

Virtuelles Design nano- und mikroporöser Materialien für Energieanwendungen

S. Thiele^{1,*}, J. Erben¹, T. Hutzenlaub², R. Zengerle^{1,2,3}

¹Universität Freiburg, IMTEK - Institut für Mikrosystemtechnik, Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung, Georges-Koehler-Allee 103, 79110 Freiburg, Germany

²HSG-IMIT – Institut für Mikro- und Informationstechnik, 78052 Villingen-Schwenningen

³BIOS Centre for Biological Signalling Studies, Universität Freiburg, Schaenzlestr. 18, 79104 Freiburg

* Email: simon.thiele@imtek.de, Fon: +49-761-203-73247, Fax: +49-761-203-73299

Kurzfassung

Poröse Schichten sind zentrale Elemente zukunftsreicher Technologien, wie Batterien, Brennstoffzellen und organischen Solarzellen. Die komplexen nano-porösen Strukturen, die in diesen Materialien auftreten, erschweren in der Vergangenheit fundierte Untersuchungen. Wir zeigen anhand einer Wasserstoffbrennstoffzellenkathode ein tomographisches Verfahren, das es ermöglicht, 3D-Informationen von verschiedenen Skalen miteinander zu kombinieren. Basierend auf diesen Daten zeigen wir neuartige Simulationsansätze in porösen Medien auf. Die Kombination von 3D-Informationen und neuartigen Modellierungsansätzen ermöglicht es, das Verbesserungspotential solcher Schichten zu evaluieren.

Abstract

Porous media are central elements of seminal technologies such as batteries, fuel cells and organic solar cells. In the past, the complex, nanoporous structures occurring in these materials impeded thorough investigations. We present a tomographic approach by means of a hydrogen fuel cell cathode that enables to combine 3D information at different length scales. Based on multi-scale tomographic representations, we present new simulation approaches for porous media. The combination of 3D information and new modeling approaches enables to evaluate the optimization potential of the investigated porous layers.

1 Einführung

Das Verständnis der Transportvorgänge in mikro- und nanoporösen Materialien ist aufgrund ihrer komplexen Geometrie eine große Herausforderung [1]. Zur Verbesserung poröser Schichten wird der Ansatz eines ‚Virtuellen Designs‘ entwickelt (Abb. 1). Virtuelles Design umfasst hierbei 3D bildgebende Verfahren zur Darstellung von porösen Schichten [2], Simulations- und Analyseverfahren zur Untersuchung limitierender Faktoren im Betrieb [3] und sich hieraus abgeleitete Empfehlungen für den Produktionsprozess eines Materials.

Wasserstoffbrennstoffzellen wandeln chemische Energie in elektrische Energie um. Sie werden als eine Schlüsseltechnologie für neuartige Energiekonzepte betrachtet [4]. Der vielversprechendste Brennstoffzellentyp für den Massenmarkt ist die PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [5]. Die zentralen technologischen Herausforderungen von PEMFCs sind mit der nanoporösen Kathodenkatalysatorschicht verbunden [6]: Die Sauerstoffreduktionsreaktion, die in der Kathodenkatalysatorschicht stattfindet, ist ratenlimitierend für die chemische Umsetzung in der PEMFC [7]. Des Weiteren sind Alterungsphänomene, in der Kathodenkatalysatorschicht zentrales Hindernis zur Einführung der PEMFC Technologie in den Massenmarkt [8]. Die Untersuchung von Ratenlimitierung und Alterungsphänomenen mittels eines

virtuellen Design Ansatzes ist sehr vielversprechend und wird im Folgenden beleuchtet.

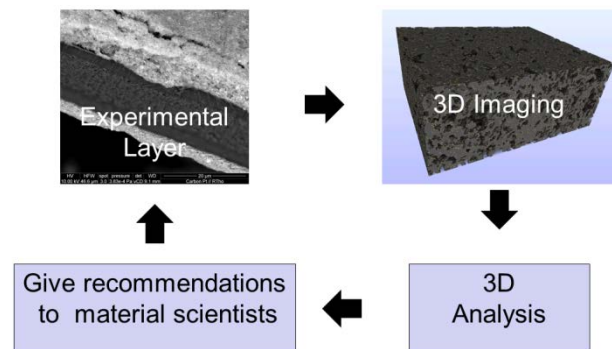


Abb. 1: Übersicht über den Zyklus des virtuellen Designs. Experimentelle Schichten werden mittels 3D bildgebenden Verfahren abgebildet und anschließend analysiert. Auf Basis der Analyse können Empfehlungen für die den Produktionsprozess gegeben werden.

2 Multiskalen Rekonstruktion

Mittels tomographischer Verfahren können 3D Bilder von porösen Materialien erstellt werden. Hierfür stehen eine Reihe tomographischer Methoden mit unterschiedlichen Auflösungen zur Verfügung. Eine einzelne Methode ist häufig nicht ausreichend zur Darstellung eines porösen

Systems [9]. Für die Darstellung von nanoporösen Wasserstoffbrennstoffzellenelektroden benötigt man zum Beispiel die Kombination von Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscopy Tomographie (SEMt) und Transmissions Elektronen Mikroskopie Tomographie (TEMt). Während mittels SEMt der Porenraum darstellbar ist, ist die Auflösung dieser Methode leider zu gering um die 1-10 nm großen Platinkatalysatorpartikel abzubilden. Mittels TEMt ist dies jedoch möglich. Eine Kombination beider Methoden ermöglicht die Darstellung der reaktiven Zentren innerhalb des Porenraumes und damit die Optimierung der Transportprozesse innerhalb dieser Geometrie (Abb.2).

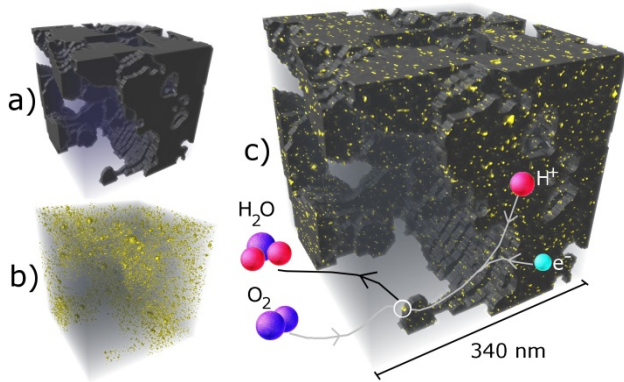


Abb. 2: Zeigt ein Beispiel einer multi-skalen Rekonstruktion anhand einer Wasserstoffbrennstoffzellenkathode. a) Zeigt die poröse Kohlenstoffmatrix, die mittels SEMt rekonstruiert wurde. b) Zeigt Pt Katalysator Volumeninformationen aus einer TEMt Rekonstruktion, die in den Festkörperanteil der SEMt Rekonstruktion einbeschrieben wird. c) Zeigt die Kombination von a) und b). Innerhalb der porösen Matrix können somit reaktive Zentren dargestellt werden, was eine Simulation und Optimierung von Transportprozessen ermöglicht. Diese Graphik stammt aus [9], Copyright 2013, mit Erlaubnis des Elsevier Verlages.

3 Simulation in porösen Medien

Basierend auf tomographischen Informationen können leistungslimitierende Prozesse durch computergestützte Verfahren untersucht werden. In der PEMFC ist insbesondere bei hohen Stromdichten die Leistung des Systems durch den Reaktandentransport begrenzt. Neben dem Sauerstoffgastransport gilt insbesondere die Flüssigwasserbildung in PEMFCs als zentraler leistungsbegrenzender Parameter [10].

Für poröse Medien sind Simulationsansätze häufig begrenzt durch die großen Datensätze, die aufgrund der komplexen Geometrie bei einer Triangularisierung entstehen. Für die Simulation von des Zweiphasentransportes in porösen Medien müssen daher neue Methoden entwickelt werden (Abb. 3) [11].

Wir entwickeln einen statistischen Ansatz zur Untersuchung des kombinierten Flüssigwasser und Sauerstoffgas-transportes in den nanoporösen Strukturen der PEMFC

Kathodenschicht (Abb. 3 oben). Mit Hilfe dieses Modells ist es möglich hydrophobes und hydrophiles Wasserbildungsverhalten in der porösen Struktur zu simulieren [11]. Für den hydrophoben Fall werden die großen Poren zuerst gefüllt, während für den hydrophilen Fall die kleinen Poren zuerst gefüllt werden. Dieses Wassermodell bildet somit immer den Fall der minimalen Oberflächenenergie für ein gegebenes Wasservolumen ab. Dieses einfache aber effektive Modell ermöglicht es den Einfluss von Flüssigwasser auf verschiedenste Transportparameter, wie zum Beispiel die erreichbare aktive Oberfläche zu untersuchen (Abb. 3 unten).

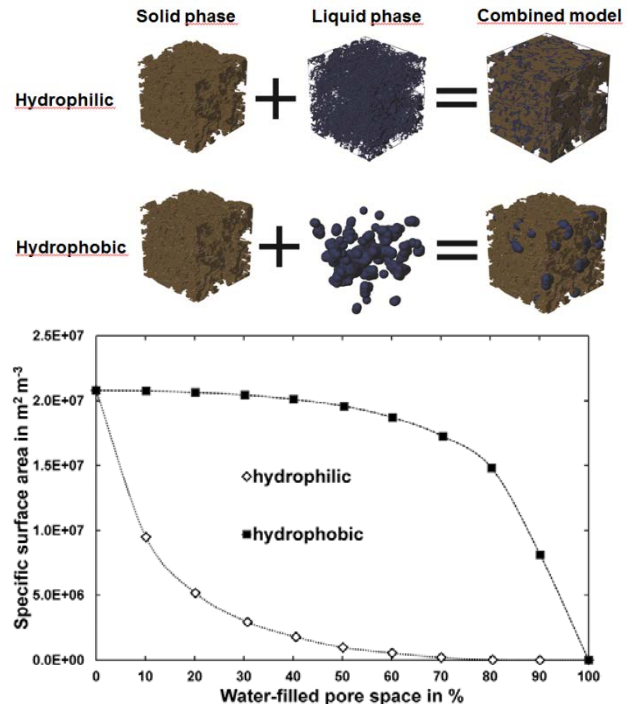


Abb. 3: Oben: Zeigt ein Flüssigwassermodell in einer realen Wasserstoffbrennstoffzellenkathode für den hydrophilen und hydrophoben Fall. Unten: Mit diesem Modell lässt sich zeigen, dass sich die erreichbaren chemisch aktiven Oberflächen bei Wasserfüllung in beiden Fälle stark unterscheiden. Für die Gasdifffusion ist der hydrophobe Fall von Vorteil. Diese Graphiken stammen aus [11], Copyright 2013, mit Erlaubnis des Elsevier Verlages.

4 Schlussfolgerungen

Durch die Kombination von bildgebenden Verfahren und Simulationstechniken wird ein virtuelles design realer Schichten möglich. Durch die Entwicklung und Anwendung neuartiger Simulationstechniken ist es möglich die Leistung funktionaler poröser Schichten zu verbessern. Wir verfolgen den Ansatz Modelle so einfach wie möglich und so komplex wie nötig zu machen um Stofftransportberechnungen in porösen Medien für Energieanwendungen abzubilden. Die hierbei entwickelten Techniken sind generisch und können auf eine Reihe von porösen Systemen (Filter, Autokatalysatoren,...) übertragen werden.

5 Literatur

- [1] C. Ziegler, S. Thiele and R. Zengerle, Direct three-dimensional reconstruction of a nanoporous catalyst layer for a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources*, 196 (4), 2094–2097, (2011).
- [2] S. Thiele, R. Zengerle and C. Ziegler, Nanomorphology of a polymer electrolyte fuel cell catalyst layer: imaging, reconstruction and analysis, *Nano Research*, 4 (9), 849–860, (2011).
- [3] T. Hutzenlaub, A. Asthana, J. Becker, D. Wheeler, R. Zengerle and S. Thiele, FIB/SEM-based calculation of tortuosity in a porous LiCoO₂ cathode for a Li-ion battery, *Electrochemistry Communications*, 27 (0), 77 - 80, (2013).
- [4] S. Dunn, Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *International journal of hydrogen energy*, 27 (3), 235–264, (2002).
- [5] A. Kirubakaran, S. Jain and R. Nema, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (9), 2430–2440, (2009).
- [6] J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer, (2008).
- [7] F. Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice*, Elsevier Academic Press New York, (2005).
- [8] S. Zhang, X. Yuan, J. Hin, H. Wang, K. Friedrich and M. Schulze, A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 194 (2), 588–600, (2009).
- [9] S. Thiele, T. Fuerstenhaupt, D. Banham, T. Hutzenlaub, V. Birss, C. Ziegler and R. Zengerle, Multiscale tomography of nanoporous carbon-supported noble metal catalyst layers, *Journal of Power Sources*, 228 (0), 185 - 192, (2013).
- [10] M. Eikerling, A. Kornyshev and A. Kucernak, Water in polymer electrolyte fuel cells: Friend or foe?, *Physics today*, 59 38, (2006).
- [11] T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle and S. Thiele, Modelling the water distribution within a hydrophilic and hydrophobic 3D reconstructed cathode catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 227 (0), 260 - 266, (2013).