

Synchrotron-Röntgen-Radiographie und -Tomographie einer Brennstoffzelle

Henning MARKÖTTER⁺, Tobias ARLT*, Philipp KRÜGER**, Jan HAUSSMANN**,
Merle KLAGES**, Joachim SCHOLTA**, Heinrich RIESEMEIER***,
John BANHART*, Ingo MANKE*

* Helmholtz-Zentrum Berlin (Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin)

** Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
(Helmholtzstr. 8, 89081 Ulm)

*** Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Unter den Eichen 87, 12205 Berlin)

⁺ Kontakt:

Tel.: +49 30 8062-42826

E-Mail: henning.markoetter@helmholtz-berlin.de

Kurzfassung. Die dreidimensionalen Wasserverteilungen und Wassertransportwege in den Gas-Diffusionslagen (GDL) einer Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle wurde bei verschiedenen Betriebsbedingungen analysiert. Die Methode der quasi in-situ Röntgen-Tomographie wurde für eine dreidimensionale Visualisierung der Wasserverteilung sowie der Struktur der GDL genutzt. Basierend auf Ergebnissen dynamischer radiographischer Messungen werden Wassertransportwege aufgefunden und anschließend mithilfe der Tomographie im Detail untersucht. Die Kombination dieser 2D und 3D Techniken erlaubt eine Identifizierung der Transportwege durch die GDL. Zwei Mechanismen wurden auf der Kathodenseite beobachtet. Zum einen Wasser, das aus der GDL in den Kanal transportiert wird und zum anderen Wasser, das in die GDL zurückgedrückt wird.

Einführung

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, welche die chemische Energie eines Brennstoffs in elektrischen Strom und Wärme wandeln. Sie erlauben beispielsweise einen emissionsfreien Betrieb von Fahrzeugen mit einem elektrischen Wirkungsgrad von mehr als 60%. Dem effizienten Einsatz stehen besondere Anforderungen gegenüber. So ist eine hohe Zuverlässigkeit erforderlich, es bestehen anspruchsvolle Sicherheitsvoraussetzungen und die praktische Einsetzbarkeit muss gegeben sein. Das betrifft Kosten, Alterung der Materialien sowie die Kompaktheit des Gesamtsystems.

Eine der Hauptaufgaben bei der Entwicklung von Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen (PEMFCs) ist das Wassermanagement [1-4]. Für eine gute Protonenleitfähigkeit benötigt die Membran eine gewisse Feuchtigkeit. Bei einer austrocknenden Membran wird die Leitfähigkeit herabgesetzt, was zu einem Leistungsverlust führt und die Membran darüber hinaus irreversibel schädigen kann. Auf der anderen Seite kann die Versorgung der Katalysatorschichten mit Gasen durch Produktwasser blockiert werden, was ebenfalls einen Leistungsverlust zur Folge hat.

Die poröse Gasdiffusionsschicht (GDL) ist eine Schlüsselkomponente, die optimales Wassermanagement über einen weiten Bereich an Betriebsbedingungen

sicherstellen muss. Eine zielorientierte Entwicklung von GDL Materialien würde von einem genauen Einblick in die dreidimensionalen Wassertransportwege profitieren. Ein solcher Einblick war bisher aufgrund fehlender 3D in-situ Untersuchungsmethoden begrenzt.

Brennstoffzellen können während des Betriebes zerstörungsfrei und nichtinvasiv mittels Synchrotron-Röntgen-Radiographie und -Tomographie untersucht werden. Dadurch kann das Wassermanagement in betriebenen Zellen charakterisiert und auch Alterungseffekte identifiziert werden - ein wichtiger Punkt für die Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit.

In den vergangenen Jahren wurde die Synchrotron-Röntgen-Radiographie für in-situ Untersuchung von Wasser in der GDL eingeführt [5-8]. Jedoch ist diese Technik auf zweidimensionale Abbildungen beschränkt, die strukturelle Details der GDL nicht aufdecken, die sich in der dritten Dimension erstrecken. Auf der anderen Seite enthält die Synchrotron-Tomographie Informationen über die 3D-Struktur, ist aber ungeeignet für schnelle in-situ Messungen um beispielsweise dynamisch Wasserverteilungen zu untersuchen [9, 10]. Röntgen-Tomographien wurden schon in weniger als einer Sekunde aufgenommen [11], allerdings würde eine zu hohe Intensität der Röntgenstrahlen in solchen Experimenten die eingesetzten Zellmaterialien schädigen [12]. Daher muss eine Tomographie mit geringerer Strahlintensität durchgeführt werden. In Kombination mit zeitlich aufgelösten, radiographischen Messungen lassen sich dynamische Prozesse mit der 3D-Struktur der GDL abgleichen.

1. Tomographie Setup

Die gezeigten Arbeiten wurden an der Tomographiestation an der BAMline (Elektronenspeicherring Bessy II des Helmholtz-Zentrum Berlin) durchgeführt [13]. Für die tomographischen Untersuchungen wurde die Zelle auf einem Drehtisch montiert und schrittweise rotiert. 1800 radiographische Projektionen von unterschiedlichen Winkeln wurden über einen Bereich von 180° aufgenommen und für die tomographische Rekonstruktion verwendet. Ein Gadoliniumoxysulfid (Gadox) Szintillator wurde genutzt um Röntgenstrahlen in sichtbares Licht zu wandeln. Dieses wird auf einen 4008×2672 Pixel² CCD Detektor (PCO4000) abgebildet. Der Bildausschnitt beträgt in etwa 19.2×12.8 mm² mit einer Pixelgröße von $4.8 \mu\text{m}$. Eine Röntgenstrahlenergie von 15 keV wurde für die Experimente gewählt.

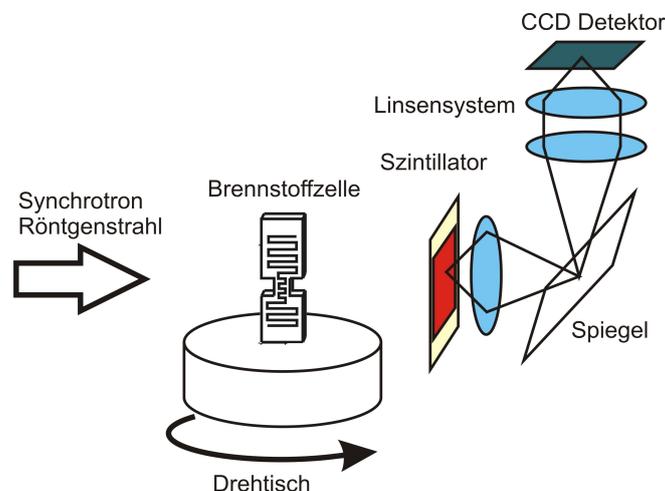


Abb. 1: Schema des Versuchsaufbaus

2. Aufbau der Brennstoffzelle

Die untersuchte PEM Brennstoffzelle wurde speziell an die Bedürfnisse einer Synchrotron-Röntgen-Tomographie, in Bezug auf Größe und die verwendeten Materialien hin, angepasst. Das Design ermöglicht realistische Betriebsbedingungen bezüglich der Temperatur und Gaszufuhr. Anoden- und Kathoden-Flowfields wurden als mäanderförmiger Einkanal mit einer Tiefe und Breite von $500\ \mu\text{m}$ in die Graphitplatten gefräst. Die Kanäle wurden von $500\ \mu\text{m}$ breiten Stegen getrennt. Eine 10 BC GDL der Firma SGL mit 5 wt.% Teflon (PTFE) und einer mikroporösen Schicht wurde eingesetzt. Eine $50\ \mu\text{m}$ dicke Nafion 112 Membran wurde beidseitig mit Platinkatalysator versehen. Die Zelle wurde bei 50°C Zelltemperatur und stöchiometrischen Verhältnissen von $\lambda_a = 2$ für die Anode und $\lambda_k = 2,5$ für die Kathode betrieben. Die Stromdichten reichen von 40 bis $160\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Im betrachteten Ausschnitt wurden die metallischen Endplatten durch Acrylglas ersetzt, welches bei der verwendeten Energie einen geringeren Absorptionskoeffizient besitzt. Die horizontale Schnittfläche der Zelle misst $13 \times 14\ \text{mm}^2$.

3. Quasi in-situ Tomographie

Das Hauptproblem bei tomographischen Untersuchungen von dynamischen Prozessen ist die lange Messzeit, die für eine ausreichende Anzahl an Projektionen notwendig ist. Typischerweise dauert eine solche Messung für diese Zelle 20-100 Minuten. Um Wasserbewegungen und Verdunstung während dieser Zeit zu verhindern, wurde der Betrieb der Zelle gestoppt und die Gaszuleitungen abgedichtet. Außer ein paar kleinen Änderungen der Wasserverteilung in der Zelle wurde die Konfiguration des Wassers so für die Tomographie konserviert. Diese quasi in-situ Tomographietechnik enthüllt damit sowohl dreidimensionale Informationen über die GDL, als auch über die Wasserverteilung zu der Zeit, zu welcher der Betrieb der Zelle gestoppt wurde. 2D in-situ Radiographien wurden vorausgehend aufgenommen um Wasserdynamiken bei einer Stromdichte von $160\ \text{mA}/\text{cm}^2$ zu untersuchen.

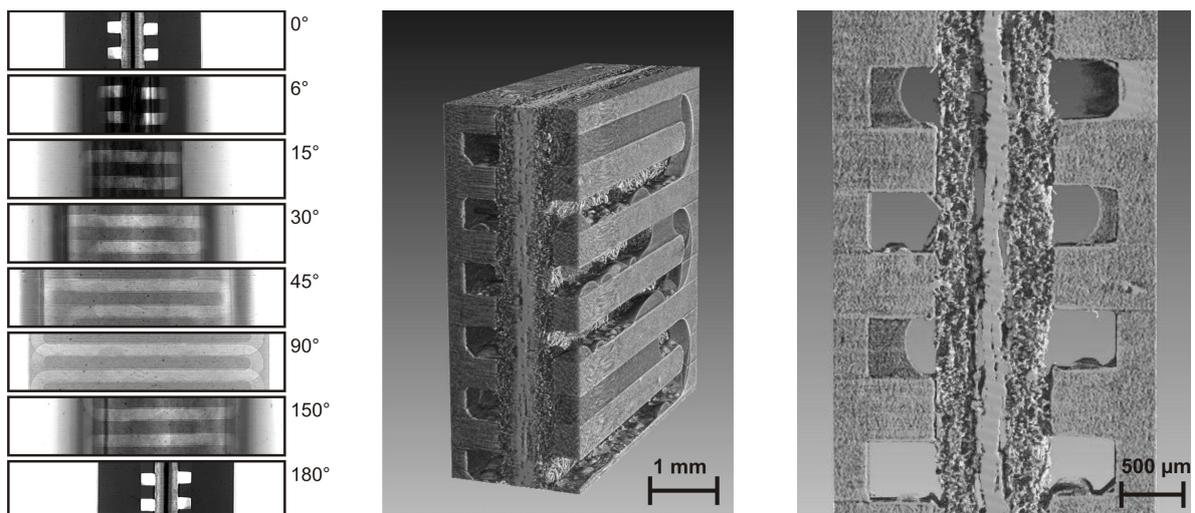


Abb. 2: Projektionen mehrerer Ansichten unter verschiedenen Betrachtungswinkeln, rekonstruierter 3D-Datensatz, In-Plane Ansicht eines Zellausschnitts

4. Ergebnisse

4.1 Wassertransport in den Kanal

Abb. 3 zeigt die Entwicklung der Wasserverteilung in einem ausgewählten Zellbereich in der Nähe einer Flowfield Kanalbiegung. Die Wasserverteilung wird durch eine Normalisierung von jedem Bild zu einem anfangs aufgenommenen Referenzbild sichtbar gemacht. Daher zeigen die Bilder die Veränderung der Verteilung bezüglich des Referenzzustandes. Neu entstandenes Wasser erscheint dunkel und Wasser, das sich in Bezug auf das Referenzbild wegbewegt hat, ist hell.

In den Bildern in Abb. 3 ist der Randbereich der Zelle zu sehen, in dem Anoden- und Kathodenkanäle auf der linken Seite eine Kurve beschreiben. Im geraden Kanalbereich lässt sich eine leichte Verschiebung der Anoden- und Kathoden-Flowfield-Platten ausmachen, da sie nicht exakt aufeinander liegen. In einigen Fällen erlaubt das eine Zuordnung der beobachteten Wassertropfen zur Anoden- bzw. Kathodenseite. Die Bilder in Abb. 3 zeigen die Entwicklung eines Tropfens, der sich im geraden Abschnitt des Kathodenkanals formt. Er wächst innerhalb von 45 Sekunden zu einem Maximalvolumen von etwa 20 Nanoliter an. Dann wird der Tropfen plötzlich, durch den Gasstrom oder einen anderen Tropfen, der sich schnell durch den Kanal bewegt, ausgetragen. Dieser Vorgang wird zeitlich nicht aufgelöst.

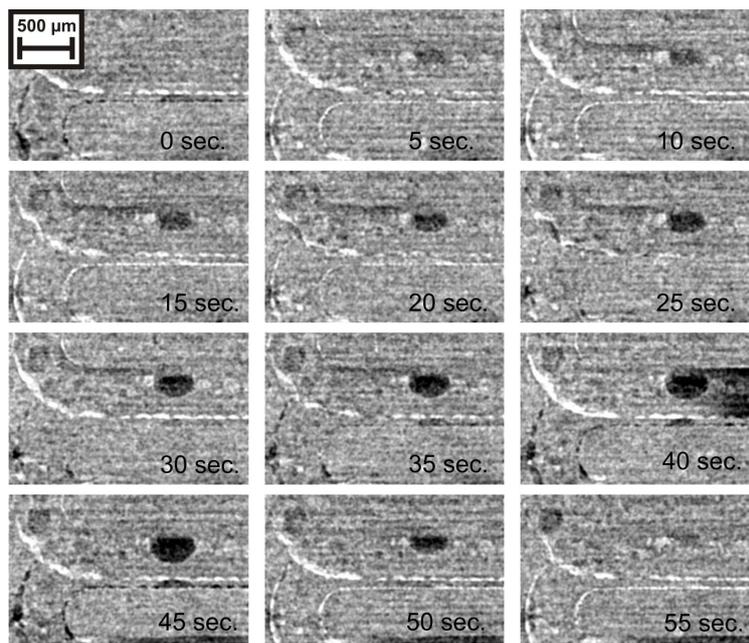


Abb. 3: Radiographische Bildserie eines im Kathodenkanal anwachsenden Tropfens

Die Stelle, an der der Tropfen entsteht, wurde im Tomogramm identifiziert und näher untersucht. Im Tomogramm zeigt sich, wie in Abb. 4 ersichtlich, dass ein Riss in der mikroporösen Lage (MPL) direkt neben einer größeren GDL Pore lokalisiert ist. Man kann vermuten, dass sie einen möglichen Transportpfad für flüssiges Wasser bilden. Nach Zhou et. al. reduziert ein größerer Porendurchmesser den Druck der nötig ist, um Wasser durch die GDL zu transportieren [14]. Das Produktwasser wird diesen Weg in Richtung Kanal bevorzugen und die Wassersättigung der GDL in der Umgebung wird herabgesetzt, wodurch eine bessere Gasversorgung des Katalysators gewährleistet ist [15]. Die dreidimensionale Analyse könnte auch zum Verständnis der Leistungssteigerung in Untersuchungen von Zellen mit perforierten GDLs beitragen [16]. Alink et. al. [17]

erklären diese Steigerung durch einen in-plane Transport flüssigen Wassers in Richtung Perforation, die wie eine Drainage wirkt. Zukünftige Untersuchungen könnten sich auf den Einfluss der GDL-Struktur (z.B. Perforation) auf die Wassertransportwege konzentrieren.

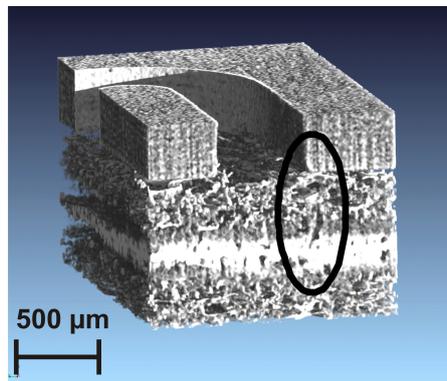


Abb. 4: Ausschnitt eines Tomogramms an der Stelle aus Abb. 3

4.2 Wassertransport durch größere Porenräume

Das nächste Beispiel zeigt radiographische Untersuchungen an einer kathodenseitigen Flowfield-Kanalbiegung (Abb. 5). Zuerst wurde ein Tropfen im Kanal gefunden. Nach 81 s verschwindet er, höchstwahrscheinlich wird er durch einen anderen, sich schnell durch den Kanal bewegenden Tropfen ausgetragen. Zur gleichen Zeit findet man plötzlich unter der Stegstruktur, neben der Kanalbiegung eine Wasserakkumulation, die auf einen größeren Porenraum in der GDL hindeutet.

Die Dynamik der Wasservorkommen an diesen beiden Stellen wird weiter im Detail untersucht. Der Wassertropfen im Kanal zeigt ein nahezu periodisches Verhalten mit einer Periodizität von ca. 30 Sekunden auf (Abb. 5 unten rechts). Er wächst langsam an, bis er plötzlich verschwindet und sich wieder neu bildet. Die Stelle unter dem Steg zeigt nur wenig Änderung bis auf einen Zeitpunkt: Nach 81 s erhöht sich plötzlich die durchstrahlte Wasserdicke, was darauf hindeutet, dass der Porenraum zur gleichen Zeit aufgefüllt wurde, zu welcher der Tropfen im Kanal verschwand. Es wird vermutet, dass größere Wassermengen, die sich durch den Kanal bewegten, den Tropfen mitgenommen und gleichzeitig Wasser in den freien Porenraum gedrückt haben.

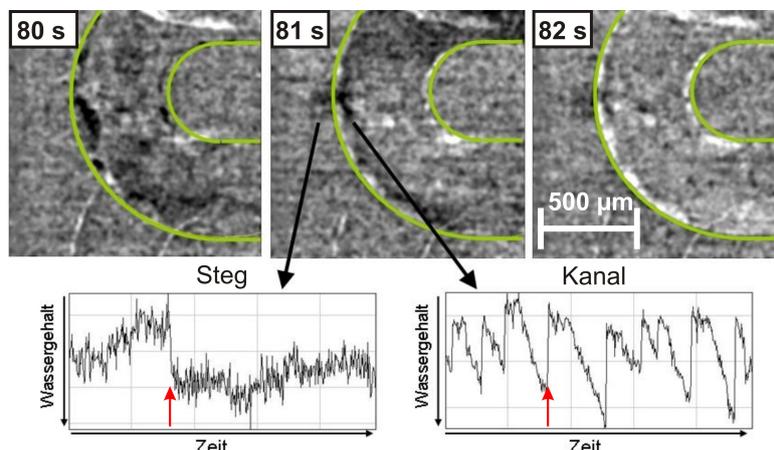


Abb. 5: Drei zeitlich aufeinanderfolgende Bilder, sowie der Wassergehalt an einer Stelle im Kanal und unter dem Steg

Der Bildausschnitt aus Abb. 5 wurde im Tomogramm identifiziert und ist in Abb. 6 dargestellt. Man erkennt deutlich einen großen Porenraum unter dem Steg am Flowfield-Kanal (Abb. 6, links, eingekreist). Die Pore besitzt eine große Öffnung zum Kanal hin mit ca. 100 μm Durchmesser. Ihre Tiefe in Strahlrichtung beträgt in etwa 100 μm . Eine Quantifizierung der hinzugekommenen Wasserdicke aus Abb. 5 ergibt in etwa 40 μm . Das impliziert, dass die Pore zu diesem Zeitpunkt nur zum Teil aufgefüllt wurde, bzw. schon teilweise gefüllt war.

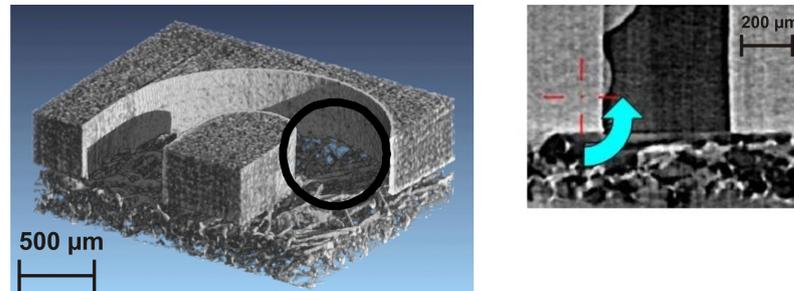


Abb. 6: Ausschnitt eines Tomogramms an der Stelle aus Abb. 5. Deutlich ist eine große Pore in der GDL unter dem Steg zu sehen. Diese Pore erklärt die radiographisch beobachteten Prozesse.

Der große Porenraum könnte als Reservoir dienen, welches Produktwasser enthält, das von der Membran her einen Weg in den Kanal nimmt und vermutlich den beobachteten Tropfen nährt. Darüber hinaus, wenn viel Wasser in der Zelle vorhanden ist, kann dieses Reservoir auch von der Kanalseite aus gefüllt werden. Wasser kann also auch vom Kanal aus in größere Poren eindringen, welche eine direkte Verbindung zum Kanal haben.

5. Fazit und Ausblick

Es wurden Wassertransportwege in Gasdiffusionsschichten von Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen untersucht. Durch die Kombination der in-situ Radiographie und der quasi in-situ Tomographie werden solche Transportwege in allen drei Raumdimensionen aufgedeckt. Es lässt sich ein Zusammenhang zwischen größeren GDL-Poren und MPL-Rissen mit bevorzugten Wassertransportwegen herstellen. Die Kombination von Radiographie mit Tomographie präsentiert sich als wertvolle Methode um Transportwege flüssigen Wassers in GDL Materialien zu charakterisieren.

6. Danksagung

Die gezeigten Arbeiten wurden vom BMBF im Rahmen des Projektes „RuN-PEM“ (Fördernummern 03SF0324 A/F) unterstützt.

7. Referenzen

- [1] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, in, vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [2] J. Garche, C.K. Dyer, P.T. Moseley, Z. Ogumi, D.A.J. Rand, B. Scrosati, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, in, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 4538.
- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 1 (2001) 5-39.
- [4] C.-Y. Wang, Chemical Reviews 104 (2004) 4727-4766.
- [5] I. Manke, C. Hartnig, M. Grunerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier, Applied Physics Letters 90 (2007) 174105.

- [6] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, N. Kardjilov, J. Banhart, W. Lehnert, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 134106.
- [7] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, H. Riesemeier, J. Goebbels, R. Kuhn, P. Krüger, J. Banhart, *Fuel Cells* 10 (2010) 26-34.
- [8] C. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, P. Krüger, R. Kuhn, H. Riesemeier, K. Wippermann, J. Banhart, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1559-1562.
- [9] R. Thiedmann, C. Hartnig, I. Manke, V. Schmidt, W. Lehnert, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B1339-B1347.
- [10] J. Banhart, A. Borbely, K. Dzieciol, F. Garcia-Moreno, I. Manke, N. Kardjilov, A.R. Kaysser-Pyzalla, M. Strobl, W. Treimer, *International Journal of Materials Research* 101 (2010) 1069-1079.
- [11] M. Capellas, *ESRFnews* 52 (2009) 12-13.
- [12] A. Schneider, Ch. Wieser, J. Roth, L. Helfen, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6349-6355.
- [13] W. Görner, M.P. Hentschel, B.R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 467-468 (2001) 703-706.
- [14] P. Zhou, C.W. Wu, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1408-1415.
- [15] Z. Lu, M.M. Daino, C. Rath, S.G. Kandlikar, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 4222-4233.
- [16] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 348-354.
- [17] R. Alink, D. Gerteisen, W. Mérida, *Fuel Cells* DOI: 10.1002/fuce.201000110 (2011) article in press.