

**Broad Base. Best Solutions.**



**SGL GROUP**  
THE CARBON COMPANY

# Perspektiven für Kohlenstoffmaterialien in PEM Brennstoffzellen

Rüdiger Schweiss, Christian Meiser, Oswin Öttinger

Technology and Innovation  
SGL Carbon GmbH  
Meitingen



Frühjahrstagung 2016  
Meitingen

# Brennstoffzellen

## Typen

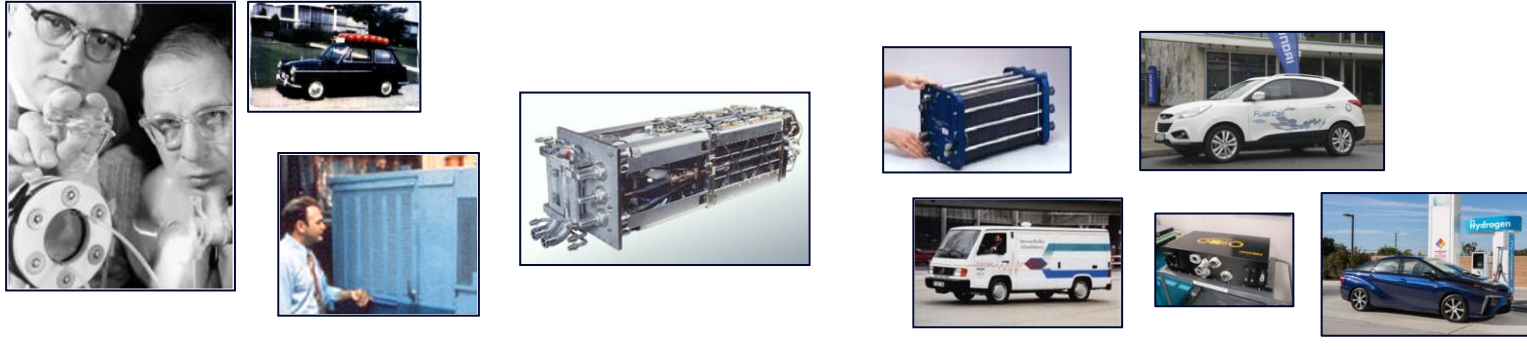
	AFC	PEMFC	HT-PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temp. (°C)	70	<b>80</b>	140-160	200	650	700-1000
Anode	Ni	<b>C/Pt</b>	<b>C/Pt</b>	<b>C/Pt</b>	Ni-Legierungen	Ni-ZrO <sub>2</sub>
Elektrolyt	KOH	<b>PFSA (H<sup>+</sup>)</b>	PBI (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	PTFE/SiC (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	YSZ (O <sup>2-</sup> )
Kathode	<b>C/(Ag/MnO<sub>2</sub>)</b>	<b>C/Pt</b>	<b>C/Pt</b>	<b>C/Pt</b>	LiNiO	Perovskite (LSM)
Einsatz	Stationär	<b>Mobilität / Stat.</b>	Stationär	Stationär	Stationär	Stationär





# Kohlenstoffmaterialien für Brennstoffzellen

## Evolution



1960

1980

1990

2000

2020

C/PTFE/Ni GDE

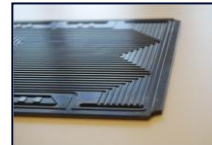


Kohlenstoffpapiere

(batch)

C/Pt Katalysatoren

Graphit-Bipolarplatten

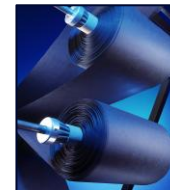


Graphit-Komposite



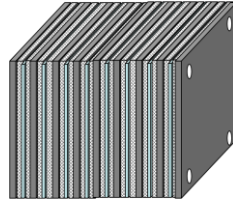
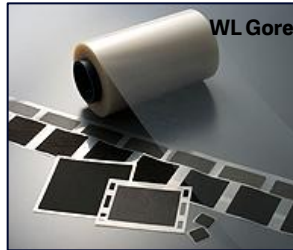
Rolle-zu-Rolle

GDL

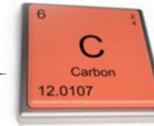
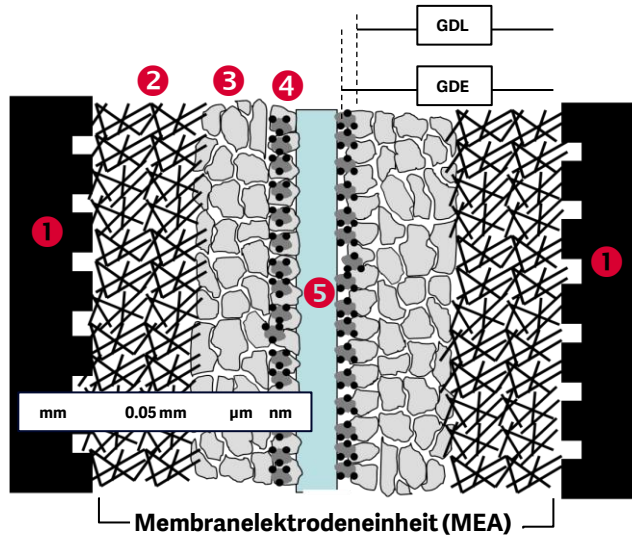


# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

## Übersicht



BZ-Stapel



1 Bipolarplatte

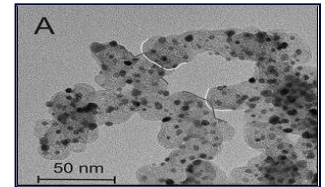
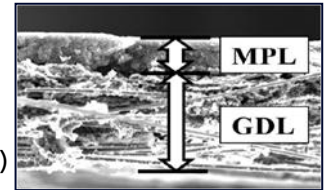
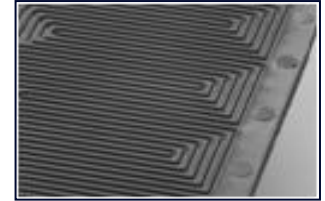
2+3 Gasdiffusionlage (GDL)

2 GDL Trägersubstrat

3 Mikroporöse Schicht (MPL)

4 Heterogener Katalysator

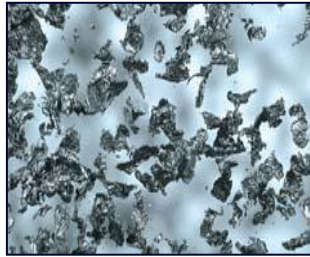
5 Protonenaustauschermembran



# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

## Bipolarplatten

### Kohlenstoffbasiert



Expandierter Graphit



Imprägnierung



Prägen / Härten



Graphit/Thermoplast

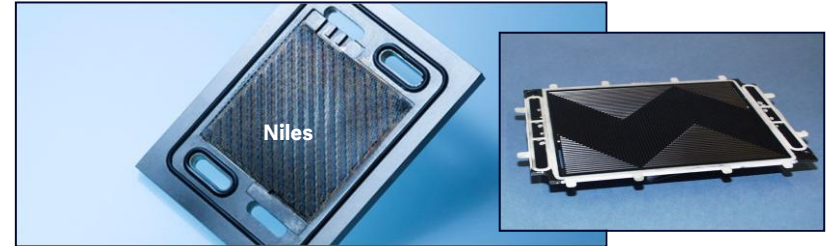
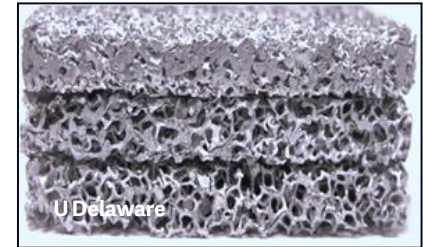
↓  
Spritzguß

Graphit/Duroplast

↓  
Heisspressen

↓  
Bearbeitung

### Metallbasiert



Kosten ☹️  
Leistung ☺️  
Korrosionsstabilität ☺️

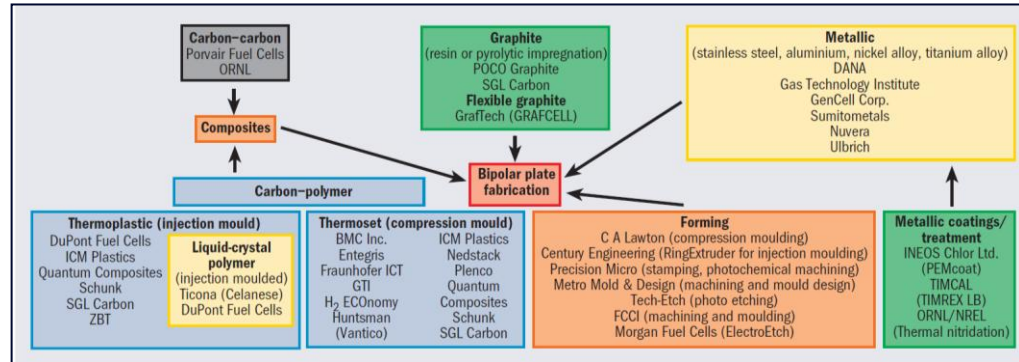
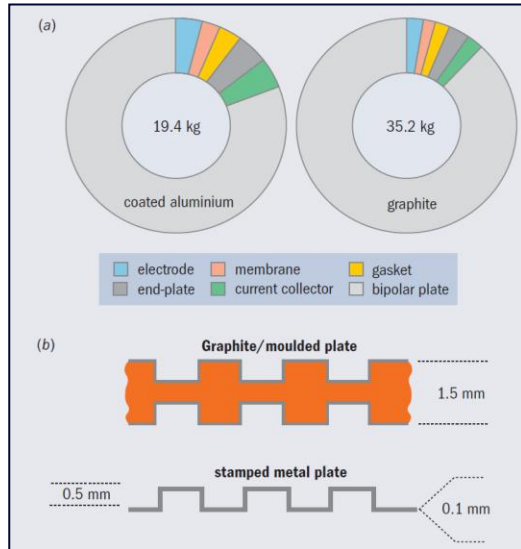


Kosten ☺️  
Leistung ☺️☺️  
Korrosionsstabilität ☺️



# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

## Bipolarplatten



Brandon et al.,  
Fuel Cell Today (2005)

Characteristic	Units	2011 Status <sup>a</sup>	2017 Targets	2020 Targets
Cost <sup>b</sup>	\$ / kW	5-10	3	3
Plate H <sub>2</sub> permeation coefficient <sup>c</sup>	Std cm <sup>3</sup> /(sec cm <sup>2</sup> Pa) @ 80°C, 3 atm 100% RH	N/A	<1.3 x 10 <sup>-14</sup> <sup>d</sup>	<1.3 x 10 <sup>-14</sup> <sup>d</sup>
Corrosion, anode <sup>e</sup>	μA / cm <sup>2</sup>	<1	<1	<1
Corrosion, cathode <sup>f</sup>	μA / cm <sup>2</sup>	<1	<1	<1
Electrical conductivity	S / cm	>100	>100	>100
Areal specific resistance <sup>g</sup>	Ohm-cm <sup>2</sup>	0.03	0.02	0.01
Flexural strength <sup>h</sup>	MPa	>34 (carbon plate)	>25	>25
Forming elongation <sup>i</sup>	%	20-40	40	40

Quelle: US Department of Energy

DOE-Ziel 2015: 3 \$/KW (@1 W/cm<sup>2</sup>)

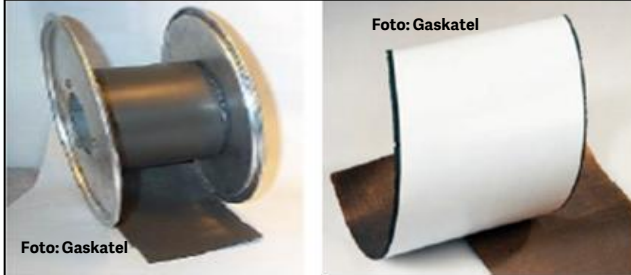
Seit mehreren Jahren deutlicher Trend zu Metall



# Kohlenstoff für Brennstoffzellen und Elektrolyse

## Elektrodensubstrate

### PTFE-gebunden



AFC und Zn-Luft-Zellen

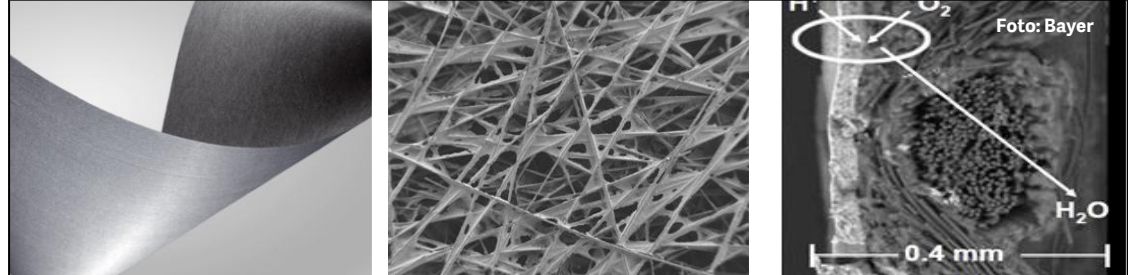
Anode GDE: Raney-Ni  
Cathode GDE:  $MnO_2$ , Ag/AgO



Alkal. Elektrolyse

Anode/cathode  
Raney-Ni

### Fasermaterialien



PEMFC/PEMEL/DMFC / PAFC

HCl Elektrolyse

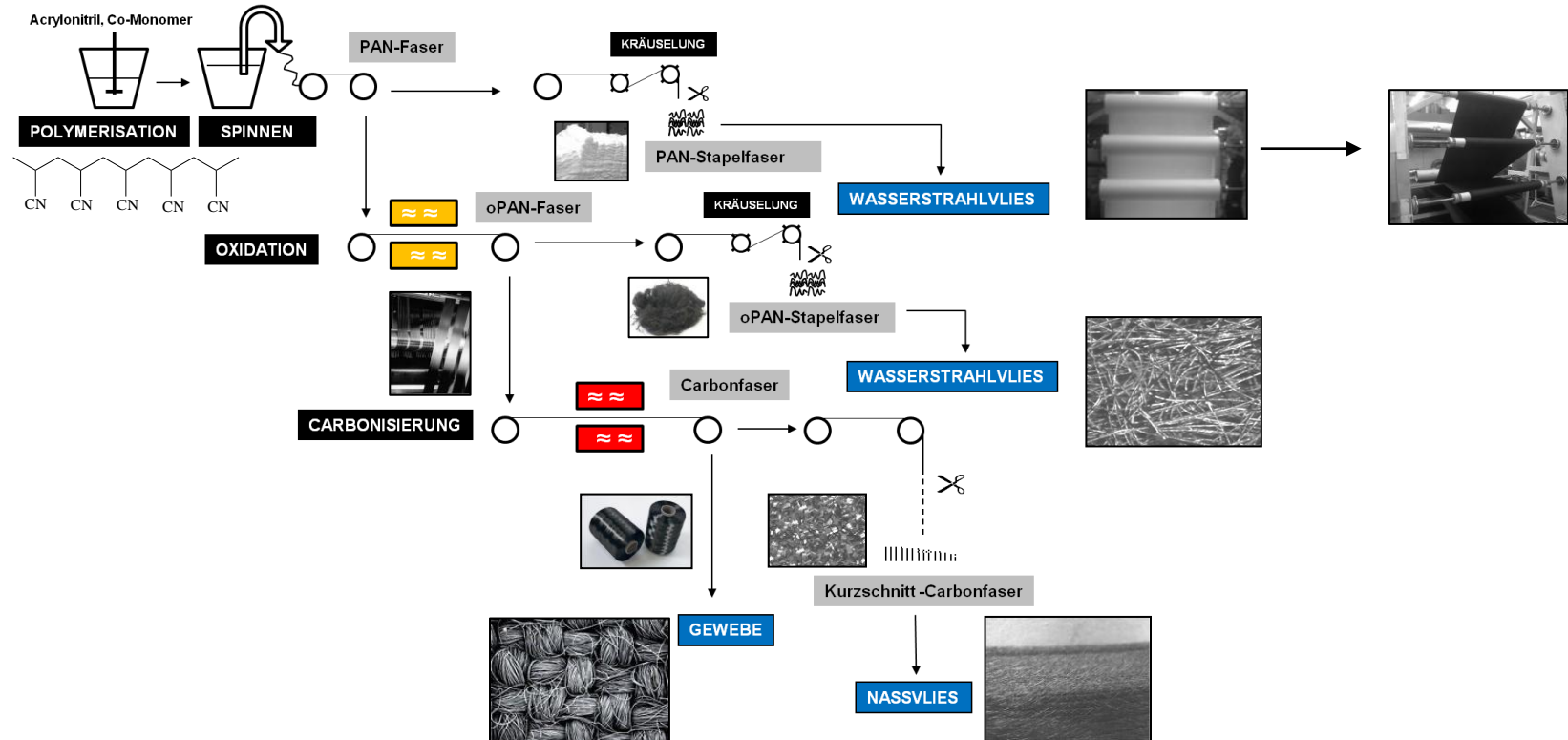
Gasdiffusionslagen (GDL)  
Gasdiffusionselektroden (HT-PEMFC)

Sauerstoffverzehr  
Kathoden GDE  
(C/Rh, etc..)



# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

Gasdiffusionslagen: Carbonfaser- und Vliesstofftechnologien

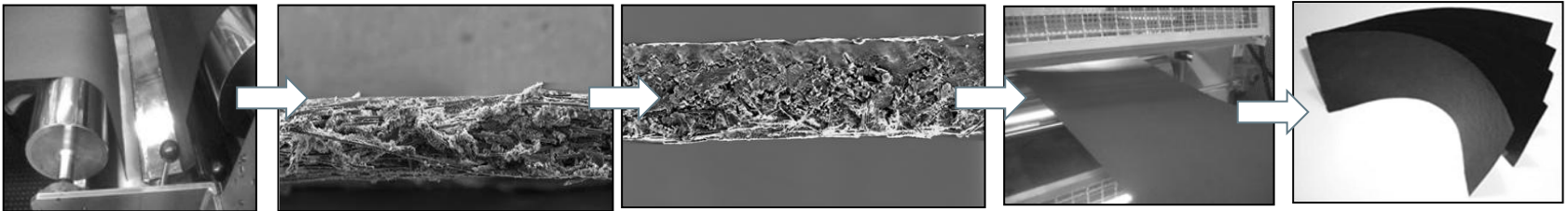
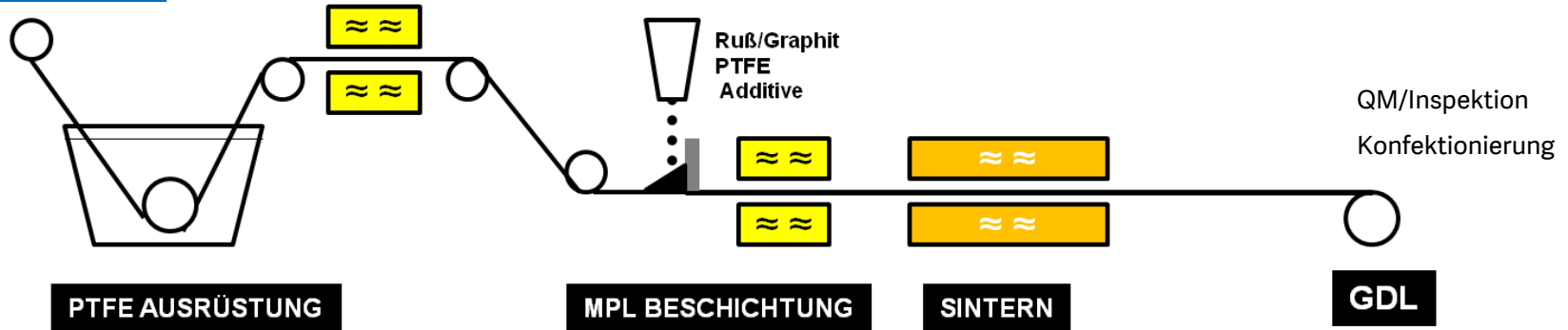




# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

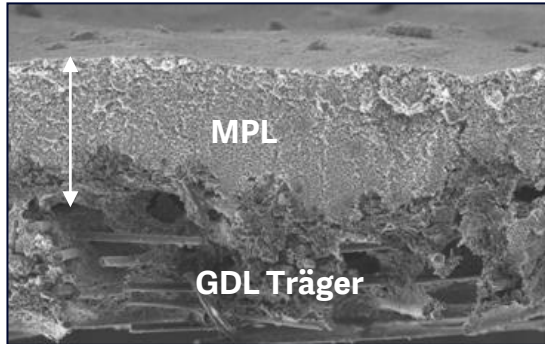
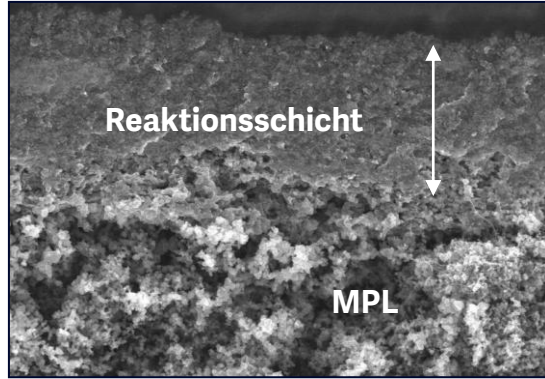
GDL-Veredelung

CF-Trägerstruktur



# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

## GDL Struktur



### Transport 1 (Gase, Dampf, Wasser)

- Porosität / Tortuosität
- Permeabilität
- Porenradienverteilung
- Hydrophile/hydrophobe Porosität

**LEISTUNGSDICHTE**

### Transport 2 (Strom, Wärme)

- Elektrischer Widerstand
- Mechanisches Verhalten
- Wärmeleitfähigkeiten
- Korrosionsstabilität

**WASSERHAUSHALT**

**DYNAMISCHES VERHALTEN**

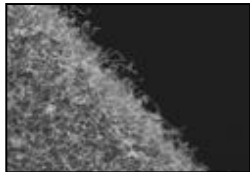
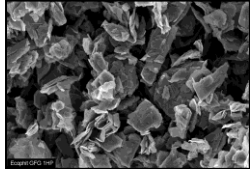
**LEBENSDAUER**

### Trägerstruktur

- Kompressionsverhalten / Mechanik
- Glätte
- Reinheit

# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

Kohlenstoffe für mikroporöse Schichten (MPLs)



Typ	BET (m <sup>2</sup> /g)	Leitfähigkeit (S/cm)	Preis	Status
Acetylenruß (AB)	60-120	< 5	niedrig	Standard
Furnace Black (FB) graphitisiert	200-1500 80-200	< 5	moderat	Korrosionstabilität (+)
Graphit	5-30	10-100	moderat	Kommerziell erhältlich
Vapour-grown carbon fibre (VGCF)	10-300	100-10000	hoch	Kommerziell erhältlich
MW-CNT	20-400	100-10000	hoch	Kommerziell erhältlich

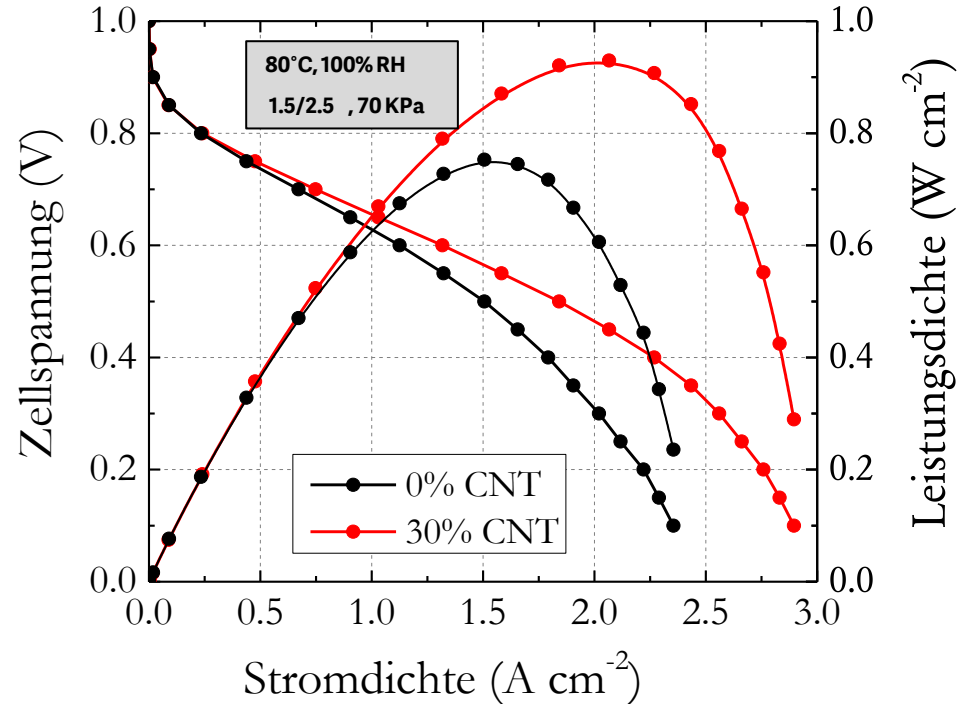
**Matrix**

**Additiv**

# + Kohlenstoffmaterialien in PEM-BZ

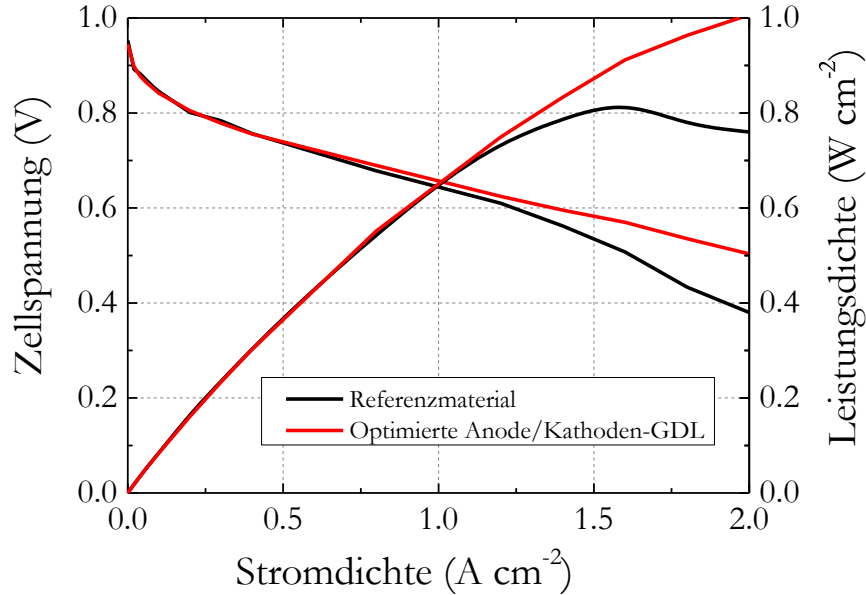
## Dotierung der MPL(GDL) mit Carbon Nanotubes

Dotierungsgrad C-Matrix	10%	30%
Elektrische Leitfähigkeit ( $\perp$ )	+40%	+80%
Elektrische Leitfähigkeit ( $=$ )	+45%	+75%
Wärmeleitfähigkeit ( $\perp$ )	-	+80%
Gaspermeabilität	+300%	+500%
Korrosionsrate	-	-20%



# + Kohlenstoffmaterialien in PEM-BZ

## Spezifisches GDL-Design für Anode/Kathode



Gemäß EU Harmonised automotive testing protocol

RH 50/30, Stoich 1.3/1.6, 2.3/2.5 bar

### Asymmetrische GDL/MPL

- Substratporosität
- Graphit (Hydrophob) - Ruß (Hydrophil)
- Beladung/Anteile
- Lagenaufbau



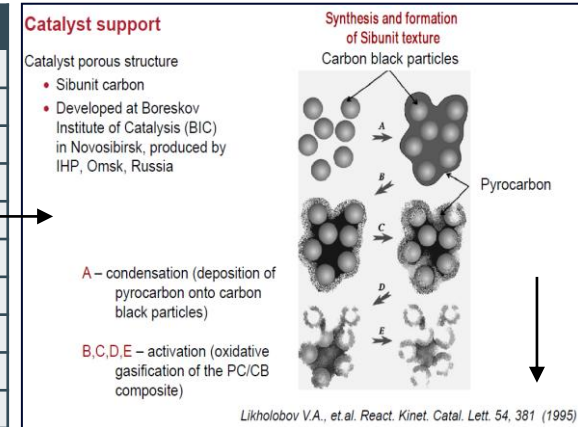
- verbesserter Wasserhaushalt
- Höhere Leistungsdichte



# Gasdiffusionsschichten für PEMFCs

## Trägerkohlenstoffe für PGM

Typ	BET (m <sup>2</sup> /g)	LF (S/cm)	Poren	PGM-Dispersion	Preis
Azetylenruß	60-120	4	micro/meso		€
<b>Furnace Black</b>	<b>250-1500</b>	<b>4</b>	<b>micro</b>	<b>medium</b>	<b>€</b>
Ordered mesoporous carbon (OMC)*	400-1800	< 1.5	meso	high	€€€
High surface area graphite (HSAG)	50-500	10-100	meso		€€
Ruß-Pyrocarbon Komposit	50-600	~ 10	micro/meso		€€
Activated carbon fibre (ACF)	> 1000	10	micro	medium	€€
Gele (Aerogel/Xerogel/Cryogel)*	200-1100	> 1	meso	high	€€€
Nanofasern (CNF, VGCF)	10-300	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>4</sup>	meso	high	€€€
Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT)	200-400	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>4</sup>	meso		€€€
Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNT)	400-900	10 - 10 <sup>4</sup>	micro	medium	€€€€



Mesoporosität bevorzugt:  
10 nm – 100 nm ( 20 – 40)

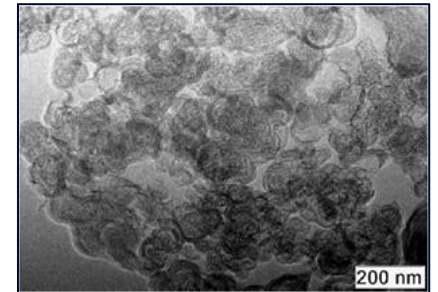
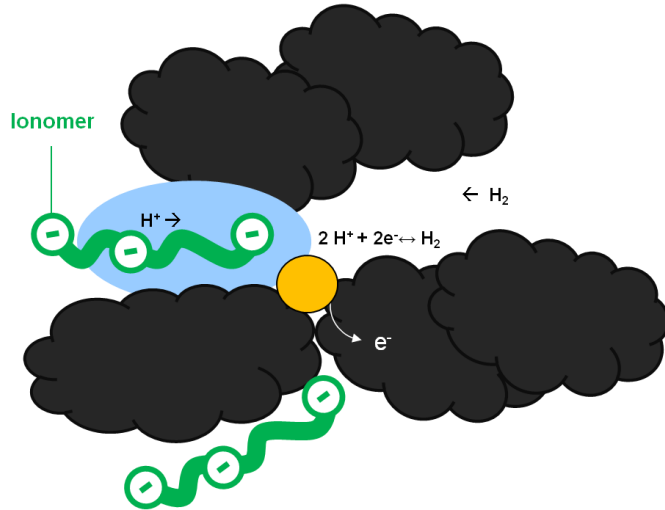


Abb. IPHE-GENIE project

# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

## Katalysatorschichten



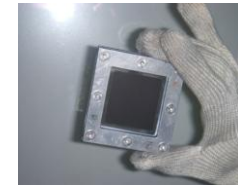
→ Maximierung der Dreiphasengrenze

### Subkomponenten

- Ionomer → Protonenleitfähigkeit
- Kohlenstoffträger → elektrische Leitfähigkeit
- Katalysator → Adsorption/Ladungstransfer

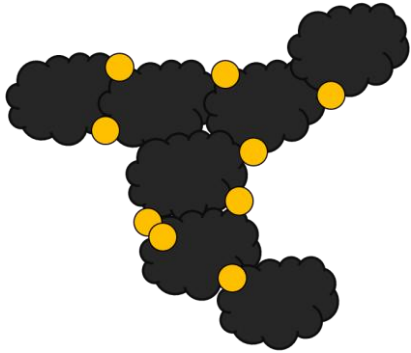
### Einflußgrößen

- Ionomer → Molmasse/EW
- Ionomer/Katalysator-Verhältnis
- **Poreneigenschaften des Trägers**
- Rezeptur/Beschichtungsverfahren/Solventien
- Ankopplung an GDL



# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

## Kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren



Typisch: Vulcan™ XC-72, Ensaco™ 350G

### Alternativen

- Ti (TiO<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, TiN)
- Dotierte Oxide (In, W, Sn, Zr)
- Carbide
- Whisker/Filme (NSTF)

### Kriterien Träger

- |                      |   |
|----------------------|---|
| ▪ Oberflächenchemie  | → PGM Verteilung, Benetzbarkeit, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung |
| ▪ Graphitierungsgrad | → Korrosionsstabilität  |
| ▪ BET                | → Korrosionsstabilität, Funktionalität Kat                              |
| ▪ Struktur           | → elektrische Leitfähigkeit, Funktionalität Kat                         |
| ▪ Reinheit           | → Korrosion / Lebensdauer Kat/MEA                                       |
| ▪ pH, ζ              | → PGM Verteilung  |

### Kriterien Katalysator

- Massenaktivität
- Flächenaktivität
- Alterung (PGM Agglomeration, Korrosionsverhalten)

# Kohlenstoffmaterialien für PEM Brennstoffzellen

Katalysatoren – Impulse von Nanokohlenstoffen ?

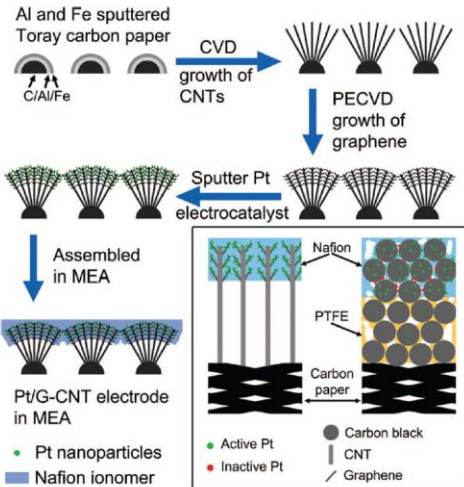
Funktionalität

Anwendungsaspekte im Automobil

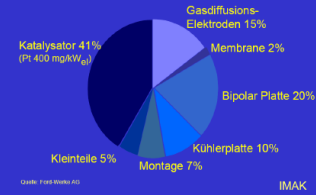
*ECS Electrochemistry Letters*, 3 (6) F37-F40 (2014)  
2162-8726/2014/3(6)F37/F40 © The Electrochemical Society

The Direct Growth of Graphene-Carbon Nanotube Hybrids as Catalyst Support for High-Performance PEM Fuel Cells

Kien-Cuong Pham,<sup>a,b</sup> Daniel H. C. Chua,<sup>a,c</sup> David S. McPhail,<sup>b</sup> and Andrew T. S. Wee<sup>a,d</sup>



Kostenanteile PEM-Brennstoffzelle



LEBENSDAUER

5000 Std

Kaltstart bei -30°C

Zielgrößen  
(Bsp: DoE)

$\eta_{el} \sim 50\%$

(2017)

0.125 g Pt/KW

0.125 mg cm<sup>-2</sup>, 1 W cm<sup>-2</sup>

LEISTUNG/EFFIZIENZ

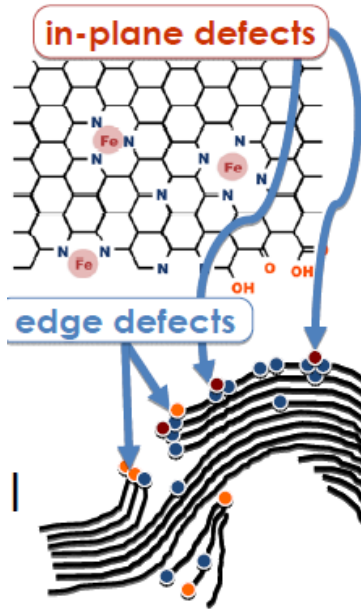
KOSTEN

Stack 20\$/KW<sub>el</sub> (2020)

GDL 2.6 \$ /KW<sub>net</sub> (500.000 Systeme/Jahr)

# + Kohlenstoffmaterialien in PEM-BZ

Alternative Elektrokatalysatoren ?



- Metallsalze (Mn, Co, F) und N/C-Präkursor
- Mischen → Carbonisieren → Waschen



- $3 \text{ mgcm}^{-2}$  = 33% Leistungsdichte von  $0.5 \text{ mgcm}^{-2}$  Pt
- Prognose ~ 5 \$/KW
- Lebensdauer: ???

Quelle: Pajarito Powder LLC



- Kohlenstoffmaterialien zeichnen sich aus durch niedrige Kosten und industrielle Verfügbarkeit
- GDL und heterogene Katalysatoren auf C-Basis erscheinen gesetzt
- Schwerpunkt auf Produktionstechnologien (Durchsatz, Kosten, Qualität)
- Kohlenstoffbasierte Elektrokatalysatoren ?



<http://www.sigracet.com>  
[fuelcellcomponents@sglgroup.com](mailto:fuelcellcomponents@sglgroup.com)

## Carbon in electromobility

