

Untersuchung der Wasserverteilung in Brennstoffzellen

I. Manke², N. Kardjilov¹, A. Haibel¹, C. Hartnig⁴, M. Strobl^{1,3}, A. Rack¹, A. Hilger¹,
J. Scholta⁴, W. Lehnert⁴, W. Treimer³, S. Zabler², J. Banhart^{1,2}

¹Hahn-Meitner-Institut Berlin, ²Technische Universität Berlin, ³Technische Fachhochschule
Berlin, ⁴Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Inhalt:

Ein Problem bei der Entwicklung moderner PEM-Brennstoffzellen ist die Entstehung von größeren Mengen flüssigen Wassers im Inneren dieser Zellen, das den Gasstrom stark beeinträchtigen oder sogar ganz verhindern kann. Da Brennstoffzellen zum Teil aus massiven metallischen Bauteilen bestehen, ist die Verteilung des Wassers im Inneren nicht direkt einsehbar. Eine spezielle Präparation der Brennstoffzelle, wie etwa der partielle Austausch von metallischen Komponenten durch Plexiglas, ist teilweise möglich, beeinflusst aber wiederum stark das thermische Gleichgewicht in der Zelle und daher das Wassermanagement, so dass die experimentellen Ergebnisse nur von begrenzter Aussagekraft sind.

Eine ausgezeichnete Methode, mit der das Wasser im Inneren sichtbar gemacht werden kann, ist die Neutronenradiographie. Neutronenstrahlen haben die Eigenschaft, Metalle leicht zu durchdringen, während sie von dem Element Wasserstoff stark abgeschwächt werden. Daher ist es möglich, mit Hilfe von Neutronenradiographie die Entstehung und Verteilung von Wasser in einer Brennstoffzelle unter Betriebsbedingungen zu untersuchen.

Dieser Artikel zeigt erste Ergebnisse, die an den Messanlagen für Neutronenradiographie und -tomographie am BER-II-Forschungsreaktor des Hahn-Meitner-Instituts Berlin in Kooperation mit dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung durchgeführt wurden.

Zusätzlich werden einige Ergebnisse aus der Analyse von Wasserverteilungen in den porösen Gasdiffusionslagen der Brennstoffzellen präsentiert. Die Messungen wurden mit Synchrotrontomographie an der BAMline am Elektronensynchrotron BESSY durchgeführt. Damit ist eine sehr hohe räumliche Auflösung von bis zu 1,5 µm/Pixel möglich. Die Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung ermöglicht zudem eine sehr genaue, unverfälschte Wiedergabe des lokalen Schwächungskoeffizienten im Material. Darüber hinaus lässt sich die Strahlenergie optimal an die Eigenschaften des zu untersuchenden Objekts anpassen. Dies ermöglicht es, die Wasserverteilung in den Gasdiffusionslagen sehr genau abzubilden und einzelne wassergefüllte Poren im Material sichtbar zu untersuchen.

Einleitung:

Bei der Entwicklung von PEM-Brennstoffzellen ist das so genannte Wassermanagement von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit und das Verhalten der Zelle unter verschiedenen Betriebsbedingungen [1-5]. Einerseits ist es wichtig, die Membran feucht zu halten, damit sie leitfähig bleibt. Andererseits kann die Ansammlung von zuviel flüssigem Wasser die Gasversorgung im Innern der Zelle erheblich stören. Der Umsatz von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser ist direkt mit der Leistung der Brennstoffzelle korreliert, so dass Wasserakkumulationen vor allem bei höheren Ausgangsleistungen zu erwarten sind. Eine Brennstoffzelle für Anwendungen in der Automobilindustrie oder zum Betrieb elektronischer Geräte, wie Laptops, muss zudem auch mit sehr schnell wechselnden Leistungsanforderungen zurechtkommen. Wenn sich unter bestimmten Betriebsbedingungen, z.B. beim Wechsel von einem Betriebsmodus in einen anderen, größere Mengen Wasser bilden, wird die gesamte Leistungscharakteristik der Brennstoffzelle erheblich gestört. Die Optimierung des Gasstroms, des Gasdrucks und der Temperaturverteilung in der Brennstoffzelle ist daher ein vorrangiges Ziel für eine hohe Belastbarkeit. Ebenso wichtig ist es, die Auswirkungen dieser Optimierungen direkt in der Zelle zu beobachten. Mit der Neutronenradiographie ist es möglich, die Wasserverteilung während des Betriebs einer Brennstoffzelle zu untersuchen. Dies liegt an den speziellen Eigenschaften der Neutronenstrahlung, die Metalle und andere Materialien sehr leicht durchdringen kann, während sie zugleich sehr sensitiv gegenüber geringen Mengen Wasserstoffs ist [6,7]. So lässt sich das Verhalten der Zelle unter verschiedenen Betriebsbedingungen sowie die Auswirkungen von Veränderungen in den Betriebsbedingungen unmittelbar „sehen“.

Technische Parameter

Die Messanlage für Neutronenradiographie

Die Untersuchungen wurden am E8-Messinstrument am BER-II-Forschungsreaktor des Hahn-Meitner-Instituts Berlin durchgeführt. Der hier zur Verfügung stehende Neutronenstrahl ist monochromatisch mit einer Wellenlänge von $\lambda = 4,5 (1) \text{ \AA}$. Die Neutronenflussdichte beträgt $5 \times 10^3 \text{ Neutronen}/(\text{cm}^2\text{s})$, so dass eine Aktivierung der Brennstoffzelle ausgeschlossen und zugleich noch mit hinreichender Zeitauflösung gemessen werden konnte. Die Belichtungszeiten lagen bei 1-4 Minuten, so dass stationäre Zustände bei konstanten Betriebsbedingungen untersucht werden konnten. Der Strahlquerschnitt von $2 \times 5 \text{ cm}^2$ ermöglichte es, einen hinreichend großen Ausschnitt aus der Zelle zu beobachten. Zudem konnte die Zelle mit zwei Linearmotoren verschoben und so jede beliebige Stelle untersucht werden.

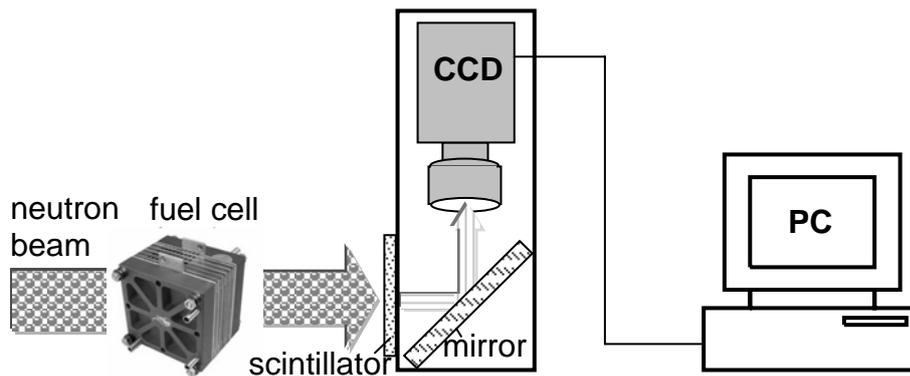


Abbildung 1: Experimenteller Aufbau bei der In-Situ-Neutronenradiographie

Der Abstand zwischen Brennstoffzelle und Leuchtschirm während der Messung betrug 5 cm. Durch die Monochromatisierung sind die horizontale und vertikale Strahlkollimation verschieden, so dass sich auch unterschiedliche räumliche Auflösungen von 125 μm horizontal und 200 μm vertikal ergeben.

Das Bild auf dem Leuchtschirm wurde mit einem Spiegel und einem Linsensystem auf eine CCD-Kamera mit $1024 \times 1024 \text{ Pixel}^2$ (Typ Andor DU 434) gelenkt und auf einem Monitor angezeigt. Abbildung 1 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau.

Die gemessenen Radiogramme wurden mit einem Flat-Field-Bild (mit Strahl, aber ohne Probe) und einem Dark-Field-Bild (Strahl ausgeschaltet) korrigiert.

Die Messanlage für Synchrotrontomographie

Die Anlage für hochauflösende Synchrotrontomographie befindet sich an der BAMline am Elektronenspeicherring BESSY in Berlin. Diese Anlage wird gemeinsam vom Hahn-Meitner-Institut Berlin und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) genutzt [8,9]. Die Energie der Röntgenstrahlung lässt sich im Bereich zwischen 6 und 60 keV einstellen. Die Energieauflösung beträgt ca. 1,5 % und die Photonenflussdichte erreicht bis zu $10^{12} \text{ Photonen}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s})$.

Es wird ein Kamerasystem mit $2048 \times 2048 \text{ Pixel}$ eingesetzt. Bei der besten möglichen Auflösung von 1,5 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$ lassen sich damit Objekte mit einem maximalen Durchmesser von 3 mm untersuchen.

Für größere Objekte stehen noch zwei weitere Einstellungen zur Verfügung: 3,5 μm Auflösung für Objekte mit bis zu 7 mm Durchmesser und 7 μm Auflösung für Objekte mit bis zu 14 mm Durchmesser.

Die untersuchten Brennstoffzellen

Die untersuchten PEM-Brennstoffzellen wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg entwickelt und gebaut. Sie unterscheiden sich in Typ und Aufbau voneinander [1]. Bauteile aus Stahl (z.B. die Endplatten) und Kunststoff wurden dabei weitgehend durch Aluminiumteile ersetzt, um die Neutronentransmission zu maximieren. Die Eigenschaften der Zellen bleiben durch diese Veränderungen weitgehend unbeeinflusst. Es wurden ausschließlich Einzelzellen-Stacks untersucht.

Die Brennstoffzellen wurden auf dem Messstand befestigt und mit den Betriebsgeräten verbunden (Wasserstoffflasche etc.). Während der Messung konnten die Betriebsparameter verändert werden. Innerhalb der Belichtungszeit von 1-4 Min. wurden sie konstant gehalten.

Die hier verwendeten Zellen werden mit Luft betrieben; der enthaltene Sauerstoff wird zur Energieumwandlung mit Wasserstoff umgesetzt ($2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).

Ergebnisse

In-Situ-Neutronenradiographie

In Abbildung 2 ist links das Radiogramm einer Brennstoffzelle zu sehen, das während des Betriebs der Zelle gemessen wurde. Das Bild zeigt den unteren Bereich, wo aufgrund der Strömungsverhältnisse und von Gravitationseffekten die größte Wasserakkumulation zu erwarten ist. Da für diese Messungen ein sehr niedriger Neutronenfluss eingesetzt wurde, ist der Rauschanteil in den Bildern relativ hoch. Der Innenbereich der Zelle, in dem die Wasserakkumulation stattfindet, wird zum Teil von den massiven Bauteilen davor und dahinter überdeckt. Im Bild sind daher vertikale Linien zu sehen, die vom Flow-Field stammen. Durch diese Kanäle werden die Gase in der Zelle geleitet. Ihr Aufbau ist entscheidend für die Eigenschaften der Zelle und insbesondere auch für die Entstehung von Wasser. Zusätzlich ist oben im Bild noch ein breiter dunkler Bereich zu sehen, der von den Endplatten verursacht wurde.

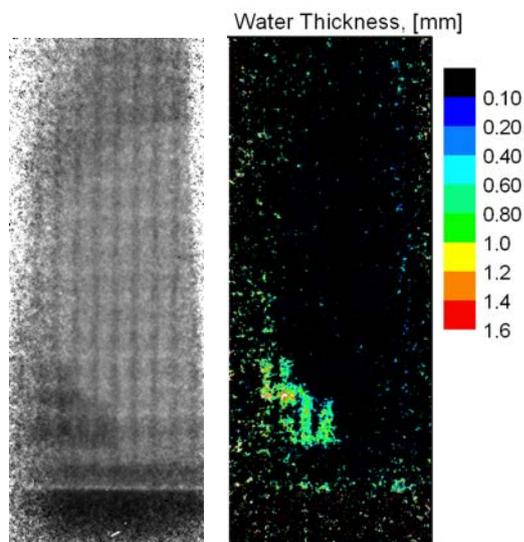


Abbildung 2: Links: Neutronen-Radiographie einer Brennstoffzelle während des Betriebs. Links unten ist eine Wasseransammlung zu erkennen. Rechts: Nach Division durch ein Bild der leeren Zelle erhält man die Dichteverteilung des Wassers im Inneren.

Um die Wasserverteilung besser sichtbar zu machen, wurde jedes Radiogramm mit dem Bild einer der leeren Zelle (ohne Wasser) durch Division normiert. So ist nur noch die reine Wasserverteilung sichtbar (Abbildung 2 rechts).

Mit Hilfe von Eichmessungen an verschiedenen dicken Wasserschichten konnten die Dickeverteilungen des Wassers mit einer Fehlergenauigkeit von 10% quantifiziert werden. Sie liegen zwischen 0,1 und 1,5 mm. Der Fehler ist dabei vor allem auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis zurückzuführen.

Je nach Luftumsatz und Ausgangsleistung der Brennstoffzelle bildet sich mehr oder weniger Wasser. Abbildung 3 zeigt Radiogramme bei drei verschiedenen Betriebsmodi mit niedrigem, mittlerem und hohem Luftumsatz bzw. entsprechender Ausgangsleistung. Mit steigendem Luftumsatz erhöht sich auch die Wasserakkumulation im linken unteren Bereich der Zelle. Die Wassertropfen, die sich hier bilden, blockieren den Gastransport im entsprechenden Kanal des Flow-Fields, so dass ein Teil der Zelle nicht mehr zur Gesamtleistung beiträgt und damit ungenutzt bleibt.

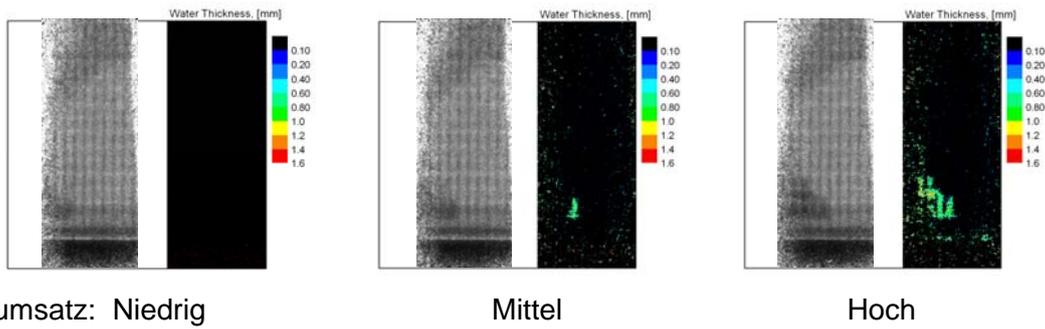


Abbildung 3: Neutronenradiographie an einer Brennstoffzelle bei drei verschiedenen Betriebsmodi, mit niedrigem, mittlerem und hohem Luftumsatz.

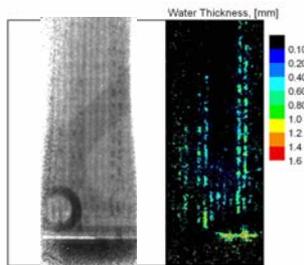


Abbildung 4: Neutronenradiographie an einer Brennstoffzelle mit verbessertem Wassermanagement.

In einer Brennstoffzelle mit verbessertem Wassermanagement findet man dagegen eine deutlich geringere lokale Wasseransammlung (Abbildung 4). Vor allem ist das Wasser wesentlich homogener verteilt. Dennoch sind auch hier noch Wassertropfen zu finden, die den Gasfluss in einigen Kanälen stören.

Durch zusätzliche Optimierungsmaßnahmen wurde am ZSW eine Brennstoffzelle mit weiter verbessertem Wasserhaushalt entwickelt (Abbildung 5). Das Wasser ist hier wesentlich homogener verteilt. Entscheidend ist aber, dass der Gasfluss in den Kanälen kaum mehr gestört wird und es kommt nicht mehr zur Inaktivierung von Teilbereichen der Zelle. Eine über die Zellfläche gleichmäßigere Stromverteilung sowie eine höhere Ausgangsleistung sind die Folge.

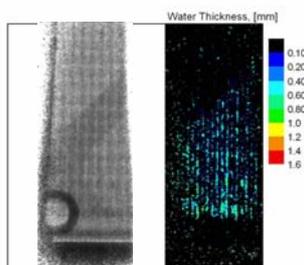


Abbildung 5: Neutronenradiographie einer am ZSW weiterentwickelten Brennstoffzelle.

Hochauflösende Synchrotrontomographie

Neben dem Flow-Field spielen die Gasdiffusionslagen (GDL) in der Brennstoffzelle eine entscheidende Rolle für das Wassermanagement. Verschiedene GDL-Varianten wurden außerhalb der Zelle mit Synchrotrontomographie untersucht.

Abbildung 6 zeigt das Tomogramm einer Probe der Gasdiffusionslage mit etwa 3 mm Durchmesser. Das Material besteht fast ausschließlich aus Fasern. Die hohe Auflösung von 1,5 µm/Pixel ermöglicht die Abbildung jeder einzelnen Faser, deren Durchmesser bei etwa 10 µm liegt. Die Fasern verlaufen überwiegend innerhalb einzelner Lagen, die übereinander geschichtet sind. Wird das Tomogramm parallel zu diesen Ebenen geschnitten, liegen die Fasern entsprechend in dieser Schnittebene und die Orientierung jeder einzelnen Faser ist zu sehen. Die Markierung in Abbildung 6 zeigt aber auch, dass sich teilweise Ablagerungen (Binder, Kleber-Rückstände) im Material befinden, die ein Hindernis für den Gasstrom darstellen können.

Von großer Bedeutung ist die Analyse der Wasserverteilung in den Gasdiffusionslagen. Da das Material hydrophob ist, ist eine Messung der Wasserverteilung außerhalb der Zelle sehr schwierig. Das Material wurde daher in einen speziellen Behälter eingefügt und mit Wasser gefüllt und verschlossen. Die so mit Wasser gefüllten Gasdiffusionslagen wurden dann tomographisch untersucht. Der gesamte Behälter hatte einen Durchmesser von etwa 14 mm. Bei der Messung wurde nur der innere Bereich mit 7 mm Durchmesser analysiert.

Ein Querschnitt aus einem dieser Tomogramme ist in Abbildung 7 gezeigt. Die hellen Streifen sind wieder die Fasern, während die Poren nun teilweise mit Wasser gefüllt und teilweise leer sind. Die wassergefüllten Poren sind hellgrau und die leeren Poren dunkelgrau dargestellt. Die leeren Poren befinden sich teilweise in den Randbereichen, wo das Wasser leichter austreten kann. Aber auch im Innenbereich sind viele leere Poren zu finden. Diese Poren sind wahrscheinlich zu allen Seiten hin weitgehend abgeschottet, so dass Wasser kaum oder erst mit höherem Druck in sie eindringen kann.

Mit diesen ersten Ergebnissen wurde gezeigt, dass die Synchrotrontomographie eine ausgezeichnete Methode ist, um die Wasserverteilung in Abhängigkeit Wassermenge, GDL-Material und Oberflächeneigenschaften wie Hydrophilie/-phobie zu analysieren.

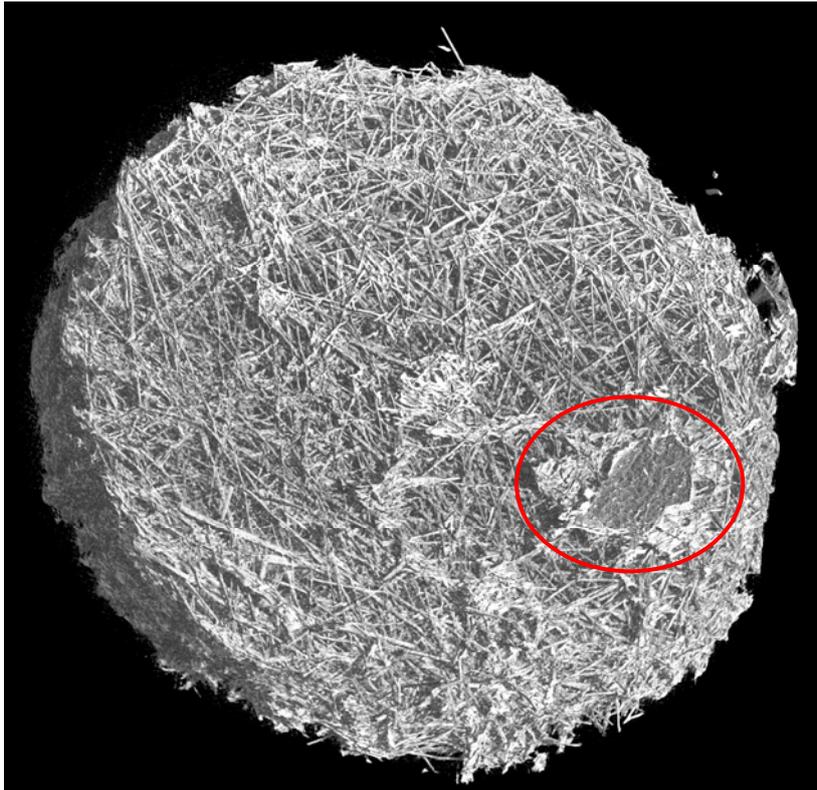


Abbildung 6: Synchrotrontomographie von einer Probe (3 mm Durchmesser) aus einer Gasdiffusionslage

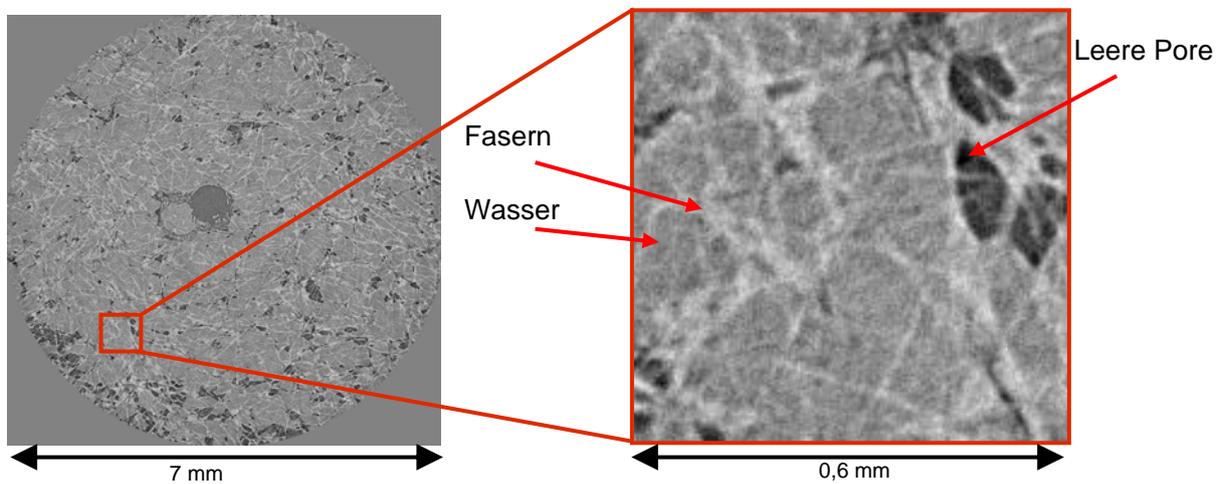


Abbildung 7: Synchrotrontomographie einer mit Wasser gefüllten Gasdiffusionslage

Zusammenfassung und Ausblick

Neutronenradiographie stellt eine einzigartige Methode dar, um die Wasserverteilung in Brennstoffzellen unter Betriebsbedingungen sichtbar zu machen. Sie bietet die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Wasserakkumulation von den Betriebsparametern unmittelbar zu visualisieren, d.h. die Auswirkungen von Veränderungen in den Betriebsparametern sind sofort auf dem Bildschirm sichtbar.

Weitere Experimente werden mit höherem Neutronenfluss durchgeführt, so dass schnellere Prozesse mit einem erheblich besseren Signal-Rausch-Verhältnis untersucht werden können. Zeitliche Auflösungen um eine Sekunde versprechen dabei einen guten Kompromiss zwischen Bildqualität und Messgeschwindigkeit.

Die Synchrotrontomographie ermöglicht zwar keine In-Situ-Experimente; mit einer sehr hohen räumlichen Auflösung und Abbildungsqualität kann die dreidimensionale Verteilung von Wasser in den einzelnen Poren sichtbar gemacht werden. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf das Verhalten des GDL-Materials in Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie Druck und Temperatur. Die ersten hier gezeigten Messergebnisse werden durch weitere systematische Studien in nächster Zeit ergänzt.

Literatur:

- [1] Ch. Hartnig, M. Messerschmidt, W. Lehnert, J. Scholta, L. Jörissen, N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, M. Strobl, J. Banhart, *Journal of Power Sources*, submitted
- [2] H.A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M.F. Mathias, B. Sompali, *Handbook of Fuel Cells*, Part 3, Chapter 46, p. 593-610, (2003)
- [3] M. Messerschmidt, Ch. Hartnig, W. Lehnert, W. Schönauer, to be published
- [4] M. Wöhr: *Instationäres thermodynamisches Verhalten der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle*, Doktorarbeit, Universität, Stuttgart, 1999
- [5] S. Shimpalee, S. Greenway, D. Spuckler and J. W. Van Zee, *Journal of Power Sources*, Vol. 135, Issues 1-2, p. 79-87 (2004)
- [6] N. Kardjilov, *Further developments and applications of radiography and tomography with thermal and cold neutrons*, Dissertationsschrift (2003), <http://tumblr.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ph/2003/kardjilov.pdf>
- [7] I. Manke, N. Kardjilov, R. Schneider, A. Haibel, A. Denker, A. Rack, A. Hilger, F. García Moreno, J. Banhart, *Zerstörungsfreie Messmethoden am Hahn-Meitner-Institut: Neutronen, Ionen und Röntgenstrahlen für die Industrie*. *Materialprüfung* 46, p. 414-413 (2004)
- [8] A. Haibel, J. Banhart, *Synchrotron-Tomography on Metallic Foams*, In: *International Symposium on Computed Tomography and Image Processing for Industrial Radiology*, DGZfP, Berlin, Germany - ISBN 3-931381-48-X, p. 29-36 (2003)
- [9] A. Rack, A. Haibel, B. Matijasevic, J. Banhart, *Synchrotron-Tomography on zinc and aluminium foams*, In: J. Banhart, *Cellular metals: manufacture, properties, applications*. *International Conference on Cellular Metals and Metal Foaming Technology*, Berlin, MetFoam, Berlin: Verl. MIT Publ., 2003. - ISBN 3-935538-12-X, p. 295-300