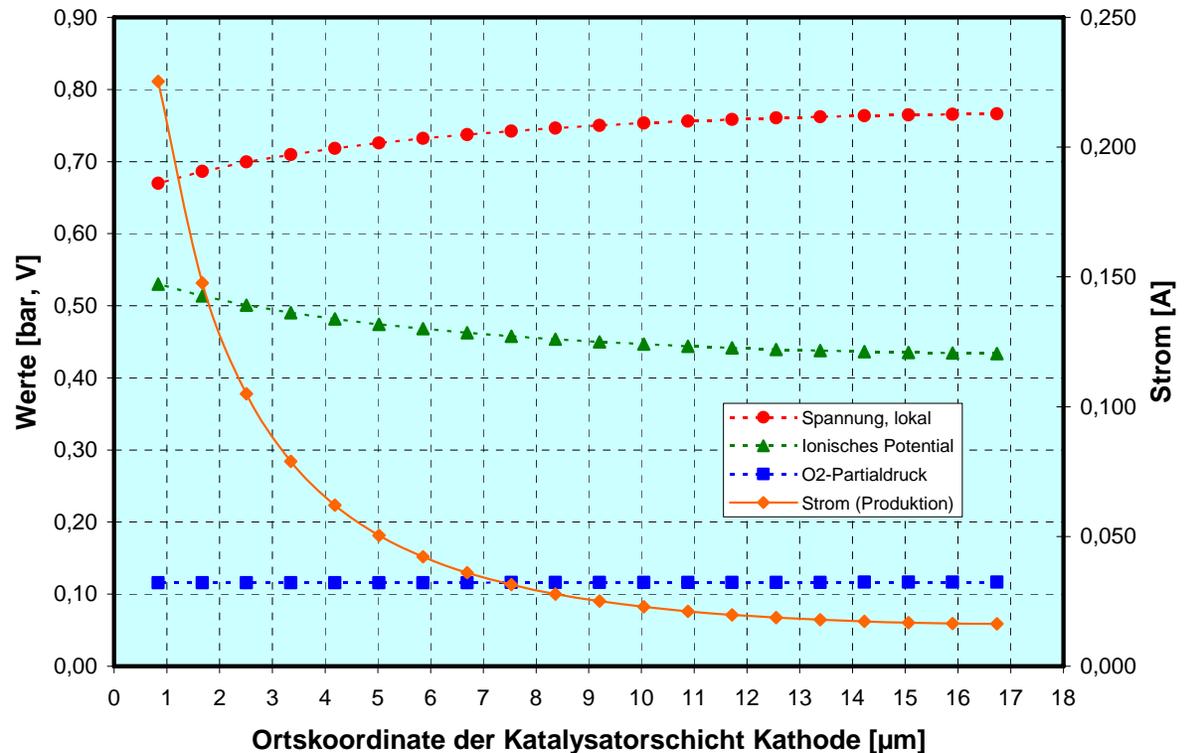
Ergebnisse SET Z 3

Parameterverläufe in KKS

- Polymeranteil der KKS: **40 %**
- $i = 1,0 \text{ A/cm}^2$
- $U = 0,609 \text{ V}$ (berechnet)

$i \text{ (A/cm}^2\text{)}$	1,000
$U \text{ (V)}$	0,609

Spannung, ion. Potential, O_2 -Partialdruck sowie produzierter Strom als Funktion der Ortskoordinate der Kathoden-Katalysatorschicht (links: Membran, rechts: GDS)



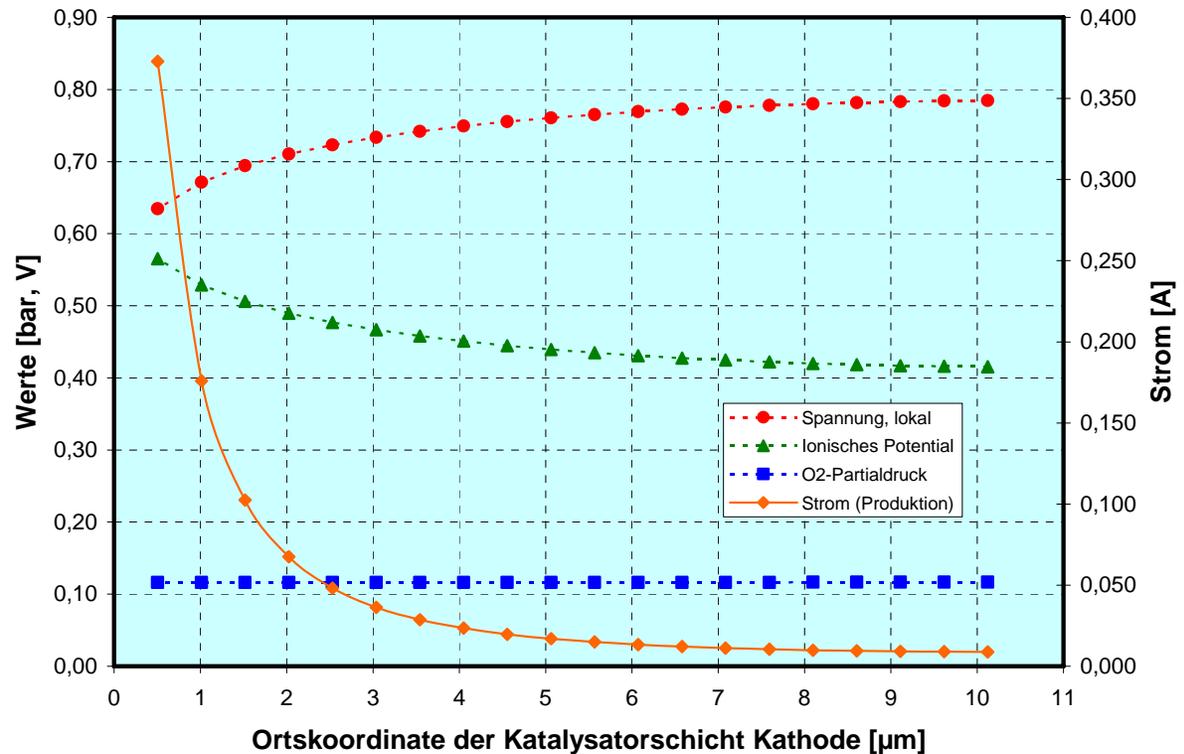
Ergebnisse SET Z 3

Parameterverläufe in KKS

- Polymeranteil der KKS: **10 %**
- $i = 1,0 \text{ A/cm}^2$
- $U = 0,574 \text{ V}$ (berechnet)

$i \text{ (A/cm}^2\text{)}$	1,000
$U \text{ (V)}$	0,574

Spannung, ion. Potential, O_2 -Partialdruck sowie produzierter Strom als Funktion der Ortskoordinate der Kathoden-Katalysatorschicht (links: Membran, rechts: GDS)



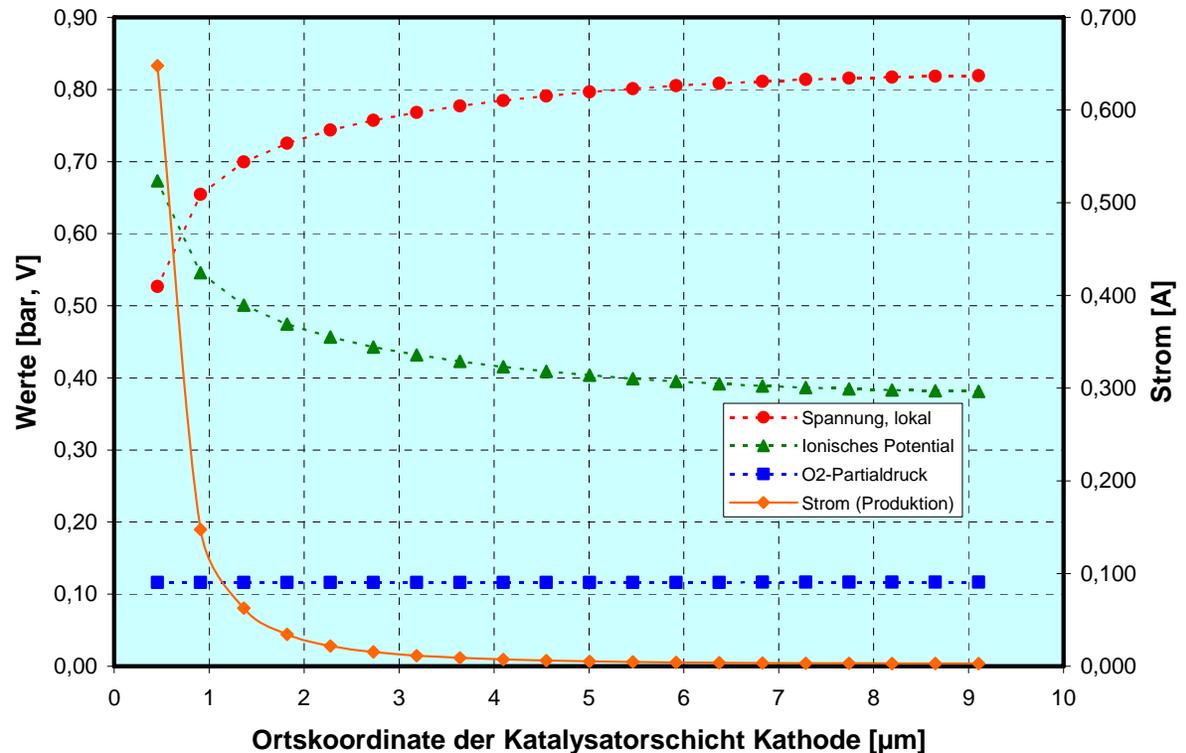
Ergebnisse SET Z 3

Parameterverläufe in KKS

- Polymeranteil der KKS: **2,5 %**
- $i = 1,0 \text{ A/cm}^2$
- $U = 0,466 \text{ V}$ (berechnet)

$i \text{ (A/cm}^2\text{)}$	1,000
$U \text{ (V)}$	0,466

Spannung, ion. Potential, O_2 -Partialdruck sowie produzierter Strom als Funktion der Ortskoordinate der Kathoden-Katalysatorschicht (links: Membran, rechts: GDS)



Zusammenfassung und Ausblick

Modell

- Modell wurde in Excel programmiert und "funktioniert"
- Ergebnisse, d.h. Kennlinien und Parameterverläufe, sind plausibel
- Erfahrungswerte werden qualitativ richtig wiedergegeben
- quantitative Optimierung erfolgt über Porosität und Tortuosität der KKS und der GDS

Ergebnisse

- geringe Pt-Flächenbelegungen ($m_{Pt} < 0,4 \text{ mg/cm}^2$) für gute Leistung ausreichend - Kosten $\downarrow\downarrow$
- bei hohen Stromdichten ist nur ein kleiner Teil der KKS aktiv ($1/10 - 1/4$, "innen" bzw. links)
- bei kleinen Polymeranteilen ($< 10 \%$) ist ebenfalls nur ein kleiner Teil der KKS aktiv (s.o.)
- dünne Schichten ($< 5 \mu\text{m}$) vorteilhaft aufgrund limitierter Polymer-Leitfähigkeit
- hohe Pt-Beladung notwendig ($x_{Pt/C} = 40 - 50 \%$), um dünne Schichten zu erreichen

Weiterführende Arbeiten

- Einbau gemessener Schichtdicken-Daten in Modell (\Rightarrow Rückrechnung der Porosität)
- Einbau realer Daten zur Pt-Ausnutzung in Modell (bisher: $f_{AN_Pt} = \text{const.} = 75 \%$)
- Variation der Polymer-Leitfähigkeit (\Rightarrow MT-Daten)
- Variation der Temperatur (\Rightarrow MT-Bedingungen)
- evtl. Berechnung gradierter Katalysator-Schichten (Polymeranteil \neq const.)