

# Charakterisierung von Brennstoffzellen und Brennstoffzellensystemen mit Computertomographie

S. Griesser<sup>1</sup>, G. Buchinger<sup>1</sup>, T. Raab<sup>1</sup>,  
R. Hiesgen<sup>2</sup>, D. Meissner<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fachhochschule Wels, OET, Wels (A)

<sup>2</sup>Fachhochschule Esslingen, FB Grundlagen, Esslingen

## ***Zusammenfassung:***

Die Fachhochschule Wels beschäftigt sich seit geraumer Zeit in Zusammenarbeit mit der Firma alp<sup>2</sup>s fuel cell systems mit der Entwicklung von mikrotubulären Festoxidbrennstoffzellen. Durch den Einsatz der dreidimensionalen Computertomographie konnten hier schon nach kurzer Zeit entscheidende Ergebnisse bezüglich des Aufbaus der anfangs verwendeten Zellen erlangt werden. So konnten unter anderem Probleme bei den lokalen Schichtdicken des Elektrolytträgerröhrchens und auch bei den Elektroden detektiert werden. Mikroskopiemessungen ermöglichen ein ähnlich aussagekräftiges Ergebnis erst durch eine Vielzahl von Messungen an verschiedenen Stellen der Brennstoffzelle. Diese Ergebnisse sind von wesentlicher Bedeutung für die gute Funktion zukünftiger Brennstoffzellen. Unnötig dicke Schichten führen zu erheblichen Leistungsverlusten aufgrund zu großen Widerstandes des Elektrolyten und erhöhter Gasdiffusionsprobleme an den Elektroden. Zu dünne bzw. unterbrochene Schichten jedoch können zu elektrischen Leitungsproblemen führen. Zusätzlich kann auch mechanische Instabilität der Zelle als Folge eines zu dünnen Elektrolyten auftreten. Weiters konnten aufgrund dieser Messungen Porositäten in der Elektrolytschicht detektiert werden, welche neben verminderten mechanischen Festigkeiten vor allem ebenfalls zu geringeren Ionenleitfähigkeiten führen. Als besonders wichtig erwies sich die Computertomographie auch bei der Untersuchung der elektrischen Ableitungen der Elektroden. Schon die ersten Messungen zeigten, dass der elektrische Kontakt an der im Zellinneren befindlichen Anode besonders kritisch und mit einem bei den bisherigen Zellen verwendeten Metallkäfig sogar ungenügend ist.

Keywords: Computertomographie, 3D-Verfahren, Brennstoffzelle, SOFC

Jahrestagung der DGZfP, 2.–4. Mai 2005, Rostock

# 1 Einleitung

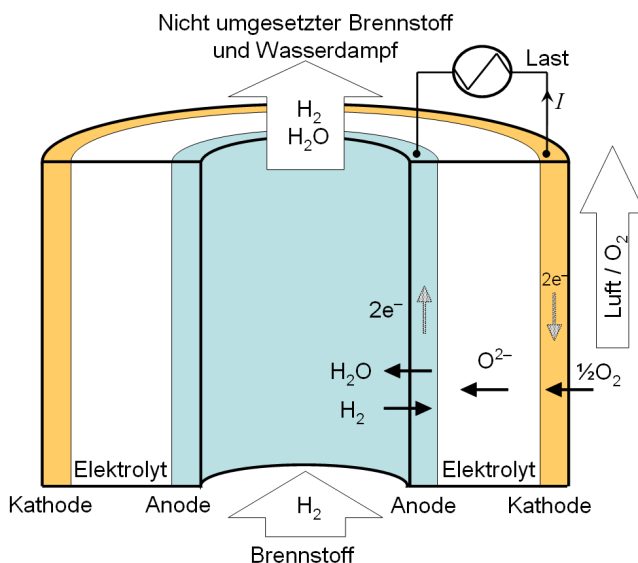
Die Brennstoffzellenforschung an der Fachhochschule Wels wird seit 2004 durch den Einsatz der Computertomographie (CT) ergänzt. Dabei wurde der Schwerpunkt auf die Entwicklung von mikrotubulären oxidkeramischen Brennstoffzellen gelegt (Abbildung 1), deren Untersuchung bei hoher Auflösung ( $\mu$ -CT) erfolgt. Auch der Verbund vieler kleiner Brennstoffzelleneinheiten zu einem Modul, dem Stack, wird mit 3D-CT vermessen. Messungen unter Betriebsbedingungen bei ca. 900 °C befinden sich zur Zeit in Vorbereitung.



**Abbildung 1:** Foto einer mikrotubulären Brennstoffzelle

## 1.1 Die oxidkeramische Brennstoffzelle

Bei dem in unseren Untersuchungen verwendeten Brennstoffzellentyp wird als Elektrolyt eine Keramik (meist Zirkonoxid mit Zusätzen von Yttrium, „YSZ“) verwendet, woher auch der englische Name „Solid Oxide Fuel Cell“ (SOFC) kommt. Das Oxid dieser Brennstoffzelle leitet bei hohen Temperaturen von ca. 800 – 1000°C Sauerstoffionen ( $O^{2-}$ ) in ausreichender Menge. Auf beiden Seiten der Elektrolytmembran werden poröse Elektroden aus keramischen Materialien

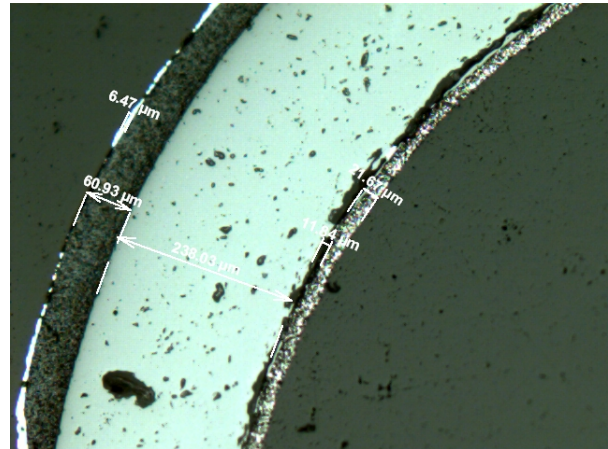


**Abbildung 2:** Funktionsprinzip der mikrotubulären SOFC mit Wasserstoff

aufgebracht. An den so entstehenden Grenzschichten laufen folgende Reaktionen ab: *Kathode / Elektrolyt:*  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2 O^{2-}$  *Elektrolyt / Anode:* Oxidation des Brennstoffs (z.B.  $H_2$ )  $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ . Dies ist auch in Abbildung 2 ersichtlich. Die Elektronen fließen nicht durch die elektrisch isolierende Oxidschicht, sondern werden über Anode / elektrischer Verbraucher / Kathode geleitet und verrichten elektrische Arbeit an der Last. Durch die Porosität der Anode bzw. Kathode können die entsprechenden Gase zur Reaktionsschicht gelangen.

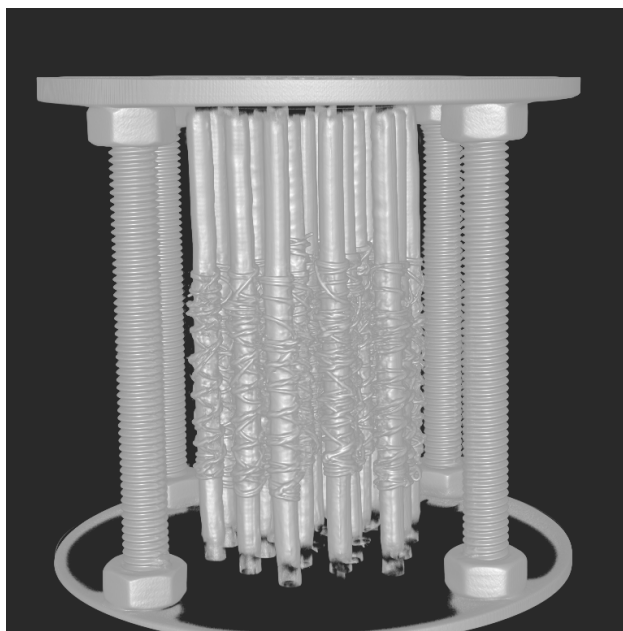
## 1.2 Die SOFC Einzelzelle

Der Aufbau des Messobjekts sieht folgendermaßen aus: Die tragende mechanische Struktur ist die Oxidkeramik oder Membran der Brennstoffzelle, die aus einer 150 – 300  $\mu\text{m}$  dicken Schicht aus YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) besteht. An der Röhreninnenseite wird als Anode eine dünne, poröse Nickelschicht mit ca. 10 – 50  $\mu\text{m}$  Schichtdicke aufgetragen. Eine zusätzliche elektrische Ableitung im Inneren des Röhrens erhöht den Leitwert der Nickel-Anode. Die Kathode an der Außenseite des Röhrens besteht aus typ. 10 – 50  $\mu\text{m}$  LSM (Lanthan Strontium Manganat). Darauf befindet sich die elektrische Ableitung der Kathode aus Silber, die von wenigen  $\mu\text{m}$  bis zu mehreren 10  $\mu\text{m}$  variieren kann. Ein typisches Schnittbild zeigt Abbildung 3.



**Abbildung 3:** Das Schlibbild der Einzelzelle gibt den Aufbau wieder: Ni-Anode, Membran aus YSZ, Kathode aus LSM, Ag-Ableitung — von innen nach außen

## 1.3 Das SOFC Brennstoffzellensystem (Stack)



**Abbildung 4:** Der Brennstoffzellen-Stack: Bildrekonstruktion aus den CT-Daten

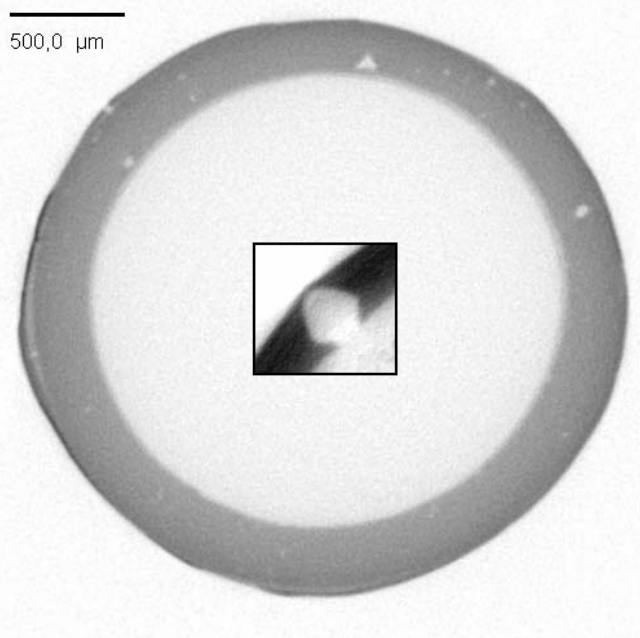
Der Brennstoffzellen-Stack besteht aus 19 Einzelzellen, die in hexagonaler Struktur angeordnet sind. Die Enden der Zellen sind in einem Kontaktblech gasdicht eingebettet, von wo sie von außen mit Brenngas versorgt werden. In einem Modellaufbau ersetzen mechanische Abstandshalter aus Stahl die Reaktor-Außenwand und halten die Kontaktbleche in Position. In Abbildung 4 sieht man den Modellaufbau eines Stacks. die dünnen Kontaktbleche der Einzelzellen sind hier nicht zu erkennen, die Elektrolytröhren scheinen hier unterbrochen zu sein.

## 2 Einzelzellenmessungen

Die hier vermessenen Brennstoffzellen-Röhrchen sind ca. 50 mm lang und haben 3 mm im Durchmesser. Die  $\mu$ -CT Aufnahmen wurden an ausgewählten Stellen gemacht und haben typisch ca. 6  $\mu$ m Voxelgröße. Sie sind hier nach inhaltlichen Kriterien geordnet.

### 2.1 Qualität der Keramik

Um eine gute Ionenleitfähigkeit zu erhalten, ist es sehr wichtig, dass im Elektrolyt möglichst wenig Poren vorhanden sind. Zur Überprüfung der Elektrolyt-Porosität eignet sich die 3D-CT hervorragend. Anzahl, Größe und Verteilung der Poren und damit die Qualität des Elektrolyt-Materials können so bestimmt werden (vgl. Abbildung 5). Risse und Durchgänge in der Membran können ebenfalls detektiert werden, die sonst zu einem Verbrennen des Wasserstoffs führen würden. Brennstoffzellen mit solchen Lecks sind nicht funktionstüchtig. Auch längere Risse und große Poren sind wegen der erzeugten Materialspannungen unerwünscht, da diese potentielle Bruchstellen des Röhrchens darstellen. Die Geometrie der Keramik ist ein wichtiger Punkt in der Qualitätsbeurteilung. Hier können mit der Auswertesoftware die Daten der 3D-CT gut bearbeitet und Rundheit sowie Krümmung des Röhrchens bestimmt werden. Kleine geometrische Abweichungen können zu Montageproblemen beim Stackbau führen.



**Abbildung 5:** Axialer CT-Querschnitt durch das Röhrchen: Poren verschiedener Größe vermindern die Ionenleitfähigkeit; **Bild im Bild:** "Loch": potentielle Bruchgefahr; thermische Umsetzung des Brennstoffs

### 2.2 Vermessung der Anodenschicht

Die Umsetzung des Brennstoffs an der Anode und damit die Wahl der richtigen Dicke der Anode ist einer der kritischsten Optimierungsparameter. Mit Hilfe der 3D-CT kann die Anodendicke und deren Homogenität bestimmt werden. Diese lassen Rückschlüsse auf die Beschichtungsart und -menge zu. Im Gegensatz zu einer zerstörenden (aber genaueren) Messmethode wie der elektronen-

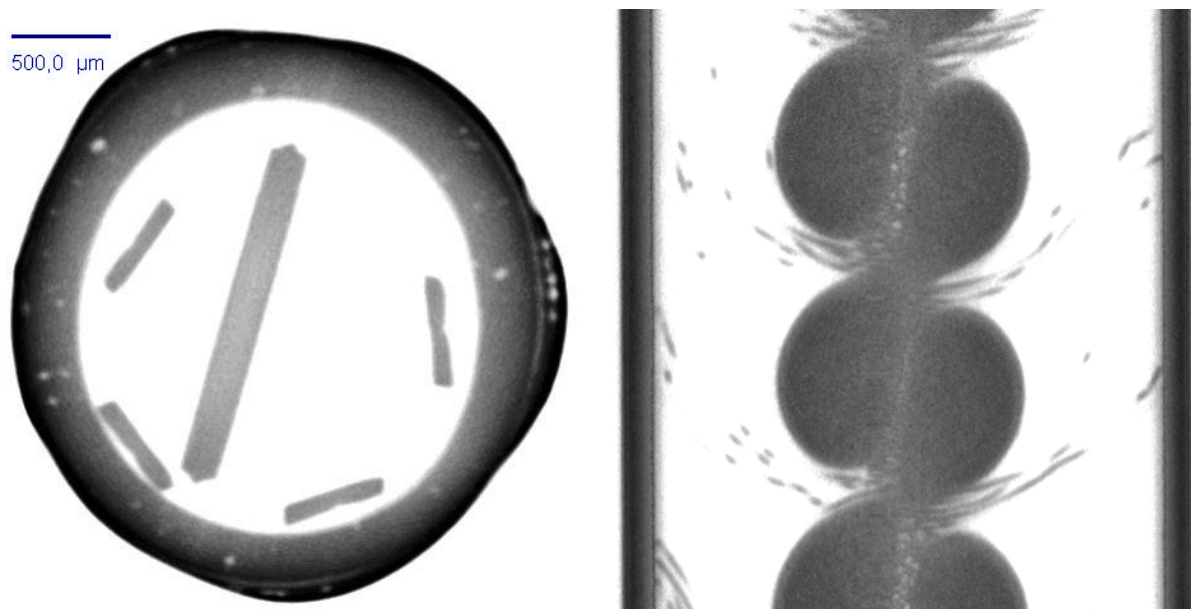


mikroskopischen Untersuchung von Schliffbildern hat die 3D-CT den Vorteil der Einfachheit und Schnelligkeit. Sie erlaubt außerdem die großflächige Schichtdicken- bzw. Homogenitätsmessung. Abbildung 6 zeigt eine Schichtdickenbestimmung der Anodenschicht im Inneren des Brennstoffzellenröhrchens.

**Abbildung 6:** Längsschnitt durch die Brennstoffzelle zur Schichtdickenbestimmung

### 2.3 Kontaktierung der Anode / Stromableitung

Die Ableitung des Stromes von der Anode aus dem Röhrcheninneren ist, wie die CT-Bilder zeigen, keine triviale Aufgabe. Die CT ist hier gegenüber allen anderen (zerstörenden) Meßmethoden im Vorteil, da durch externe Krafteinwirkung beim Zerstören der Probe das Ableitungsmaterial leicht verbogen werden kann und so die Aussagen verfälscht werden. Am Beispiel der 'cage'-Ableitung in Abbildung 7a erkennt man, dass es in diesem Fall nur wenige Kontaktpunkte des Stromableiters mit der Anode gibt. Dies führt zu einem erhöhten Ableitungswiderstand und folglich zu einem viel schlechteren Wirkungsgrad der Brennstoffzelle.



**Abbildung 7:** a) Querschnitt durch die Brennstoffzelle: Die innere Ableitung der Variante 'cage' kontaktiert die Anodenschicht sehr schlecht. b) Längsschnitt durch Brennstoffzelle: Die neu entwickelte Ableitung hat viele Kontaktstellen zur Anode.

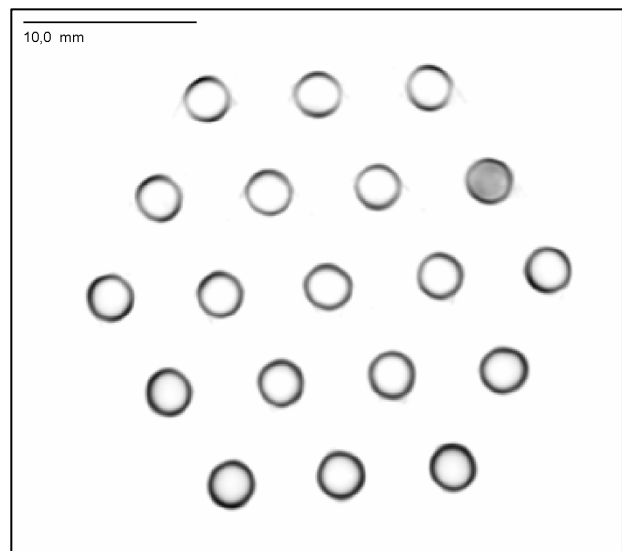
Eine neue Ableitungsvariante mit radialen Kontaktierungsdrähten wurde an der FH-Wels entwickelt und zeigt hier ein besseres Kontaktierungsverhalten, wie aus Abbildung 7b zu entnehmen ist.

### 3 Messungen am Stack

Der Stack kann aufgrund seiner Größe nicht mehr so hoch wie die Einzelzelle aufgelöst werden. Bei den bisherigen Messungen wurden Auflösungen von ca. 60 µm Voxelgröße erreicht.

#### 3.1 Qualitätskontrolle bei der Prototypenentwicklung

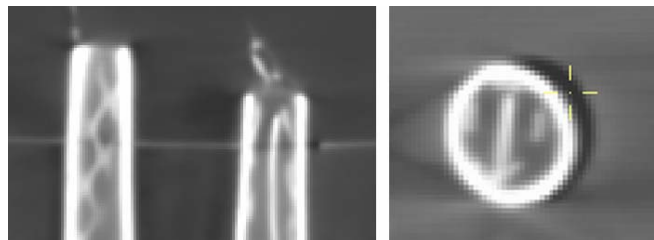
Ein weiterer Anwendungsfall der 3D-CT in der Entwicklung von Brennstoffzelleneinheiten ist die Abschlusskontrolle vor einem Probelauf des Prototypen. Um möglichst viele Fehler bei der Einzelanfertigung auszuschließen, ist vor der Inbetriebnahme eine Endkontrolle – auch an von außen nicht einsehbaren Stellen – nötig. Hier können z.B. Fehler wie ein verstopftes Röhrchen (Abbildung 8) oder eine falsch angebrachte Stromableitung detektiert werden.



**Abbildung 8:** Querschnitt durch einen Brennstoffzellen-Stack: Verstopftes Röhrchen.

#### 3.2 Kontaktstellen Röhrchen – Material

Die Verbindung zwischen den einzelnen Zellen zum umgebenden Stack-Material muss gasdicht sein, da sonst der Treibstoff mit dem Luftsauerstoff thermisch umgesetzt wird. Die Kontrolle der Passung des Stack-Materials mit der Einzelzelle erfolgt in der Entwicklung mit Hilfe der CT (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Längs- (li.) und Querschnitt (re.) durch einen Brennstoffzellen-Stack: **li:** gute und schlechte Einpassung **re:** Das Kreuz markiert die undichte Stelle.

## **4 Zusammenfassung**

Die 3D-CT ist eine sehr gute Methode zur Material- und Fehlerkontrolle sowie für Geometrie- und Abstandsmessungen bei der Brennstoffzellen-Entwicklung. Sowohl hochauflösende  $\mu$ -CT Messungen an einzelnen Zellen als auch Messungen mit niedrigerer Auflösung an Brennstoffzellensystemen brachten einen wesentlichen Entwicklungsfortschritt an der FH-Wels.

## **5 Danksagung**

Das Projekt „Zerstörungsfreie und in-situ-Charakterisierung von Bauteilen und Werkstoffen unter besonderer Berücksichtigung von Brennstoffzellen“ ist ein *FHplus* Förderprogramm der FFG.