

Wärmeleitfähigkeitsbestimmung von Kohlepapier – Optimierung von Gasdiffusionsschichten

Jinyan Li, Applikationslabor Shanghai und Dorothea Stobitzer, Applikationslabor Selb

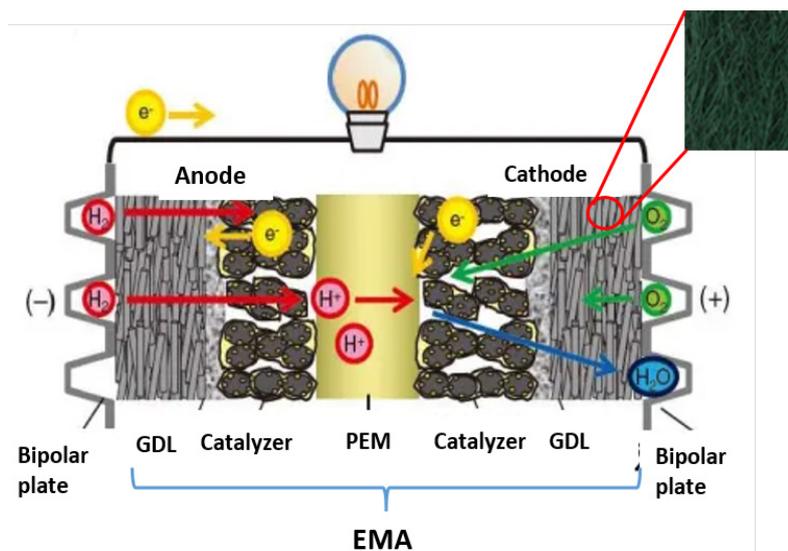
Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Die Protonenaustausch-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC, Proton Exchange Full Cell), eine vorteilhafte und vielversprechende Niedertemperatur-Brennstoffzelle mit hohem Wirkungsgrad, niedriger Betriebstemperatur und Emissionsfreiheit, ist eine der wichtigsten Entwicklungstrends im Bereich der neuen grünen Energie.

Das Herzstück der PEMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA, Membrane Electrode Assembly), die aus zwei Gasdiffusionsschichten (GDL, Gas Diffusion Layers), zwei Katalysatorschichten und einer Protonenaustauschmembran besteht.

Das Reaktionsprinzip einer PEMFC-Brennstoffzelle ist in Abbildung 1 dargestellt. Die einzelne PEMFC-Zelle besteht aus einer PEM (Anode, Kathode und Protonenaustauschmembran) und bipolaren Platten. An der Anode findet die Oxidation des Wasserstoffs statt, an der Kathode die Redoxreaktion. Beide Pole enthalten Katalysatoren, um die elektrochemische Reaktion der

Elektroden zu beschleunigen, wobei im Allgemeinen Platin/Kohle oder Platin/Ruthenium als Elektrokatalysatoren verwendet werden. Die Protonenaustauschmembran fungiert als Elektrolyt, Wasserstoff oder gereinigtes reformiertes Gas ist der Brennstoff, Luft oder reiner Sauerstoff ist das Oxidationsmittel und die Graphit- oder oberflächenmodifizierte Metallplatte mit dem Gasflusskanal ist die bipolare Platte. Wasserstoff und Sauerstoff mit einer bestimmten Feuchte und einem bestimmten Druck treten in die Anode bzw. Kathode ein und gelangen durch die Gasdiffusionsschicht (Kohlepapier, siehe Abbildung) an die Grenzfläche zwischen der Katalysatorschicht und der Protonenaustauschmembran, wo unter Einwirkung des Katalysators Oxidations- und Reduktionsreaktionen stattfinden.



1 Schematisch Darstellung einer einzelnen Zelle einer Brennstoffzelle (einschließlich Membranelektroden und bipolaren Platten)

An der Anode reagiert das Wasserstoffgas elektrochemisch und bildet Wasserstoffionen und Elektronen. Die Wasserstoffionen werden dann über eine Protonenaustauschmembran zur Kathode geleitet (die einzigartigen Eigenschaften der Protonenaustauschmembran lassen nur Wasserstoffionen passieren), und die Elektronen gelangen über einen externen Kreislauf zur Kathode, wo die Wasserstoffionen, Elektronen und Sauerstoff zu Wasser reagieren. Das erzeugte Wasser wird zusammen mit dem überschüssigen Sauerstoff als Wasserdampf oder Kondensat aus dem Kathodenaustritt freigesetzt.

Gasdiffusionsschicht (GDL)

Die Gasdiffusionsschicht (GDL) befindet sich an beiden Enden der Membranelektrode, einer der wichtigsten Komponenten der Brennstoffzelle. Zu ihren Aufgaben gehören die Unterstützung der Protonenaustauschmembran, die Beschichtung des Katalysators, die Verbindung der Membranelektrode mit der Bipolarplatte usw.

Das GDL-Material muss folgende Leistungsmerkmale aufweisen:

1. Da sich die GDL zwischen der Bipolarplatte und der Katalysatorschicht befindet, ist die elektrochemische Reaktion (d.h. die Stromdichte) sehr hoch – es gibt ein hohes Maß an galvanischer Korrosion – weshalb das GDL-Material korrosionsbeständig sein muss.
2. Das GDL-Material muss – wie Wasserstoff/Sauerstoff oder Methanol/Luft-Diffusion zum Reaktionsmedium der Katalysatorschicht – porös und atmungsaktiv sein.
3. Das GDL-Material übernimmt die Rolle eines elektrischen Leiters und muss hochleitfähig sein.
4. Die Batteriereaktion ist exotherm; das GDL-Material muss eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen und die Wärmeableitung muss rechtzeitig erfolgen, um eine lokale Überhitzung durch Bruch der Protonenaustauschmembran zu vermeiden.
5. Das GDL-Material sollte eine hohe Hydrophobie aufweisen, um eine Beschädigung der Katalysatorschicht durch das bei der Batteriereaktion entstehende Wasser zu vermeiden.

Kohlefaserpapier

Kohlefaserpapier (auch als Kohlepapier bezeichnet) wird aus kurzgeschnittenen Kohlefasern als Rohstoff hergestellt; es hat eine mikroskopisch kleine poröse Faserstruktur, die effektive Kanäle für die Gas- und Wasserleitung bilden kann. Gleichzeitig weist Kohlepapier Vorteile wie geringes Gewicht, ebene Oberfläche, Korrosionsbeständigkeit und gleichmäßige Porosität auf. Darüber hinaus kann die hohe Festigkeit des Kohlepapiers die Installation und Verwendung von PEMFC-Batterien schützen, die Elektrodenstruktur stabilisieren und die Lebensdauer der Batterie verbessern. Der Herstellungsprozess für Kohlepapier ist ausgereift mit stabiler Performance, sodass Kohlepapier die erste Wahl für die Gasdiffusionsschicht in der Membranelektrode ist. Die Membranelektrode mit Kohlenstoffpapier als Gasdiffusionsschicht ist in Abbildung 1 dargestellt. Aufgrund der Faserorientierung bei der Herstellung von Kohlenstoffpapier weist das Kohlenstoffpapier selbst verschiedene Anisotropien auf.

Da die Wärmeleitfähigkeit eine der wichtigsten Kenngrößen für GDL-Materialien ist, wurden in dieser Arbeit Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen an einer Kohlepapierprobe mit dem NETZSCH LFA *HyperFlash*® durchgeführt. Dabei wurde mit dem LFA 467 die Wärmeleitfähigkeit der Kohlepapierprobe in horizontaler und vertikaler Richtung und mit der DSC die spezifische Wärmekapazität der Kohlepapierprobe bestimmt. Die Wärmeleitfähigkeit der Probe wurde durch Multiplikation der Temperaturleitfähigkeit, der spezifischen Wärmekapazität und der Dichte (bei Raumtemperatur) der Probe berechnet.

Applikationen

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse des Wärmeleitfähigkeitstest in horizontaler Richtung für diese Kohlepapierprobe zusammengefasst (Abbildung 2). Bei der verwendeten Halterung handelt es sich um einen In-Plane-Probenhalter (Abbildung 3), die zur Prüfung der Wärmeleitfähigkeit

in horizontaler Richtung von Dünnschichtmaterialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit eingesetzt werden kann. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturleitfähigkeit der Probe in horizontaler Richtung bei 25 °C und 100 °C 58,610 mm²/s bzw. 50,122 mm²/s und die Wärmeleitfähigkeit 20,568 W/(m*K) bzw. 21,794 W/(m*K) beträgt.

Tabelle 1 Wärmeleitfähigkeitsergebnisse von Kohlepapierproben in horizontaler Richtung

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :	carbon paper.mdb	Operator :	lly
Instrument :	LFA 467	Remark(mment) :	---
Identity :	c4842	Cp table :	Carbon paper-Cp
Date :	09.10.2022	Expansion table :	dL_const
Material :	Carbon paper	Diffusivity table :	diff_const
Ref. density (20,0 °C) /(g/cm³) :	0,501	Furnace :	LFA 467 Steel
Sample :	A	Sample holder :	In-plane (Outward Heat Flow) round/25.4mm
Type :	In-plane	Lamp :	LFA 467 Flash Lamp
Sample position :	A	Furnace TC :	E
Detection Area (Diameter)/mm :	14,0	Sample TC :	E
Filter% :	0	Sample Xp / Tn :	4,00 / 4,00
Thickness (RT) /mm :	0,1890	Furnace Xp / Tn :	4,00 / 4,00
Diameter /mm :	25,200	Calculation code :	In-plane Isotropic + p.c./I/1-0-1
D0 /mm :	5,000	Purge 1 MFC	NITROGEN
D1 /mm :	9,500	Purge 2 MFC	NITROGEN
D2 /mm :	12,000	Protective MFC	NITROGEN
Sensor :	MCT		

Results

Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm ² /s	Uncertainty %	Conductivity W/(m*K)	Cp-table J/(g*K)	Laser voltage V	Pulse width ms
2	25,0	In-plane Isotropic(I)	58,653	0,2	20,583	0,700	250,0	0,15
3	25,0	In-plane Isotropic(I)	58,635	0,2	20,576	0,700	250,0	0,15
4	25,0	In-plane Isotropic(I)	58,664	0,2	20,586	0,700	250,0	0,15
5	25,0	In-plane Isotropic(I)	58,488	0,2	20,525	0,700	250,0	0,15
Mean:	25,0		58,610		20,568	0,700		
Std. Dev.:	0,0		0,082		0,029	0,000		
7	100,0	In-plane Isotropic(I)	50,046	0,3	21,758	0,868	250,0	0,15
8	100,0	In-plane Isotropic(I)	50,118	0,3	21,789	0,868	250,0	0,15
9	100,0	In-plane Isotropic(I)	50,148	0,3	21,808	0,868	250,0	0,15
10	100,0	In-plane Isotropic(I)	50,175	0,3	21,819	0,868	250,0	0,15
Mean:	100,0		50,122		21,794	0,868		
Std. Dev.:	0,0		0,055		0,027	0,000		



2 Foto der Kohlepapierprobe



3 In-Plane-Probenhalter

Abbildung 4 zeigt die Temperaturanstiegskurven; es ist zu erkennen, dass die Messkurve (Rohsignal – blau) und die angepassten Kurve (Modellauswertung – rot) sehr gut übereinstimmen.

In Tabelle 2 sind die Wärmeleitfähigkeitsergebnisse für diese Kohlepapierproben in vertikaler Richtung zusammengefasst.

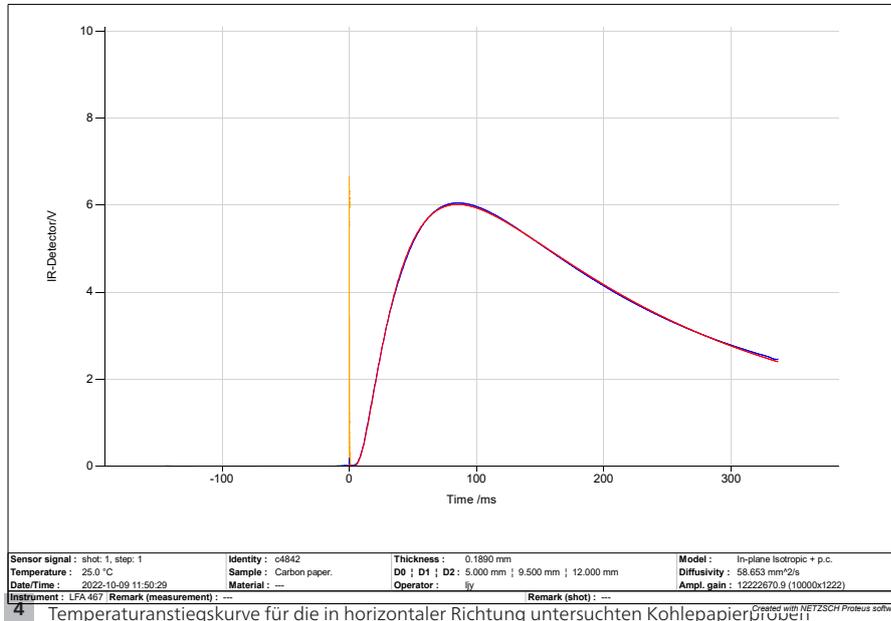


Tabelle 2 Temperaturanstiegskurve der für die in vertikaler Richtung untersuchten Kohlepapierproben

Thermal Diffusivity - NETZSCH LFA Analysis

General information

Database :	carbon paper.mdb	Remark(mment) :	---
Instrument :	LFA 467	Cp table :	Carbon paper-Cp
Identity :	c4842	Expansion table :	dL_const
Date :	24.10.2022	Furnace :	LFA 467 Steel
Material :	Carbon paper.	Sample holder :	Foil/25.4mm
Ref. density (20,0 °C) /(g/cm³) :	0,501	Lamp :	LFA 467 Flash Lamp
Sample :	碳纸-垂直	Furnace TC :	E
Type :	Single layer	Sample TC :	E
Sample position :	B	Sample Xp / Tn :	4,00 / 4,00
Detection Area (Diameter)/mm :	3,7	Furnace Xp / Tn :	4,00 / 4,00
Filter/% :	0	Calculation code :	Standard + p.c./-1-0-1
Thickness (RT) /mm :	0,1890	Purge 1 MFC :	NITROGEN
Diameter /mm :	25,200	Purge 2 MFC :	NITROGEN
Sensor :	MCT	Protective MFC :	NITROGEN
Operator :	lly		

Results

Shot number	Temperature °C	Model	Diffusivity mm²/s	Uncertainty %	Conductivity W/(m*K)	Cp-table J/(g*K)	Laser voltage V	Pulse width ms
1	25,0	Standard(-)	7,476	1,4	2,623	0,700	200,0	0,01
2	25,0	Standard(-)	7,421	2,2	2,604	0,700	200,0	0,01
3	25,0	Standard(-)	7,478	1,4	2,624	0,700	200,0	0,01
4	25,0	Standard(-)	7,475	1,2	2,623	0,700	200,0	0,01
Mean:	25,0		7,463		2,619	0,700		
Std. Dev.:	0,0		0,028		0,010	0,000		
5	100,0	Standard(-)	6,387	1,3	2,777	0,868	200,0	0,01
6	100,0	Standard(-)	6,376	1,7	2,772	0,868	200,0	0,01
7	100,0	Standard(-)	6,419	1,7	2,791	0,868	200,0	0,01
8	100,0	Standard(-)	6,451	1,7	2,805	0,868	200,0	0,01
Mean:	100,0		6,408		2,786	0,868		
Std. Dev.:	0,0		0,034		0,015	0,000		

Für diese Untersuchung wurde ein Folienprobenhalter (Abbildung 5) verwendet, mit dem die Temperaturleitfähigkeit von Dünnschichtproben in vertikaler Richtung geprüft werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperaturleitfähigkeit in vertikaler Probenrichtung $7,463 \text{ mm}^2/\text{s}$ und $6,408 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Wärmeleitfähigkeit $2,619 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bzw. $2,786 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ beträgt. Die Wärmeleitfähigkeit der Proben in horizontaler Richtung ist deutlich höher als in vertikaler Richtung und zeigt eine deutliche individuelle Anisotropie. Da die Probe eine poröse Faserstruktur aufweist, ist bei der Prüfung in vertikaler Richtung eine gewisse Lichtdurchlässigkeit zu erkennen.



5 Folienprobenhalter für Wärmeleitfähigkeitsmessungen in Dickenrichtung der Dünnschicht

Zusammenfassung

In Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen ist die Gasdiffusionsschicht ein wichtiger Bestandteil der Membranelektrode, und ihre Kosten machen in der Regel 20-25 % der Kosten der Membranelektrode aus. Branchenanalysen gehen davon aus, dass der Markt für Gasdiffusionsschichtmaterialien bis 2024 weltweit ein Volumen von 3,34 Mrd. USD erreicht haben sollte. Kohlepapier, das bevorzugte Material für Gasdiffusionsschichten, hat eine vielversprechende Zukunft für die Entwicklung der Industrie in China. Die Wärmeleitfähigkeit ist eine der wichtigsten Kenngrößen von Kohlepapier. Mit dem NETZSCH-Analysegerät LFA 467 und seinem In-Plane- und Folien-Probenhalter kann die Wärmeleitfähigkeit von Kohlepapierproben in horizontaler und vertikaler Richtung genau und bequem bestimmt werden.