

Schlussbericht 2006, 4. September 2006

Projekt

Numerische Modellierung von PEFC

Weiterentwicklung und erste Validierung des 2D+1 Modellansatzes

Autor und Koautoren	Felix N. Büchi*, M. Roos ⁺ , M. Reum*, R. Flückiger ⁺
beauftragte Institution	*Paul Scherrer Institut & ⁺ Zürcher Hochschule Winterthur
Adresse	* CH-5232 Villigen PSI, ⁺ Technikumstrasse 9, CH-8401 Winterthur
Telefon, E-mail, Internetadresse	* 056 310 24 11; ⁺ 052 267 77 97; felix.buechi@psi.ch ; markus.roos@zhwin.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	101301 / 151 557
Dauer des Projekts (von – bis)	1. 6. 2005 – 31. 5. 2006

ZUSAMMENFASSUNG

Wasserhaushalt und Temperaturverteilung sind wichtige Parameter zur Optimierung der Leistung von Polymer-elektrolyt Brennstoffzellen (PEFC) mit heutigen Komponenten. Die beiden gegenläufigen Prozesse, das Austrocknen der Membran beim Betrieb mit zu trockenem Oxidationsmittel (Luft oder Sauerstoff) oder hoher Temperatur, resp. das Fluten der porösen Schicht und/oder des Flussfeldes mit entstehendem Wasser, reduzieren den Wirkungsgrad heutiger PEFC. Es existiert meist nur ein schmaler Parameterbereich für einen effizienten Betrieb, welcher zudem empfindlich auf äussere Einflüsse, wie Laständerungen, etc. reagiert und deshalb die Regelung von PEFC-Stapeln aufwändig macht.

Im Rahmen dieses Projekts wird mit Hilfe von Experimenten und numerischer Modellbildung ein vertieftes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesses aufgebaut. Damit die Parameter der Material- und Prozesseigenschaften der Modelle korrekt angepasst werden können, kommt der Validierung grosses Gewicht zu. Am PSI wird dazu eine neue Messmethode zur lokalen Bestimmung der Stromdichte via Potentialmessungen entwickelt. Numerische Modelle werden einerseits dazu verwendet, um aus gemessenen Potentialverteilungen die Stromdichte zu eruieren. Mit diesen lokalen Informationen kann sodann das übergeordnete Modell für eine ganze Zelle korrekt eingestellt werden. Schliesslich können damit die anvisierten Eigenschaften zur Verbesserung technischer Zellen genauer untersucht werden.

Aus den in Rahmen dieses Projekts erzielten Ergebnissen ergibt sich eine natürliche Projektfortsetzung. Die Messmethode kann durch weitere Miniaturisierung in der örtlichen Auflösung verbessert werden, was wegen der Verkleinerung zusätzlich die Genauigkeit erhöhen wird. Die Unterstützung der Messresultatauswertung durch Simulationsresultate eines 2D Schnittmodells ist dabei von grosser Bedeutung. Weiter dienen die eruierten Material- und Prozessparameter als Input für weitergehende Simulationsmodelle, welche neben Zellen- auch Stackmodelle in der 1D+2D Technik umfassen.

Projektziele

Wasserhaushalt und Temperaturverteilung sind wichtige Parameter zur Optimierung der Leistung von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) mit heutigen Komponenten. Die beiden gegenläufigen Prozesse, das Austrocknen der Membran beim Betrieb mit zu trockenem Oxidationsmittel (Luft oder Sauerstoff) oder hoher Temperatur, resp. das Fluten der porösen Schicht und/oder des Flussfeldes mit entstehendem Wasser, reduzieren den Wirkungsgrad heutiger PEFC. Es existiert meist nur ein schmaler Parameterbereich für einen effizienten Betrieb, welcher zudem empfindlich auf äussere Einflüsse, wie Laständerungen, etc. reagiert und deshalb die Regelung von PEFC-Stapeln aufwändig macht.

Um ein besseres Verständnis der **Teilprozesse** zu erreichen, soll einerseits ein numerisches Modell des Wassertransportes solcher Zellen und andererseits eine neue Messmethode zur Validierung der resultierenden Stromdichteverteilung erarbeitet werden. Konventionelle **Numerische Modelle** für diese Vorgänge sind in der Literatur viele zu finden [1, 2, 3]. In realistischen Strukturen (dreidimensional) führen diese jedoch auch auf modernster Hardware zu langen Rechenzeiten. Um für die anvisierte Entwicklungsunterstützung ein flexibles Werkzeug zu erhalten, das zur Optimierung umfangreiche Parameterstudien mit vertretbarerem Rechenaufwand ermöglicht, wird die numerische „Volume Averaging“ Methode (NVAM) eingesetzt. Dabei werden repräsentative Ausschnitte der realen Struktur detailliert modelliert, um deren Eigenschaften in ein reduziertes Modell (2D) einfließen zu lassen.

Ein wesentliches Qualitätskriterium von Modellen ist deren **Validierung**. Diese muss möglichst viele der berechneten Parameter einschliessen, damit die Modellanwendung auf beliebige Geometrien und einen weiten Raum der Betriebsparameter gewährleistet ist. Die Entwicklung von Validierungsexperimenten im Submillimeter-Massstab zur Parametrisierung von Kanal/Steg-Geometrien der Bipolarplatte ist ebenfalls Ziel des Projektes.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Dieser Teil des Berichtes befasst sich mit dem vom 01.06.2005 bis 31.05.2006 am PSI geleisteten Teil des Projektes. Es werden eine neuartige Messmethode zur Bestimmung der hochaufgelösten Stromdichteverteilung über Kanal und Steg des Flussfeldes einer PEFC entwickelt sowie die erhaltenen Ergebnisse für den Betrieb mit Wasserstoff/Luft und Wasserstoff/Sauerstoff vorgestellt.

1. Entwicklung der Messmethode

1.1 Vorgehen

Die Stromdichteverteilung über die Zellstrukturen im Millimeter-Bereich ist eine Folge von lokal unterschiedlichen Reaktionsraten. Diese Unterschiede ergeben sich zum Einen aus dem Gradienten des Gas-Partialdruckes an der aktiven Schicht der PEFC unter Steg bzw. Kanal der Flussfeld-Struktur und zum Anderen aus den unterschiedlichen Weglängen, die der elektrische Strom auf dem Weg von der Katalysatorschicht zum Strom-Kollektor erfährt sowie lokalen Unterschieden im Membranwiderstand.

Die Summe dieser Einflüsse bestimmt das lokale Potential an der aktiven Schicht der Zelle, welches je nach Flussfeld-Struktur – bedingt durch die lokalen Reaktionsraten – bereits innerhalb eines Millimeters Gradienten ausbilden kann. Um die jeweilige Stromdichteverteilung in diesem Massstab experimentell zu bestimmen, wurden das lokale Potentialfeld gemessen und die bipolare Platte (BIP) sowie die Gasdiffusionsschicht (GDL) als Shunt-Widerstände verwendet.

Zur Messung der lokalen Potentiale wurde eine spezielle Mikro-Zelle entwickelt, die über Spannungssonden zwischen GDL und aktiver Schicht verfügt (siehe Abbildung 1). Aus der gemessenen Potentialverteilung kann dann durch Lösung der Poisson-Gleichung (Aufstellung eines elektrostatischen Randwertproblems) über den anisotropen, zweidimensionalen Widerstand die Stromdichte bestimmt werden. Die Herausforderungen dieser Entwicklung sind einerseits die genaue Messung des Potentials im Massstab deutlich unter einem Millimeter, sowie die genaue Kenntnis der anisotropen, druckabhängigen elektrischen Materialwiderstände der vom Strom durchflossenen Komponenten (BIP und GDL) und der Widerstand an ihren Kontaktstellen. Diese Parameter werden mit einem separaten Messaufbau in Abhängigkeit des Anpressdruckes in der Zelle bestimmt.

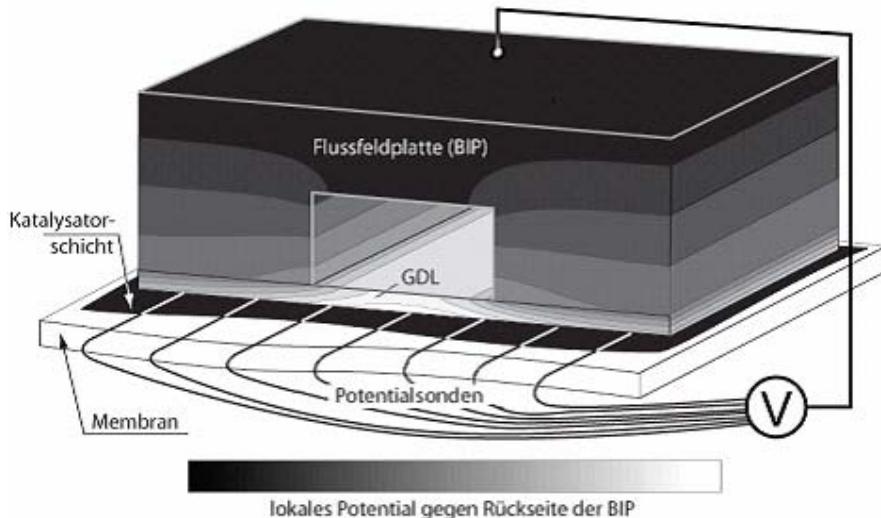


Abbildung 1: Schema der Mikro-Zelle zur lokal aufgelösten Spannungsmessung über Steg und Kanal der BIP in einer PEFC. Die erhaltenen lokalen Spannungsabfälle können anhand der erfahrenen Widerstände auf den lokalen Strom rückgerechnet werden.

1.2 Konstruktion der Mikro-Zelle

Die Mikrozelle ist eine PEM-Brennstoffzelle mit einer aktiven Fläche von nur 1.0 cm^2 . Sie erlaubt die Messung der lokalen Potentialverteilung im Betrieb über Steg und Kanal mit einem Raster von 0.5 mm. Die in Abbildung 1 gezeigten Spannungssonden sind Golddrähte mit einem Durchmesser von $25 \mu\text{m}$. Sie werden anodenseitig (Wasserstoff-Seite) an der Grenzfläche der GDL zur Katalysatorschicht eingebracht.

Als Gasdiffusionslage (GDL) wurde das standardmäßig verwendete Graphit-Papier von *Toray Inc.* („TGP-060“) mit einer Dicke von 0.22 mm gewählt, die Bipolarplatte (BIP) mit der Dicke 3.5 mm besteht aus dem sehr gut leitendem Graphit „*Diabon®NS2*“ (ca. $100'000 \text{ S/m}$) von *SGL Carbon Group*.

Die Flussfeldstruktur ist in die BIP eingefräst. Sie besteht aus parallelen Gaskanälen, die durch die Stege voneinander abgegrenzt sind. Die Tiefe der Kanäle (=Höhe der Stege) ist zu 1.0 mm gewählt worden, die Steg- und Kanalbreite beträgt jeweils 2.0 mm. Wird der Abstand der Potentialsonden wie bei den unten vorgestellten Messungen auf 0,5 mm gesetzt, ergeben sich z.B. über einem Steg 3 Messpunkte plus 2 an den Kanten, womit für die gewählte Flussfeld-Struktur eine genügend hohe Auflösung der Potentialmessung gewährleistet ist.

Abbildung 2 zeigt die Version der Mikrozelle mit Sondendrähten, die zur Erhebung der hier vorgestellten Messwerte verwendet wurde.

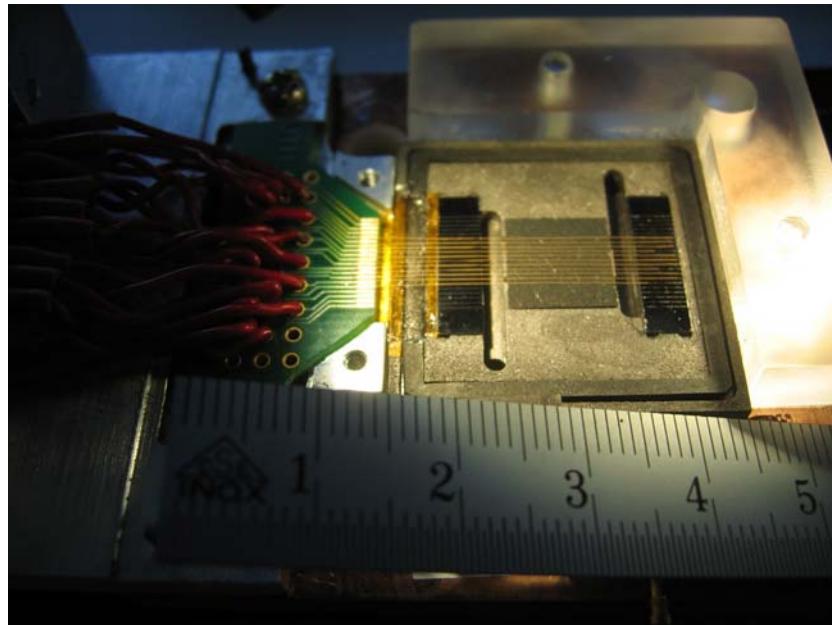


Abbildung 2: Abbildung der Anodenseite der Mikro-Zelle mit Sondendrähten über der GDL. Auf diesen Aufbau werden nun noch die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) samt GDL sowie die BIP der Kathodenseite aufgelegt.

2. Ortsaufgelöste Strommessungen

2.1 Experimentelle Vorgehensweise

Es wurde als erstes untersucht, inwiefern eine Messung des lokalen Potentials überhaupt möglich und ob über die gewählte Flussfeld-Geometrie jeweils für den Betrieb mit Sauerstoff und Luft ein Gradient zu finden ist.

Es wurden Datensätze aus Messungen über die gesamte Zellbreite erhalten, wobei die Mikro-Zelle nacheinander mit Luft und Sauerstoff bei verschiedenen Stromdichten betrieben wurde. Im Betrieb mit Luft konnte eine maximale Stromdichte von 0.75 A/cm^2 erreicht werden, im Betrieb mit Sauerstoff bis zu 1.4 A/cm^2 .

Die relative Feuchte der Reaktionsgase wurde auf ca. 30% gesetzt, was als relativ trocken angesehen werden kann aber durchaus einem realistischen Zustand in technischen Zellen entspricht. Als Betriebsdruck wurde 0.5 bar_u gewählt, die Zelltemperatur betrug bei allen Messungen 65°C . Um Leistungseinbrüche durch zu niedrige Gasflüsse zu vermeiden, wurde die Zelle im sog. Constant-Flow-Modus mit $90 \text{ ml}^\text{N}/\text{min}$ betrieben, was auch bei hohen Lastpunkten zu überstöchiometrischen Verhältnissen führt ($\lambda_{\text{Luft},\text{min}} = 7.3$ (bei 0.75 A/cm^2); $\lambda_{\text{O}_2,\text{min}} = 18.5$ (bei 1.4 A/cm^2); $\lambda_{\text{H}_2,\text{min}} = 9.2$ (bei 1.4 A/cm^2)).

Um die mit diesen Spezifikationen gemessenen Potentialverteilungen in Strom umrechnen zu können, wurden in separaten ex-situ Messungen die angesprochenen Shunt-Widerstände bestimmt. Der am genauesten zu betrachtende Shunt ist dabei die GDL, da deren Leitfähigkeit anisotrop (also richtungsabhängig) sowie abhängig von der Kompression ist. Die Bestimmung des Widerstandes geschieht über ein herkömmliches 4-Punkt-Verfahren, welches die gleichzeitige Messung von Kontakt- und Materialwiderständen erlaubt.

Sind alle involvierten Widerstände bekannt, kann die lokale Stromdichte numerisch berechnet werden. Es wurde dazu in der Programmiersprache *MatLab*[®] die Poisson-Gleichung mit den gemessenen Potential-Randbedingungen gelöst.

2.2 Resultate

a) Ex-Situ-Widerstandsmessungen

Die mit dem 4-Punkt-Messverfahren erhaltenen Daten für die Materialwiderstände der als Shunts benutzten Zellkomponenten sind in Abbildung 3 aufgeführt. Im Falle der GDL wurden die in-plane Leitfähigkeit (Richtung in der GDL-Ebene, x-Richtung) sowie die through-plane Leitfähigkeit (Richtung durch die GDL-Ebene, y-Richtung) als Funktion der Kompression bestimmt. Die Leitfähigkeit der Bipolarplatte ist weder anisotrop noch kompressionsabhängig, sie wurde konstant zu 110'000 S/m bestimmt.

Im Zuge der Versuche mit den GDL kann aufgrund der Messmethode ebenfalls der Kontaktwiderstand zwischen der GDL und einer aufgepressten Flussfeldplatte bestimmt werden. Dieser ist ebenfalls stark vom Anpressdruck abhängig (siehe Abbildung 3c) und trägt einen signifikanten Teil zum gemessenen Spannungsabfall bei.

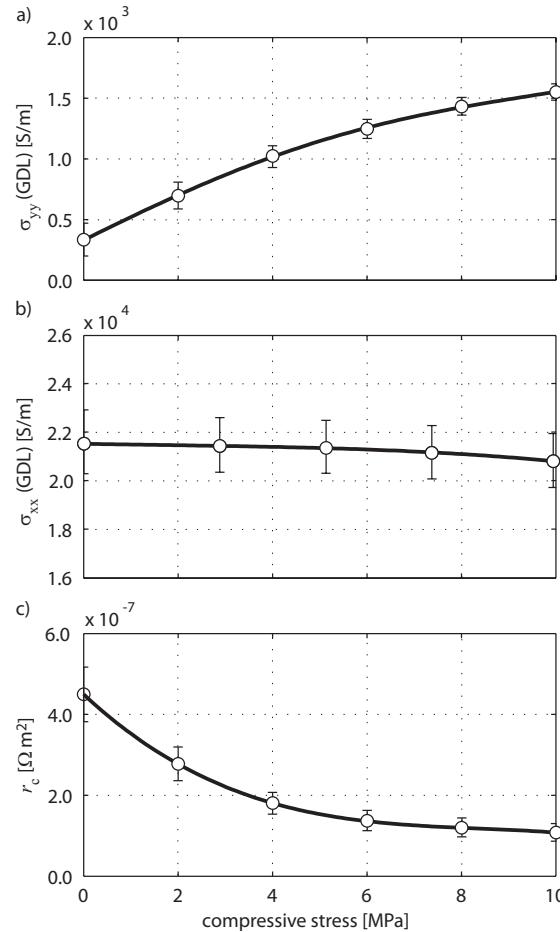


Abbildung 3: elektrische Eigenschaften der GDL:

- a) elektrische in-plane Leitfähigkeit; b) elektrische through-plane Leitfähigkeit der GDL „*Toray TGPH-060*“ mit mikroporöser Schicht; c) Kontaktwiderstand zwischen der GDL und der BIP („*SGL Diabon[®]NS2*“).

Die Verformung der GDL als Funktion der Kompression ist in Abbildung 4 gezeigt. Kraft-Weg-Kurven für die verwendete GDL „Toray TGPH-060“ und andere Gasdiffusionslagen wurden in Zusammenarbeit mit der EMPA in Dübendorf aufgenommen. Die Kenntnis der Verformung ist wichtig, um auf die Verringerung der Porosität und den damit verbundenen erhöhten Massen-transport-Widerstand rückschliessen zu können. Da die elektrische Leitfähigkeit wie gezeigt ebenfalls stark von der Kompression abhängt, kann durch Kenntnis der Zellkompression auch auf die elektrischen Eigenschaften einer eingebauten GDL rückgeschlossen werden.

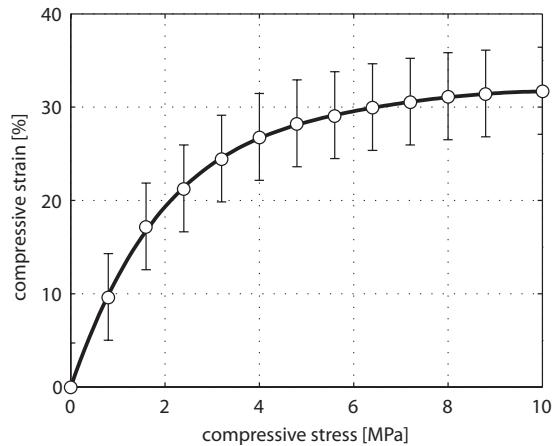


Abbildung 4: mechanische Eigenschaften der GDL „Toray TGPH-060“ mit mikropor. Schicht: Kraft-Weg-Kurve.

b) In-Situ-Potentialmessungen und numerische Berechnung der Stromdichte

Die erhaltenen Ergebnisse aus den Potentialmessungen zeigen, dass lokale Potentialgradienten im Sub-Millimeterbereich speziell bei höheren Lasten stark ausgeprägt sind. Abbildung 5 zeigt dazu beispielhaft Datensets für den Betrieb mit Wasserstoff / Luft bzw. Wasserstoff / Sauerstoff. Die oberen zwei Diagramme zeigen dabei die gemessenen Spannungsverteilungen für beide Oxidantien, während die unteren Diagramme die jeweils errechnete Stromverteilung für die einzelnen Lastpunkte darstellen.

Aus der Abbildung lässt sich erkennen, dass bis zu einer Stromdichte von ca. 0.3 A/cm^2 (Zellstrom, Last) nur schwache Inhomogenitäten in Potential und Strom auftreten. Unter den vorliegenden Betriebsbedingungen lassen sich in diesem Bereich die Maxima der Stromproduktion unter dem Steg beobachten. Dieser Zustand ergibt sich aus der Gleichverteilung der Reaktionsgase bei geringen Lasten (homogene Reaktionsrate über Steg und Kanal) bei unterschiedlicher Weglänge der Elektronenpfade unter Steg und Kanal. Es wird also ein höheres Potential unter dem Steg gemessen, weil die dort erzeugten Elektronen einen geringeren Widerstand im Stromkreis erfahren und die Reaktionsrate durch das Einstellen einer spezifischen Verteilung auf dieses Ungleichgewicht reagieren muss. Dieser Effekt kann dabei auch von anderen Einflüssen überlagert werden, besonders von der Gasfeuchte und den damit verbundenen Auswirkungen auf den lokalen Membranwiderstand.

Bei höheren Lasten verschiebt sich die Lage des Maximums von den Stegen weg. Dieser Vorgang begründet sich dadurch, dass durch den erhöhten Gasverbrauch die Diffusion unter die Stege in der GDL im Vergleich zur Zellfläche unter dem Kanal ein limitierender Faktor wird. Der sich ausbildende Konzentrationsgradient ruft wiederum eine Inhomogenität in der Potential- und Stromverteilung hervor, die den bisher dominierenden Effekt der elektrischen Leitung überlagert.

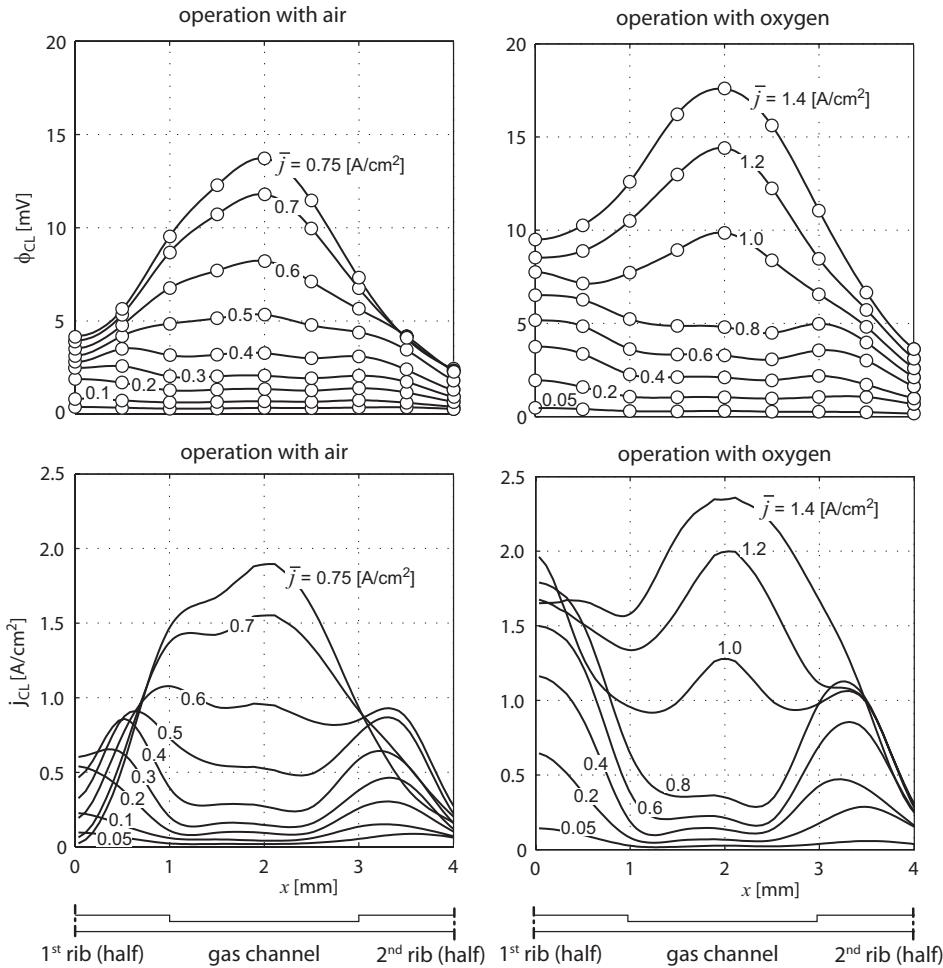


Abbildung 5: Zusammenstellung eines Datensets für den Betrieb mit H_2 / Luft (linke Seite) und H_2 / Sauerstoff (rechte Seite), die gemessenen Potentiale (obere Seite) sind der daraus errechneten Stromdichte (untere Seite) gegenübergestellt.

Bei höheren Lasten verschiebt sich die Lage des Maximums von den Stegen weg. Dieser Vorgang begründet sich dadurch, dass durch den erhöhten Gasverbrauch die Diffusion unter die Stege in der GDL im Vergleich zur Zellfläche unter dem Kanal ein limitierender Faktor wird. Der sich ausbildende Konzentrationsgradient ruft wiederum eine Inhomogenität in der Potential- und Stromverteilung hervor, die den bisher dominierenden Effekt der elektrischen Leitung überlagert.

Bei mittleren Stromdichten (zwischen 0.2 und 0.5 A/cm^2 bei Luft und zwischen 0.3 und 0.8 A/cm^2 bei Sauerstoff) kann demnach eine Art Übergangszustand beobachtet werden, bei denen das Maximum der Stromproduktion über den Stegkanten liegt. Hier überlagern sich die beiden Effekte des widerstands- und des diffusionskontrollierten Verhaltens, sodass die Zellflächen unter den Kanten noch genügend gut mit Gas versorgt werden und die Weglängen des elektrischen Stromes ebenfalls nur unbedeutend länger sind als im optimalen Fall unter dem Steg. Dieser Zustand wurde bereits 2004 von Meng et.al. [4] in Modellierungen für ähnliche Betriebsbedingungen vorausgesagt.

Das Maximum der Stromproduktion wird bei sehr hohen Lastpunkten aufgrund der besseren Gasversorgung über dem Kanal beobachtet. Bei Betrieb mit Luft als Oxidant wird nahe der maximalen Zellstromdichte sogar ein Absinken der lokalen Stromproduktion auf beinahe Null beobachtet (sie-

he Abbildung 5), was wegen des nötigen Ausgleichs zu einem hohen Strom-Peak über den Kanalmitten führt. Dieser Effekt kann in abgeschwächter Form auch bei Sauerstoff beobachtet werden, wobei die Stromproduktion unter den Stegen hier weniger zurückgeht.

Im Vergleich beider Oxidantien zeigt sich, dass der Effekt der Limitierung des Stromes unter dem Steg durch Massentransport-Widerstände deutlich früher einsetzt, wenn die Zelle mit Luft betrieben wird. Der Effekt der O_2 -Partialdruckabsenkung unter dem Steg wird hier durch den bereits geringeren Anteil von O_2 in Luft noch verstärkt. Dies führt dazu, dass bei Sauerstoffbetrieb im Lastpunkt 0.75 A/cm^2 die Potentialverteilung noch homogen ist, bei Luftbetrieb allerdings bereits ein Potentialgradient von ca. 10 mV zwischen Steg und Kanal beobachtet werden kann. Das heisst, mit Luft verlagert sich die Stromgeneration früher über den Kanal als mit Sauerstoff.

3. Ausblick

Die gestellten Ziele im Bereich der Entwicklung einer experimentellen Validierungsmethode wurden erreicht. Dennoch ist eine Fortführung der Arbeit vorgesehen, die konstruktive Verbesserungen an der Messhardware vorsieht.

Diese Verbesserungen beziehen sich auf die Auflösung der Potentialmessungen, welche zurzeit auf 0.5 mm begrenzt ist. In Zukunft soll der Abstand der Sondendrähte nur noch 0.2 mm betragen, wobei ebenfalls der Drahtdurchmesser von $25.0 \mu\text{m}$ auf $2.0 \mu\text{m}$ abgesenkt werden soll um Störeinflüsse der Drähte selbst auf das Potentialfeld zu vermeiden.

Systematische Messungen mit verschiedenen Flussfeld-Geometrien sind vorgesehen. Ein wünschenswertes Ziel wird sein, diese Geometrie-Variationen mit verschiedenen Betriebsparametern (z.B. Sauerstoff-Partialdruck od. Feuchte) durchzutesten, und somit für bestimmte Betriebszustände das optimale Flussfeld-Design zu finden. Da der Verlauf des Sauerstoff-Partialdruckes sowie der Gasfeuchte entlang des Kanals in einer technischen Zelle weitestgehend bekannt sind, kann die Flussfeld-Struktur diesen wechselnden Bedingungen in Kanalrichtung angepasst werden, was zu geringeren Verlusten und einer längeren Lebensdauer der Zelle führt.

Um noch bessere Einblicke in die Mechanismen des Wassertransports / -haushaltes der Zelle zu gewinnen, kann die vorgestellte Messmethode mit anderen Messmethoden wie Impedanzspektroskopie oder Neutronenradiographie kombiniert werden. Man erhofft sich davon Aussagen darüber, inwiefern die StromdichteVerteilung über Steg und Kanal sowie der lokale Membranwiderstand von Wasserakkumulationen beeinflusst werden.

4. Entwicklung von Simulationsmodellen

Im Folgenden werden die Modellbildungsarbeiten, welche bisher im Rahmen dieses Projektes an der ZHW geleistet wurden, beschrieben. Es wird die Entwicklung eines lokalen 2D Kanal-Steg Finite-Elemente Modells gezeigt. Dieses dient der numerischen Validierung der experimentellen Untersuchungen am PSI. In Zukunft soll es dazu verwendet werden, gemittelte Transportparameter der MEA (Membrane Electrode Assembly) für 2D+1D Modelle abzuleiten. Die Modelle werden mit der an der ZHW entwickelten Finite Elemente Software SESES erstellt [5]. Da zum Teil komplexe Materialmodelle benötigt werden, die in SESES noch nicht zur Verfügungen stehen, ist eine Validierung mit den Experimenten zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich. Gleichwohl wird ein Validierungsversuch präsentiert um fest zu stellen wo und wann Abweichungen auftreten.

Annahmen

Folgende vereinfachende Annahmen wurden getroffen:

- 1) Kanalgebiete ersetzt durch homogene Dirichlet Randbedingungen.
- 2) Entlang des Kanals (Strömungsrichtung) treten keine Inhomogenitäten auf.
- 3) Membran ist stets vollständig gesättigt. Leitfähigkeit ist vom Betriebspunkt unabhängig.
- 4) Katalysatorschichten sind als unendlich dünne Interfaces modelliert.
- 5) 100% $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Der Phasenübergang $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ist nicht modelliert.
- 6) Nernst Spannung ist unabhängig vom absoluten Druck.
- 7) Isotherme Bedingungen $T=65^\circ\text{C}$.
- 8) Gasinputs sind vollständig gesättigt ($\text{RH}=100\%$).
- 9) Kathodengas besteht aus reinem H_2O -gesättigtem Sauerstoff.

Annahme 3, 4 und 5 mussten getroffen werden, weil die entsprechenden Materialmodelle in SE-SES noch nicht implementiert sind. Nicht-Isotherme Rechnungen machen erst Sinn wenn der Phasenübergang im Modell berücksichtigt ist (Annahme 7). Das Modell soll nicht die gesamte Zelle beschreiben (kein „along the channel“ Modell) sondern Aufschluss über lokale Vorgänge geben. Die „along the channel“ Dimension wurde deshalb vernachlässigt (Annahme 1,2).

Das geometrische Modell

Die Geometrie des Modells wurde der Testzelle des PSI angepasst. Das Simulationsgebiet erstreckt sich in vertikaler Richtung durch die gesamte Zelle hindurch. In horizontaler Richtung umfasst das Gebiet je einen halben Kanal und einen halben Steg. Das Modell wurde in 2D erstellt. Entlang des Kanals (Strömungsrichtung) treten keine Inhomogenitäten auf. Zwischen BIP und GDL wurde auf beiden Seiten eine virtuelle Kontaktsschicht (Contact Layer) eingesetzt um den Kontaktwiderstand zu variieren.

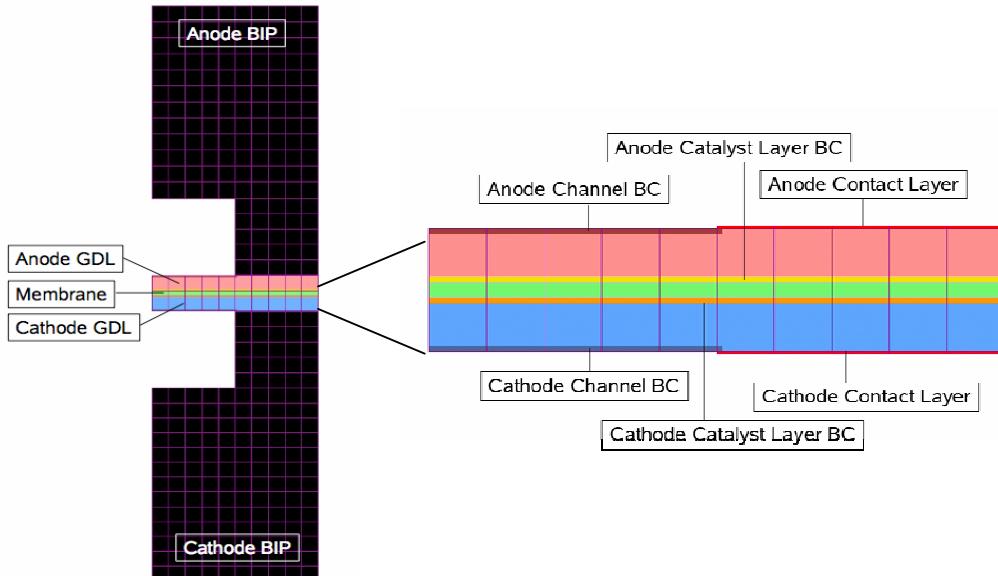


Abbildung 4: Simulationsgebiet: Kleinste repetitive Einheit der Testzelle (links) und vergrößerter Ausschnitt der MEA (rechts) mit Randbedingungen.

Das Physikalische Modell

Folgende physikalische Vorgänge sind im Modell berücksichtigt:

- 1) Ortsabhängige Nernst Spannung und Aktivierungsüberspannung
- 2) Spezien-Reaktionsraten
- 3) e^- Transport in BIP, Kontaktsschicht und GDL
- 4) H^+ Transport in Membran (konstante Leitfähigkeit)
- 5) Stefan-Maxwell-Diffusion in GDL

Folgende Phänomene sind noch nicht im Modell eingebaut:

- 6) Phasenübergang $H_2O(l) \leftrightarrow H_2O(g)$
- 7) 2-Phasen-Transport in GDL (Kapillardruck-Sättigungsbeziehung)
- 8) H_2O Transport in Membran [8] (Festkörper-Diffusion, Konvektion, "electroosmotic drag").
- 9) Elektronen / H^+ Transport in Katalysatorschicht
- 10) p_{H_2O} - Abhängigkeit der Katalysatorwirkung (Verfeinerung des Aktivierungsüberspannungsmodells)
- 11) Wärmeproduktion und Wärmetransport

Bei den noch nicht berücksichtigten Phänomenen sind die Punkte 6, 7, 8 und 11 von primärer Bedeutung. Der Punkt 11 kann sofort umgesetzt werden. Beim Punkt 8 sind programmtechnische Anpassungen in SESES notwendig. Dabei ist die Implementierung der H_2O Festkörper-Diffusion eine der grössten Schwierigkeiten. Für das Phänomen des „electroosmotic drag“ benötigt man eine Kopplung zwischen dem elektrostatischen Potential und der Spezies-Konzentration. Wie detailliert der Phasenübergang und 2-Phasen-Transport modelliert werden muss bleibt zu diskutieren [7]. Ein mikroskopisches Modell würde zu langen Rechenzeiten führen und bei einem zu groben Modell besteht die Gefahr den Effekt nicht detailliert genug abbilden zu können. Eine Möglichkeit der vereinfachten Abbildung des 2-Phasen-Transport bietet das Darcy-Law.

Die lokale Auflösung der Katalysatorschicht (Punkt 9) ist für die angestrebten 2D+1D Zellenmodelle von sekundärer Bedeutung. Die Wasserpartialdruck-Abhängigkeit der Katalysatorwirkung kann mit einer experimentell bestimmten Grenzstromdichte vereinfacht berücksichtigt werden.

Simulationsparameter

Die Geometrieparameter wurden der Testzelle des PSI angepasst. Für die Materialparameter wurden bewusst Herstellerangaben verwendet um den Idealfall nachzubilden. Am PSI sind im Moment Experimente zur mechanischen Druckabhängigkeit der Materialparameter im Gange. Die Parameter der Reaktionskinetik sind mit der grössten Unsicherheit behaftet und müssen in einem nächsten Schritt bereinigt werden.

Erste Resultate

In diesem Kapitel werden erste Simulationsergebnisse präsentiert. Es gilt jedoch zu beachten, dass einige Größen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sind. Oft schwankt der mögliche Wertebereich über Größenordnungen.

In einem ersten Schritt wurde die Reaktionskinetik grob den Experimenten angepasst. Durch die Variation der Referenzaustauschstromdichte der Kathode wurde versucht im Bereich kleiner Stromdichten eine gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und simulierter Uj-Kurve zu erzielen (Abbildung 5 rechts). Diese Anpassung muss in Zukunft mit einem verfeinerten Modell und genaueren experimentellen Daten verbessert werden. Abbildung 5 zeigt auch wie stark sensitiv die Resultate auf diese Parameter reagieren. Im Bereich grosser Stromdichten ist die Abweichung auch nach der Anpassung erwartungsgemäss gross. Dort spielen vernachlässigte Phänomene wie 2-Phasentransport und wassergehaltabhängige Katalysatorwirkung eine entscheidende

Rolle. In einem nächsten Schritt wurde versucht die am PSI gemessene Potentialverteilung auf der Anoden-Katalysatorschicht mit den Simulationen zu verifizieren. Dabei stellte sich heraus, dass der anfänglich angenommen flächenspezifische Widerstand der Kontaktsschicht zu gross gewählt wurde ($1\text{e-}6 \text{ Ohm m}^2$). Um den Einfluss der Kontaktsschicht zu vernachlässigen wurde deshalb zuerst mit einem perfekten Kontakt gerechnet (0 Ohm m^2). Nimmt man für die elektrischen Leitfähigkeiten Herstellerangaben, so sind die simulierten Potentialdifferenzen signifikant kleiner als die gemessenen (Abbildung 6 links). Wird der Kontaktwiderstand auf $0.3\text{e-}6 \text{ Ohm m}^2$ gesetzt, so stimmen die Resultate quantitativ gut überein (Abbildung 6 rechts). Bei der experimentellen Bestimmung des druckabhängigen Kontaktwiderstandes am PSI wurden ebenfalls Werte in dieser Größenordnung gemessen.

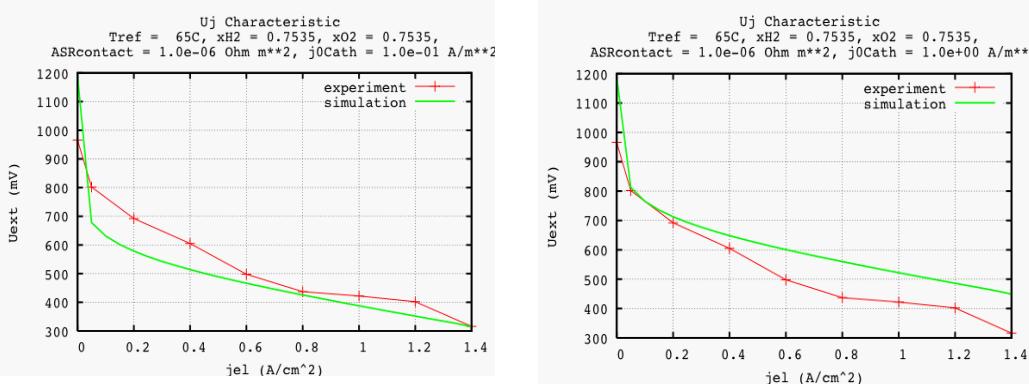


Abbildung 5: U_j -Kennlinien mit Variation der Referenzaustauschstromdichte der Kathode. Links: $j_{0Cath} = 1.0\text{e-}1 \text{ A/m}^2$. Rechts: $j_{0Cath} = 1\text{e}0 \text{ A/m}^2$. In beiden Abbildungen ist der flächenspezifische Widerstand der Kontaktsschicht $1.0\text{e-}6 \text{ Ohm m}^2$.

Der qualitative Vergleich der Profile zeigt hingegen grosse Abweichungen. Bei kleinen Stromdichten wird unter dem Steg eine grössere Stromdichte gemessen als unter dem Kanal. Bei grösseren Stromdichten verschiebt sich dieses Maximum unter den Kanal. Dieser Effekt kommt dadurch zu Stande, dass bei kleinen Stromdichten die Ohm'schen Überspannungen unter dem Kanal dominieren und bei grossen Stromdichten die Diffusions-Überspannungen unter dem Steg. Das Modell kann diesen Effekt noch nicht reproduzieren. Dies könnte an unrealistischen Parametereinstellungen liegen oder aber an den getroffenen, vereinfachenden Annahmen.

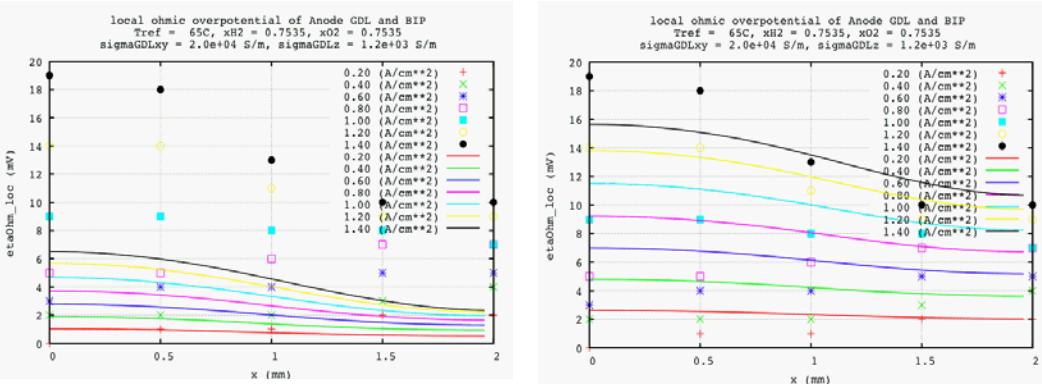


Abbildung 6: Potentialverteilung über Anoden BIP und GDL. Kanal: $0\text{mm} < x < 1\text{mm}$. Steg: $1\text{mm} < x < 2\text{mm}$. Links: Kontaktwiderstand 0 Ohm m^2 . Rechts: Kontaktwiderstand $0.3\text{e-}6 \text{ Ohm m}^2$

Ausblick

Wie im experimentellen Teil angesprochen, ist es wichtig experimentell bestimmte Materialgrößen für die Modelle zur Verfügung zu haben. Dazu gehören:

- Druckabhängige Kontaktwiderstände
- Druckabhängige elektrische Leitfähigkeiten der GDL
- Parameter der Reaktionskinetik

Weiter gilt es zu entscheiden welche Materialmodelle in welcher Form benötigt werden:

- H_2O Transport in Membran (Diffusion, Konvektion, "electroosmotic drag")
- e^- / H^+ Transport in Katalysatorschicht
- Phasenübergang $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ und 2-Phasen-Transport in GDL

Danach geht es darum, die programmtechnischen Anpassungen an SESES vorzunehmen und die neuen Modelle zu validieren. Sobald Modelle für den 2-Phasen-Transport in SESES zur Verfügung stehen, müssen auch der Wärmetransport und die Wärmeproduktion im Modell berücksichtigt werden. Danach geht es um die Reproduktion des in Experimenten beobachteten Phänomens der Potentialprofil-Änderung. Es gilt zu verstehen wie dieser Effekt zu Stande kommt. Nach der experimentellen Validierung des 2D Kanal-Steg-Modells über alle Betriebspunkte hinweg, können die effektiven Transport Parameter für das 2D+1D Modelle abgeleitet werden.

Der hier eingeschlagene Weg der numerischen Modellierung in enger Anlehnung an eine spezifische Messzelle (Weiterentwicklung in der Dissertation M. Reum) wird am PSI weitergeführt werden (Dissertation Reto Flückiger). Darüber hinaus konzentriert sich die Simulationsaktivität in Winterthur in Zukunft stärker auf den 2D + 1D Ansatz. Dazu wurde das Userinterface von NM SESES entsprechend ausgebaut und erlaubt eine sehr effiziente Umsetzung dieses Prinzips. Diese Aktivität CCP (Jürgen Schumacher) wird im Moment durch die Gebert Rüef Stiftung finanziert und ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem PSI durchgeführt.

Nationale Zusammenarbeit

Das vorliegende Projekt ist eine Zusammenarbeit zwischen dem PSI und ZHW.

Internationale Zusammenarbeit

Zusammenarbeit im Bereich Modellierung:

- Prof. Djilali, University of Victoria, Victoria, CAN, im Bereich Stapelkopplung.

Bewertung und Ausblick

Im Rahmen dieses Projekts wurde mit Hilfe von Experimenten und numerischer Modellbildung ein vertieftes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse in PEFC aufgebaut.

Am PSI wurde dazu eine **(weltweit) neue innovative Messmethode** zur lokalen Bestimmung der Stromdichte via Potentialmessungen entwickelt. Numerische Modelle wurden dazu verwendet, um aus gemessenen Potentialverteilungen die Stromdichte zu ermitteln. In den 2D-Modellerechnungen bestehen noch Abweichungen zum Experiment, der hier eingeschlagene Weg der numerischen Modellierung wird aber am PSI im Rahmen einer Dissertation weitergeführt (Reto Flückiger).

In Winterthur wird die Simulationsaktivität in Zukunft stärker auf den 2D + 1D Ansatz ausgerichtet. Dazu wurde das Userinterface von NM SESES entsprechend ausgebaut und erlaubt eine sehr effiziente Umsetzung. Diese Aktivität CCP (Jürgen Schumacher) wird im Moment durch die Gebert Rüef Stiftung finanziert und ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem PSI durchgeführt.

Referenzen

- [1] W. Sun, B.A. Peppley, K. Karan: ***Modeling the influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer***, J. Power Sources, 144, 42-53 (2005)
- [2] W.M. Yan, C.Y. Soong, F. Chen, H.S. Chu: ***Effects of flow distributor geometry and diffusion layer porosity on reactant gas transport and performance of PEMFCs***, J. Power Sources, 125, 27-39 (2003)
- [3] M. Bang, S. Yde-Andersen, T.J. Condra, N. Djilali, E. Skou: ***Modeling of potential fields and electrochemical reactions in PEM fuel cells***, Proceedings "Hydrogen and Fuel Cells 2003 Conference", Vancouver / CA, 2003.
- [4] H. Meng, C.Y. Wang: ***Electron transport in PEFCs***, Journal of the Electrochemical Society, 151(3), A358-A367 (2004)
- [5] NM SESES User Manual, <http://www.ccp.zhwin.ch/seses/docu.php>
- [6] M. Roos, E.Batawi, U.Harnisch, Th.Hocker: ***Efficient simulation of fuel cell stacks with the volume averaging method***, J. Power Sources, 118, 86-95 (2003)
- [7] Jin Hyun Nam, Massoud Kaviani: ***Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium***, International Journal of Heat and Mass Transfer 46, 4595-4611 (2003)
- [8] Adam Z.Weber and John Newmann: ***Transport in Polymer-Electrolyte Membranes***, J. Electrochem. Soc., 150, A1008-A1015 (2003)