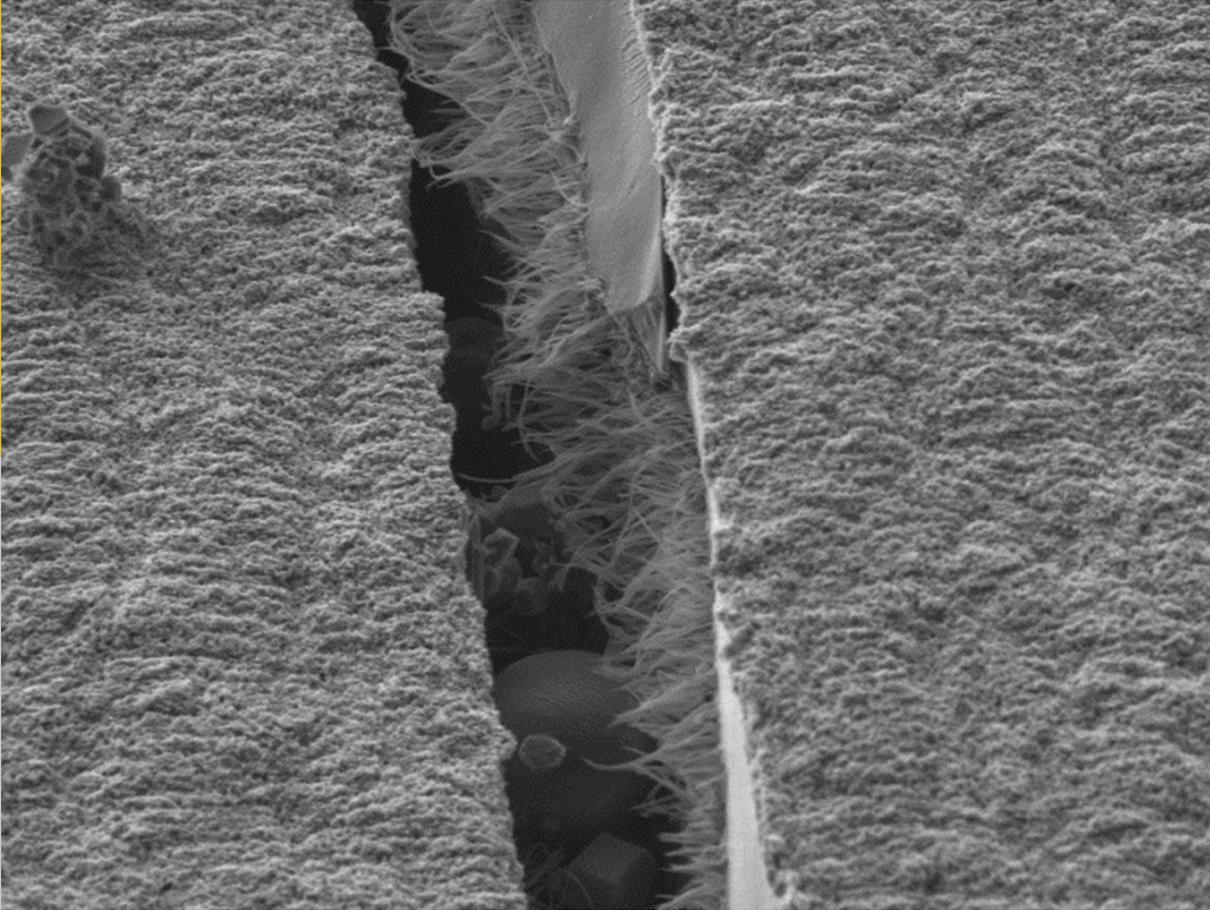


Neue Charakterisierungsmethoden für die Gasdiffusionslage in PEM-Brennstoffzellen vor dem Hintergrund produktionsprozessbedingter Materialschwankungen

Stephan Mathias Bach



Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 286
ISBN 978-3-95806-088-3

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Neue Charakterisierungsmethoden für die Gasdiffusionslage in PEM-Brennstoffzellen vor dem Hintergrund produktionsprozessbedingter Materialschwankungen

Stephan Mathias Bach

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 286

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-088-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 286

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-088-3

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Im Rahmen einer Optimierung des Gasdiffusionslagen-Herstellungsprozesses mittels statistischer Versuchsplanung wurden 12 Materialien hergestellt, die sich lediglich durch die Veränderung von Beschichtungs- und Imprägnierungsparametern unterscheiden. Bei der Charakterisierung der wichtigsten Materialeigenschaften konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Dennoch führten drei der Materialien in 20-zelligen Brennstoffzellenstapeln bei einem Betriebspunkt von 40°C zu Leistungsverlusten um bis zu 50 %.

Ziel dieser Arbeit war es, die produktionsprozessbedingten Materialschwankungen zu untersuchen und neue Charakterisierungsmethoden zu entwickeln, die einen Rückschluss auf die Ursache der geringeren Brennstoffzellenleistungen geben. Dabei wurde im ersten Schritt ein Verfahren zur hochauflösenden Messung der Gasdiffusionslagenoberfläche entwickelt und zum Patent angemeldet. Mit diesem innovativen Messaufbau konnte die kompressionsabhängige Rauheit der mikroporösen Schicht, die Wölbung der Gasdiffusionslage in den Kanal und einzelne Fehlstellen untersucht werden.

Anschließend wurde mittels der Validierung und Übertragung der Messung des Sauerstofftransportwiderstandes eine Methode bereitgestellt, die es ermöglicht, frühzeitig und kostengünstig den Einfluss der Gasdiffusionslage auf bestimmte Betriebspunkte im Brennstoffzellenstapel vorherzusagen. Dabei wurde, neben den trockenen und gesättigten Sauerstofftransportwiderständen, ein weiterer Zustand mit sehr hohen Widerständen entdeckt. Durch weitere Experimente und Untersuchungen mittels kryo-REM und Laserperforation konnte die Annahme bestätigt werden, dass flüssiges Wasser in der Grenzschicht zwischen der kathodenseitigen Elektrode und der mikroporösen Schicht der Gasdiffusionslage zu den hohen Sauerstofftransportwiderständen führt. Durch die abschließende Übertragung der Erkenntnisse auf die Ausgangsproblematik konnte gezeigt werden, dass die Leistungseinbrüche im Brennstoffzellenstapel bei 40°C auf das Fluten der CCM-MPL Grenzschicht zurückzuführen sind und durch die Messung des Sauerstofftransportwiderstandes in definierten Betriebspunkten vorhergesagt werden können.

Abstract

Within the scope of the optimization of the gas diffusion layer production process, 12 materials were made using the Design of Experiments method. The 12 cathode gas diffusion layers have the same carbon fiber substrate and only differ in terms of process parameters for impregnation and micro porous layer coating. During short stack testing at 40°C three of the materials unexpectedly lead to a loss of power of over 50 %, although standard ex-situ characterization showed no significant difference between the 12 materials.

The aim of this work was to study the production process induced material variation and to develop new characterization methods to understand the cause of the power loss. In a first step an optical high-resolution method was developed which characterizes the gas diffusion layer roughness under compression as well as the camber of carbon fiber substrate into the channel and the behavior of irregularities with increasing compression.

Afterwards a method for measuring the oxygen transport resistance was validated and applied on current gas diffusion layers. The results show that this method offers a cost-efficient way to forecast the performance of fuel cell stacks in normal operating points. Beside the known dry and wet oxygen transport resistance plateaus, an additional state of unexpected high resistances was found. Further testing by means of kryo-SEM and laser perforation showed the presence of excessive liquid water in the CCM-MPL-interface at low temperature operating points. The application of these findings on the initial problem show that the GDL induced power loss in short stacks at 40°C can be assigned to CCM-MPL interface flooding, which can be predicted with the method for measuring the oxygen transport resistance.

Inhalt

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	IV
Abkürzungen.....	IV
Formelzeichen	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Hintergrund und Zielsetzung der Arbeit.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Aufbau und Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle	3
2.1.1 Polymer-Elektrolyt-Membran	5
2.1.2 Elektroden.....	6
2.1.3 Gasdiffusionslage.....	7
2.1.4 Bipolarplatte	8
2.2 Verlustmechanismen in der PEM-Brennstoffzelle	9
3 Aktueller Stand der GDL-Forschung.....	12
3.1 Arten und Herstellungsprozesse	12
3.2 Mechanische Eigenschaften der GDL und deren Messung.....	15
3.3 Oberflächenstruktur	19
3.4 Transportmechanismen und deren Charakterisierung	20
3.4.1 Ladungstransport	21
3.4.2 Wärmetransport	23
3.4.3 Gastransport	25
3.4.4 Flüssigwassertransport	36
3.5 Zusammenfassung und offene Fragestellungen	38
4 Angewandte Messverfahren	40
4.1 Mechanische Eigenschaften	40
4.2 Elektrische Eigenschaften.....	43
4.3 Thermische Eigenschaften	44
4.4 Stofftransporteigenschaften	45
4.5 In-situ-Messungen	51

4.5.1	Short-Stack-Messungen.....	51
4.5.2	Einzelzellenmessungen.....	52
4.5.3	Grundlagen der statistischen Versuchsplanung.....	54
5	Statistische Auswertung von Short-Stack- und Ex-situ-Messergebnissen.....	57
5.1	Bereitstellung von GDL-Materialvariationen mittels statistischer Versuchsplanung	57
5.2	In-situ-Ergebnisse.....	58
5.2.1	Short-Stack-Ergebnisse	58
5.2.2	Einzelzellenmessungen.....	61
5.3	Ergebnisse der Ex-situ-Charakterisierung.....	62
5.3.1	Mechanische und geometrische Eigenschaften.....	62
5.3.2	Elektrische und thermische Eigenschaften	64
5.3.3	Stofftransporteigenschaften.....	65
5.4	Statistische Auswertung der gewonnenen Messreihen	68
5.5	Zusammenfassung und Erkenntnisse	71
6	Optische Charakterisierung der MPL-Struktur unter Druck	73
6.1	Grundidee und Vorversuche	73
6.2	Konzeptvorstellung	75
6.3	Darstellung der druckinduzierten MPL-Strukturveränderung.....	77
6.3.1	Voruntersuchungen für die Messung der MPL-Struktur unter Druck.....	77
6.3.2	Optische Ermittlung der MPL-Anpressdruckverteilung.....	81
6.3.3	Übertragung auf die Versuchsmaterialien.....	82
6.4	Weitere Anwendungen der Methode.....	84
6.5	Zusammenfassung	85
7	Einzelzellenmessungen bei Grenzstromdichte.....	87
7.1	Validierung der Methode zur Messung des <i>oxygen transport resistance</i>	87
7.1.1	Grenzstromdichte bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen	88
7.1.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit	90
7.1.3	Knudsen- und molekulare Diffusion.....	94
7.1.4	Kompressionsabhängigkeit	97

7.2	Übertragung der Methode auf die GDL-Materialien.....	98
7.3	Zusammenfassung und Erkenntnisse.....	101
8	Kryo-SEM-Analyse zur Untersuchung des Flüssigwassertransportes.....	103
8.1	Betriebsbedingungen.....	103
8.2	Ergebnisse der Kryo-REM-Untersuchung.....	104
9	Validierung der Ergebnisse mittels Laserperforation.....	109
9.1	MPL-Modifikation mittels Laserperforation.....	109
9.2	Einzelzellenmessung der modifizierten Materialien.....	111
9.3	Zusammenfassung und Erkenntnisse.....	114
10	Übertragung der Ergebnisse auf die Ausgangsproblematik.....	117
11	Zusammenfassung.....	119
12	Literaturverzeichnis.....	121
13	Anhang.....	135
13.1	Chapman-Enskog Theorie und das Lennard-Jones Potenzial.....	135
13.2	3D-Mikroskopie mittels Fokusvariation.....	137
13.3	Sauerstofftransportwiderstand der Versuchsgasdiffusionslagen.....	140
13.4	Messaufbau und Probenpräparation für Kryo-REM-Aufnahmen der MEA.....	146
13.5	Kryo-REM-Aufnahmen einer Sublimationssequenz.....	147

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

μ-CT	Mikrocomputertomographie
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
BET	Brauner-Emmett-Teller
CCD	Charge-Coupled Device
CCM	Catalyst Coated Membrane
CNT	Carbon Nano Tube
CT	Computertomographie
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle
DVR	Druckverformungsrest
FIB	Focused Ion Beam
GDL	Gasdiffusionslage
HT	Hochtemperatur
LED	Leuchtdiode
MCFC	Schmeltschmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MPL	Micro Porous Layer
NMR	Kernspintomographie
NT	Niedertemperatur
NTC	Negative Temperature Coefficient
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PAN	Polyacrylnitril
PEM	Polymer Electrolyte Membrane

PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PTFE	Polytetrafluorethylen
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
RH	Relative Feuchte
SOFC	Oxidkeramische Brennstoffzelle
WKM	Wicke-Kallenbach-Methode

Formelzeichen

a) Lateinische Formelbuchstaben

A	[m ²]	Fläche
B	[m]	Breite
b	[m]	Breite
c	[mol/m ³]	Konzentration
D_{12}	[m ² /s]	Binärer Diffusionskoeffizient
D_{eff}	[m ² /s]	Effektiver Diffusionskoeffizient
D_{O_2}	[m ² /s]	Ternärer Sauerstoffdiffusionskoeffizient
d_{pore}	[m]	Porendurchmesser
DVR	[-]	Druckverformungsrest
F	[C/mol]	Faraday-Konstante
F	[N]	Kraft
G	[J]	Freie Enthalpie
ΔH	[J]	Standardreaktionsenthalpie

H	[J]	Enthalpie
H	[m]	Mittlere Wölbung der Wasser-Luft-Grenzschicht
I	[A]	Strom
i_0	[A/m ²]	Austauschstromdichte
i_D	[A/m ²]	Aktivierungsstromdichte
i_{Lim}	[A/m ²]	Grenzstromdichte
k	[m ²]	Permeabilität
k_i	[m/s]	Durchlässigkeitsbeiwert
k_b	[J/K]	Boltzmann-Konstante
Kn	[-]	Knudsenzahl
L	[m]	Länge
M	[kg/mol]	Molare Masse
m	[-]	Steigung
\dot{n}	[mol/s]	Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
p_c	[bar]	Kapillardruck
p_{sat}	[bar]	Sättigungsdampfdruck
p_w	[bar]	Dampfdruck
\dot{Q}	[W]	Wärmestrom
R	[J/(mol K)]	Allgemeine Gaskonstante
r	[Ohm/m ²]	Flächenbezogener elektrischer Widerstand
R	[Ohm]	Elektrischer Widerstand
r_a	[m]	Außenradius
r_i	[m]	Innenradius

R_n	[s/cm]	Druckunabhängiger Sauerstofftransportwiderstand
R_{total}	[s/cm]	Gesamter Sauerstofftransportwiderstand
ΔS	[J/K]	Entropieänderung
S_a	[m]	Flächenbezogene mittlere arithmetische Höhe
S_h	[-]	Sherwood-Zahl
S_q	[m]	Flächenbezogene mittlere quadratische Höhe
T	[K]	Thermodynamische Temperatur
T_0	[K]	Obere mittlere Temperatur
T_U	[K]	Untere Prozesstemperatur
U_{rev}^0	[V]	Reversible Zellspannung im Standardzustand
u	[m/s]	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit
u	[m/s]	Mittlere Strömungsgeschwindigkeit
U_{rev}	[V]	Gleichgewichtsspannung
U_{th}	[V]	Thermoneutrale Zellspannung
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /s]	Flussrate
V_n	[m ³]	Normvolumen
x	[m]	Koordinatenrichtung
x	[-]	Stoffmengenanteil
f	[-]	Formfaktor
y	[m]	Koordinatenrichtung
z	[-]	Anzahl der transferierten Elektronen
z	[m]	Koordinatenrichtung

b) Griechische Formelbuchstaben

α	[-]	Durchtritts- oder Symmetriefaktor
γ	[J/m ²]	Oberflächenspannung
δ	[m]	Dicke der Gasdiffusionslage
δ_N	[m]	Dicke der Konzentrationsschicht
ε	[-]	Porosität
ε^m	[-]	Empirischer Exponent
λ	[W/m K]	Spezifische thermische Leitfähigkeit
λ_{Gas}	[m]	Mittlere freie Weglänge
λ_{TP}	[W/m K]	Spezifische thermische Durchgangleitfähigkeit
η_0	[V]	Ruheüberspannung
η_D	[V]	Durchtrittsüberspannung
η_i	[(N s)/m ²]	Dynamische Viskosität
η_{Kon}	[V]	Konzentrationsüberspannung
η_Ω	[V]	Ohmsche Überspannung
η_{th}	[-]	Thermischer Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine
σ	[m/(Ohm mm ²)]	Spezifischer Leitwert
σ_{12}	[Å]	Kollisionsdurchmesser
τ	[-]	Tortuosität
θ	[-]	Kontaktwinkel
ν	[mol/m ³]	Diffusionsvolumen

1 Einleitung

Die Energiewende und die damit verbundenen Klimaschutzziele stellen große technologische und wirtschaftliche Herausforderungen dar. Insbesondere die angestrebte Reduktion der Emission von Treibhausgasen in Deutschland bis zum Jahr 2020 um 40 % gegenüber dem Stand von 1990 gelingt ohne den intensiven Einsatz erneuerbarer Energien und alternativer Antriebskonzepte nicht. In der stationären sowie mobilen Anwendung hat die Brennstoffzellentechnik ein großes Potenzial, als Schlüsseltechnologie zur Erfüllung der Klimaschutzziele beizutragen.

Der Rückbau von Kohle- und Atomkraftwerken und die vermehrte Stromerzeugung mittels Wind- und Sonnenenergie führen zu starken Schwankungen des Stromangebots. Bei geringer Stromabnahme kann die überschüssige elektrische Energie zur Elektrolyse von Wasser genutzt werden, wobei Wasserstoff als chemischer Energieträger dient. Bei hoher Stromabnahme kann die chemische Energie des Wasserstoffs emissionsfrei und mit vergleichsweise hohem Wirkungsgrad mittels Brennstoffzellen in elektrische Energie überführt werden. Dadurch kann die Wasserstoffherstellung, -speicherung und die Nutzung in Brennstoffzellen zur CO₂-neutralen Netzstabilisierung genutzt werden.

Zur Erreichung der Klimaschutzziele müssen 95 % der neu zugelassenen Fahrzeuge ab dem Jahr 2020 weniger als 95 Gramm CO₂ pro Kilometer ausstoßen. Neben dem batterieelektrischen Antrieb kann die Brennstoffzelle einen großen Beitrag zum lokal emissionsfreien Fahren liefern und dabei einen Nutzungskomfort bezüglich großer Reichweite und Verfügbarkeit gewährleisten. Hier planen nahezu alle großen Automobilhersteller, in den nächsten 5 bis 10 Jahren Brennstoffzellenfahrzeuge in das Produktportfolio aufzunehmen. Zudem unterstützen Förderungsprojekte und Wirtschaftsinitiativen den Ausbau der Wasserstoffinfrastruktur.

1.1 Hintergrund und Zielsetzung der Arbeit

Durch den stetig steigenden Einsatz von Brennstoffzellen steigt der Bedarf an Membranen, Elektroden, Gasdiffusionslagen, Bipolarplatten und Systemkomponenten. Dabei wandelt sich die Fertigung der hochentwickelten Funktionsschichten von einer Labor- und Kleinserienherstellung zu einer automatisierten Großserienproduktion. In Bezug auf die Gasdiffusionslage bedeutet dies die Herstellung, Imprägnierung und Beschichtung des ca. 200 µm dicken Kohlenstofffaserwerkstoffs in einem Rolle-zu-Rolle-Prozess.

Bei der aktuellen Umstellung der Gasdiffusionslagenproduktion von einem diskontinuierlichen Kleinserienprozess zu einer Fließfertigung zeigt sich, dass die Herstellungsparameter nur bedingt übertragbar sind und Prozessschwankungen starke Auswirkungen auf die Leistung und Wirtschaftlichkeit haben können.

Im Rahmen einer Optimierung des Gasdiffusionslagen-Herstellungsprozesses mittels statistischer Versuchsplanung wurden 12 Materialien hergestellt, die sich lediglich durch die Veränderung von Beschichtungs- und Imprägnierungsparametern unterscheiden. Bei der Charakterisierung der wichtigsten Materialeigenschaften konnten keine Auffälligkeiten festgestellt

werden. Dennoch führten drei der Materialien in einem 20-zelligen Brennstoffzellenstapel zu Leistungsverlusten um bis zu 50 %.

Ziel dieser Arbeit ist es, die produktionsprozessbedingten Materialschwankungen zu untersuchen und neue Charakterisierungsmethoden zu entwickeln, die einen Rückschluss auf die Ursache der geringeren Brennstoffzellenleistungen geben. Dabei soll eine Methode bereitgestellt werden, die es ermöglicht, frühzeitig und kostengünstig den Einfluss der Gasdiffusionslage auf bestimmte Betriebspunkte im Brennstoffzellenstapel vorherzusagen.

Das Vorgehen bei der Ausarbeitung und die Struktur der vorliegenden Arbeit sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Nach der Darstellung der Grundlagen und des Stands der Technik werden die Ausgangssituation und die vorliegenden Messergebnisse erörtert. Durch die Ausweitung der statistischen Untersuchung werden Ansätze für die Entwicklung neuer Charakterisierungsmethoden entwickelt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird ein Verfahren zur optischen Strukturuntersuchung unter Druck entwickelt. Als zweiter Ansatzpunkt wird das Verfahren zur Messung des Sauerstofftransportwiderstandes validiert und auf aktuelle Materialien übertragen. Anschließend wird die entwickelte Hypothese zur Ursache der Leistungsschwankungen durch weiterführende Messungen belegt. Abschließend werden die Ergebnisse der beiden Lösungswege auf die Ausgangssituation übertragen.

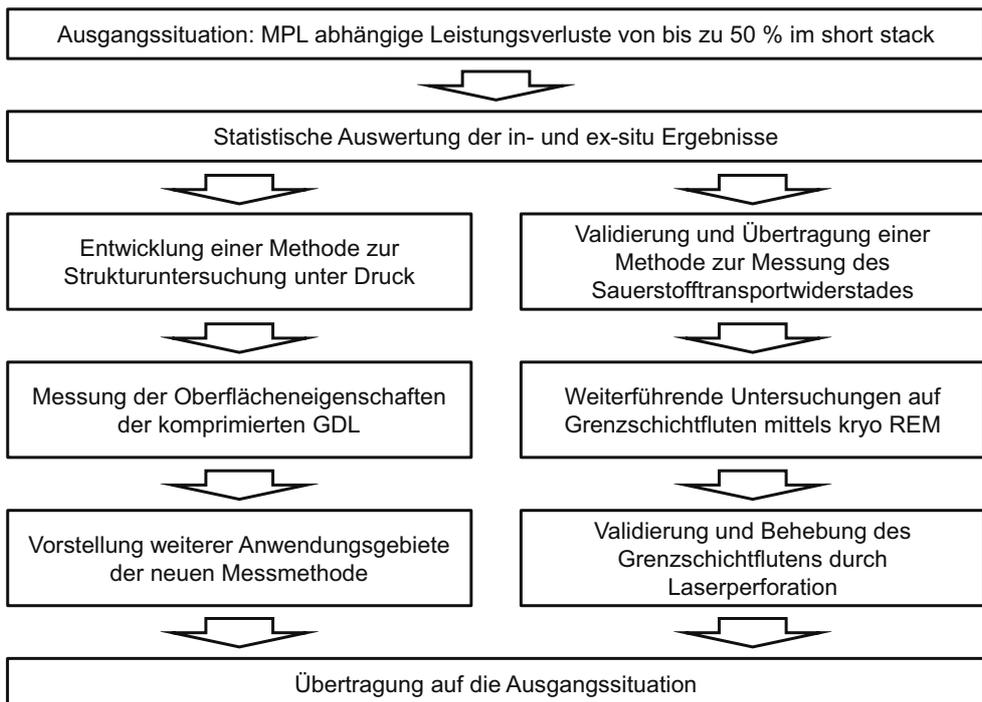


Abbildung 1.1: Struktur der vorliegenden Arbeit

2 Grundlagen

Der Begriff Brennstoffzelle bezeichnet eine elektrochemische Einheit, bei der die chemische Energie eines kontinuierlich zugeführten Oxidans und Brennstoffs in elektrische Energie und Verlustwärme überführt werden. Im Gegensatz zu einer Batterie unterliegen die Elektroden und der Elektrolyt keinen Veränderungen [1]. Es existieren unterschiedliche Arten von Brennstoffzellen, die nach ihrer Betriebstemperatur, der Art des Elektrolyten oder des verwendeten Brennstoffs unterschieden werden. Dabei wird zwischen der alkalischen Brennstoffzelle (AFC), der Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC), der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC), der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC), der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) und der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) differenziert [3].

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich auf die wasserstoffbetriebene PEM-Brennstoffzelle eingegangen, welche auf der Seite der Anode Wasserstoff oxidiert und auf der Kathodenseite Sauerstoff reduziert. Die PEM-Brennstoffzelle bietet besonders in der automobilen Anwendung viele Vorteile. Hier ist die Möglichkeit zum hochdynamischen Betrieb hervorzuheben, welcher es ermöglicht, den Betriebspunkt individuell dem Leistungsbedarf des Fahrzeugs anzupassen. Eine Herausforderung bei PEM-Brennstoffzellen, der sich diese Arbeit insbesondere widmet, ist die Begrenzung des Stofftransportes durch das Auftreten von flüsigem Wasser. Im nachfolgenden Abschnitt werden der Aufbau und das Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle weiterführend erläutert.

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle

Die PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA), welche von zwei Bipolarplatten umschlossen wird. Die weniger als 350 μm dicke MEA setzt sich aus der Polymerelektrolytmembran (PEM), zwei Elektroden und zwei Gasdiffusionslagen zusammen. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau der PEM-Brennstoffzelle. Das Kernstück bildet die Polymerelektrolytmembran, welche als saurer Elektrolyt dient und somit den Ionen-transport von Anode zu Kathode ermöglicht. Für die elektrochemische Reaktion befinden sich auf beiden Seiten der Membran Elektroden, die aus einem feinen Edelmetall-Kohlenstoff-Gemisch bestehen. Dieser Verbund aus Elektroden und Membran, der auch als Catalyst-Coated Membrane (CCM) bezeichnet wird, wird auf beiden Seiten von einer Gasdiffusionslage umschlossen.

Eine Hauptaufgabe der Gasdiffusionslage ist es, eine gleichmäßige Diffusion der Reaktanden über die gesamte Katalysatorschicht zu ermöglichen. Dabei wird die Permeation der Gase zu den Elektroden durch die poröse Struktur der Gasdiffusionslage behindert. Der daraus resultierende diffusionsgetriebene Gastransport begünstigt eine homogenere Stoffumsetzung über die gesamte Elektrodenfläche. Eine weitere Aufgabe dieser Schicht ist die Gewährleistung einer hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit. Dabei werden die thermischen und elektrischen Widerstände durch den flächigen Kontakt von Gasdiffusionslage und Elektrode minimiert.

Abschließend werden die Gasdiffusionslagen von Bipolarplatten umgeben. Diese besitzen Strömungskanäle, die die Gaszufuhr zu den porösen Strukturen und den Abtransport des Produktwassers ermöglichen. Zudem dienen sie dem Elektronen- und Wärmetransport.

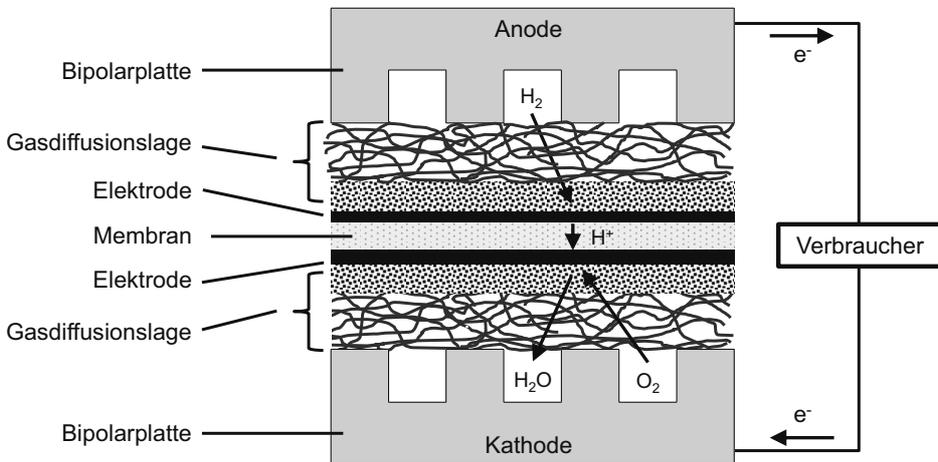


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der PEM-Brennstoffzelle

Beim Betrieb der PEM-Brennstoffzelle wird anodenseitig Wasserstoff über die Kanäle in der Bipolarplatte zugeführt, der dann durch die Gasdiffusionslage zur Elektrode diffundiert. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt oxidieren die Wasserstoffmoleküle unter Elektronenabgabe zu H⁺-Ionen. Die anodenseitige Teilreaktion ist in Formel (2.1) dargestellt.

Die bei der Teilreaktion frei gewordenen Elektronen fließen über die Bipolarplatte und den äußeren Leiterkreis zur Kathode, wobei sie entsprechend dem chemischen Potenzial Nutzarbeit verrichten können. Kathodenseitig wird über die Bipolarplatte Luftsauerstoff eingeleitet, der ebenfalls durch die Gasdiffusionslage zur Elektrode diffundiert und an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche reduziert wird. Die kathodenseitige Teilreaktion ist in Gleichung (2.2) dargestellt.



Die Reaktionsgleichung der Redoxreaktion ist in Formel (2.3) aufgeführt. Durch die niedrigen Temperaturen ist die Entstehung von Schadstoffen ausgeschlossen. Als einziges Produkt dieser Reaktion entsteht Wasser, welches kathodenseitig abgeführt werden kann [4].

Nachfolgend werden die Funktionen der einzelnen Komponenten, soweit diese für das Verständnis dieser Arbeit dienlich sind, näher beschrieben.

2.1.1 Polymer-Elektrolyt-Membran

Polymer-Elektrolyt-Membranen werden hinsichtlich einer hohen Protonenleitfähigkeit, niedriger elektrischer Leitfähigkeit, niedriger Gaspermeabilität sowie guter mechanischer und chemischer Stabilität optimiert. Die meistverwendeten Polymermembranen bestehen aus Polytetrafluorethylen(PTFE)-ähnlichen Hauptketten, an die seitliche Ketten angelagert sind, welche an ihrem Ende eine Sulfonsäuregruppe als Festion besitzen. Die bekannteste Polymer-Elektrolyt-Membran wird unter dem Handelsnamen Nafion[®] durch die Firma DuPont[®] vertrieben [5].

Die Bereiche der Festionen der Sulfonsäuregruppen stellen starke polare und somit hydrophile Gebiete dar, wohingegen die PTFE-ähnlichen Hauptketten einen hydrophoben Charakter aufweisen. Durch diese Struktur besitzt die Membran die Fähigkeit, Wasser einzulagern [6]. In den hydratisierten Gebieten besteht lediglich eine schwache Bindung zwischen den Protonen und den SO_3^- -Ionen, wodurch ein Protonentransport von Anode zu Kathode entlang der Molekülstruktur möglich ist [7]. Abbildung 2.2 zeigt die chemische Struktur und den stilisierten Ladungstransport in Nafion[®].

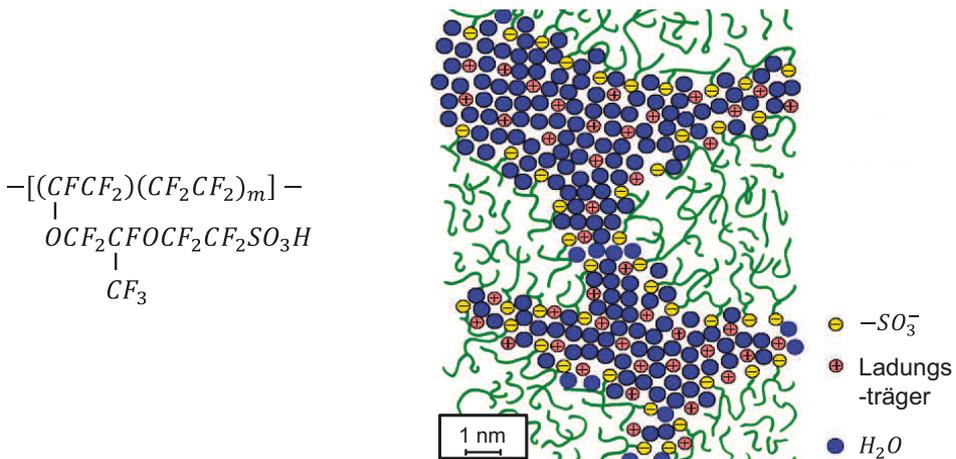


Abbildung 2.2: Chemische Struktur und stilisierter Ladungstransport von Nafion[®], vgl. [8, p. 420]

Aufgrund des polaren und dispersen Charakters der Struktur hängen die Transportvorgänge direkt vom Wassergehalt der Membran respektive der Umgebung ab. Ein höherer Wassergehalt steigert die Protonenleitfähigkeit und führt zu einem Anschwellen der Membran. Neben der Wasseraufnahme findet auch ein Wassertransport zwischen Anode und Kathode statt. Dieser erfolgt zum einen durch Diffusion entlang eines Konzentrations- oder Druckgradienten und zum anderen durch den sogenannten elektroosmotischen Zug. Letzterer be-

schreibt das Anlagern von polaren Wassermolekülen an die Protonen, wodurch ein Transport von Anode zu Kathode stattfindet [5].

Da der Fokus dieser Arbeit auf den Eigenschaften der Gasdiffusionslagen liegt, wird für eine detaillierte Betrachtung der Membran auf die Literatur verwiesen [5]. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen wird der gleiche Membrantyp verwendet.

2.1.2 Elektroden

In den Elektroden der PEM-Brennstoffzelle findet die Redoxreaktion und somit die eigentliche Ladungstrennung statt. Hier sind die Hauptanforderungen eine gute Ionenleitfähigkeit, eine gute elektrische Leitfähigkeit, hohe Porosität und ein guter Wasserabtransport. Zusätzlich werden eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit gefordert, um Degradationsmechanismen entgegenzuwirken. Zur Erfüllung der Anforderungen werden die 10 bis 100 μm dicken Elektroden in einem Direktbeschichtungs- oder Decal-Verfahren aus einer protonenleitenden Ionomerdispersion hergestellt, in die auf Kohlenstoff geträgertes Platin gegeben wird. Die 2 bis 5 nm großen Platinpartikel dienen als Katalysator und senken die Aktivierungsenergie der Reaktion, wodurch ausreichende Reaktionsraten erzielt werden. Durch die sehr feinen Platinpartikel wird eine hohe aktive Oberfläche pro Gramm Platin erreicht, was den Materialeinsatz des kostenintensiven Edelmetalls senkt. Durch die Dispersion des Katalysators in der Ionomerlösung und den Einsatz von Dünnschichtverfahren liegt der Platingehalt heutiger PEM-Brennstoffzellen bei etwa 0,1 bis 0,4 mg cm^{-2} [9].

Für die Umsetzung der elektrochemischen Reaktion in den Elektroden der PEM-Brennstoffzellen muss an jedem Reaktionsort die Präsenz des Reaktionsgases, eines Protonenleiters zur Membran und eines Elektronenleiters zur Gasdiffusionslage sichergestellt sein. Dieser Bereich, der häufig als Drei-Phasen-Grenze bezeichnet wird, ist in Abbildung 2.3 veranschaulicht.

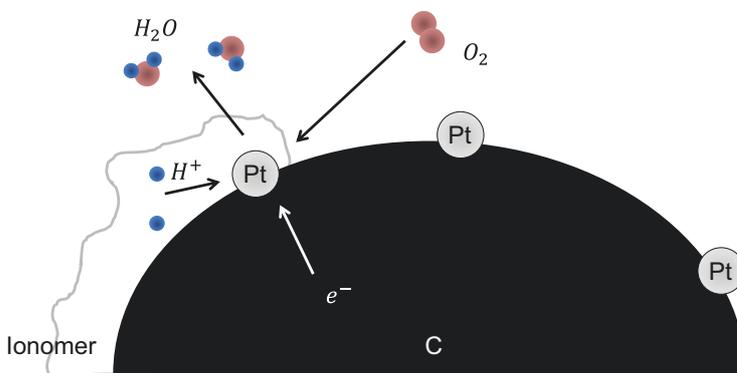


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Drei-Phasen-Grenze in der Elektrode, in Anlehnung an [4, p. 889]

2.1.3 Gasdiffusionslage

In diesem Unterkapitel werden die Hauptfunktionen und der Aufbau der Gasdiffusionslage aufgezeigt. Aufgrund der großen Bedeutung der Komponente für diese Arbeit erfolgt die detaillierte Betrachtung des Herstellungsprozesses, der mechanischen Eigenschaften und der Transporteigenschaften sowie deren Charakterisierung in Kapitel 3.

Die Hauptfunktionen der Gasdiffusionslage sind der gleichmäßige diffusionsgetriebene Gastransport zur Elektrode, die Elektronenleitung und der kathodenseitige Abtransport des Produktwassers. Zusätzlich sind eine gute thermische Leitfähigkeit sowie die mechanische und chemische Beständigkeit wichtig für die Funktion der Brennstoffzelle. Diese vielschichtigen Anforderungen schränken die Materialauswahl stark ein und lassen im Wesentlichen lediglich Werkstoffe auf Basis von Metallen oder Kohlenstoff zu. Da besonders Gasdiffusionslagen auf Basis von Kohlenstoffaserpapier, -gewebe oder -vlies das Anforderungsspektrum hinreichend abdecken, werden diese am häufigsten in kommerziellen Anwendungen eingesetzt. Gasdiffusionslagen aus Kohlenstoffaserverwerkstoffen zeichnen sich insbesondere durch eine Porosität von über 70 %, einen elektrischen Durchgangswiderstand im Bereich von 3 bis 10 m Ω cm², einen thermischen Materialwiderstand von 1,5 bis 25 cm²K/W und unkomprimierte Dicken im Bereich von 100 bis 400 μ m aus [10]. Gasdiffusionslagen aus Metall werden hingegen vereinzelt in wissenschaftlichen Anwendungen eingesetzt, bei denen definiert hergestellte Porenstrukturen wichtig für das Verständnis der Untersuchung sind [11]. Dabei wurden beispielsweise definierte Poren in eine 12,5 μ m dicke Kupferfolie eingebracht und zusätzlich eine mikroporöse Schicht aufgetragen. Trotz der definierten Porenstruktur ist die Leistungsdichte mit diesen Materialien geringer als bei Gasdiffusionslagen auf Kohlenstoffaserbasis [12]. Zusätzlich ist die Langzeitstabilität von metallischen Gasdiffusionslagen aus beispielsweise Titan, Edelstahl, Nickel oder Nickel-Chrom-Legierungen unter oxidierenden Bedingungen und einer feuchten Umgebung problematisch. Für eine nähere Betrachtung dieser Werkstoffe soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden [11] bis [17].

Die von sich aus leicht hydrophoben Kohlenstoffaserpapiere, -gewebe oder -vliese werden häufig nach der Herstellung mit einer PTFE-Imprägnierung versehen [18]. Dies dient der Stabilisierung und Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften, um den Wasseraustrag aus den Poren zu erhöhen [19]. Der PTFE-Gehalt liegt üblicherweise bei 5-40 % des Fasersubstratgewichts [20]. Zusätzlich wird der Zwei-Phasen-Transport von Flüssigwasser und Gasen durch das Aufbringen einer mikroporösen Schicht (MPL – Micro Porous Layer) optimiert. Diese der Elektrode zugewandte Schicht besteht meist aus einem feinen Kohlenstoff-PTFE-Gemisch mit Porendurchmessern kleiner 200 nm. Die Partikelgröße in dieser Schicht liegt deutlich unter einem Mikrometer [21]. Die begünstigte Wasseraufnahme in den kleinen Poren wird durch die Zugabe von PTFE und durch die hydrophoben Oberflächen der feinen Kohlenstoffpartikel kompensiert. Die MPL besitzt somit einen höheren Widerstand für die Kondensation von Wasser als das Kohlenstoffasersubstrat, wodurch im Zellbetrieb die Porenstruktur für den Gastransport zur Verfügung steht [22]. Hier konnte beispielsweise gezeigt werden, dass durch das Aufbringen einer MPL die Wassersättigung der GDL im Bereich des Wasserpermeationsdrucks von 25 % auf 5 % reduziert werden konnte [23]. Für die formale

Beschreibung dieses Zusammenhangs wird auf Kapitel 3.4.4 verwiesen. Auch die elektrischen und thermischen Widerstände können durch das flächige Anliegen einer der MPL, im Vergleich zu einer geringeren Kontaktfläche eines reinen Kohlenstoffaserverwerkstoffs, reduziert werden [24]. Zusätzlich bietet die MPL einen Schutz der dünnen Membran gegenüber den spröden Kohlenstoffasern des Substrats.

2.1.4 Bipolarplatte

Die Bipolarplatte, häufig auch als Gasverteilerplatte bezeichnet, dient in ihrer Hauptfunktion der Zu- und Abfuhr von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser sowie der Elektronenleitung zwischen den Zellen. Der Begriff Bipolarplatte resultiert aus der sowohl negativen als auch positiven Polarität der Platte bei Reihenschaltung von mehreren Einzelzellen zu einem Brennstoffzellenstapel. In dieser Konfiguration erfolgt die Elektronenleitung von der Anode einer Zelle hin zur Kathode der angrenzenden Zelle über die Bipolarplatte. Ähnlich wie bei der in Unterkapitel 2.1.3 beschriebenen Gasdiffusionslage wird die Materialauswahl durch zusätzliche Anforderungen eingeschränkt. Hierzu zählen eine gute Korrosionsbeständigkeit, hohe thermische Leitfähigkeit, hohe mechanische Festigkeit, hohe chemische Beständigkeit, geringe Gasdurchlässigkeit, gute Bearbeitbarkeit und geringe Herstellungskosten [25]. Der am häufigsten genutzte Werkstoff für Bipolarplatten in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen ist Graphit. Dieser Werkstoff erfüllt hinreichend alle Anforderungen bis auf eine gute Bearbeitbarkeit und geringe Herstellungskosten. Insbesondere die hohen Kosten von bis zu 50 % der gesamten Brennstoffzellenstapelkosten führen dazu, dass verstärkt auch dünne, korrosionsbeständige, metallische Platten zum Einsatz kommen [26]. Diese sind deutlich kostengünstiger herzustellen und weniger spröde als vergleichbare Graphitprodukte. Einer der größten Nachteile von metallischen Bipolarplatten ist die Bildung von Oxidschichten auf der Oberfläche, welche den Kontaktwiderstand deutlich erhöhen und somit den Wirkungsgrad der Zelle mindern [27].

Die zentrale Aufgabe der Gasverteilung kann durch verschiedenste Strukturen in der Bipolarplatte realisiert werden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Anordnung von Kanälen und Stegen einen signifikanten Einfluss auf die Zelleistung haben kann. Ein häufiges Fehlerbild bei schlecht ausgelegten Bipolarplatten ist ein ungenügender Wasseraustrag in einzelnen Bereichen der Zelle. Dies führt zu einem Fluten mit flüssigem Wasser, was den Gastransport behindert und zu einer niedrigeren Leistungsdichte führt. Im Extremfall verursachen diese Bereiche irreversible Schäden in der Zelle, da eine mangelnde Gaszufuhr zu einer lokalen Polaritätsumkehr führen kann, wodurch eine beschleunigte Korrosion und Degradation hervorgerufen wird [28]. Für eine optimale Auslegung der Struktur müssen insbesondere der Betriebsbereich der Zelle, die mechanischen Eigenschaften der Gasdiffusionslage und die Drücke sowie Flussraten der Gase bekannt sein. Obwohl es unzählige Designs für die Gasverteilerstruktur gibt, lassen sich die meisten Strukturen den in Abbildung 2.4 gezeigten zuordnen. Wichtigste Kenngröße zur Unterscheidung der Designs ist der Druckabfall von Gaseinlass zu Gasauslass. Bei der Strömungsstruktur mit einem mäanderförmigen Kanal ist der Druckgradient besonders hoch. Dies begünstigt den Wasseraustrag und Gastransport, führt jedoch aufgrund des niedrigen Drucks zu einer verminderten Zelleistung im Auslassbereich.

Im Gegensatz dazu besitzt eine parallele Kanalstruktur einen vergleichsweise geringen Druckgradienten und führt bei Abwesenheit von flüssigem Wasser zu einer gleichmäßigeren Stromdichte über die gesamte Zellfläche. Im Falle einer Kondensation von flüssigem Wasser in einem der Kanäle hat das Design den Nachteil, dass der Druckgradient nicht ausreicht, um Tropfen auszutragen, so dass es zu einer Verarmung des Reaktionsgases im blockierten Kanal kommt. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Strukturen sind die Einlass- und Auslasskanäle bei der ineinandergreifenden Struktur nicht direkt verbunden. Durch diese Anordnung besteht ein Druckgradient zwischen den separierten Kanälen, der zu einem konvektiven Gastransport durch die Materialebene der Gasdiffusionslage führt. Letzteres begünstigt auch einen erhöhten Wasseraustrag aus der Zelle, weshalb eine ständige Befeuchtung der zugeführten Gase benötigt wird.

Alle in dieser Arbeit genutzten Bipolarplatten besitzen eine parallele Struktur, wodurch der Gastransport in der Gasdiffusionslage nahezu vollständig diffusionsgetrieben ist und keine Konvektion stattfindet. Diese Struktur gewährleistet eine gleichmäßige Gasverteilung entlang der Zelle, ohne hohe Anforderungen an die Gasbefeuchtung zu stellen. Hierdurch eignet sich die parallele Struktur insbesondere für automobiler Anwendungen, bei denen die Komplexität des Brennstoffzellensystems gering gehalten werden soll. Die Details zum Zellaufbau werden im jeweiligen Kapitel zur Messmethode vorgestellt.

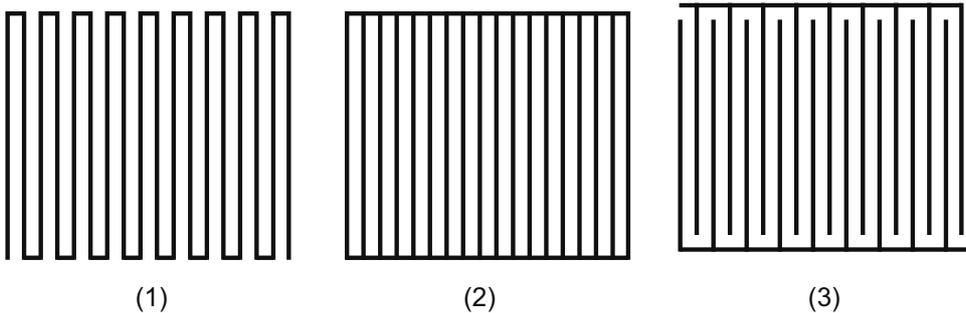


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung verschiedener Bipolarplatten-Designs: (1) mäanderförmig, (2) parallel, (3) ineinandergreifend, nach [29]

2.2 Verlustmechanismen in der PEM-Brennstoffzelle

Mittels der thermodynamischen Betrachtung der PEM-Brennstoffzelle können die maximale theoretische Zellspannung sowie der theoretische elektrische Wirkungsgrad hergeleitet werden. Dabei ergibt sich die thermoneutrale oder auch enthalpische Zellspannung zu:

$$U_{th} = - \frac{\Delta H}{zF} \quad (2.4)$$

Im Standardzustand ($p_0 = 1,013 \text{ bar}$, $T_0 = 298 \text{ K}$) und unter Berücksichtigung der Standardreaktionsenthalpie $\Delta H_0 = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kann eine theoretische Zellspannung für die Bildung von flüssigem Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff von $U_{th,0} = 1,483 \text{ V}$ berechnet werden. Dieser Wert vernachlässigt die Entropieänderung ΔS , durch die nur ein Teil der Reaktionsenthalpie in Nutzenergie überführt werden kann. Unter Berücksichtigung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ergibt sich folglich die Gleichgewichtsspannung U_{rev} zu:

$$U_{rev} = - \frac{\Delta H - T\Delta S}{zF} \quad (2.5)$$

Durch die Berücksichtigung der Entropieänderung reduziert sich die reversible Zellspannung im Standardzustand auf $U_{rev}^0 = 1,229 \text{ V}$. Somit wird ersichtlich, dass aufgrund des Wärmeeintrags von $T\Delta S$ ein Wirkungsgrad von 100 % selbst bei reversibler Zellspannung nicht möglich ist. Der Wirkungsgrad bei reversiblen Bedingungen berechnet sich folglich aus:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} \quad (2.6)$$

Bei reversiblen Bedingungen, flüssigem Produktwasser und Standardbedingungen liegt der Wirkungsgrad einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle bei 83 %.

Im realen Betrieb verursachen verschiedene Effekte einen weiteren Abfall der nutzbaren Zellspannung gegenüber der theoretisch ermittelten reversiblen Zellspannung. Haupteinflüsse sind hier elektrochemische Nebenreaktionen an den Elektroden sowie kinetische Verluste, die aus dem Stromfluss resultieren. [30] Die Spannungsverluste werden als Überspannungen oder Überpotenziale bezeichnet und setzen sich aus der Ruheüberspannung η_0 , der Durchtritts- oder Aktivierungsüberspannung η_D , der ohmschen Überspannung η_Ω sowie der Konzentrationsüberspannung η_{Kon} zusammen.

$$U_z = U_{rev} - \sum_i \eta_i \quad (2.7)$$

Abbildung 2.5 illustriert den Einfluss der Übergangseffekte auf die Zellspannung und den daraus resultierenden nicht-linearen Verlauf der Polarisationskurve. Bei offenen Leiterklemmen beschreibt die Ruheüberspannung die Differenz zwischen der reversiblen Zellspannung und der tatsächlich gemessenen Leerlaufspannung. Diese Verluste sind dadurch zu begründen, dass die Netto-Reaktionsrate im realen Betrieb selbst bei offenen Leiterklemmen niemals auf null absinkt. Ursächlich sind hier die beschränkte Isolationswirkung und Gasdichtigkeit der Polymerelektrolytmembran. Besonders die Permeation von Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen durch die Membran führt zur Bildung von Mischpotenzialen und einem Absinken der Zellspannung [30].

Da zum Erzielen einer nutzbaren Leistung ein Strom fließen muss, ist es notwendig, dass die Elektroden gegenüber dem Elektrolyten ein Potenzial aufweisen. Dieses muss den Ladungsdurchtritt von Protonen auf der Anode in den Elektrolyten und von dem Elektrolyten in die

Kathode gegenüber der Rückreaktion bevorzugen. Die hierbei begrenzte Kinetik der Wasserstoffoxidation und der Sauerstoffreduktion führt zur Aktivierungsüberspannung, welche als nicht lineare Spannungsabsenkung bei kleinen Stromdichten zu erkennen ist [34].

Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte ist der Verlauf der Polarisationskurve durch die ohmsche Überspannung geprägt. Im Gegensatz zu allen anderen Überspannungen ist die ohmsche Überspannung formal nicht durch die Elektrodenprozesse dominiert, sondern auf den Spannungsabfall aufgrund ionischer und elektrischer Widerstände zurückzuführen. Nach dem ohmschen Gesetz und unter der Annahme konstanter Widerstände besitzt dieser Spannungsabfall einen linearen Verlauf und setzt sich aus den flächenbezogenen Einzelwiderständen und der Stromdichte zusammen [31]. Im tatsächlichen Zellbetrieb kann dieser Verlauf jedoch lediglich in einer Näherung als linear angenommen werden, da vor allem die Ionenleitfähigkeit der Membran von der lokalen Feuchte und Temperatur respektive der Stromdichte beeinflusst wird [39].

Für den Bereich von hohen Stromdichten bis hin zur Grenzstromdichte werden die Verluste durch die Konzentrationsüberspannung dominiert. Ursächlich ist hier die Veränderung der Reaktionsgaskonzentration an den Elektroden. Die in der Elektrode umgesetzten Reaktanden müssen in der Rate des Reaktionsumsatzes nachgeliefert werden, da es sonst zu einer Verarmung der Edukte und einer Minderung der Reaktionsrate kommt. Die Grenzstromdichte bezeichnet hier den Punkt, an dem die Reaktionsgaskonzentration an der Elektrode gegen null strebt und sich ein vertikaler Verlauf der Polarisationskurve ergibt [31]. Im Bereich der Grenzstromdichte steigt die Summe aller Verluste auf den Wert der reversiblen Zellspannung an [33].

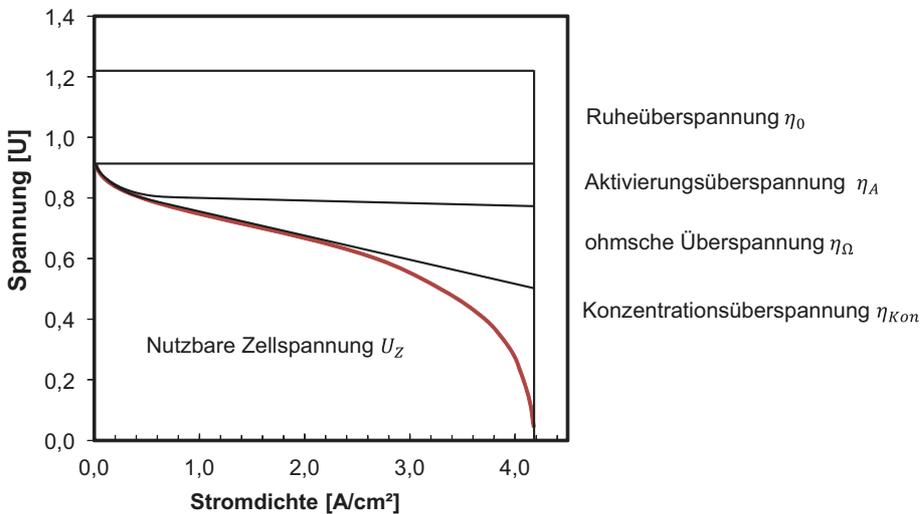


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Einflusses verschiedener Überspannungseffekte auf die nutzbare Zellspannung

3 Aktueller Stand der GDL-Forschung

In Kapitel 2.1.3 wurden bereits die Hauptfunktionen und der allgemeine Aufbau der Gasdiffusionslage im Kontext des Funktionsprinzips der PEM-Brennstoffzelle beschrieben. Aufgrund der Bedeutung der Gasdiffusionslage im Rahmen dieser Arbeit werden in diesem Kapitel die GDL-Arten, der Herstellungsprozess sowie die Transportmechanismen und deren Charakterisierung näher beschrieben. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der Fokus auf kohlenstofffaserbasierte Gasdiffusionslagen in Niedrigtemperatur-PEM-Brennstoffzellen gelegt, da diese Gasdiffusionslagen nach dem aktuellen Entwicklungsstand einen höheren technologischen Reifegrad besitzen und sich auch in größeren Stückzahlen wirtschaftlich fertigen lassen [43].

3.1 Arten und Herstellungsprozesse

Die gängigsten kohlenstofffaserbasierten Gasdiffusionslagen werden aus Polyacrylnitril-Fasern (PAN) hergestellt. Die bevorzugte Nutzung von Polyacrylnitril-Fasern resultiert aus einer breiten Anwendung in der Textilindustrie, niedrigen Herstellungskosten und der guten Verarbeitbarkeit. Daneben werden in der Literatur Kohlenstofffasern auf Pechbasis (*pitch-based*), Graphitbasis sowie *carbon-nano-tube*-Basis diskutiert, die jedoch nicht flächendeckend zur Anwendung kommen [10]. Der Marktanteil von Polyacrylnitril-Fasern in Bezug auf den gesamten Kohlenstofffaserumsatz betrug 90 % im Jahr 2000 [44].

Je nach Herstellungsprozess werden Gasdiffusionslagen in Kohlenstofffaserpapier (*carbon fiber paper / wet-laid paper*), gefülltes Kohlenstofffaserpapier (*wet-laid filled paper*), Kohlenstofffasergewebe (*carbon cloth*) und Kohlenstofffaservlies (*dry-laid filled paper*) aufgeteilt. Abbildung 3.1 veranschaulicht die Unterschiede im Herstellungsprozess.

Bei der Herstellung von Kohlenstofffaserpapier werden die stabilisierten Polyacrylnitril-Fasern bei 1200 bis 1350 °C in einer Stickstoffatmosphäre karbonisiert und verlieren 50 % ihres Gewichts durch das Abscheiden von elementarem Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Durch diesen Prozessschritt steigt der E-Modul auf über 220.000 MPa bei einer Dichte von 1,75 bis 1,90 g/cm³. Für die Weiterverarbeitung werden die Fasern auf eine Länge von 3 bis 12 mm gekürzt. In der anschließenden Papierherstellung werden die Fasern in einem Wasser-Binder-Gemisch dispergiert und analog zur klassischen Papierproduktion verarbeitet. Dabei wird die Dispersion auf eine rotierende, poröse Trommel oder ein Sieb aufgebracht und nach kurzem Antrocknen abgezogen. Die so erzeugte Papierbahn wird in Öfen oder auf beheizten Rollen vollständig getrocknet und besitzt einen Restbinderanteil von 5 bis 15 %. Als Folge des Herstellungsprozesses besitzen die Fasern eine Vorzugsrichtung in Maschinenrichtung, wodurch sich eine messbare Anisotropie ergibt. Besonders deutlich wird dies bei der Messung des elektrischen Widerstandes in der Ebene, bei dem sich ein Verhältnis von Maschinenlängs- zu Maschinenquerrichtung von bis zu 5:1 ergeben kann. Das Rohpapier wird im Anschluss in einem kontinuierlichen Prozess mit Phenolharzen imprägniert, wobei das Papier durch ein Lösungsmittelbad geführt wird, in dem das Phenolharz gelöst ist. Durch dieses Vorgehen wird eine möglichst homogene Verteilung erzielt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel bei 150 °C und an Luftatmosphäre entfernt. Der dabei beginnende Poly-

merisationsprozess reicht aus, um das Harz für die Weiterverarbeitung zu immobilisieren. Für die Anpassung der physikalischen Eigenschaften wird das imprägnierte Papier einem Formpressprozess unterzogen, bei dem es bei Temperaturen im Bereich von 175 °C komprimiert wird. Dieser Schritt wurde in der Vergangenheit häufig diskontinuierlich durchgeführt, wobei dies aufgrund der gestiegenen Nachfrage nach Rollenware teilweise durch Kalanderverfahren ersetzt wurde [45]. Abschließend wird das Kohlenstoffpapier bei Temperaturen über 2000 °C graphitisiert. Im Gegensatz zur Karbonisierung verändert sich bei der Graphitierung die Struktur von amorphem Kohlenstoff zu kristallin-lamellarem Kohlenstoff. Diese Strukturänderung hat eine Steigerung des E-Moduls, der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit sowie eine höhere chemische Beständigkeit zur Folge. Das finale Kohlenstoffpapier besitzt eine Dicke von 100 bis 300 µm [21, p. 5].

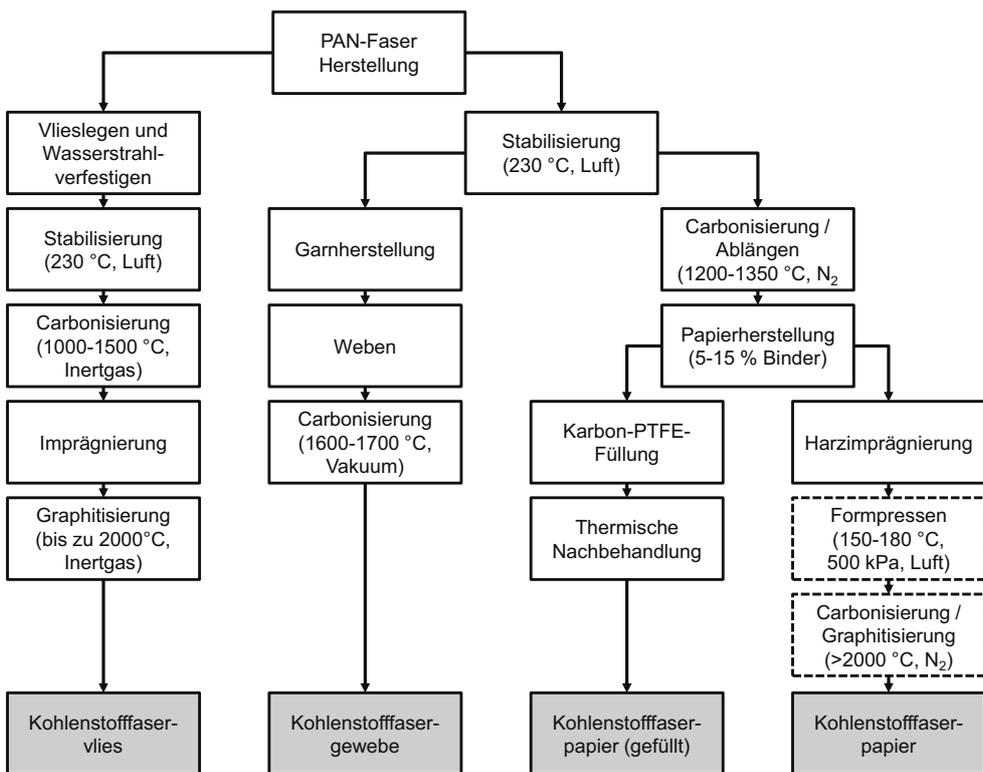


Abbildung 3.1: Verschiedene Prozessrouten zur Herstellung von Gasdiffusionslagen auf Basis von PAN-Fasern, in Anlehnung an [21, p. 5]

Ein weiterer Ansatz für Gasdiffusionslagen auf Kohlenstofffaserbasis ist das gefüllte Kohlenstoffpapier. Dabei ist die Herstellung analog zum zuvor beschriebenen Kohlenstoffpapier, jedoch wird anstelle der Harzimpregnierung und späteren Graphitierung eine Kohlenstoff-PTFE-Füllung in das noch feuchte Papier gegeben. Bei diesem Ansatz wird die

thermische und elektrische Leitfähigkeit durch die Füllung so weit erhöht, dass eine spätere Graphitisierung entfallen kann.

Zur Herstellung eines Kohlenstofffasergewebes werden die stabilisierten Polyacrylnitril-Fasern durch Spinnen zu einem Kohlenstoffasergarn weiterverarbeitet. Häufig kommt dabei Kammgarn zum Einsatz. Im Rahmen der Garnherstellung erfolgt ein Streckprozess, bei dem die zu Beginn noch langen Fasern randomisiert brechen und die Länge der Filamente auf 1,5 bis 5 cm reduziert wird. Das fertige Garn wird auf ein Spulrad gewickelt und dem Webprozess zugeführt. Das Gewebe wird abschließend karbonisiert und erhält die gewünschten physikalischen Eigenschaften [21, p. 7].

Neben Kohlenstoffaserpapier und -gewebe kommt häufig auch ein Kohlenstoffaservlies in PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz. Im Gegensatz zur Papier- und Gewebeproduktion erfolgt die Vliesherstellung vor der Stabilisierung der Fasern. Dazu werden in einem Kämmprozess dünne Polyacrylnitril-Fasermatten hergestellt und aufeinander abgelegt. Die noch lose Struktur wird anschließend durch Wasserstrahlverfestigen verbunden. Bei diesem Prozess wird die Vliesmatte durch einen dichten Vorhang von 80 bis 100 μm feinen Wasserstrahlen geführt, wobei eine dreidimensionale Neuordnung der Fasern erfolgt. Im weiteren Produktionsverlauf wird das Polyacrylnitril-Faservlies stabilisiert und bei 1000 bis 1500 $^{\circ}\text{C}$ zu einem Kohlenstoffaservlies karbonisiert. Anschließend kann das Vlies zusätzlich mit Kohlenstoff oder Binder gefüllt und abschließend graphitisiert werden. Abbildung 3.2 veranschaulicht die Strukturunterschiede zwischen Kohlenstoffaserpapier, -gewebe und -vlies anhand von Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahmen.

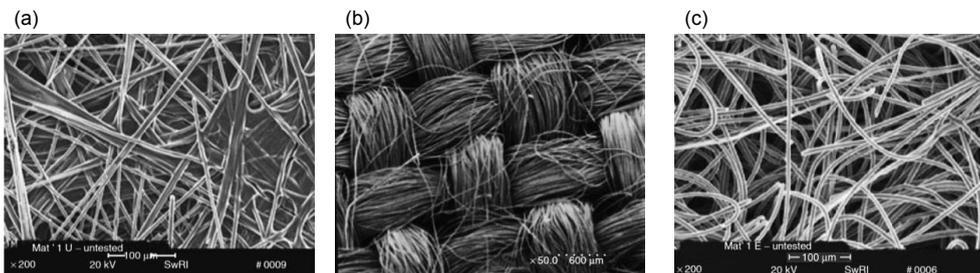


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahmen von (a) Kohlenstoffaserpapier, (b) Kohlenstoffasergewebe und (c) Kohlenstoffaservlies, nach [21]

Im Anschluss an die Herstellung des Kohlenstoffasersubstrats der Gasdiffusionslage erfolgt in der Regel eine zusätzliche Imprägnierung und das einseitige Beschichten mit einer mikroporösen Schicht (MPL – Micro Porous Layer). Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Ablauf dieser Prozesse.

Die Imprägnierung dient der weiteren Steigerung und Stabilisierung der Hydrophobizität des Kohlenstoffasersubstrats und somit der Optimierung der Wassertransporteigenschaften. Zu diesem Zweck wird das Kohlenstoffasersubstrat durch ein Tauchbad geführt, in dem sich

eine reine PTFE- oder auch PTFE-Kohlenstoff-Dispersion befindet. Nach der Benetzung kann überschüssige Dispersion durch einen Walzprozess entfernt werden. In dem anschließenden Trocknungsprozess wird die PTFE-Verteilung erheblich durch den Verlauf des Trocknungsprozesses beeinflusst. Eine rapide, konvektive Ofentrocknung führt zu einer PTFE-Anreicherung an den Oberflächen, wohingegen eine diffusive Lufttrocknung zu einer homogenen Verteilung führt [46]. Nach der Trocknung erfolgt ein Sinterschritt, bei dem die GDL auf 350 °C erwärmt wird. Das Überschreiten der Glasübergangstemperatur von PTFE (320 bis 340 °C) begünstigt die dauerhafte Fixierung auf der Kohlenstoffoberfläche [47]. Neben einem verbesserten Wasseraustrag gewährleistet die Imprägnierung eine erhöhte Langzeitstabilität der hydrophoben Eigenschaften im Zellbetrieb [48].

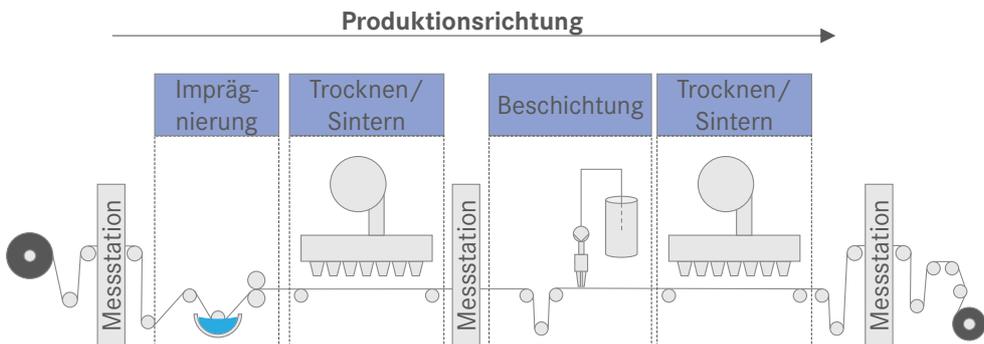


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Imprägnierungs- und Beschichtungsprozesses

Zusätzlich zur Imprägnierung werden heutige Gasdiffusionslagen häufig mit einer mikroporösen Schicht versehen [49]. Diese besteht üblicherweise aus Kohlenstoff in Form von feinen Rußpartikeln, PTFE und Bindern [50]. Neben dieser klassischen Zusammensetzung werden seit einigen Jahren vermehrt Kohlenstoffnanoröhren (CNT – Carbon Nano Tube) [51], Kohlenstoffnanofasern, Graphitpartikel und Zellulosepartikel als Zusatzstoffe untersucht. Das Auftragen der MPL kann auf verschiedene Arten erfolgen. Während in einer diskontinuierlichen Herstellung häufig Sprüh-, Siebdruck- oder Meyer-Rod-Verfahren eingesetzt werden, kommen bei der kontinuierlichen Beschichtung Raket-, Schlitzdüsen- und Gravurwalzenprozesse bevorzugt zum Einsatz. Dabei können die MPL-Schichtdicke und Eindringtiefe durch die Beschichtungsprozessparameter sowie die Viskosität der Beschichtung beeinflusst werden. Abschließend erfolgt eine erneute thermische Behandlung in einem Trocknungs- und Sinterofen. Bei der kontinuierlichen Fertigung werden die Prozesse durch In-line-Messverfahren wie beispielsweise Flächengewichts- und Dickenmessung überwacht.

3.2 Mechanische Eigenschaften der GDL und deren Messung

Die mechanischen Eigenschaften der GDL sind hinsichtlich der Versteifung der gesamten Brennstoffzelle sowie der Kopplung zu weiteren physikalischen Eigenschaften von großer

Bedeutung. Aufgrund der Minimierung von Membran-, Elektroden- und Bipolarplattendicke nimmt der Anteil der GDL-Steifigkeit an der Gesamtsteifigkeit der Zelle stetig zu. Dabei ergibt sich für die GDL-Entwicklung ein Konflikt zwischen hohen Steifigkeiten, die den Gesamtzellaufbau stützen und eine Deformation in die Kanalstruktur verhindern, und geringen Steifigkeiten, die eine Serienverarbeitung als Rollenware und die Dauerfestigkeit bei wechselnder Kompression gewährleisten. Neben diesen rein mechanischen Herausforderungen wurde in der Literatur auch der Zusammenhang zwischen Kompression und Zelleistung untersucht [52] bis [54]. Der Fokus der wissenschaftlichen Arbeiten liegt weitestgehend auf der Untersuchung der Veränderung von Permeabilität und Diffusivität sowie auf der Zunahme der thermischen Leitfähigkeit und der Abnahme des elektrischen Kontakt- und Durchgangswiderstandes mit steigender Kompression. Für das Verständnis und die Untersuchung des Einflusses auf den Zellbetrieb existieren zahlreiche Modelle in der Literatur. Dabei ist ein zielführendes und häufig angewandtes Vorgehen bei der Modellentwicklung die Verknüpfung des Cauchy-Green'schen-Verzerrungstensors mit dem Spannungstensor über das Hook'sche Gesetz. Aus dieser Betrachtung ergibt sich ein limitiertes Materialgesetz für die Gasdiffusionslage, welches beispielsweise mit der experimentell ermittelten Korrelation zwischen Kompression und thermischen sowie elektrischen Eigenschaften verknüpft werden kann. [55] Für die Herleitung und Anwendung solcher Modelle soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden, wobei zahlreiche Untersuchungen Isotropie oder Quasi-Isotropie voraussetzen [56] und ein orthotropes oder anisotropes Verhalten nur selten untersucht wird [58].

Für die Ermittlung des Kompressionsverhaltens hat sich ein Messverfahren etabliert, bei dem die GDL-Probe zwischen zwei planparallele Platten gelegt und der Spaltabstand bei verschiedenen Flächenpressungen ermittelt wird. Die größten Herausforderungen sind dabei die Spaltveränderungen im Mikrometerbereich zu erfassen, die eingeleiteten Kräfte präzise zu ermitteln und zu jedem Zeitpunkt die Parallelität der Platten zu gewährleisten [21, p. 12]. Standarddickenmesssysteme erfüllen diese Anforderungen in der Regel nicht, weshalb häufig Sonderanfertigungen zur Messung des Kompressionsverhaltens eingesetzt werden [52]. Durch die Messung lässt sich ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Volumen (V) und Druck (p) ermitteln, der in Festkörpermechanik über den Kompressionsmodul (K) beschrieben werden kann:

$$K = -V \frac{dp}{dV} \quad (3.1)$$

Bei kleinen Drücken und rein elastischer Verformung eines isotropen Festkörpers ergibt sich der Zusammenhang zwischen Elastizitäts-, Scher- und Kompressionsmodul über die Poisson-Zahl (μ) zu:

$$E = 2 \cdot G \cdot (1 + \mu) = K \cdot (3 - 6 \cdot \mu) \quad (3.2)$$

Dieser Zusammenhang kann nur auf isotrope Feststoffe angewandt werden. Da das Verformungsverhalten der GDL von Porenstrukturveränderungen und den anisotropen Eigenschaf-

ten des Faserwerkstoffs geprägt ist, kann der Kompressionsmodul nicht auf diese Anwendung übertragen werden. Aus diesem Grund wird in der Literatur häufig die Materialdicke bei verschiedenen Drücken für den Materialvergleich herangezogen. Für Berechnungen des Verformungsverhaltens wird in der Literatur eine Methode vorgestellt, bei der für jede Stauchung und jeden Pressdruck der spezielle E-Modul ermittelt wird. Anschließend kann über eine Polynomfunktion der E-Modul in Abhängigkeit von der Stauchung angenähert werden [32, p. 100]. Anzumerken ist, dass in diesem Zusammenhang der Begriff „Modul“ irreführend ist, da es sich bei diesem Zusammenhang nicht mehr um eine Materialkonstante handelt.

Neben der Messung des Kompressionsverhaltens wird auch die GDL-Wölbung in die Kanalstruktur in der Literatur untersucht. Dabei ist es das Ziel, den Druckverlust entlang des Strömungskanal und die kompressionsbedingte Veränderung der Porenstruktur bei realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen. Einige numerische Untersuchungen haben gezeigt, dass eine starke Auswölbung der GDL in den Kanal zu einer Behinderung des Wasserabtransportes führen kann [59]. Die so blockierten Kanäle werden nur noch unzureichend mit dem Reaktionsgas versorgt, wodurch die Zelleistung sinkt. Die Modellierung der Gasverteilung in einer parallelen Kanalstruktur deutet darauf hin, dass eine Variation der GDL-Wölbung um 5 % zu einer Abnahme des Reaktionsgasflusses um 20 % führen kann [60]. Nur wenige Arbeiten präsentieren experimentelle Untersuchungen, um die tatsächliche GDL-Wölbung in den Kanal zu quantifizieren. Dabei existieren Ansätze, die eine mechanische Messung vorstellen, als auch Ansätze, die die Wölbung mittels optischer Verfahren ermitteln.

Abbildung 3.4 zeigt einen Messaufbau, bei dem die maximale Wölbung der GDL in eine Aussparung mechanisch über eine Messuhr ermittelt wird. Dabei erfolgt die Krafteinleitung über die Verschraubung der Spannplatten. Die Kompression wird über eine austauschbare Distanzscheibe limitiert. Nachteilig ist hier jedoch die Beschränkung auf den Maximalwert und die stark vereinfachte Betrachtung einer runden Bohrungsgeometrie [53].

Eine Messung mit mehr Informationsgehalt stellt die mikroskopische Betrachtung einer offenen Zelle im Querschnitt dar. Bei diesem Messaufbau wird die GDL zwischen zwei parallele Platten mit Kanalstruktur eingespannt, wodurch die GDL-Wölbung über die gesamte Kanalbreite und an mehreren Kanälen gemessen werden kann. Durch diesen Ansatz kann die GDL-Wölbung in den Kanal über das gesamte Querschnittsprofil abgeschätzt werden. Zudem können leicht verschiedene Steg-Kanal-Strukturen gegenübergestellt werden.

Neben der lichtmikroskopischen Betrachtung des Zellenquerschnitts wurde jüngst die deutlich aufwendigere dreidimensionale Messung einer Kohlenstofffaservliesstruktur unter Kompression mittels Synchrotron-Röntgenstrukturanalyse vorgestellt. Bei dieser Messung wird eine Materialprobe mit einem Durchmesser von 3 mm in einem speziell angefertigten Probenhalter komprimiert. Der Aufbau erlaubt eine flache Komprimierung zwischen zwei planparallelen Platten und die strukturierte Komprimierung zwischen einer flachen Platte und einem Gegenstück mit einem 0,8 mm breiten Kanal. Während der Messung werden über einen Zeitraum von 140 Minuten 1.500 Projektionen sowie 500 Flachfeldaufnahmen generiert und anschließend zu einem vollständigen Tomogramm zusammengeführt. Abbildung 3.6 zeigt die Tomogramme bei ebener und strukturierter Komprimierung. Durch den Vergleich der einzelnen Messungen lassen sich die Durchgangsporengrößenverteilung, die Tortuosität sowie die Porosität in Relation zur Kompression vergleichen [63].

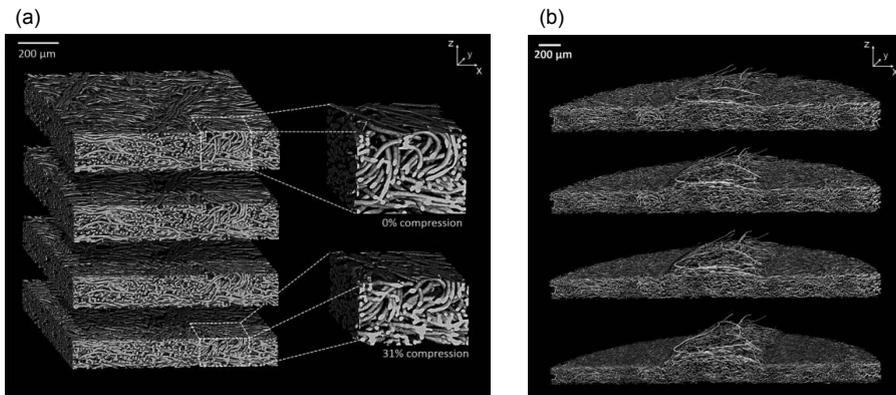


Abbildung 3.6: Tomogramme von (a) flach komprimiertem Kohlenstofffaservlies und (b) Kohlenstofffaservlies bei strukturierter Komprimierung [63]

Bei der Untersuchung des unbehandelten Kohlenstofffaservlieses und einer Kanalbreite von 0,8 mm konnte gezeigt werden, dass die Materialdicke in der Kanalmitte selbst bei einer Komprimierung von bis zu 29 Vol.-% nur unwesentlich abnimmt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch Kanteneffekte am Stegrand einzelne Fasern unregelmäßig in den Kanal hineinragen und den Gas- und Wassertransport signifikant behindern können [63].

3.3 Oberflächenstruktur

Die Oberflächenstruktur der Gasdiffusionslage wird in der Literatur häufig als Einflussgröße für thermische und elektrische Kontaktwiderstände genannt [64]. Besonders die Grenzschicht zwischen Bipolarplatte und GDL wurde hinsichtlich der Faserstruktur und Bipolarplattenbeschichtung intensiv untersucht [65]. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass durch Glätten der Oberfläche der Kontaktwiderstand optimiert werden kann, wobei dieser ab Unterschreiten einer bestimmten Rauheit wieder sprunghaft ansteigt [66]. Somit konnte für diese Grenzschicht eine signifikante Bedeutung der Rauheit festgestellt werden.

Im Gegensatz zu der häufig untersuchten Bipolarplatten-GDL-Grenzschicht wird für die Elektroden-MPL-Grenzschicht häufig angenommen, dass der Kontaktwiderstand mit sinkender Rauheit stetig abnimmt, ohne jedoch diesen Zusammenhang explizit zu untersuchen [67]. Dabei werden in der Regel Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen genutzt, um die Oberflächenstruktur qualitativ zu bewerten [68]. Nach dem aktuellen Stand der Technik untersucht lediglich eine wissenschaftliche Arbeit die Interaktion der Elektroden und MPL-Topographie [69]. Bei dieser Studie wurden die Oberflächen zur Verbesserung der Lichtreflexion mit Gold besputtert und anschließend ein dreidimensionales Bild der Oberfläche mittels optischer Profilometrie erstellt. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, dass hohe lokale Spitzen der Rauheit dazu führen, dass signifikante Mengen von flüssigem Wasser in der Grenzschicht kondensieren können und durch vereinzelte Risse in der MPL sukzessive abfließen. Zudem könnte die Bildung von Eis in der Grenzschicht zu einer beschleunigten Degradation der Zelle führen. Weiterführende Untersuchungen, die den tatsächlichen Aufbau der Grenzschicht oder das Kompressionsverhalten der Oberfläche untersuchen, liegen nicht vor.

3.4 Transportmechanismen und deren Charakterisierung

Wie bereits in Unterkapitel 2.1.3 erläutert, stellt die Gasdiffusionslage die Schnittstelle zwischen den Kanälen und Stegen der Bipolarplatte und der Elektrode dar. Aus diesem Grund liegt der Fokus bei der Weiterentwicklung von Gasdiffusionslagen auf der Optimierung des Ladungs-, Wärme- und Stofftransportes. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden daher die Transportmechanismen und der aktuelle Stand von deren Charakterisierung erläutert. Grundsätzlich muss bei allen Betrachtungen der doppelagige Schichtaufbau bestehend aus Kohlenstofffasersubstrat und MPL berücksichtigt werden.

Abbildung 3.7 veranschaulicht den Aufbau und zeigt, dass die Differenzierung zwischen der makroporösen und der eindringenden mikroporösen Schicht eine große Herausforderung darstellt.

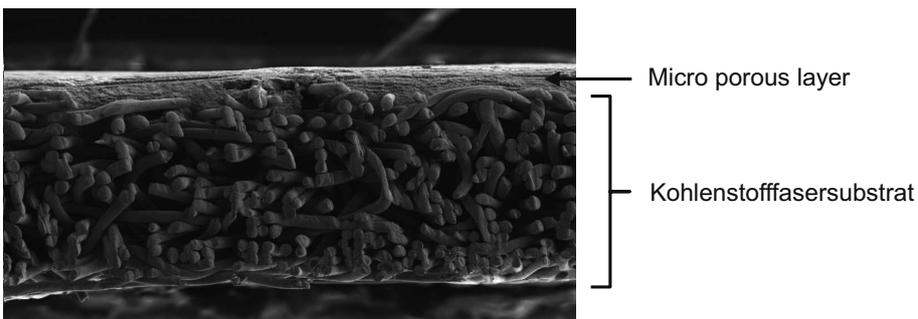


Abbildung 3.7: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Querschnitts eines Kohlenstofffaserservlieses mit MPL-Beschichtung

3.4.1 Ladungstransport

Für den in dieser Arbeit betrachteten Schichtaufbau mit separater Gasdiffusionslage und Elektrode erfolgt der Ladungstransport in der GDL durch reine Elektronenbewegung zwischen Bipolarplatte und Elektrode.

Die elektrische Leitfähigkeit eines porösen Kohlenstofffaserwerkstoffes ist von der Leitfähigkeit der Einzelfasern dominiert. Aufgrund der höheren Leitfähigkeit von Kohlenstofffasern in Faserrichtung und überwiegender Orientierung der Fasern in der Ebene ist das elektrische Materialverhalten des Fasersubstrats anisotrop [70]. Daher muss bei der Untersuchung des elektrischen Widerstandes zwischen der Materialebene (engl. *in-plane*) und der Ebene senkrecht zum Material (engl. *through-plane*) unterschieden werden [71]. Im Gegensatz dazu besitzt eine MPL auf Ruß- und PTFE-Basis aufgrund der feinen und homogen verteilten Rußpartikel keine Anisotropie, jedoch ist zu erwarten, dass die elektrische Leitfähigkeit, ebenso wie beim Fasersubstrat, von der Kompression abhängt. Des Weiteren ist für die Kontaktwiderstände zwischen GDL und Steg der Bipolarplatte sowie zwischen GDL und Elektrode eine Kompressionsabhängigkeit zu erwarten. [72]

Der Kontaktwiderstand zwischen GDL und Bipolarplatte ist in der Literatur häufig untersucht. Dabei konnte eine sehr deutliche Abhängigkeit des Kontaktwiderstandes von der Beschichtung und Struktur der Bipolarplattenoberfläche festgestellt werden [57]. Da dieser Zusammenhang im Rahmen der weiteren Untersuchungen lediglich eine untergeordnete Rolle spielt, wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [73].

Neben dem Kontaktwiderstand zwischen GDL und Bipolarplatte ist auch der Kontaktwiderstand zwischen GDL und Elektrode von großem Interesse. Aufgrund des Zellaufbaus ist eine direkte Messung dieses Widerstandes nicht möglich und es existieren nur wenige Ansätze zur Ermittlung dieser Größe. Bei einem in der Literatur beschriebenen Vorgehen wird mittels Impedanzspektroskopie die gesamte Membran-Elektroden-Einheit untersucht und dabei der Zellwiderstand gemessen. Zur Differenzierung der Widerstände wird ein vereinfachtes Schaltbild zugrunde gelegt und der Kontaktwiderstand zwischen GDL und Elektrode durch das Subtrahieren des Membranwiderstandes, des GDL-Materialwiderstandes und des Kontaktwiderstandes zwischen GDL und Messelektrode ermittelt. Bei diesem Vorgehen ist der Fehlereinfluss vergleichsweise hoch, wodurch sich ein Unterschied von nahezu einer Größenordnung zwischen verschiedenen Messaufbauten erklären lässt. Unabhängig von den Absolutwerten kann jedoch ein Zusammenhang zwischen Kompression und Kontaktwiderstand ermittelt werden [74]. Dabei nimmt der Kontaktwiderstand bei sinkender Kompression progressiv zu, wodurch darauf zu schließen ist, dass eine ungleichmäßige Anpressdruckverteilung zwischen GDL und Elektrode signifikante negative Effekte haben kann [75].

Die formale Angabe des *through-plane*-Widerstandes der GDL und des Kontaktwiderstandes erfolgt über den flächenspezifischen Widerstand r , der sich aus dem Produkt des Absolutwiderstandes einer Schicht und der Kontaktfläche ergibt und in der Einheit $[\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2]$ angegeben wird. Der flächenspezifische Widerstand steigt mit steigender Schichtdicke δ und stei-

gendem spezifischem Durchgangswiderstand ρ_{TP} . Der spezifische Leitwert durch die Ebene wird mit σ_{TP} bezeichnet [76].

$$r_{el,TP} = R \cdot A = \rho_{TP} \cdot \delta = \frac{\delta}{\sigma_{TP}} \quad (3.3)$$

Der Durchgangswiderstand wird typischerweise ermittelt, indem eine GDL-Probe zwischen zwei planparallelen Platten definiert komprimiert, ein konstanter elektrischer Gleichstrom durch die Probe geleitet und der Spannungsabfall von der einen zur anderen Platte gemessen wird. Durch diesen Aufbau werden neben dem reinen Materialwiderstand auch die beiden Kontaktwiderstände zwischen der GDL und den Platten gemessen. Mit dem Ziel der Messung des reinen Materialwiderstandes werden in der Literatur gold- oder quecksilberbeschichtete Platten vorgeschlagen, die den Kontaktwiderstand minimieren [21, p. 10]. Daneben ist es auch möglich, die Kontaktwiderstände zu quantifizieren, indem GDLs mit dem gleichen Aufbau, jedoch unterschiedlichen Dicken gemessen werden. Da zwischen Materialdicke und Durchgangswiderstand eine Proportionalität besteht, können die Kontaktwiderstände über die Dickenvariation ermittelt werden [52].

Neben der Untersuchung einer Einzelprobe wird in der Literatur auch eine Methode vorgestellt, bei der mehrere GDLs aufeinandergestapelt werden und die einander zugewandten GDL-Oberflächen mit Silber besputtert wurden. Durch dieses Vorgehen wird der Gesamtanteil des Durchgangswiderstandes erhöht, wobei jedoch davon ausgegangen wird, dass der Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen Proben aufgrund der Silberschicht vernachlässigbar ist [53]. Alle Untersuchungen des Durchgangswiderstandes zeigen eine deutliche Kompressionsabhängigkeit, wobei die Widerstandsveränderung zwischen wenig komprimiert und stark komprimiert mehr als eine Größenordnung betragen kann. Weiterhin ist anzumerken, dass der Durchgangswiderstand selbst unter Kompression eine Größenordnung höher ist als der Widerstand in der Ebene [32, p. 63].

Der elektrische Widerstand in der Ebene wird auch als Schichtwiderstand bezeichnet und wird hauptsächlich durch die Leitfähigkeit der Kohlenstofffasern bestimmt. Die formale Beschreibung des gemessenen Absolutwiderstandes $R_{IP,meas}$ erfolgt über eine nicht quadratische Probe der Länge L_p , Breite B , Schichtdicke δ und des spezifischen Widerstandes in der Ebene ρ_{IP} .

$$R_{IP,meas} = \frac{\rho_{IP} \cdot L_p}{B \cdot \delta} \quad (3.4)$$

Durch Bildung des Kehrwertes des spezifischen Widerstandes ergibt sich der spezifische Leitwert σ_{IP} . Es ist zudem zweckmäßig, bei dieser Betrachtung die Anzahl n der quadratischen Bereiche als Quotient aus Länge zu Breite zu ermitteln, wodurch sich der Schichtwiderstand R_{IP} zu

$$R_{IP} = \frac{R_{IP,meas}}{n} = \frac{\rho_{IP}}{\delta} = \frac{1}{\sigma_{IP} \cdot \delta} \quad (3.5)$$

ergibt.

Das typische Verfahren zur Messung des Schichtwiderstandes ist das sogenannte Vier-Punkt-Verfahren [77]. Diese Methode wird auch häufig als Standardmethode bei anderen Materialien verwendet und wird in der Literatur häufig beschrieben [78]. Bei der Messung wird über zwei äußere Elektroden ein konstanter elektrischer Strom durch die Probe geleitet. Die Messung der Spannung erfolgt über zwei innere Elektroden. Ein hochohmiger Widerstand minimiert den Stromfluss an den inneren Elektroden, wodurch der Einfluss von Kontakt- und Elektrodenwiderständen minimiert wird [80]. Als Abwandlung wurde in der Literatur auch ein Vier-Leiter-Verfahren angewandt, mit dem der kompressionsabhängige Schichtwiderstand ermittelt werden kann. Dabei wurde ein Schaltkreis mit vier Leiterbahnen auf eine Platine gedruckt und in einer Materialprüfmaschine zwischen zwei Druckplatten platziert. Durch die Messungen mit Druckbeaufschlagung konnte gezeigt werden, dass der Absolutwiderstand zwischen den Elektroden unabhängig vom Kompressionsdruck ist [79]. Folglich nimmt die elektrische Leitfähigkeit in der Ebene linear mit abnehmender Dicke zu. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass es eine deutliche Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Materialorientierung gibt [81]. Dies lässt sich durch die in Kapitel 3.1 beschriebenen Herstellungsprozesse erklären, bei denen sich eine Materialvorzugsrichtung nicht vermeiden lässt.

3.4.2 Wärmetransport

Ein guter Wärmetransport in PEM-Brennstoffzellen verbessert die Zelleistung und verlängert die Lebensdauer der Zelle. Die Gasdiffusionslage muss dabei eine ausreichende Wärmeabfuhr von der Elektrode zur Bipolarplatte auf Anoden- und Kathodenseite gewährleisten. Eine zu geringe Wärmeabfuhr hat eine Aufheizung der Elektroden und Membran zur Folge, was wiederum zu einer niedrigen lokalen relativen Feuchte und zum Austrocknen der Membran führt. Grundsätzlich kann eine Wärmeübertragung durch Konvektion, Wärmeleitung und Wärmestrahlung erfolgen, wobei die Wärmeleitung den deutlich größeren Beitrag zum Wärmetransport in der Brennstoffzelle liefert. Bei realistischen Zellbetriebsbedingungen konnte gezeigt werden, dass der maximal abführbare Wärmestrom durch Konvektion in einem Bereich liegt, der zwei Größenordnungen kleiner ist als die tatsächliche Wärmeleistung an der Katalysatorschicht. Zusätzlich ist anzumerken, dass die Wärmeleitfähigkeit von Luft lediglich 0,02 W/mK beträgt und somit deutlich unter der typischen Leitfähigkeit von etwa 1 W/mK von Gasdiffusionslagen liegt. Somit sind die Werkstoffe und die Struktur der GDL maßgeblich für den Wärmetransport verantwortlich [32, p. 65].

Analog zum Ladungstransport liegt auch beim Wärmetransport eine höhere Leitfähigkeit in der Materialebene als senkrecht dazu vor. Zudem ist die Leitfähigkeit durch die Ebene kompressionsabhängig, da eine druckinduzierte Zunahme der Faserkontaktpunkte zu einer Steigerung der thermischen Leitfähigkeit führt. Die Berechnung des Wärmedurchlasswiderstan-

des durch die Ebene $r_{th,TP}$ erfolgt nach Formel (3.6) und wird in der Einheit $[\text{cm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}]$ angegeben. Verglichen mit der Berechnung des elektrischen Widerstandes durch die Ebene (Formel (3.3)) wird lediglich der spezifische elektrische Leitwert durch die spezifische thermische Leitfähigkeit λ_{TP} ersetzt.

$$r_{th,TP} = \frac{\delta}{\lambda_{TP}} \quad (3.6)$$

In der Literatur werden zahlreiche Verfahren zur Messung des thermischen Durchgangswiderstandes beschrieben [82]. Das häufigste Verfahren bei der Untersuchung von Gasdiffusionslagen ist das stationäre Wärmeflussmesser-Vergleichsverfahren. Vorteilhaft sind dabei die Eignung für dünne Proben unter Kompression sowie die weite Verbreitung und die existierenden Standards [84]. Bei der Messung wird eine GDL-Probe zwischen zwei identischen Zylindern definiert komprimiert. In den nach außen thermisch isolierten Zylindern sind jeweils mehrere Thermoelemente positioniert. Durch die Heizplatte und die Kühlplatte wird ein stationärer Wärmestrom eingestellt. Das Erreichen des stationären Punktes ist durch eine Temperaturschwankung je Messpunkt von kleiner $0,5^\circ\text{C}$ bei einer Haltezeit von 30 Minuten definiert [85]. Bei Erfüllung dieses Kriteriums wird die Funktion der Temperatur in Abhängigkeit von der Position aufgenommen, vgl. Abbildung 3.8.

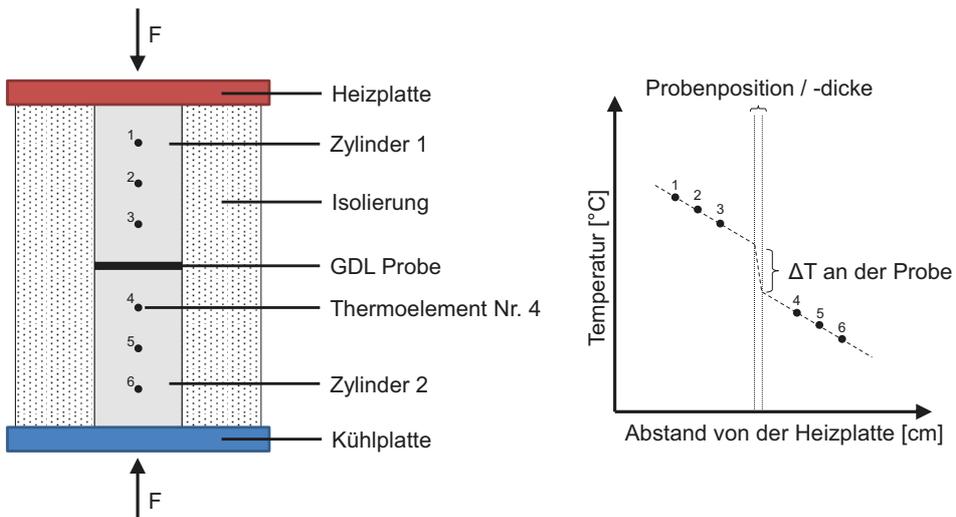


Abbildung 3.8: Messaufbau und Temperaturprofil des Wärmeflussmesser-Vergleichsverfahrens

Da die Wärmeleitung durch die Zylinder als konstant angenommen werden kann, kann der Temperaturverlauf durch die Zylinder mittels einer linearen Regression angenähert werden. Über die Temperaturdifferenz kann anschließend der Wärmedurchlasswiderstand, inklusive der Kontaktwiderstände, errechnet werden [86]. Ebenso wie bei der elektrischen Wider-

standsmessung kann auch hier über eine Dickenvariation oder Aufeinanderschichten mehrerer Gasdiffusionslagen der Anteil des Kontaktwiderstandes ermittelt werden.

Auch der thermische Widerstand in der Ebene $R_{th,IP}$ wird analog zum elektrischen Schichtwiderstand definiert und wird in der Einheit [K/W] angegeben.

$$R_{th,IP} = \frac{1}{\lambda_{IP} \cdot \delta} \quad (3.7)$$

Die Messung des Schichtwiderstandes ist jedoch deutlich komplexer als die des Wärmedurchlasswiderstandes. Nach aktuellem Stand der Technik werden zwei stationäre Verfahren für diese Messung angewandt. Dabei ähnelt eine Technik stark dem Wärmeflussmesser-Vergleichsverfahren. Anstelle der Platzierung der Zylinder aufeinander werden sie versetzt angeordnet. Die thermische Leitung zwischen den Zylindern erfolgt durch die Ebene von Gasdiffusionslagen, die die Zylinder über eine Halterung verbinden. Die gesamte Vorrichtung wird in einer Vakuumkammer platziert, um eine Verfälschung des Messergebnisses durch Konvektion zu vermeiden. Bei dem beschriebenen Aufbau wurde zusätzlich der Einfluss von Wärmestrahlung berechnet und aufgrund eines Beitrags von etwa 1 % als vernachlässigbar angesehen. [87] Die zweite stationäre Methode wird als parallele thermische Konduktanztechnik bezeichnet und wurde in der Literatur für die Messung des thermischen Schichtwiderstandes von Kohlenstofffaserpapier genutzt [88]. Das Messprinzip beruht darauf, zwei unabhängige Messungen durchzuführen, bei der einmal die Probe im Aufbau platziert ist und einmal nicht. Dadurch die Kenntnis aller Leitfähigkeiten außer der thermischen Leitfähigkeit der Probe lässt sich so ein Ersatzschaltbild aufstellen [89].

3.4.3 Gastransport

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, stellt der Gastransport eine der Hauptfunktionen der Gasdiffusionslage dar. Genauer bedeutet dies den Wasserstoff- und Sauerstofftransport von der makroskopischen Kanalstruktur der Bipolarplatte hin zu den mikroskopischen Poren der Elektroden sowie den kathodenseitigen Abtransport gasförmigen Produktwassers. Besonders kritisch ist dabei ein unzureichender Sauerstofftransport, da die Abnahme der Sauerstoffkonzentration an der Elektrode zu einer Erhöhung der Konzentrationsüberspannung und somit zu Leistungsverlusten führt. Ebenfalls sehr negativ wirkt sich ein schlechter Abtransport des Wasserdampfes aus, da ein starker Anstieg der Dampfkonzentration an der Elektrode zu einer unerwünschten Auskondensation in der Gasdiffusionslage führen kann [90]. Dieses Füllen der Poren der kathodenseitigen Gasdiffusionslage mit flüssigem Wasser wird als Fluten bezeichnet [91].

Hauptmechanismus für den Gastransport ist das Konzentrationsgefälle des reagierenden Gases zwischen den Kanälen der Bipolarplatte und der Elektrode. Daneben kann auch ein konvektiver Transport stattfinden, wobei dieser stark von der Kanalstruktur der Bipolarplatte abhängig ist. Bei einigen Strukturen, wie dem mäanderförmigen, dem ineinandergreifenden oder dem spiral-mäanderförmigen Design, kann es zu einem signifikanten Druckgradienten zwischen benachbarten Kanälen kommen, wodurch ein konvektiver Gastransport hervorge-

rufen wird [92]. Im Gegensatz dazu ist der Druckgradient bei parallelen Kanalstrukturen minimal, wodurch nahezu ausschließlich ein diffusionsgetriebener Gastransport stattfindet. Wie zuvor erwähnt sind die Transporteigenschaften in der Gasdiffusionslage kompressionsabhängig. Dies gilt auch für den konvektiven Gastransport. Während die elektrische und thermische Leitfähigkeit unter Kompression verbessert wird, verschlechtert sich der Stofftransport aufgrund veränderter Porenstrukturen. Somit besteht ein eindeutiger Zielkonflikt zwischen Permeabilität und elektrischer sowie thermischer Leitfähigkeit [93].

Die Berechnung des konvektiven Flusses in porösen Medien bei laminarer Strömung kann über die Darcy-Gleichung erfolgen, welche eine spezielle Lösung der Navier-Stokes-Gleichung darstellt.

$$u = -\frac{k_i}{\eta} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \quad (3.8)$$

Hier bezeichnet $\partial P/\partial x$ den Druckgradienten in Strömungsrichtung, η die dynamische Viskosität, u die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und k_i die Permeabilität des durchströmten Mediums. Es ist anzumerken, dass diese Funktion nur für den Fall sehr kleiner Flussraten durch poröse Medien anwendbar ist. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten treten Trägheitseffekte auf, die in der Darcy-Gleichung unberücksichtigt bleiben. Für eine Fehlerabschätzung bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten wird auf die Literatur verwiesen [94].

In allgemeiner Form für den dreidimensionalen Fall ergibt sich die Darcy-Gleichung zu:

$$v = -\frac{k}{\eta} \cdot \nabla p \quad (3.9)$$

Dabei ist ∇p der Druckgradient, k der Tensor der Permeabilität und v der Vektor der mittleren, auf den Gesamtquerschnitt bezogenen Strömungsgeschwindigkeit. [95]

Auch in Bezug auf den konvektiven Gastransport existieren Richtungsabhängigkeiten, wobei die Gaspermeabilität in der Ebene (*in-plane*) häufiger in der Literatur untersucht wurde als die Permeabilität durch die Ebene (*through-plane*). Bei der Messung der sogenannten in-planen Permeabilität werden meist ringförmige GDL-Proben definiert, zwischen zwei Platten komprimiert und ein Druckgradient zwischen Ringinnenfläche und Ringaußenfläche erzeugt. Über die Messung der Flussrate und der Druckdifferenz kann die Permeabilität berechnet werden [93]. Durch Heranziehen der idealen Gasgleichung sowie der Darcy-Gleichung und Integration ergibt sich der formale Zusammenhang zur Berechnung der *in-plane*-Permeabilität bei einer Ringprobe zu:

$$\dot{V} = \frac{k_{IP} \cdot 2\pi \cdot \delta}{\eta \cdot \ln(r_a/r_i)} \cdot \frac{(p_{in}^2 - p_{au}^2)}{P_a} \quad (3.10)$$

Dabei beschreibt \dot{V} die Flussrate am Auslass des Messaufbaus, δ die Dicke der Gasdiffusionslage, r_a den Außendurchmesser, r_i den Innendurchmesser, p_{au} den Druck am Auslass

und p_{in} den Druck am Einlass [96]. Abbildung 3.9 veranschaulicht den Aufbau einer Messzelle zur Bestimmung der Permeabilität an einer GDL-Ringprobe. Neben der Messung an ringförmigen Proben existiert auch ein Ansatz, bei dem rechteckige Proben untersucht werden. Der Messaufbau ist jedoch aufgrund der erschwerten Abdichtung und Druckbeaufschlagung deutlich komplexer [86].

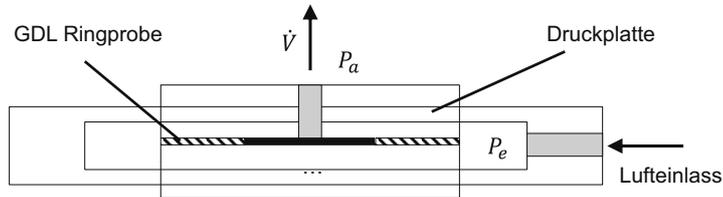


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau einer Messzelle zur Bestimmung der *in-plane*-Permeabilität

Die *through-plane*-Permeabilität von Gasdiffusionslagen wird häufig mit dem Gurley-Verfahren ermittelt. Bei diesem Verfahren wird die Zeit in Sekunden gemessen, bis ein definiertes Luftvolumen bei konstanter Druckdifferenz senkrecht durch eine Probe geströmt ist. In der Literatur wird für die ermittelte Zeitspanne auch der Begriff Gurley-Sekunden genutzt [97]. Standardisierte Gurley-Messsysteme für verschiedene Drücke werden durch das amerikanische Unternehmen Gurley Precision Instruments vertrieben. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit sowie des einfachen und standardisierten Messverfahrens geben Hersteller von Gasdiffusionslagen die *through-plane*-Permeabilität in der Regel in Gurley-Sekunden an. Da dieser Wert für weiterführende wissenschaftliche Untersuchungen nur bedingt einsetzbar ist, existieren in der Literatur einige Untersuchungen, die die Permeabilität in der Einheit $[m^2]$ durch Heranziehen der Darcy-Gleichung bestimmen [96]. Im Fokus zahlreicher Arbeiten standen die Unterschiede zwischen Kohlenstoffaserpapier, -gewebe und -vlies sowie der Einfluss von PTFE in der mikroporösen Schicht [98]. Es konnte empirisch gezeigt werden, dass sich ein höherer Masseanteil PTFE positiv auf die *through-plane*-Permeabilität auswirkt [99]. Trotz der zahlreichen Untersuchungen konnte bislang keine Korrelation zwischen der *through-plane*-Permeabilität und der Brennstoffzellenleistung gefunden werden. Es wird davon ausgegangen, dass während des Betriebs der konvektive Anteil des Gastransports so gering ist, dass Veränderungen der *through-plane*-Permeabilität keinen signifikanten Einfluss auf die Zelleistung haben [100].

Im Gegensatz zu dem untergeordneten konvektiven Gastransport überwiegt in der Gasdiffusionslage, wie der Name bereits impliziert, der diffusionsgetriebene Gastransport. In porösen Medien beruht dieser Transport porengrößenabhängig auf verschiedenen Mechanismen. Dabei wird im Falle der Gasdiffusionslage zwischen molekularer Diffusion und Knudsen-Diffusion unterschieden. Die molekulare Diffusion überwiegt in größeren Poren und ist auf Stöße der Gasmoleküle untereinander zurückzuführen. Sie kann durch das Ficksche Gesetz ermittelt werden, welches die molekulare Diffusion, getrieben durch einen Gradienten des

chemischen Potentials, beschreibt. Für den eindimensionalen Fall lautet das erste Ficksche Gesetz:

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3.11)$$

Dabei ist die Teilchenstromdichte j_i proportional zum Konzentrationsgradienten dc_i/dx entgegen der Diffusionsrichtung.

Im Gegensatz dazu überwiegt in sehr kleinen Poren, in denen der Porendurchmesser kleiner als die freie Weglänge der Gasteilchen ist, die Knudsen-Diffusion und somit die Wahrscheinlichkeit von Teilchen-Wand-Stößen. Mit Zunahme der Häufigkeit von Wandkollision nimmt der Einfluss des Drucks auf die Diffusion ab. Abbildung 3.10 veranschaulicht schematisch die beiden Diffusionsmechanismen.



Abbildung 3.10: Vereinfachte Darstellung des Unterschiedes zwischen Knudsen- und molekularer Diffusion [42]

Zur Bestimmung der dominanten Diffusionsart wird die sogenannte Knudsen-Zahl Kn herangezogen. Diese beschreibt das Verhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge eines Gasteilchens λ_{Gas} und dem Porendurchmesser d_{Pore} . [101]

$$Kn = \frac{\lambda_{Gas}}{d_{Pore}} \quad (3.12)$$

Für Flüssigkeiten ist die mittlere freie Weglänge in der Regel in einem Bereich von wenigen Ångström, so dass die Knudsen-Zahl immer klein ist. Für die Betrachtung des Gastransportes kann die mittlere freie Weglänge über Formel (3.13) abgeschätzt werden.

$$\lambda_{Gas} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot p} \quad (3.13)$$

Hier ist σ der Kollisionsdurchmesser der Moleküle, p der Druck, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur [103]. Je nach Gas und Umgebungsbedingungen kann die mittlere freie Weglänge groß sein. Beispielsweise beträgt sie für Luft bei Standardbedingungen über 60 nm und für Wasserstoff bei 300 °C und Standarddruck mehr als 200 nm.

Der Übergang zwischen Knudsen- und molekularer Diffusion ist fließend, weshalb auch die Abgrenzung über die Knudsen-Zahl mittels einer Bereichseinteilung erfolgt. Bei einer Knudsen-Zahl kleiner 0,01 kann rein molekulare Diffusion angenommen werden, im Bereich zwischen 0,01 und 100 treten beide Diffusionsarten auf und bei einer Knudsen-Zahl größer 100 kann reine Knudsen-Diffusion angenommen werden. [104] Für Gasdiffusionslagen ohne MPL wurden Porendurchmesser zwischen 10 und 40 μm ermittelt, wodurch sich Knudsen-Zahlen unter 0,01 ergeben. Bei Gasdiffusionslagen mit MPL zeigt sich jedoch häufig eine bimodale Porenverteilung, bei der die Porengrößen der MPL unter 100 nm liegen können. Bei derart kleinen Poren ergeben sich Knudsen-Zahlen von bis zu 1 und es muss vom Auftreten beider Diffusionsmechanismen ausgegangen werden.

Die dreidimensionale molekulare Diffusion kann für binäre Gasmischungen durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden (Formel (3.14)). Es besagt, dass ein Konzentrationsgradient des Gases 1 ∇c_1 einen entgegengerichteten Stoffstrom \dot{n}_1 zur Folge hat. Dieser Stoffstrom ist proportional zum Diffusionskoeffizienten D_{12} des binären Gasgemisches [105]. Der Diffusionskoeffizient ist näherungsweise unabhängig von der Konzentration, wodurch $D_{12} = D_{21}$ gilt, jedoch besteht eine Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Art des Gases [106].

$$\dot{n}_1 = -D_{12} \nabla c_1 \quad (3.14)$$

Der am häufigsten verwendete Ansatz zur theoretischen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erfolgt nach der Gesetzmäßigkeit der Chapman-Enskog-Theorie:

$$D_{12} = 1,86 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} \quad (3.15)$$

Dabei ist D_{12} der binäre Diffusionskoeffizient in $[\text{cm}^2/\text{sec}]$, T ist die absolute Temperatur in Kelvin, p ist der absolute Druck in Atmosphären und M_i sind die molaren Massen. Die Größe σ_{12}^2 ist der Kollisionsdurchmesser in Ångström, der sich über das arithmetische Mittel der Größen des jeweiligen Gases ergibt. Die Ermittlung der dimensionslosen Größe Ω ist komplex, da sie über eine Integration der Interaktion zwischen zwei Gasen ermittelt wird. Hier soll darauf verwiesen werden, dass zur weiteren Berechnung häufig das Lennard-Jones-Potenzial genutzt wird [102, p. 120]. Für eine Erläuterung der Zusammenhänge soll an dieser Stelle auf Anhang 13.1 verwiesen werden.

Die Chapman-Enskog-Theorie ist aufgrund zweier Einschränkungen nicht immer anwendbar. Zum einen müssen Ω und der Kollisionsdurchmesser abgeschätzt werden, wobei nicht für alle Gase Daten zur Verfügung stehen, und zum anderen gilt die Theorie lediglich für unpolare Gase, wodurch beispielsweise Wasserdampf oder Ammoniak ausgeschlossen sind. [102, p. 120] Aus diesen Gründen wurden häufig empirische Ansätze entwickelt, die ohne diese beiden Größen auskommen. Formel (3.20) zeigt eine empirisch angepasste Näherung auf Basis der kinetischen Gastheorie. Die Näherung berücksichtigt unter anderem, dass sich

die Kollisionsdurchmesser von Gasen mit steigender Temperatur verkleinern. Formel (3.20) ist bis zu einem Druck von 10 bar gültig und wird daher im weiteren Verlauf der Arbeit für die Berechnungen genutzt. Dabei liegt der maximale Fehler unter 10 %. [107]

$$D_{12} = 3,16 \cdot 10^{-8} \frac{T^{1,75}}{p \left(v_1^{1/3} + v_2^{1/3} \right)^2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (3.16)$$

Für die Berechnung muss neben der molaren Masse, der Temperatur und dem Druck das sogenannte Diffusionsvolumen in $[\text{mol}/\text{m}^3]$ herangezogen werden. Werte für das Diffusionsvolumen verschiedener Gase können in der Literatur gefunden werden. [102, p. 123]

Bei dem Betrieb von PEM-Brennstoffzellen liegt kathodenseitig in der Regel kein binäres Gasgemisch vor, sondern ein ternäres System bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf. Um den benötigten ternären Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, kann das Blanc'sche Gesetz herangezogen werden, welches einen Rückschluss auf die Mobilität von Gasmolekülen in Gasgemischen zulässt [118]. Die ursprüngliche Form des Blanc'schen Gesetzes lautet:

$$\frac{1}{W_{mix}} = \sum_i \left(x_i \cdot \frac{1}{W_i} \right) \quad (3.17)$$

Wobei W_{mix} die Driftgeschwindigkeit im Gasgemisch ist, x_i die Konzentration des jeweiligen Gases und W_i die dazugehörige Driftgeschwindigkeit. Diese Gesetzmäßigkeit kann auf die Sauerstoffdiffusion übertragen werden [119]. Unter Berücksichtigung des molaren Wasseranteils ergibt sich somit für die Sauerstoffdiffusion:

$$D_{O_2} = \frac{1}{\frac{1 - x_{H_2O}}{D_{O_2, N_2}} + \frac{x_{H_2O}}{D_{O_2, H_2O}}} \quad (3.18)$$

Bei der Anwendung des Fick'schen Gesetzes auf poröse Medien muss berücksichtigt werden, dass die Diffusion nicht im freien Gas stattfindet. Für die Diffusion durch Gasdiffusionslagen muss somit der effektive Diffusionskoeffizient $D_{eff,12}$ genutzt werden.

$$D_{eff,12} = D_{12} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (3.19)$$

Hier steht ε für die Porosität des Materials und τ für die Tortuosität. Letzteres beschreibt den Grad der Gewundenheit der Poren und kann über das Verhältnis der effektiven Porenlänge zu Materialdicke bestimmt werden. Die Ermittlung der Tortuosität ist deutlich schwieriger als die der Porosität, weshalb in der Literatur empirische Ansätze zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten existieren, Formel (3.20).

$$D_{eff,12} = D_{12} \cdot \varepsilon^m \quad (3.20)$$

Der hier genutzte empirische Exponent kann je nach untersuchtem Medium stark schwanken. Eine stark verbreitete Abschätzung nach Bruggemann nimmt einen Exponenten von 1,5 an, welcher für Katalysatorschüttungen eine hinreichende Näherung darstellt [108][109]. Auch für Gasdiffusionslagen wird diese Näherung häufig herangezogen, jedoch konnte gezeigt werden, dass eine reine Betrachtung der Porosität den effektiven Diffusionskoeffizienten nicht hinreichend beschreibt [110] bis [116].

Für die experimentelle Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten werden in der Literatur sowohl Ex-situ- [117] als auch In-situ([119] bis [123])-Verfahren vorgestellt. Eine hervorzuhebende Besonderheit der In-situ-Messung ist die betriebspunktabhängige Präsenz von flüssigem Wasser, wodurch der diffusionsgetriebene Gastransport signifikant beeinflusst werden kann. Die in der Literatur vorgestellten Messungen erfolgten an einem Einzelzellenteststand mit einer auf 5 cm² begrenzten aktiven Fläche. Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, besteht ein formaler Zusammenhang zwischen der Stromdichte, dem effektiven Diffusionskoeffizienten und der Konzentrationsdifferenz zwischen Kanal und Elektrodenoberfläche. Dieser Zusammenhang, der sich aus dem ersten Fick'schen und dem Faraday'schen Gesetz ergibt, wird für die in der Literatur vorgestellten Untersuchungen herangezogen. Die Messungen erfolgen im Grenzstrombereich, in dem die Gaskonzentration an der Elektrodenoberfläche gegen null strebt. Unter Annahme eines isotropen Diffusionskoeffizienten und Zellbetriebs im Grenzstrombereich kann ein eindimensionales Modell für die Sauerstoffdiffusion durch die GDL aufgestellt werden:

$$\frac{i_{Lim}}{4F} = \frac{D_{O_2}^{eff} \cdot p_{O_2}^{channel}}{\delta \cdot R \cdot T} \quad (3.21)$$

Hier ist $D_{O_2}^{eff}$ der effektive Diffusionskoeffizient, δ die GDL-Dicke, R die allgemeine Gaskonstante, T die thermodynamische Zelltemperatur, $p_{O_2}^{channel}$ der mittlere Sauerstoffpartialdruck im Strömungskanal, F die Faraday'sche Konstante und i_{Lim} die Grenzstromdichte [117].

Die Ermittlung der Grenzstromdichte erfolgt durch eine sukzessive Potenzialabsenkung bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen. Abbildung 3.11 zeigt die in der Literatur vorgestellten Polarisationskurven für die Bestimmung der Grenzstromdichte. Hier wird das Potenzial gewählt, bei dem der Kurvenverlauf gerade noch senkrecht ist, und anschließend die zugehörige Stromdichte als Grenzstromdichte bezeichnet. Bei sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen ist es möglich, dass der charakteristische senkrechte Verlauf erst bei äußerst kleinen Potenzialen erreicht wird. Außerdem kann bei sehr geringer Sauerstoffkonzentration die sogenannte *hydrogen evolution* einsetzen. [120] Diese entsteht durch das Aufschalten der elektrischen Last und die geringe Sauerstoffversorgung. Dabei ist das Potenzial an der Kathode kleiner als das der Anode, wodurch Wasserstoff anodenseitig oxidiert wird und anschließend an der Kathode zu molekularem Wasserstoff reduziert wird. Durch diesen Vorgang steigt die Stromdichte bei weiterer Potenzialabsenkung an. [164]

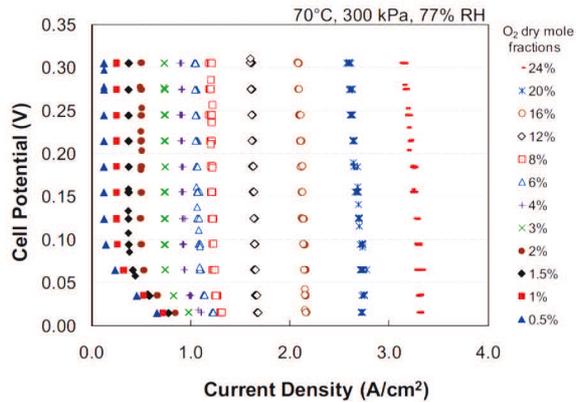


Abbildung 3.11: Polarisationskurven zur Bestimmung der Grenzstromdichte für eine Toray-060-GDL mit einer 25-µm-MPL-Beschichtung [120]

Um den Einfluss der Kanal- und Stegbreite bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen, wird das Modell durch einen Formfaktor f um eine Dimension erweitert. Dieser Faktor berücksichtigt den verlängerten Diffusionsweg von einem Kanal zum Elektrodenbereich unter einem benachbarten Steg. Durch die Erweiterung ergibt sich:

$$\frac{i_{Lim}}{4F} = \frac{D_{O_2}^{eff} \cdot p_{O_2}^{channel}}{f \cdot \delta \cdot R \cdot T} \quad (3.22)$$

In der Literatur [119] wurde über diesen Zusammenhang ein sogenannter gesamter Sauerstoff-Transportwiderstand R_{total} in [s/cm] definiert zu:

$$R_{total} = \frac{f \cdot \delta}{D_{O_2}^{eff}} = \frac{4F \cdot p_{O_2}^{channel}}{i_{Lim} \cdot R \cdot T} \quad (3.23)$$

Der gesamte Sauerstoff-Transportwiderstand beinhaltet alle Diffusionsvorgänge, wobei gezeigt werden konnte, dass ein linearer Zusammenhang zum Gasdruck besteht. Wie bereits gezeigt wurde, ist die molekulare Diffusion druckabhängig und die reine Knudsen-Diffusion druckunabhängig. Somit kann mittels einer Druckvariation auf den druckunabhängigen Anteil des gesamten Sauerstoff-Transportwiderstandes zurückgeschlossen werden. Mit Einführung der Konstanten m und b und bekanntem Druck p folgt:

$$R_{total}(P) = m \cdot p + b \quad (3.24)$$

Die Ermittlung der beiden Konstanten erfolgt durch lineare Regression der Messwerte von gesamtem Sauerstofftransportwiderstand zu Druck. Mit der in [117] vorgestellten Hypothese wird der druckunabhängige Sauerstoff-Transportwiderstand eingeführt, vgl. Formel (3.25).

$$R_{total}(P) = m \cdot p + b = \frac{f \cdot d}{\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \cdot D_{O_2}} + R_n \quad (3.25)$$

Somit repräsentiert die druckunabhängige Größe R_n den gesamten Anteil der nicht-molekularen Diffusion. Über die experimentelle Ermittlung von m und den ternären Diffusionskoeffizienten lässt sich das Verhältnis von Porosität zu Tortuosität bestimmen:

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) = \frac{f \cdot d}{m \cdot p \cdot D_{O_2, N_2}} \quad (3.26)$$

Bei dieser Betrachtung muss berücksichtigt werden, dass eine konstante relative Feuchte während der Messungen zu einer druckabhängigen Veränderung des molaren Anteils an Wasser führt und sich somit der ternäre Diffusionskoeffizient ändert, vgl. Formel (3.18). Somit hat die konstante relative Feuchte einen zusätzlichen leichten Anstieg des gesamten Sauerstofftransportwiderstandes zur Folge. Im Falle einer rein molekularen Diffusion würde die lineare Regression folglich nicht den Ursprung schneiden, sondern zu einem negativen Wert für b führen. Dies kann über die Einführung des Wertes b_0 kompensiert werden. Durch Anpassung des ternären Diffusionskoeffizienten und Nullsetzen von b und R_n ergibt sich:

$$b_0 = \frac{f \cdot d}{\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)} p_{H_2O} \left(\frac{1}{p \cdot D_{O_2, H_2O}} - \frac{1}{p \cdot D_{O_2, N_2}} \right) \quad (3.27)$$

Daraus folgt für das Vorliegen nicht-molekularer Diffusion:

$$R_n = b - b_0 \quad (3.28)$$

Über diese Zusammenhänge lässt sich neben dem effektiven Diffusionskoeffizienten und dem gesamten Sauerstofftransportwiderstand auch der Anteil der molekularen und Knudsen-Diffusion berechnen. Letzteres ist nur unter der Voraussetzung einer bimodalen Porengrößenverteilung möglich, bei der die Porendurchmesser nicht der mittleren freien Weglänge des Gases entsprechen und somit die Knudsen-Zahl entweder deutlich größer oder deutlich kleiner als eins ist. Durch Heranziehen der Formel (3.10) ergibt sich die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen in Luft bei Standardbedingungen zu 68 μm .

Die in der Literatur vorgestellten Messungen des Sauerstofftransportwiderstandes zeigen den in Abbildung 3.12 dargestellten charakteristischen Verlauf. Die Ergebnisse zeigen den Sauerstofftransportwiderstand in Abhängigkeit von der Grenzstromdichte, die durch Veränderung der Sauerstoffkonzentration variiert wird. Charakteristisch ist ein Plateau mit niedrigem Transportwiderstand, ein Übergangsbereich und ein zweites Plateau mit einem hohen Sauerstofftransportwiderstand.

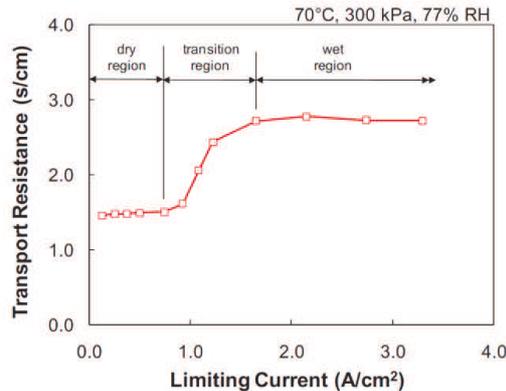


Abbildung 3.12: Gesamter Sauerstofftransportwiderstand für eine Toray-060-GDL mit einer 25 µm dicken MPL-Beschichtung [120]

Da die Grenzstromdichte direkt mit der Wasserproduktionsrate verknüpft ist, kann somit auf das Wassermanagement der Zelle zurückgeschlossen werden. Bei niedrigen Grenzstromdichten zeigen die Ergebnisse einen vergleichsweise geringen und nahezu konstanten Sauerstofftransportwiderstand, der als trockener Bereich bezeichnet wird. Hier wird angenommen, dass aufgrund der geringen Wasserproduktionsrate das gesamte Produktwasser über Wasserdampfdiffusion abgeführt werden kann. Mit steigender Stromdichte wird gegebenenfalls der Punkt erreicht, an dem der Partialdruck des Wasserdampfes den Sättigungsdampfdruck erreicht und resultierend die Wasserkondensation in der Gasdiffusionslage beginnt. Durch die Präsenz von flüssigem Wasser stehen einige Poren nicht mehr für die Gasdiffusion zur Verfügung, wodurch sich der Sauerstofftransportwiderstand erhöht. Sobald die Gasdiffusionslage mit flüssigem Wasser gesättigt ist, stoppt der Anstieg des Sauerstofftransportwiderstandes und es ergibt sich ein weiteres Plateau. Für diesen Bereich wird angenommen, dass sich durch die vermehrte Kondensation in der hydrophoben Gasdiffusionslage Wasserranken gebildet haben, die bis zu den Strömungskanälen führen [121]. Abbildung 3.13 zeigt schematisch die Ausbildung von Wasserranken im gesättigten und Übergangsbereich. In mehreren Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass nach der Ausbildung solcher Wasserranken der Kapillardruck auch bei steigendem Wasservolumenstrom nicht weiter steigt [142]. Durch diesen Effekt bleiben auch bei steigenden Wasserproduktionsraten Teile der Porenstruktur für die Gasdiffusion zugänglich. Folglich steigt auch der Sauerstofftransportwiderstand nicht weiter und es ergibt sich das charakteristische Plateau im gesättigten Bereich [143].

In der aktuellsten Veröffentlichung zur In-situ-Messung des Sauerstofftransportwiderstandes wird vorgeschlagen, ein vereinfachtes Modell für den Wasser- und Gastransport heranzuziehen, bei dem der GDL in Kondensationszonen eine konstante Sättigung sowie ein konstanter effektiver Diffusionskoeffizient zugewiesen wird. Jedoch wurden dabei Abschätzungen vorgenommen und angemerkt, dass geringfügige Änderungen bzw. Fehleinschätzungen von

Parametern, wie beispielsweise der thermischen Leitfähigkeit, zu einer starken Verschiebung des Übergangsbereichs führen [121].

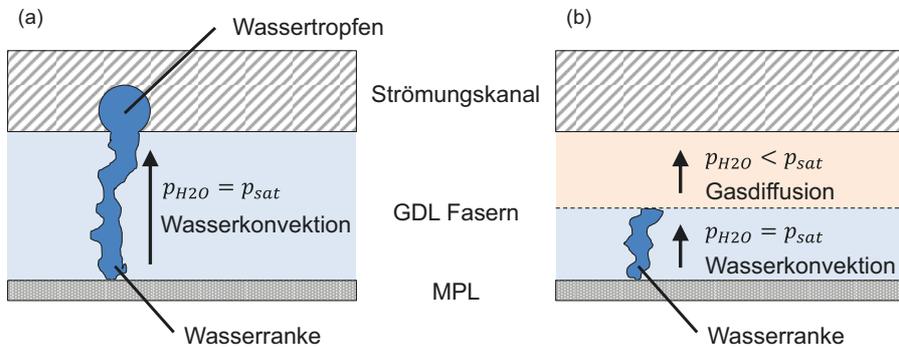


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Formation von Wasserranken in der GDL. (a) Gesättigte GDL. (b) Übergangsbereich zwischen trockener und gesättigter GDL. In Anlehnung an [121].

Für die Ex-situ-Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten existieren verschiedene Ansätze, welche häufig Abwandlungen von Verfahren aus der Textilindustrie sind. Der internationale Standard ASTM E 96 beschreibt für Textilwerkstoffe statische Verfahren ohne Konvektion [124], wohingegen in ASTM F 2298 [125] und ISO 11092 [126] dynamische Verfahren vorgestellt werden. Bei der Übertragung auf deutlich diffusionsoffener Gasdiffusionslagen wurde beispielsweise eine Abwandlung der Bechermethode vorgestellt, bei der die Probe zwischen einer Kammer mit feuchter Luft und einer trockenen Kammer platziert wird. Durch Messung der Veränderung der relativen Feuchte an definierten Positionen im Diffusionsweg lässt sich so der effektive Diffusionskoeffizient ermitteln [117]. Die sogenannte elektrochemische Diffusimetrie-Methode nutzt Impedanzspektroskopie, um die Ionenleitfähigkeit von elektrolytgefüllten Gasdiffusionslagen zu bestimmen. Dabei wird angenommen, dass die Tortuosität für die Ionenleitung der gefüllten Struktur die gleiche ist wie für die Gasdiffusion der ungefüllten Struktur [127]. Daneben werden in der Literatur häufig abgewandelte Loschmidt-Zellen eingesetzt, bei denen die zeitliche Sauerstoffdiffusion untersucht wird [128]. Dabei befindet sich die Probe zwischen zwei Kammern mit verschiedenen Gasen, die zusätzlich über ein Ventil getrennt sind. Nach dem Öffnen des probennahen Ventils kann über die bekannten Geometrien und die zeitliche Änderung der Gaskonzentration auf den Diffusionskoeffizienten zurückgeschlossen werden [129]. Des Weiteren wird in der Literatur häufig die nach den Erfindern benannte Wicke-Kallenbach-Zelle für hochporöse Materialien herangezogen. Bei diesem Verfahren wird eine dünne Probe auf beiden Seiten mit verschiedenen Gasen überströmt. Durch Vermeidung eines Druckgradienten findet eine diffusionsgetriebene Vermischung der Gase statt, über die sich der Diffusionskoeffizient berechnen lässt. Hier wird zwischen einem stationären und instationären Betrieb der Zelle unterschieden, wobei sich die Betriebsarten im Messaufbau, der Komplexität der Auswertung und dem Informationsgehalt unterscheiden. Beispielsweise kann der Einfluss von Sackporen im stationären

Betrieb nicht ermittelt werden, da sich diese im Konzentrationsgleichgewicht mit der angrenzenden Durchgangspore befinden [130]. Lediglich bei einem instationären Betrieb können sich lokale Gradienten innerhalb der Sackporen ausbilden und somit einen Beitrag zum Messergebnis liefern [131]. Über die Messung der Konzentrationen am Zellenausgang kann über das erste Fick'sche Gesetz der Diffusionskoeffizient berechnet werden, vgl. Formel (3.14).

3.4.4 Flüssigwassertransport

Ein ungehinderter Flüssigwasserabtransport ist für die Funktion der Brennstoffzelle von großer Bedeutung. Ursächlich dafür ist insbesondere die stark gehemmte Sauerstoffdiffusion durch flüssiges Wasser, wodurch mit Wasser gefüllte Poren als Barrikade für den Sauerstofftransport angesehen werden können [132]. Die in der Regel inhomogen verteilten gefluteten Bereiche führen zu einer ungleichmäßigen Stromdichteverteilung und zu lokaler Membrananschwellung und -austrocknung. Da eine befeuchtete Membran um bis zu 20 % dicker ist als eine trockene Membran, muss auch mit signifikanten Schwankungen der Anpressdruckverteilung gerechnet werden [133]. Unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Transportmechanismen wird ein äußerst negativer Einfluss von flüssigem Wasser in der Gasdiffusionslage auf die Zelleistung ersichtlich. Um in allen Betriebspunkten den Anteil des flüssigen Wassers in der Gasdiffusionslage zu minimieren, ist es essenziell, die Kondensationsvorgänge und die Wasserdynamik zu verstehen [134].

Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten haben sowohl experimentell als auch theoretisch den Flüssigwassertransport untersucht, ohne jedoch zuverlässige und allgemeingültige Ergebnisse zu liefern. Dies liegt insbesondere an der heterogenen Porenstruktur sowie der komplexen Kopplung zwischen Flüssigwassertransport und anderen physikalischen Größen.

Für einen detaillierten Überblick über die zahlreichen Charakterisierungs- und Modellierungsansätze wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen. [135] bis [138]

Eine Vielzahl von Ansätzen zur Beschreibung des Flüssigwassertransportes nutzt das bereits in Kapitel 3.4.3 vorgestellte Darcy-Gesetz. In diesem Zusammenhang besagt es, dass ein Druckgradient im flüssigen Wasser eine proportionale Fließgeschwindigkeit in der porösen Struktur zur Folge hat [139]. Für den Fall einer Zwei-Phasen-Strömung, in der sowohl gasförmiges als auch flüssiges Wasser vorliegt, muss eine erweiterte Form des Darcy-Gesetzes angewandt werden. Bei diesem Ansatz muss jedoch jede Phase einzeln betrachtet werden und anschließend die effektive Wasserpermeabilität als Produkt der absoluten und der einphasigen Permeabilität berechnet werden [140].

$$v_i = -\frac{k_i}{\eta_i} \cdot \nabla p_i \quad (3.29)$$

Bei dieser Betrachtung hängen sowohl die relative Permeabilität als auch der Druck der Flüssigwasserphase von einer materialabhängigen, komplexen Funktion der Flüssigwassersättigung der Gasdiffusionslage ab. [32, S. 73]

Die Bestimmung des Drucks der Flüssigwasserphase p_l erfolgt über den Kapillardruck p_c , der sich aus der Druckdifferenz zwischen Flüssig- und Gasphase p_g ergibt:

$$p_c = p_g - p_l \quad (3.30)$$

Die Berechnung des Kapillardrucks erfolgt über die Young-Laplace-Gleichung:

$$p_c = 2 \cdot \gamma \cdot H = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{d_{pore}} \quad (3.31)$$

Wobei hier mit γ die Oberflächenspannung und mit H die mittlere Wölbung der Luft-Wasser-Grenzschicht bezeichnet wird. Letztere kann über den Kontaktwinkel θ und den Porendurchmesser d_{pore} beschrieben werden [141].

Die aufgrund der Heterogenität des Materials unterschiedlichen Porendurchmesser und Kontaktwinkel führen zu einer druckabhängigen Sättigung der Gasdiffusionslage mit Flüssigwasser. Dabei werden mit steigendem Druck sukzessive kleinere Poren mit Wasser gefüllt. Die Sättigung s_w ergibt sich aus dem Quotienten aus Wasservolumen V_w und Porenvolumen V_{poren} in der GDL.

$$s_w = \frac{V_w}{V_{poren}} \quad (3.32)$$

Bei experimentellen Untersuchungen der Flüssigwassersättigung von Gasdiffusionslagen konnte gezeigt werden, dass sich eine deutliche Hysterese für das Füllen und Entleeren der Poren ergibt, was auf einen Flaschenhalseffekt bei nicht-zylinderförmigen Poren zurückzuführen ist. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ab einer bestimmten Sättigung ein weiterer Druckanstieg zu keiner Steigerung des Wasservolumens in der GDL führt [141]. Aus diesem Zusammenhang wird in anderen Arbeiten auf die Ausbildung von Wasserpfaden geschlossen, die eine Durchgangspore vollständig mit Wasser füllen und anschließend auch größere Mengen Wasser transportieren können, ohne dass weitere Poren geflutet werden [142]. In diesem Zusammenhang wurde auch angemerkt, dass für den Abtransport flüssigen Wassers aus der Grenzschicht zwischen Elektrode und GDL signifikante Drücke nötig sind [143]. Im Vergleich zu einer Vielzahl von Ansätzen, die Theorien der Gesteinskunde zur Bestimmung des Wassertransportes nutzen, scheinen die direkten Ansätze über eine experimentelle Messung der Materialsättigung und der Wasserpermeabilität repräsentativer und zielführender zu sein [145].

Bei den Untersuchungen zum Flüssigwassertransport werden häufig auch visualisierende Verfahren eingesetzt, die die Wasserverteilung in der Zelle darstellen. Die häufigsten Verfahren sind hier Kernspintomographie (NMR), Synchrotron-Röntgen-Radiographie und -Tomographie, Neutron Imaging, Mikrocomputertomographie (μ -CT), optische Fotografie sowie Licht- und Fluoreszenzmikroskopie. Alle Verfahren konnten wichtige Beiträge leisten, um die Wassertransportvorgänge besser zu verstehen, wobei jede der Methoden mit Einschränkungen

gen behaftet ist. Beispielsweise können bei der Kernspintomographie viele Materialien aus der Brennstoffzelle nicht eingesetzt werden, weshalb komplexe Zellaufbauten notwendig sind. Auch beim Einsatz von Lichtmikroskopen müssen klassische Brennstoffzellenkomponenten durch weniger repräsentative transparente Werkstoffe ersetzt werden. Die Synchrotron-Röntgen-Radiographie und -Tomographie sind in der Lage, die Wasserverteilung unter realistischen Bedingungen im Schichtaufbau darzustellen. Die wissenschaftlichen Arbeiten in diesem Bereich deuten beispielsweise auf eine Wasserakkumulation in Nähe der Elektroden bei einem Lastwechsel von Leerlaufspannung zu 140 mA/cm^2 hin. Zudem decken sich die Ergebnisse mit Ex-situ-Untersuchungen zur Sättigung, da ein weiterer Anstieg der Stromdichte zu keiner signifikanten Steigerung der Wasserakkumulation führt [146]. Daneben wurde auch der Einfluss von Perforationen der GDL mit Hilfe von Synchrotron-Aufnahmen untersucht. Dabei zeigte sich ein Drainageeffekt, bei dem die nachträglich hinzugefügten Löcher den Wasseraustrag begünstigen. Zusätzlich deuten die Messungen darauf hin, dass auch Risse in der mikroporösen Schicht eine wichtige Funktion beim Wasseraustrag haben [147] bis [149]. Nachteilig bei diesem Verfahren sind jedoch die lange Aufnahmezeit je Bild und die geringe Ortsauflösung. Zudem ist anzumerken, dass es weltweit nur wenige Anlagen gibt, die Synchrotron-Röntgen-Radiographie-Aufnahmen durchführen können, und somit ein häufiger Einsatz dieser Methode aufgrund der Verfügbarkeit erschwert ist [150]. Vereinzelt wurden auch Ansätze in der Literatur vorgestellt, bei denen die Zelle im Betrieb abgekühlt wird und das Wasser durch Gefrieren immobilisiert wird. Die Betrachtung der Wasserverteilung erfolgt in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und unter kryogenen Bedingungen. Hier ist zu beachten, dass die gesamte Prozesskette von der Zellenentnahme aus dem Teststand über die Probenpräparation bis hin zum Transfer in das Mikroskop bei tiefen Minusgraden und unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit erfolgen muss [151]. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen führen jedoch nicht zu einer übereinstimmenden Schlussfolgerung. Während bei hohen Stromdichten in einem Experiment eine Wasserakkumulation in der Elektrode und Membran festgestellt wurde [152], wurde bei einem anderen Versuch eine signifikante Flutung innerhalb der GDL im Stegbereich und der Elektroden-MPL-Grenzschicht festgestellt [153]. Weitere Ergebnisse, die eine dieser Beobachtungen bestätigen, liegen nach dem aktuellen Stand der Technik nicht vor.

3.5 Zusammenfassung und offene Fragestellungen

In diesem Kapitel wurde ein ganzheitlicher Überblick zum Stand der Technik im Bereich der Gasdiffusionslage gegeben. Die Betrachtung des Herstellungsprozesses, der mechanischen Eigenschaft sowie der Transporteigenschaften und deren Charakterisierung ermöglicht es, die gekoppelten Vorgänge in der Gasdiffusionslage besser zu verstehen. Zudem kann durch das Aufzeigen verschiedenster Forschungsansätze eine Eingliederung der im weiteren Verlauf der Arbeit entwickelten Methoden in die Forschungslandschaft erfolgen.

Die Ergebnisse der in diesem Kapitel erfolgten Recherche zeigen, dass ein fundiertes Verständnis für die mechanischen Eigenschaften der Gasdiffusionslage sowie deren Einfluss auf den Wärme- und Elektronentransport zum Stand der Technik gehören. Hier existieren zahlreiche Ansätze, bei denen insbesondere Kontinuumsmodelle eingesetzt werden, um den

Einfluss der Gasdiffusionslage auf die Zelleistung zu untersuchen. Zur Bestimmung effektiver Werkstoffparameter für das Kompressionsverhalten, die Wärmeleitfähigkeit und den elektrischen Widerstand stehen teilweise standardisierte Verfahren zur Verfügung. Anzumerken ist jedoch, dass häufig auf eine Berücksichtigung von flüssigem Wasser in der Zelle verzichtet wird.

Besonders im Bereich des Gas- und Flüssigwassertransportes existieren viele Forschungsarbeiten, die Ansätze liefern, um die Transportvorgänge zu beschreiben, ohne jedoch eine ganzheitliche Lösung vorstellen zu können. Dies liegt insbesondere an der heterogenen Struktur der GDL und den stark gekoppelten Vorgängen, die zu einer Anreicherung von flüssigem Wasser in der GDL führen. Wichtige Erkenntnisse auf diesem Gebiet liefern Untersuchungen zum Sättigungsverhalten und dem Kapillardruck sowie Messungen des effektiven Diffusionskoeffizienten. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass ab einem bestimmten Wasservolumenstrom die Sättigung und der Kapillardruck konstant bleiben. Dies impliziert, dass auch bei höheren Wasserproduktionsraten Poren für den Gastransport zur Verfügung stehen und insbesondere große Durchgangsporen auch bei steigendem Druck das Wasser abführen können. Zudem existieren vielversprechende Ansätze, die über Grenzstrommessungen einen Rückschluss auf den effektiven Diffusionskoeffizienten von Gasdiffusionslagen im Betrieb zulassen. Grundsätzlich wird bei diesen Untersuchungen davon ausgegangen, dass kein flüssiges Wasser zwischen Elektrode und MPL sowie innerhalb der MPL vorliegt. Im Rahmen visualisierender Untersuchungen wurde jedoch beschrieben, dass flüssiges Wasser in der Grenzschicht und innerhalb der Elektrode vorliegen kann.

4 Angewandte Messverfahren

Nachdem in Kapitel 3 der aktuelle Stand der GDL-Charakterisierung diskutiert wurde, werden in diesem Kapitel die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Messverfahren vorgestellt. Dabei werden die Verfahren nach der zu untersuchenden physikalischen Eigenschaft gruppiert. Tabelle 4.1 zeigt die Zuordnung der Messungen zu den physikalischen GDL-Eigenschaften.

GDL Eigenschaften	Messungen
Mechanische und geometrische	Kompressionsverhalten Rauheit μ -CT Untersuchung 3D-Oberflächenaufnahmen
Elektrische	Through-plane Widerstand (2- und 4-Punkt Verfahren)
Thermische	Through-plane thermische Leitfähigkeit
Stofftransport	in-plane Permeabilität Gurley-Wert Diffusionskoeffizient Abperlwinkel Inverse Gaschromatographie PTFE-Gehalt Spezifische Oberfläche (BET) Quecksilberporosimetrie Kapillarfluss-Porometrie
In-situ	Einzelzellenmessungen Short-Stack-Messungen

Tabelle 4.1: Übersicht der genutzten Charakterisierungsmethoden

4.1 Mechanische Eigenschaften

Für die Messung des GDL Dicke unter Kompression wird ein Aufbau genutzt, der bereits im Rahmen einer bestehenden wissenschaftlichen Arbeit entwickelt wurde [32, p. 99]. Bei dieser Ermittlung der Funktion zwischen GDL Dicke und Flächenpressung wird eine Materialprüfmaschine der Firma Zwick-Roell vom Typ Zwcki Line genutzt. Der Aufbau wurde dahingehend modifiziert, dass an den Spannbacken zwei planparallele Druckplatten montiert sind, zwischen denen die GDL-Probe komprimiert wird. Zur Aufnahme des Kompressionsverhaltens werden Kräfte von bis zu 2.500 N eingestellt, wodurch es zu einer Maschinenverformung und einer Verfälschung der maschineninternen Wegmessung kommen kann. Aus diesem Grund wurden drei induktive Präzisionsabstandsmesser der

Firma Baumer electric in die untere Druckplatte integriert. Durch die Anpassung erfolgt eine hochpräzise, direkte Spaltnessung, bei der kleinste Winkelfehler durch das Mitteln der drei Signale kompensiert werden können. Größere Winkelfehler werden durch Selbstausrichtung mittels eines Kugelgelenks an einer der Platten vermieden. Abbildung 2.1 veranschaulicht den Messaufbau.

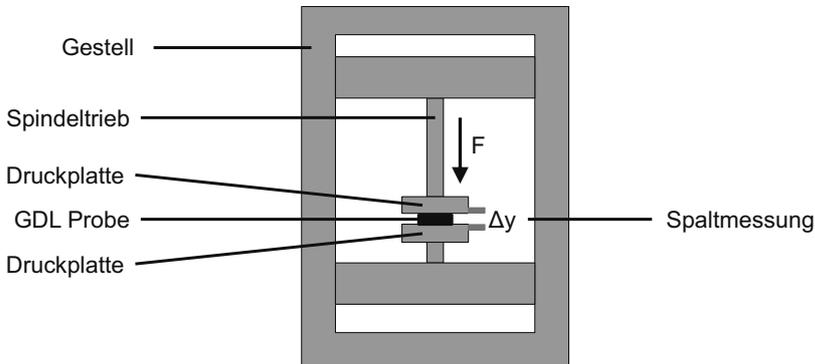


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Ermittlung des Kompressionsverhaltens

Die Messung erfolgt an ausgestanzten GDL-Proben mit einem Durchmesser von 40 mm. Vor der eigentlichen Messung wird die Ausgangsdicke mit einem Messtaster bestimmt. Anschließend wird die Probe in die Materialprüfmaschine eingelegt und mit 30 N vorbelastet. Die Aufnahme der Funktion von Kraft zu Weg erfolgt bei stetiger Krafterhöhung in 120 s bis zu einem Maximaldruck auf die Probe von 1,8 MPa. Über ein zusätzliches Ent- und Belasten der Probe kann der plastische Anteil an der Gesamtverformung ermittelt werden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messergebnisse wurden je Material drei Proben gemessen und die Ergebnisse gemittelt.

Für die Messung der Topographie und der flächenbezogenen Rauheit werden bildgebende Verfahren genutzt, da taktile Verfahren nach DIN EN ISO 4287 die empfindliche Oberfläche beschädigen und aufgrund des Radius der Tastspitze keine feinen Risse und Strukturen auflösen können [154]. Die Rauheit der GDL- und MPL-Oberfläche wird daher mit einem 3D-Weißlichtmikroskop mit Fokusvariation der Firma Alicona ermittelt. Dieses vergleichsweise neue Verfahren zur Messung der Oberflächentextur nutzt die geringe Tiefenschärfe der Optik, um die Tiefeninformation zu extrahieren. Dabei werden im Gegensatz zur Konfokaltechnik keine Intensitätsverteilungen, sondern die Standardabweichung der Grauwerte benachbarter Pixel ermittelt. [155][156] Anhang 13.2 liefert eine detaillierte Beschreibung des Messprinzips. Um neben der qualitativen Darstellung der Oberflächentextur quantitative Informationen zu erhalten, beschreibt DIN EN ISO 25178 die Berechnung flächenbezogener Kennwerte [157]. Hervorzuhebende Größen sind hier die mittlere quadratische Höhe S_q der skalenbegrenzten Oberfläche, die durch Formel (4.1) beschrieben wird, und die mittlere arithme-

tische Höhe S_a des Definitionsbereichs, die häufig auch als flächenbezogene Rauheit bezeichnet wird, vgl. Formel (4.2).

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx dy} \quad (4.1)$$

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy \quad (4.2)$$

Um eine Auflösung im zweistelligen Nanometerbereich zu erhalten, wurde bei der Ermittlung der Oberflächentopographie ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung gewählt. Da dadurch das Messfeld lediglich $200 \times 250 \mu\text{m}$ groß ist, werden mehrere Bereiche nebeneinander aufgenommen und softwareintern zu einem Bild zusammengeführt. Die tatsächliche Grundfläche der Topographie, die für die Rauheitsmessung herangezogen wird, beträgt ca. $400 \times 1.250 \mu\text{m}$.

Zusätzlich zur Oberflächenuntersuchung mittels 3D-Weißlichtmikroskopie werden in dieser Arbeit hochauflösende Rasterelektronenmikroskope genutzt, welche einen Rückschluss auf Partikelgrößen, Mikrorisse und Eisagglomerate zulassen. Neben dem REM Mira3 der Firma Tescan wird vornehmlich das CrossBeam 1540XB eingesetzt. Mit Letzterem können Untersuchungen bei kryogenen Bedingungen durchgeführt werden und zusätzlich Material über einen fokussierten Ionenstrahl (FIB) abgetragen werden. Auf die Probenpräparation und die Durchführung der Messung unter kryogenen Bedingungen wird in Kapitel 8 näher eingegangen. Im Gegensatz zur 3D-Weißlichtmikroskopie lassen sich bei den REM-Untersuchungen keine Höheninformationen generieren. Jedoch lassen sich bis zu 900.000-fache Vergrößerungen realisieren sowie die Elementenverteilung ermitteln.

Als weitere bildgebende Methode wird in dieser Arbeit die Mikro-Computertomographie herangezogen, mit der die dreidimensionale Struktur der GDL, das Faservolumen und das MPL Volumen ermittelt werden können. Dabei werden mittels Röntgenstrahlung Absorptionsprofile aus verschiedenen Winkeln aufgenommen und anschließend eine Volumenstruktur rekonstruiert. Das hier genutzte Mikro-CT Skyscan1172 der Firma Bruker verfügt über eine 20-100-kV-Strahlenquelle sowie einen 11-Mp-Strahlendetektor. Durch die variable Einstellmöglichkeit von Detektor und Strahlenquelle lässt sich eine maximale Auflösung von $0,6 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ realisieren [158]. Die maximale Auflösung gilt jedoch lediglich für sehr kleine Werkstücke, weshalb sich für die GDL-Proben mit einem Durchmesser von 4 mm eine technische Auflösung von $1,33 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ ergibt. Um Bewegungsartefakte zu vermeiden, werden die einzelnen Proben auf einem Messinghalter mit Kleber fixiert. Der Einfluss des Klebers wurde in vorherigen Experimenten untersucht und kann als vernachlässigbar eingestuft werden. Die Messung wird in Winkelschritten von $0,25^\circ$ durchgeführt, wodurch sich eine Aufnahmezeit je Tomogramm von 3,5 Stunden ergibt. Nach der Messung erfolgt eine Rekonstruktion der 3D-Informationen mit anschließender Analyse. Dabei kann aufgrund des unterschiedlichen Absorptionsverhaltens zwischen Kleber, Kohlenstofffasern und MPL differenziert werden. Für

das Volumenbild der Probe werden abschließend lediglich MPL und Kohlenstofffasern dargestellt. Die verwendeten Messgrößen aus dieser Methode sind der Festvolumenanteil von MPL und Fasern am Gesamtfestvolumen, die Faserdurchmesserverteilung und die Porendurchmesserverteilung des Fasersubstrats. Die Poren der MPL werden aufgrund der technischen Auflösung von $1,33\ \mu\text{m}$ nicht erfasst. Als besonderer Vorteil dieser Messung ist zu erwähnen, dass durch die optische Methode Poren hinter einem „Flaschenhals“ mit dem tatsächlichen Porendurchmesser und nicht mit dem Flaschenhalsdurchmesser berücksichtigt werden. Dies stellt einen grundlegenden Unterschied zu Verfahren wie beispielsweise der Quecksilberporosimetrie dar.

4.2 Elektrische Eigenschaften

Für die Bestimmung des elektrischen Widerstandes durch die Ebene werden zwei Verfahren eingesetzt. Die erste Methode nutzt den Aufbau zur Untersuchung des Kompressionsverhaltens (vgl. Kapitel 4.1). Dabei wird während der Komprimierung der Probe zwischen den goldbeschichteten Platten ein Strom von 5 A durch die Probe geleitet. Über einen Potenzialabgreifer an den Platten wird die Spannung ermittelt, wodurch sich unter Zuhilfenahme des ohmschen Gesetzes der kompressionsabhängige elektrische Widerstand berechnen lässt. Trotz der vergoldeten Oberfläche ist bei dieser Messung der Einfluss des Kontaktwiderstandes hoch und es muss immer von einem akkumulierten Gesamtwiderstand aus Innen- und Kontaktwiderstand ausgegangen werden.

Um den Einfluss von Kontaktwiderständen zu minimieren, wird als zweite Methode zur Bestimmung des kompressionsabhängigen Durchgangswiderstandes ein in der Literatur vorgestelltes Verfahren genutzt, welches an die Quasi-4-Punkt-Messung des Widerstandes in der Ebene angelehnt ist [159]. Dabei sind für den Potenzialabgriff isolierte Mikroelektroden in die Oberfläche der vergoldeten Kupferdruckplatten eingelassen. Lediglich die der GDL zugewandte Seite der Mikroelektroden ist nicht isoliert, wodurch Stromführung und Potenzialabgriff getrennt werden. Bei diesem Aufbau ist eine gewisse Beeinflussung des elektrischen Feldes innerhalb der Probe durch die Potenzialabgreifer zu erwarten. In der Literatur wurde über FEM-Simulationen gezeigt, dass besonders die Breite des durch die Mikroelektroden isolierten Bereichs negativen Einfluss auf das Messergebnis hat. Wobei bei diesem Aufbau mit einer Breite des Isolationsspaltens von 50 bis $60\ \mu\text{m}$ ein maximaler Fehler von 10 % für die Messung des anisotropen Fasermaterials ermittelt wurde. Unter Berücksichtigung einer $40\ \mu\text{m}$ dicken und isotrop-leitfähigen MPL auf dem Fasersubstrat zeigt sich jedoch, dass der Durchgangswiderstand der MPL mit dieser Methode nicht erfasst werden kann [32, p. 111].

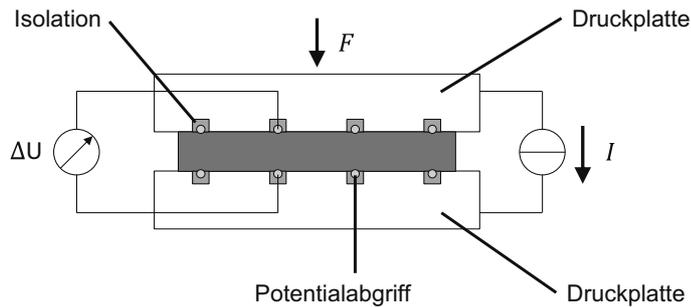


Abbildung 4.2: Messaufbau und Mikroelektrodenanordnung für die Quasi-4-Punkt-Messung des GDL-Durchgangswiderstandes, nach [32, p. 111]

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden beide Verfahren eingesetzt und die Ergebnisse im Rahmen des Materialvergleichs miteinander verglichen.

4.3 Thermische Eigenschaften

Die thermische Leitfähigkeit durch die Ebene erfolgt nach dem in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Wärmeflussmesser-Vergleichsverfahren. Dabei wird ebenfalls eine Materialprüfmaschine verwendet, um die thermischen Eigenschaften unter Kompression zu ermitteln. Die nach außen isolierten Kupferzylinder sind zwischen den Spannbacken der Materialprüfmaschine montiert, wodurch die im Messspalt liegende GDL-Probe komprimiert werden kann. Der Probendurchmesser und der Kupferzylinderdurchmesser betragen 30 mm. Die der Probe zugewandten Zylinderflächen sind vernickelt und vergoldet, um einen Einfluss von Oxidschichten auszuschließen. Zudem wurde als Zylindermaterial Kupfer mit einer sehr hohen Wärmeleitfähigkeit von 404 W/mK gewählt, wodurch der Temperaturgradient innerhalb der Zylinder klein gegenüber dem der Probe ist. Im Abstand von je 10 mm befinden sich Bohrungen bis zur Zylindermittelachse, in denen je Zylinder drei NTC-Thermofühler platziert sind.

Durch Kühlung des unteren und Beheizen des oberen Zylinders kann ein Temperaturgradient eingestellt werden. Sobald der stationäre Zustand bei einer konstanten Kompression erreicht ist, kann über das Fourier-Gesetz der Wärmefluss ermittelt werden, vgl. Formel (4.3). Dabei wird zuerst der stationäre Wärmestrom \dot{Q} über die bekannte Wärmeleitfähigkeit des Kupferzylinders und die ermittelte Temperaturdifferenz zwischen zwei Thermofühlern berechnet. Anschließend wird die Temperatur an den Stirnflächen der Zylinder über lineare Regression ermittelt und die Wärmeleitfähigkeit der GDL (λ_{TP}) über den bekannten Wärmestrom, die Materialdicke und die Fläche berechnet [32, p. 120].

$$\dot{Q} = \lambda_{TP} \cdot A \cdot \frac{dT}{dy} \quad (4.3)$$

Nachdem die thermische Leitfähigkeit für eine bestimmte Kompression ermittelt wurde, wird die Flächenpressung erhöht und gewartet, bis sich erneut ein stationärer Zustand einstellt. Die gesamte Messung erfolgt in 10 Druckstufen und dauert ca. 30 min.

In der Literatur wird darauf verwiesen, dass ein zusätzliches Auftragen eines Gemisches aus Wärmeleitpaste und Paraffin auf die Zylinderoberflächen zu einer Minimierung der thermischen Kontaktwiderstände führen kann [32, p. 120]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde auf diese Methode verzichtet, da sich die praktische Umsetzung, insbesondere das homogene Auftragen der 10 μm dünnen Schicht, als sehr schwierig erwies. Aus diesem Grund muss angemerkt werden, dass die Ergebnisse deutlich durch den thermischen Kontaktwiderstand beeinflusst sind. Dieser Einfluss liegt jedoch auch in der In-situ-Messung vor, weshalb diese Gesamtbetrachtung einen Wert liefert, der im realen Zellbetrieb ebenfalls einfließt.

4.4 Stofftransporteigenschaften

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, ist die Zelleistung direkt von den Stofftransporteigenschaften der GDL abhängig. Aus diesem Grund kommen im Rahmen der Arbeit zahlreiche Methoden zum Einsatz, die den konvektiven und diffusiven Stofftransport charakterisieren. Zusätzlich kommen Methoden zur Anwendung, die einen Rückschluss auf die Oberflächenenergien und innere Struktur zulassen.

In dieser Arbeit werden die konvektiven Materialeigenschaften über eine Gurley-Messung sowie eine *in-plane*-Permeabilitätsmessung ermittelt. Für die Charakterisierung der Eigenschaften senkrecht zur Materialebene wird ein automatisiertes Gurley-Densometer der Firma Gurley Precision Instruments verwendet. Bei der Messung wird die Zeit in Sekunden ermittelt, bis 100 cm^3 Luft bei konstanter Druckdifferenz senkrecht durch die GDL-Probe geströmt sind. Die durchströmte Probenfläche beträgt 6,45 cm^2 und der ermittelte Endwert trägt die Einheit Sekunden. Für die Messung der *in-plane*-Permeabilität wird ein Verfahren genutzt, welches in Anlehnung an das in Kapitel 3.4.3 beschriebene Prinzip aufgebaut ist. Bei dieser Messung erfolgt die Krafteinleitung über die bereits zuvor beschriebene Materialprüfmaschine der Firma Zwick. Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau des Messmoduls zwischen den Spannbacken der Materialprüfmaschine.

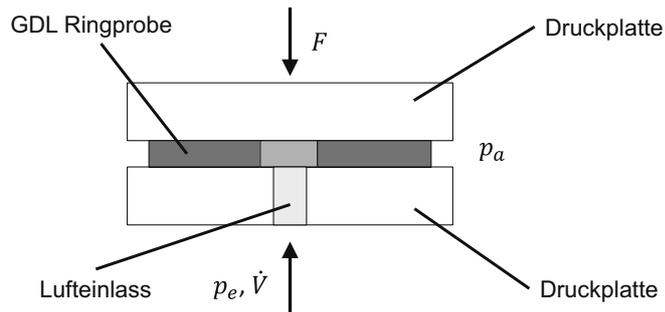


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Messmoduls zur Bestimmung der *in-plane*-Permeabilität

Die Messung der *in-plane*-Permeabilität erfolgt, indem zwischen den beiden polierten, planparallelen Druckplatten eine GDL-Ringprobe positioniert und durch Erhöhung der Kraft kontinuierlich komprimiert wird. Während dieses Vorgangs wird durch eine Zentralbohrung in der unteren Platte ein konstanter Luftvolumenstrom in den Aufbau geleitet und der Eingangsdruck gemessen. Für die präzise Regelung des Volumenstroms wird ein EL-Flow-Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst genutzt. Zusätzlich wird über ein Barometer der Umgebungsdruck ermittelt. Über den bekannten Innen- und Ausdurchmesser der Probe, den konstanten Volumenstrom, den Einlass- und Auslassdruck sowie die gemessene Materialdicke kann die druckabhängige *in-plane*-Permeabilität berechnet werden, vgl. Formel (3.10).

Für die Ex-situ-Bestimmung der diffusiven Materialeigenschaften der GDL wird in dieser Arbeit die stationäre Wicke-Kallenbach-Methode (WKM) herangezogen. Die Messung erfolgt in einem bestehenden Messaufbau, der bereits im Rahmen einer wissenschaftlichen Arbeit entwickelt wurde. [32, p. 130] Für die Messung wird die poröse Probe zwischen Gaskanälen eingespannt und über einen modifizierten Brennstoffzellenmessstand mit Luft und Stickstoff versorgt. Für eine präzise Regelung der Masseströme werden die am Teststand vorhandenen Durchflussregler (Fa. Bronkhorst, EL-Flow) genutzt. In diesem Aufbau werden zwei gestapelte GDL-Proben nahezu vollflächig von den Gasen überströmt. Um eine Diffusion vor und hinter der Probe zu vermeiden, werden diese Bereiche mit einer Dichtfolie abgedeckt. Für die Vermeidung eines konvektiven Gasaustausches wird probennah der Differenzdruck ermittelt und auf eine Druckdifferenz von maximal 2 Pa geregelt. Die Konzentration des durch die Probe diffundierten Sauerstoffs wird mittels eines amperometrischen Sauerstoffsensors (Electrovac SM-100) bestimmt. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt.

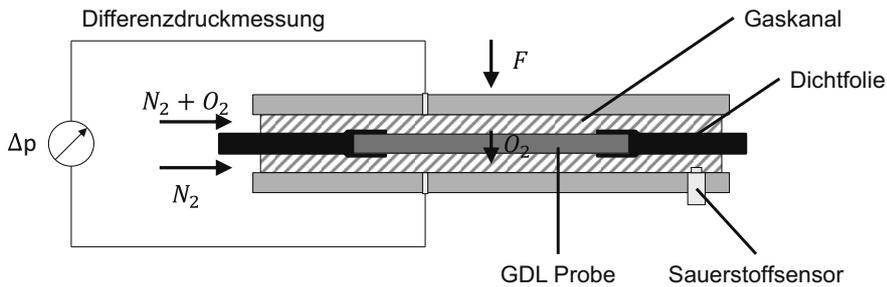


Abbildung 4.4: Aufbau der Ex-situ-Diffusivitätsmessung nach der Wicke-Kallenbach-Methode, vgl. [32, p. 130]

Die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{eff,WKM}$ erfolgt nach Formel (4.4).

$$D_{eff,WKM} = \frac{\delta_{GDL}}{\frac{A_{GDL} \cdot R \cdot T \cdot \Delta c_m}{\chi_{O_2,2,aus} \cdot \dot{V}_{2,ein} \cdot p} - \frac{4h}{Sh \cdot D_{Gas}}} \quad (4.4)$$

Hier ist δ_{GDL} die Probendicke, A_{GDL} die Probenfläche, Δc_m die charakteristische Konzentrationsdifferenz, $\chi_{O_2,2,aus}$ der Sauerstoffanteil am Ausgang des unteren Kanals, $\dot{V}_{2,ein}$ der Volumenstrom am Eingang des unteren Kanals, h die Spalthöhe des Kanals und Sh die Sherwood-Zahl. Für die Herleitung dieser Funktion wird auf die Literatur verwiesen [32, p. 131].

Neben der Charakterisierung des Gastransports werden zusätzlich die hydrophoben Eigenschaften der Materialien untersucht. Zu diesem Zweck werden der Abperlwinkel, die Oberflächenenergie und der PTFE-Gehalt ermittelt. Die Messung des Abperlwinkels erfolgt, indem die GDL auf einer zunächst waagerechten Platte befestigt wird. Anschließend wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf der Faserseite der GDL-Probe platziert und der Winkel der Platte kontinuierlich verändert. Über ein Kamerasystem kann der Winkel erfasst werden, bei dem der Tropfen von der Probe abperlt [160]. Die Oberfläche der GDL ist stark hydrophob, weshalb die Abperlwinkel mit Wasser sehr klein sind und eine Differenzierung schwierig ist. Um den Winkel zu erhöhen und den Materialvergleich zu erleichtern, wurde bei den Versuchen eine Dispersion aus Wasser und Glycol eingesetzt.

Wie bereits in Kapitel 3 angemerkt, befassen sich zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten mit dem Einfluss des PTFE-Gehaltes auf verschiedene Materialeigenschaften. Besonders der Flüssigwassertransport und die Oberflächenenergie können stark durch den PTFE-Gehalt beeinflusst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden pro Material 5 Proben mit einem Durchmesser von 4 mm ausgestanzt und der gesamte PTFE-Gehalt mittels einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt. Die Messung erfolgte in einem TGA Q5000 der Firma TA Instruments. Dabei wird die Probe in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt und die Gewichtsveränderung über die Temperatur gemessen. Über die bekannten Zersetzungstemperaturen der Inhaltsstoffe kann anschließend auf den Masseanteil PTFE zurückgeschlossen werden.

Als weitere Charakterisierungsmethode wird der Surface Energy Analyzer (SEA) der Firma SMS (London) eingesetzt. Mit diesem Verfahren, welches als inverse Gaschromatographie bezeichnet wird, kann der dispersive und polare Anteil der Oberflächenenergie für Faserwerkstoffe und Pulver bestimmt werden. Die inverse Gaschromatographie ist prinzipiell das Gegenstück zur konventionellen Gaschromatographie. Dabei wird ein Messzylinder mit dem zu untersuchenden Material befüllt. Anschließend wird eine definierte Menge eines bekannten Gases bei festem Volumenstrom des Trägergases (Helium) injiziert. Als Messwert wird die Zeitspanne (Retentionszeit) von Injektion des Adsorbates bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums am Ausgang des Zylinders ermittelt. Indem mehrere Impulse bekannter dispersiver und polarer Gase nacheinander durch das Probenmaterial geleitet werden, ist es möglich den dispersiven und polaren Anteil der Oberflächenenergie der porösen Probe zu bestimmen. Eine Veranschaulichung des Prinzips der konventionellen Gaschromatographie, bei der ein Adsorbatgemisch injiziert wird und der inversen Gaschromatographie, bei der mehrere Adsorbate nacheinander injiziert werden, liefert Abbildung 4.5. [161]

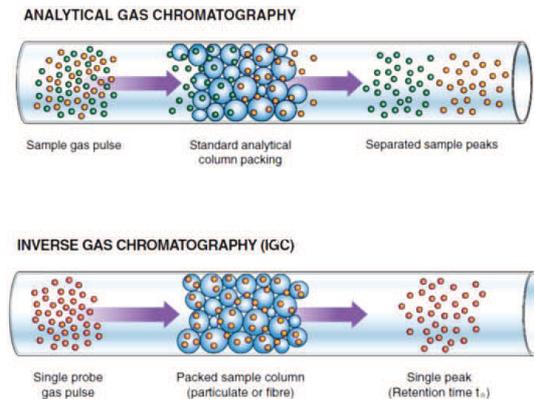


Abbildung 4.5: Vergleich Gaschromatographie und inverse Gaschromatographie [161]

Für die Berechnung des dispersiven Anteils der Oberflächenenergie wird zunächst das Retentionsvolumen V_N mittels Formel (4.5) ermittelt:

$$V_N = \frac{j}{m} \cdot \dot{V} \cdot (t_R - t_0) \left(\frac{T}{T_n} \right) \quad (4.5)$$

Hier ist j der James-Martin Korrekturfaktor, m die Masse der Probe in Gramm, \dot{V} der Volumenstrom des Trägergases in cm^3/min , t_0 die Durchflusszeit eines inerten Gases in Minuten, t_R die Retentionszeit des Adsorbates in Minuten, T die Versuchstemperatur und T_n die Temperatur bei Normbedingungen in Kelvin. Anschließend kann der dispersive Anteil der Oberflächenenergie der Probe über folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$RT \ln V_N = a \cdot \sqrt{\gamma_L^D} \cdot 2N_A \cdot \sqrt{\gamma_S^D} + C \quad (4.6)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, a die molekulare Querschnittsfläche des Adsorbates in m^2 , N_A die Avogadro-Konstante, γ_L^D der disperse Anteil der freien Oberflächenenergie der benetzenden Flüssigkeit in J/m^2 , γ_S^D der disperse Anteil der freien Oberflächenenergie in J/m^2 und C eine Konstante. Durch weiterführende Berechnungen können auch der innere Kontaktwinkel gegen Wasser und die Adhäsionsarbeit bestimmt werden [162].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird zunächst für jede Probe eine SEA-spezifische BET-Messung mit Oktan durchgeführt. Um diese Messung mit den korrekten Parametern durchzuführen, wird ein geeigneter Ausgangswert benötigt. Zu diesem Zweck wird der zuvor ermittelte Wert einer Stickstoff BET-Messung herangezogen. Der anschließend gemessene Oktan-BET-Wert geht direkt in die Messungen zur Bestimmung des inneren Kontaktwinkels ein. Er ist ein Wert dafür, wie viel Oberfläche mit den jeweiligen Prüfflüssigkeiten bedeckt werden kann. Für jedes Material wurden jeweils zwei Messreihen zur Bestimmung des mittleren inneren Kontaktwinkels aufgenommen. Für jede Messung wurde ein Messzylinder mit einem 3 mm breiten und 10 cm langen Streifen des jeweiligen GDL-Materials gefüllt. Insgesamt wird somit für jede GDL-Probe jeweils der Oktan-BET-Wert, der disperse und spezifische Anteil der Adhäsionsenergie bezogen auf Wasser, die Adhäsionsarbeit und der mittlere innere Kontaktwinkel bestimmt. Als Messsubstanzen werden Ethanol, Dichtomethan, Ethylacetat, Aceton, Acetonitril, Dekan, Nonan, Oktan, Heptan und Hexan eingesetzt.

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wird für die IGC der Wert der spezifischen Materialoberfläche benötigt. Ein geeignetes Messverfahren stellt die Stickstoffphysiosorption dar. Dabei handelt es sich um ein Messverfahren zur Ermittlung der massenspezifischen inneren und äußeren Oberfläche mittels Gasadsorption. Experimentell basiert die Stickstoffphysiosorption auf der Messung der Menge eines Adsorbates, das benötigt wird, um die Oberfläche mit Adsorbatmultilagern zu bedecken. Während einer Messung wird zunächst die Probenkammer evakuiert. Anschließend wird der Partialdruck von Stickstoff schrittweise erhöht und die jeweils auf dem Material adsorbierte Stickstoffmenge ermittelt. Die Messung findet bei einer Temperatur von 77 K statt. Zur Datenauswertung wird die BET-Methode, benannt nach ihren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller, genutzt. Die BET-Methode ist eine Standardmethode, die insbesondere bei porösen Materialien und Pulvern Anwendung findet. Für die Grundlagen der Methode wird auf die Literatur verwiesen [163]. Die untersuchten Materialien wurden mittels der meistverwendeten Standard-Methode ausgewertet, bei der es sich um einen linearen Fit an die BET-Kurve im Auswertebereich handelt.

Für die Bestimmung der Porenstruktur wird im Rahmen dieser Arbeit sowohl die Porometrie als auch die Porosimetrie verwendet, wobei sich die beiden Verfahren durch ihr Messprinzip und den Informationsgehalt unterscheiden. Ein Vergleich der beiden Methoden ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Bei der Porosimetrie wird die Probe in einen geschlossenen Behälter mit nicht benetzender Flüssigkeit (i. d. R. Quecksilber) eingebracht und der Druck sukzessive

erhöht, um die Poren des Materials mit Flüssigkeit zu füllen. Die Porosimetrie misst also das gesamte Porenvolumen, wobei eine nicht zylindrische Einzelpore, wie in Abbildung 4.6 skizziert, mehrere Beiträge zur Messung liefert. Die blauen Linien stellen hier die Eindringtiefe der nicht benetzenden Flüssigkeit bei verschiedenen Drücken dar. Während einer Messung wird der Druck über den Volumenstrom aufgezeichnet und darüber auf die Porenverteilung zurückgeschlossen. Hier ergibt sich für MPL-beschichtete GDLs in der Regel eine bimodale Verteilung.

Bei der Porometrie wird hingegen die Probe zunächst mit einer vollständig benetzenden Flüssigkeit, hier Silikonöl, gefüllt. Anschließend wird auf einer Seite der Probe der Gasdruck erhöht, bis die benetzende Flüssigkeit mit steigendem Druck nach und nach aus den Poren verdrängt wird. Dabei steigt auch der Volumenstrom. Der Druck und der zugehörige Gasvolumenstrom werden gemessen. Somit wird im Gegensatz zur Porosimetrie bei der Porometrie lediglich der engste Querschnitt einer Durchgangspore gemessen, der dem Herausdrücken der Flüssigkeit den größten Widerstand entgegenbringt. Im Falle einer GDL mit MPL ist dieser engste Porenquerschnitt in der MPL zu erwarten.

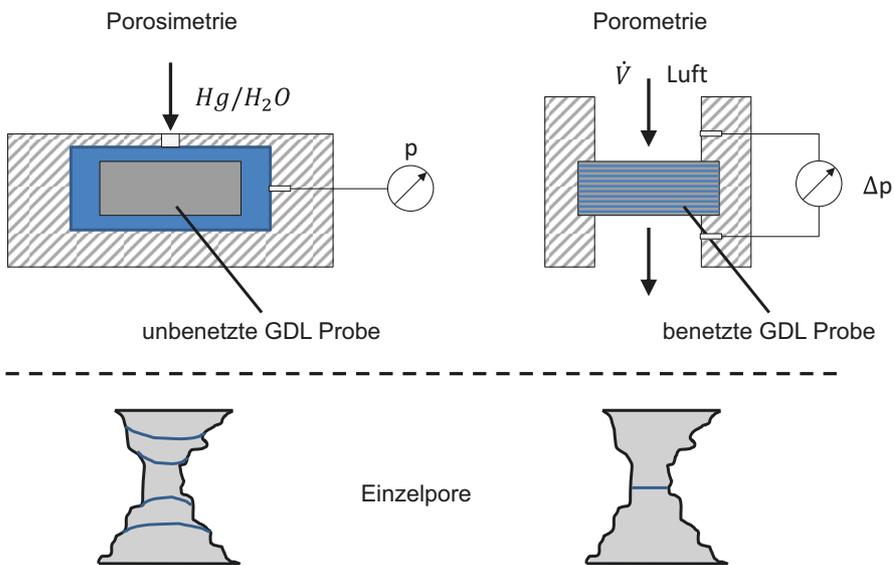


Abbildung 4.6: Prinzipskizze zum Vergleich der Porosimetrie und der Porometrie

Da das bei der Porometrie verwendete Silikonöl die Probe vollständig benetzt, ergibt sich ein Kontaktwinkel von 0° , wodurch sich die Young-Laplace-Gleichung vereinfacht zu:

$$p_c = \frac{4 \cdot \gamma}{d_{\text{pore}}} \quad (4.7)$$

Für die Porometrie wird in dieser Arbeit ein Capillary Flow Porometer (CFP) der Firma PMI verwendet. Die Messung erfolgt, indem eine mit Silikonöl benetzte Probe in den Probenhalter gelegt wird und anschließend der Druck sukzessive erhöht wird. Ab einem bestimmten Mindestdruck wird die größte Durchgangspore von der Flüssigkeit befreit. Diese erste Porenentleerung wird als Bubble Point bezeichnet. Über diesen Druck lässt sich über Formel (4.7) der maximale Porendurchmesser berechnen. Im weiteren Verlauf der Messung wird der Luftvolumenstrom über den Druck ermittelt, wodurch auf die relative Porenverteilung zurückgeschlossen werden kann. Über die Darcy-Gleichung kann zusätzlich die Permeabilität ermittelt werden.

4.5 In-situ-Messungen

Neben der Ex-situ-Charakterisierung der Materialien kommen auch In-situ- respektive elektrochemische Verfahren zur Anwendung. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden Brennstoffzellen aufgebaut, bei denen sowohl die CCM als auch die anodenseitige GDL identisch sind. Die CCM besteht aus einer mit expandiertem PTFE verstärkten Membran, die beidseitig mit Elektroden beschichtet ist. Die kathodenseitige Platinbeladung beträgt $0,4 \text{ mg/cm}^2$. Als anodenseitige GDL kommt ein ca. $140 \text{ }\mu\text{m}$ dickes und PTFE-imprägniertes Kohlenstoffaservlies mit einseitiger MPL-Beschichtung zum Einsatz. Die einzige Differenzierung zwischen den in dieser Arbeit betrachteten Brennstoffzellen ist die kathodenseitige GDL. Bei den In-situ-Messungen kommen sogenannte Short-Stack-Tests mit einer vergleichsweise großen aktiven Fläche und Einzelzellenmessungen, bei denen eine einzelne Brennstoffzelle in einem begrenzten Bereich betrieben wird, zum Einsatz.

4.5.1 Short-Stack-Messungen

Für die Short-Stack-Versuche werden 20 Zellen zwischen aktiv temperierten Bipolarplatten in Reihe geschaltet. Sowohl anoden- als auch kathodenseitig haben die Bipolarplatten eine parallele Kanalstruktur, durch die ein konvektiver Gastransport in der GDL minimiert wird (vgl. Kapitel 2.1.4). Jede Zelle ist gegen Leckage abgedichtet und hat eine aktive Fläche von mehr als 300 cm^2 . Der jeweilige Short Stack wird in einem Teststand montiert und der Stack hydraulisch eingespannt. Der Betriebspunkt entlang der Polarisationskurve wird über eine elektrische Last eingestellt. Temperatur, relative Feuchte und Volumenstrom der zugeführten Gase werden vollständig geregelt; zusätzlich werden diese Werte im Gasauslass erfasst.

Nach dem Zusammenbau und der Montage des Short Stacks im Teststand wird eine Konditionierungsphase durchgeführt. Dabei wird der Stack 16 Stunden lang bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen betrieben. In dieser Phase steigert sich die Zelleistung sukzessive, bis schließlich ein Leistungsplateau erreicht ist, bei dem die Zelleistung im stationären Betrieb stabil ist und sich auch nach weiteren Last- und Temperaturwechseln nicht weiter steigert. Für die Ursache dieses Effektes existieren verschiedene Theorien. Dabei wird angenommen, dass beispielsweise die Ionenleitfähigkeit der Membran erst durch die Befeuchtung während des Betriebs ihr Maximum erreicht. Zudem wird davon ausgegangen,

dass in den ersten Stunden des Betriebs Unreinheiten ausgewaschen werden und die Zugänglichkeit des Katalysators durch Mikrostrukturveränderungen erhöht wird. [164]

Für die In-situ-Charakterisierung des Short Stacks werden nach der Konditionierungsphase stationäre Punkte zur Ermittlung der Polarisationskurven unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Besonders repräsentativ für den späteren mobilen Einsatz sind kühle und feuchte Bedingungen während der Startphase (40 °C), ausgeglichene Bedingungen bei Standardbetrieb (68 °C), minimale Befeuchtung bei Standardbetrieb (Trocken/68 °C) und Bedingungen mit erhöhter Temperatur (75 °C). Tabelle 4.2 zeigt die Temperaturen und relativen Feuchten bei den vier Betriebsarten, auf die im weiteren Verlauf der Arbeit mit Warm, Standard, Trocken und Kalt Bezug genommen wird. Die Versorgung mit den Reaktionsgasen erfolgt überstöchiometrisch. Die Aufnahme der jeweiligen Polarisationskurve erfolgt galvanostatisch bei zehn verschiedenen Stromdichten. Dabei wird bei der offenen Leiterspannung begonnen und die Stromdichte sukzessive bis auf 1,5 A/cm² erhöht. Das Messergebnis ergibt sich aus dem arithmetischen Mittelwert der Potenziale aller 20 Zellen. Im Anschluss an die Aufnahme der Polarisationskurven erfolgen Sensitivitätsstudien bei verschiedenen Stöchiometrien, Kühlbedingungen und Druckgradienten sowie ein abschließender Test auf Leckage. Diese Messungen dienen unter anderem der Sicherstellung einer reproduzierbaren Stack-Funktion und werden aufgrund der untergeordneten Bedeutung im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Der gesamte Messablauf für einen Short-Stack-Test dauert 28 Stunden.

	Warm	Standard	Trocken	Kalt
Zelltemperatur [°C]	75	68	68	40
Relative Feuchte Wasserstoff [%]	81	92	92	131
Relative Feuchte Luft [%]	62	70	50	97

Tabelle 4.2: Betriebsbedingungen bei der Aufnahme der Polarisationskurven im Short Stack

4.5.2 Einzelzellenmessungen

Im Gegensatz zur Messung eines Brennstoffzellenstapels wird bei der Einzelzellenmessung lediglich eine Zelle auf einem begrenzten Bereich elektrochemisch betrieben. Die Messungen erfolgen amperometrisch, das heißt es werden die sich einstellenden Ströme bei vorgegebenen Potenzialen ermittelt. Dabei können alle Bereiche der Polarisationskurve statisch und dynamisch untersucht werden. Bei den hier vorliegenden Messungen wurde insbesondere der Bereich der Grenzstromdichte untersucht. Messungen bei hohen Potenzialen erfolgten lediglich, um die Degradation der Zelle nach den Versuchen auszuschließen und die Vergleichbarkeit der Proben zueinander zu überprüfen. Vorteile einer solchen lokalen Messung sind insbesondere eine bessere Kontrolle der Betriebsbedingungen, ein geringerer Druck-, Temperatur- und Feuchtegradient entlang der aktiven Fläche und eine Kostensparnis aufgrund des geringeren Material- und Betriebsmitteleinsatzes.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Einzelzellenmessungen erfolgen auf einem bestehenden Teststand, der für die Messaufgaben modifiziert wurde. Ebenso wie bei den Short-Stack-Messungen kommen parallele Kanalstrukturen zum Einsatz, die jedoch fester Bestandteil des Teststandes sind und nicht zwischen den Messungen ausgetauscht werden. Bei diesem Aufbau beträgt die Kanalbreite 0,4 und die Stegbreite 0,2 mm. Um deutliche Temperatur-, Druck- und Feuchtegradienten zu vermeiden, wird lediglich ein lokaler Bereich der Zelle betrieben. Dies wird durch eine Maskierung der Zelle erreicht, durch die die elektrochemische Reaktion auf einen zentralen Bereich mit einem Durchmesser von 2 cm beschränkt wird. Die aktive Fläche beträgt somit ca. 3,14 cm². Abbildung 4.7 veranschaulicht die Anordnung von Kanalstruktur und aktiver Fläche. Durch das Schließen der Testzelle wird standardmäßig eine Flächenpressung von 1,55 MPa erreicht. Der Wert und die homogene Verteilung des Drucks werden vor den Messungen mittels druckempfindlicher Folien (Prescale, Fa. Fujifilm) überprüft. Die Temperierung der Zelle wird über Kanäle in der Anode und Kathode realisiert, durch die über ein Wärmebad Wasser geleitet wird. Die Regelung des Wärmebades erfolgt über ein Pt100-Widerstandsthermometer, welches zentral in die Kathodenplatte eingelassen ist. Während der Messungen beträgt die Standardabweichung der Temperatur weniger als 0,2 °C. Ebenso wie beim Short-Stack-Teststand werden die Reaktionsgase definiert beheizt und befeuchtet, bevor diese in die Zelle geleitet werden. Zudem wird der normierte Volumenstrom der Gase präzise mittels EL-Flow-Massedurchflussregler der Firma Bronkhorst geregelt. Der Gaseingangs- und Ausgangsdruck wird erfasst und ausgangsseitig geregelt. Die maximale Druckdifferenz an der Kathode beträgt 0,05 bar, wobei anzumerken ist, dass für die Berechnungen der Mittelwert zwischen Eingang und Ausgang herangezogen wird. Die Gasversorgung an der Kathode wurde im Rahmen dieser Arbeit dahingehend modifiziert, dass eine Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks durch definierte Zugabe von Stickstoff in den trockenen Luftstrom möglich ist. Alle Einzelzellenmessungen werden hoch überstöchiometrisch ($\lambda_{O_2} > 10$) durchgeführt. Die Regelung von Spannung oder Stromdichte erfolgt über eine elektrische Last. Der gesamte Einzelzellenteststand wurde in einem Reinraum installiert, wodurch konstante Umgebungsbedingungen gewährleistet werden können.

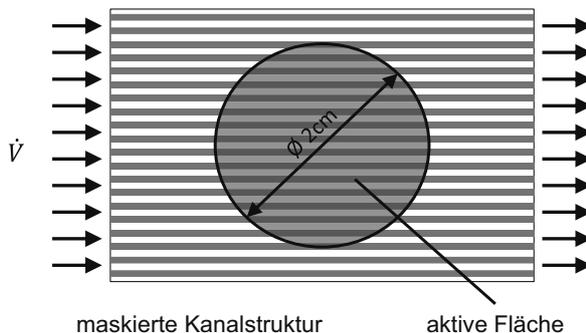


Abbildung 4.7: Maskierte und aktive Fläche der Kanalstruktur des Einzelzellenteststands

Um den Einfluss der Probenpräparation zu minimieren, wurde eine Montagehalterung genutzt und alle Brennstoffzellen nach dem gleichen Vorgehen montiert. Dazu werden die CCM und die beiden GDLs rechteckig zugeschnitten und exakt aufeinandergelegt. Anschließend wird der Rand der Zelle beidseitig mit Kunststoffolie abgedeckt und laminiert, wodurch ein Verschieben der Schichten zueinander vermieden wird.

Analog zum Short Stack müssen auch die Einzelzellen konditioniert werden, wobei dies aufgrund der kleineren Fläche, höheren Dynamik und höheren Stöchiometrie in einer kürzeren Zeitspanne von unter drei Stunden erfolgt. Am Ende der Konditionierungsphase wird die Stromdichte bei 68 °C und 100 mV sowie 650 mV aufgenommen, wodurch ein späterer Vergleich und eine Überwachung der Degradation erfolgen können. Als eine Standardmessung für den Vergleich von GDLs werden bei 100 mV die Stromdichten bei 40 und 68 °C aufgenommen. Die Zelle wird bei diesen Versuchen hoch überstöchiometrisch betrieben, wobei anodenseitig reiner Wasserstoff und kathodenseitig Luft zugeführt wird. Die Messpunkte für diese Einzelzellenmessungen sind in Anlehnung an das Short-Stack-Messprotokoll gewählt.

Die Regelung des Teststandes und die Einstellung der einzelnen Betriebsbedingungen erfolgt teilautomatisiert, wobei in der Bedienoberfläche über 50 Parameter angepasst werden können. Für die Auswertung der Messungen werden alle Sensoren mit einer Frequenz von 1 Hz ausgelesen. Sobald der jeweilige stationäre Betriebspunkt erreicht ist, werden die Messwerte von einer Minute arithmetisch gemittelt und zusätzlich jeweils die Standardabweichung angegeben. Zu den wichtigsten Messgrößen zählen die Zellspannung, der Strom, die Gasflüsse, die Gasdrücke vor und hinter der Zelle sowie die Zell- und Gastemperaturen.

4.5.3 Grundlagen der statistischen Versuchsplanung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gasdiffusionslagen in einer Fließfertigung (vgl. Kapitel 3.1) hergestellt und der Einfluss der Prozessparameter auf die Eigenschaften der Gasdiffusionslage untersucht. Die dazu genutzte statistische Versuchsplanung ist eine effiziente Methode zur Planung und Auswertung von Versuchsreihen. Bei der Durchführung werden die Systemgrenzen definiert und die beeinflussbaren Größen (Parameter) aufgezeigt. Für die Versuche werden die zu untersuchenden Einflussgrößen (Faktoren) festgelegt und jeweils zwischen einer oberen und unteren Grenze variiert. Die Grenzen werden als Stufen bezeichnet und bei einem zweistufigen Versuchsplan die beiden Einstellungen mit „+“ und „-“ gekennzeichnet [164]. Grundvoraussetzung ist immer die Orthogonalität des Versuchsplans. Dies bedeutet, dass die Faktoren unabhängig voneinander sind und keine Korrelation zwischen ihnen besteht. Somit kann jeder Faktor Werte annehmen ohne den Wert eines anderen Faktors zu verändern. Die beiden bekanntesten klassischen Pläne sind vollfaktorielle und teilfaktorielle Versuchspläne. Bei den vollfaktoriellen Versuchsplänen werden alle Kombinationen der Faktoren untersucht. Der Versuchsaufwand n_r ergibt sich somit aus der Anzahl der Faktoren n_f und der Zahl der Stufen n_l .

$$n_r = n_t^{n_f} \quad (4.8)$$

Bei diesem Vorgehen können alle Faktoreffekte und Wechselwirkungen untersucht werden. Nachteilig ist jedoch, dass bei vielen Faktoren der Versuchsaufwand sehr groß und unwirtschaftlich wird. Aus diesem Grund werden häufig teilfaktorielle Versuchspläne herangezogen, bei denen nicht mehr alle Kombinationen untersucht werden. Dies führt dazu, dass nicht mehr alle Wechselwirkungen bestimmbar sind. Bei zwei Stufen und vier Faktoren müssen bei einem vollfaktoriellen Versuchsplan 16 Versuche durchgeführt werden. Bei einem teilfaktoriellen Versuchsplan werden alle Variationen der ersten drei Faktoren getestet und die Einstellung des vierten Faktors ergibt sich aus dem Produkt der drei vorherigen Faktoren. Somit wurde der Versuchsaufwand halbiert, wobei keine Dreifachwechselwirkungen bestimmt werden können. Eine weitere Reduzierung des Versuchsaufwandes kann analog erfolgen, indem die Einstellungen der fehlenden Faktoren aus dem Produkt aller vorhergehenden Spalten gebildet werden. Durch die weitere Reduzierung der Versuche sind auch weniger Wechselwirkungen bestimmbar. Der Informationsgehalt der teilfaktoriellen Versuchspläne wird durch die Auflösung beschrieben. Bei Auflösung V sind noch alle zweifach Wechselwirkungen bestimmbar. Bei Auflösung IV sind die zweifach Wechselwirkungen vermengt und die Haupteffekte mit den dreifach Wechselwirkungen vermengt. Bei Plänen mit Auflösung III sind die Haupteffekte mit zweifach Wechselwirkungen vermengt. Abbildung 4.8 veranschaulicht grafisch den Unterschied zwischen einem teilfaktoriellen und vollfaktoriellen Versuchsplan.



Abbildung 4.8: Veranschaulichung vollfaktorieller und teilfaktorieller Versuche, nach [164]

Eine Ableitung der teilfaktoriellen Versuchspläne sind die Plackett-Burmann-Versuchspläne, welche insbesondere für Screening-Versuche mit vielen Faktoren geeignet sind, da der Versuchsaufwand stark reduziert ist. Die Auflösung der Versuche liegt bei III, wobei der Versuchsplan so konstruiert ist, dass bestimmte zweifach Wechselwirkungen untereinander sowie mit den Faktoren nicht vollständig, sondern nur teilweise vermengt sind. Für die Bildung der Versuchspläne muss die erste Spalte mit einer Sequenz befüllt werden, welche von der Anzahl der Faktoren abhängt. Anschließend wird die Sequenz in der darunterliegenden Spalte um ein Zeichen verschoben. Durch die zyklisch Verschiebung ergibt sich ein diagonales Muster, wobei die letzte Zeile vollständig mit „-“ befüllt wird. In dieser Arbeit wird ein Plackett-Burmann-Versuchsplan mit 12 Durchläufen bei 11 Faktoren genutzt. Dies bedeutet, dass weniger als 0,6 % der möglichen Kombinationen getestet werden, wobei dennoch alle signi-

fikanten Faktoren statistisch ermittelt werden können. Anzumerken ist, dass zweifach Wechselwirkungen nicht eindeutig bestimmbar sind.

Die in dieser Arbeit getroffene Wahl zur Nutzung des Placket-Burmann-Versuchsplans, stellt vor dem Hintergrund der Vielzahl an Faktoren und der hohen Materialkosten den bestmöglichen Kompromiss zwischen Informationsgehalt und Wirtschaftlichkeit der Untersuchung dar.

5 Statistische Auswertung von Short-Stack- und Ex-situ-Messergebnissen

Die Motivation für die Entwicklung neuer Charakterisierungsmethoden für die Gasdiffusionslage beruht auf den Ergebnissen von In- und Ex-situ-Untersuchungen, welche in diesem Kapitel erörtert werden. Grundlage für alle Messungen sind GDL-Materialien auf Basis gleicher Rohstoffe, welche sich lediglich durch die Variation von Prozessparametern unterscheiden. Nachfolgend werden die Materialbereitstellung mittels statistischer Versuchsplanung sowie die Ergebnisse aus den 20-zelligen Short-Stack- und den Ex-situ-Messungen vorgestellt.

5.1 Bereitstellung von GDL-Materialvariationen mittels statistischer Versuchsplanung

Die Bereitstellung der in dieser Arbeit untersuchten Materialien erfolgte in Kooperation mit einem GDL-Hersteller, der über einen Rolle-zu-Rolle-Prozess für die Imprägnierung und Beschichtung von Kohlenstofffaserbahnen verfügt. Eine schematische Beschreibung eines solchen Prozesses ist in Kapitel 3.1 und Abbildung 3.3 dargestellt. Zielsetzung der Versuche ist die Untersuchung des Produktionsprozesseinflusses auf die Materialeigenschaften und auf die Zelleistung in einem 20-zelligen Short Stack bei Beschränkung der Parametervariation auf die kathodenseitige GDL-Herstellung. Eine solche Untersuchung von GDL-Produktionsprozesseinflüssen auf die Stack-Leistung wurde in der Literatur bislang nicht durchgeführt. Es kann angenommen werden, dass ein Hauptgrund für die geringe Beachtung dieses Zusammenhangs in wissenschaftlichen Arbeiten der hohe Materialeinsatz bei der GDL-Fließfertigung sowie der monetäre Aufwand für den Aufbau und das Testen von zahlreichen Short Stacks mit jeweils mehr als 6.000 cm² aktiver Fläche ist.

Im Rahmen der Produktionsversuche werden elf Prozessparameter variiert, wodurch sich je nach Versuchsplanauslegung die Anzahl der benötigten Produktionsversuche respektive Anzahl der zu testenden Materialien ergibt. Für die Entwicklung eines linearen Beschreibungsmodells wäre ein faktorieller Versuchsplan mit Auflösung V nötig, der bei elf Faktoren jedoch zu einer zu hohen Anzahl von 128 Produktionsversuchen führt. Ebenso ist ein Versuchsplan der Auflösung IV, mit dem Haupteffekte eindeutig bestimmbar sind, mit 32 Versuchen aufgrund der CCM- und Untersuchungskosten ungeeignet. Für die statistische Untersuchung stehen somit lediglich hochvermengte Versuchspläne mit Auflösung III zur Verfügung. Hier sind Haupteffekte mit Zweifachwechselwirkungen vermengt, wodurch zwar ein Materialscreening möglich ist, jedoch Zweifachwechselwirkungen gar nicht und Haupteffekte nur unsicher bestimmt werden können. [183] Für einen reduzierten Versuchsaufwand und eine möglichst kosteneffiziente Untersuchung des Produktionsprozesseinflusses auf die Stack-Leistung wurde daher ein Plackett-Burman-Versuchsplan mit Auflösung III herangezogen. Bei diesem Versuchsplan werden für die 11 Faktoren lediglich 12 Produktionsversuche benötigt, wobei Nicht-Linearitäten und Wechselwirkungen nicht erfasst werden können.

Die Einstellung der Parameter auf eine von zwei festgelegten Grenzen ergibt sich aus der Planmatrix, die durch das Verschieben einer vorgegebenen Vorzeichenspalte erzeugt wird. Dieses Verschieben führt dazu, dass alle Versuche ähnlich von Zweifachwechselwirkungen beeinflusst werden, was bei einem kleinen bis mittleren Einfluss der Wechselwirkung zu ei-

ner lediglich geringen Verfälschung über alle Faktoren führt. Für die Produktionsversuche wurde ein 210 μm dickes, chargengleiches Kohlenstoffaservlies mit einem Faserdurchmesser von 10 μm genutzt. Die Prozesseinstellungen, wie beispielsweise Sinter- und Trocknungstemperatur, Bahngeschwindigkeit oder Walzendruck, wurden für die Imprägnierung und MPL-Beschichtung entsprechend der Plackett-Burman-Planmatrix (Tabelle 5.1) eingestellt.

Versuchsnummer	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4	Faktor 5	Faktor 6	Faktor 7	Faktor 8	Faktor 9	Faktor 10	Faktor 11
GDL 4	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1
GDL 5	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
GDL 9	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
GDL 12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
GDL 7	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1
GDL 11	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
GDL 1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1
GDL 2	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1
GDL 3	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
GDL 8	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
GDL 10	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
GDL 6	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1

Tabelle 5.1: Randomisierte Plackett-Burman-Planmatrix

Bei jedem Versuchslauf wurden in dem Rolle-zu-Rolle-Prozess 8 m^2 GDL hergestellt. Die Probenentnahme für die In- und Ex-situ-Messungen erfolgte identisch für alle Materialien. Dabei wurden Proben entlang der gesamten Rollenlänge entnommen, um den Einfluss von statistischen Prozessschwankungen zu minimieren.

5.2 In-situ-Ergebnisse

Nachfolgend werden die In-situ-Messergebnisse, die während des Betriebs der Brennstoffzelle aufgenommen wurden, dargestellt. Dazu werden als Erstes die Daten aus den 20-zelligen Short-Stack-Messungen vorgestellt und anschließend die Einzelzellenmessungen mit stark minimierter aktiver Fläche betrachtet.

5.2.1 Short-Stack-Ergebnisse

In diesem Unterkapitel werden die In-situ-Ergebnisse der Short-Stack-Messungen vorgestellt. Die Messungen erfolgten nach dem in Kapitel 4.5.1 vorgestellten Messprotokoll. Für den Materialvergleich wurde eine Stromdichte von 0,1 und 1,5 A/cm^2 herangezogen. Bei 0,1 A/cm^2 sollte sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Materialien zeigen, da die CCMs bei allen Versuchen gleich sind und in diesem Bereich der Polarisationskurve der Einfluss der ohmschen und Konzentrationsüberspannung gering ist (vgl. Kapitel 2.2). Im Gegensatz dazu ist bei dem mit der elektrischen Last maximal einstellbaren Wert von 1,5 A/cm^2 ein deutlicher Einfluss von GDL-Unterschieden auf das Ergebnis zu erwarten. Alle Diagram-

me in diesem Kapitel zeigen die über eine Minute arithmetisch gemittelte Zellspannung und plus/minus zwei Standardabweichungen als Fehlerbalken. Letzteres entspricht einem Konfidenzniveau von ca. 95 %. Anzumerken ist, dass die Standardabweichung insbesondere durch die äußeren Zellen beeinflusst wird. Aufgrund einer erhöhten Wärmeabfuhr an die Umgebung, einer weniger homogenen Anpressdruckverteilung sowie Ein- und Auslasseffekten besitzen die äußeren Zellen eines Stacks eine geringe Zellspannung gegenüber Zellen in der Mitte des Stacks.

Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 zeigen die gemessenen mittleren Zellspannungen im Short Stack bei $0,1 \text{ A/cm}^2$. In der ersten Darstellung sind die Daten für trockene, kalte und Standardbetriebsbedingung dargestellt. Wie erwartet unterscheiden sich die Messergebnisse nicht signifikant voneinander. Die Zelleistung wird bei diesen Betriebspunkten von der Ruheüberspannung sowie der Durchtrittsüberspannung der CCM dominiert.

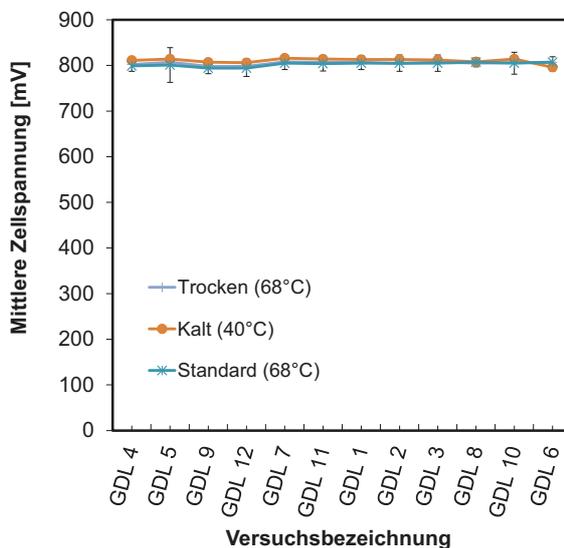


Abbildung 5.1: Mittlere Zellspannung im Short Stack bei $0,1 \text{ A/cm}^2$

Bei den Messungen bei warmen Bedingungen (75°C) und $0,1 \text{ A/cm}^2$ sind Störungen am Teststand aufgetreten. Protokollbedingt konnte die Befeuchtung und dadurch auch die Temperaturführung nicht ausreichend stabil geregelt werden, wodurch die Einzelzellspannungen instabil wurden. Durch diesen Umstand konnte keine verwertbare Messung bei $0,1 \text{ A/cm}^2$ und 75°C erfolgen. Aufgrund der hohen Kosten für diese Versuche, der begrenzten Teststandverfügbarkeit und der untergeordneten Bedeutung dieses Messpunktes war eine Wiederholung der Messung nicht vertretbar. Aus Gründen der Vollständigkeit zeigt Abbildung 5.2 die Ergebnisse und das jeweilige 95%ige Konfidenzniveau für diese Messung.

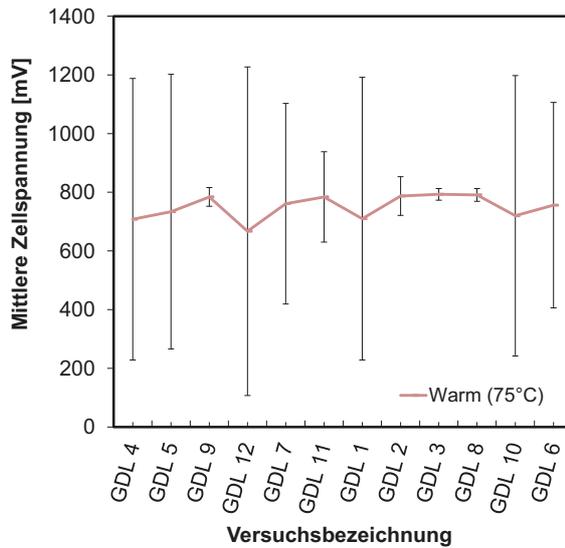


Abbildung 5.2: Mittlere Zellspannung im Short Stack bei 0,1 A/cm² und 75 °C

Die mittleren Zellspannungen je Short Stack bei einer Stromdichte von 1,5 A/cm² sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Trotz der erhöhten Stromdichte ist bei trockenen, warmen und Standardbedingungen kein signifikanter Unterschied in der Zelleistung zu erkennen.

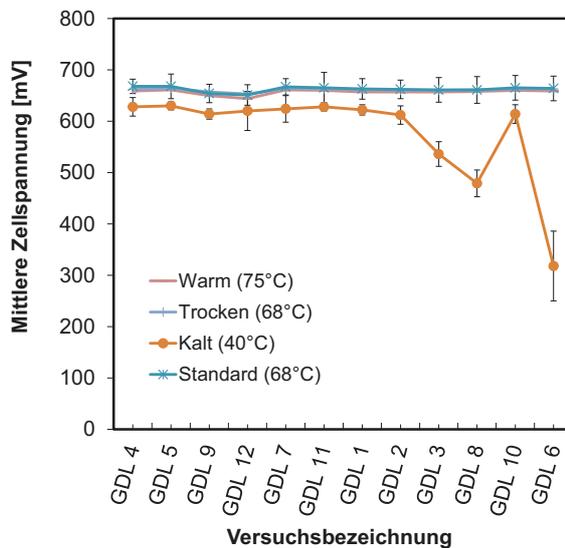


Abbildung 5.3: Mittlere Zellspannung im Short Stack bei 1,5 A/cm²

Alle Messwerte bei diesen Betriebspunkten liegen innerhalb des jeweiligen Konfidenzintervalls. Zusätzlich liegen die Werte über die gesamten Messreihen so dicht beieinander, dass

kein eindeutiger statistischer Unterschied besteht. Auffällig sind hingegen die Messergebnisse bei kalten Bedingungen (40 °C, 97 % rel. Feuchte). Während neun der Materialien eine sehr ähnliche Zellspannung haben, zeigen GDL 3, 6 und 8 eine deutlich geringe Zellspannung. Am deutlichsten unterscheidet sich GDL 6 von den Materialien mit hoher Zellspannung und zeigt eine um 50 % verminderte Short-Stack-Leistung.

Aus den hier gezeigten Ergebnissen geht hervor, dass die durch den Produktionsprozess bedingten Unterschiede bei der MPL und der Imprägnierung der kathodenseitigen GDL keinen signifikanten Einfluss auf die Short-Stack-Leistung bei 0,1 A/cm² sowie bei warmen, trockenen und Standardbedingungen bei 1,5 A/cm² haben. Ein signifikanter Unterschied ist jedoch bei kalten Betriebsbedingungen und hohen Stromdichten zu erkennen. Insbesondere die hohen Leistungsverluste für GDL 3, 6 und 8 können ohne weitere Untersuchungen nicht erklärt werden.

5.2.2 Einzelzellenmessungen

Entsprechend der Beschreibung der Einzelzellenmessung in Kapitel 4.5.2 wurden für die 12 Versuchsmaterialien bei 100 mV die Stromdichten bei 40 und 68 °C ermittelt. Die Messergebnisse in Abbildung 5.4 zeigen bei 68 °C keine deutliche Differenzierung. Die Stromdichten in diesem Betriebspunkt liegen im Bereich von etwa 5 bis 6 A/cm². Im Gegensatz dazu ist die Stromdichte bei 40 °C deutlich reduziert und zeigt für GDL 3, 6 und 8 die kleinsten Werte. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Variation zwischen den einzelnen Materialien bei dieser Messung höher ist als bei den Short-Stack-Messungen.

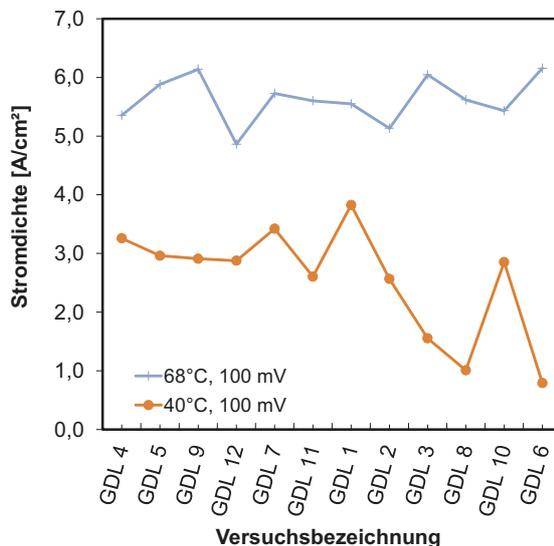


Abbildung 5.4: Stromdichte der Einzelzellen bei 100 mV

5.3 Ergebnisse der Ex-situ-Charakterisierung

Um die bei drei GDL-Materialien unerwartet niedrige Zellspannung unter kalten Bedingungen näher zu untersuchen, wurden an allen 12 kathodenseitigen GDLs zahlreiche Ex-situ-Messungen entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4 vorgenommen. Die Kategorisierung der Messungen nach GDL-Eigenschaften erfolgt nach Tabelle 4.1. Es ist anzumerken, dass einige Methoden im Rahmen eines Messmethoden-Screenings genutzt wurden und nur auf einen Teil der Materialien angewandt wurden. Zu diesen Methoden zählen die μ -Computertomographie, die inverse Gaschromatographie, die BET-Messung, Quecksilberporosimetrie und die Kapillarfluss-Porometrie.

5.3.1 Mechanische und geometrische Eigenschaften

Bei der Untersuchung der mechanischen GDL-Eigenschaften wurden die druckabhängige GDL-Dicke, die MPL-Rauheit und, mittels μ -Computertomographie, die GDL-Struktur untersucht. Tabelle 5.2 zeigt die Ergebnisse der Dickenmessung für die 12 Versuchsmaterialien.

Versuchsnummer	Dicke bei 0,025 MPa [μm]	Standardabweichung [%]	Dicke bei 1,2 MPa [μm]	Standardabweichung [%]	Dicke bei 2,4 MPa [μm]	Standardabweichung [%]	Kompression [%]
GDL 4	236	1,5	201	1,7	193	1,7	18,3
GDL 5	239	1,5	206	1,3	199	1,3	16,9
GDL 9	245	1,6	211	1,9	203	1,9	17,3
GDL 12	233	1,7	199	1,8	192	1,8	17,9
GDL 7	228	2,3	196	2,1	189	2,1	17,1
GDL 11	228	1,9	192	2,0	185	2,0	19,0
GDL 1	231	2,0	196	1,8	190	1,8	17,8
GDL 2	253	2,2	218	2,2	210	2,1	17,2
GDL 3	248	2,0	211	1,9	203	1,9	18,5
GDL 8	246	0,5	208	0,7	200	0,7	18,7
GDL 10	245	1,9	211	1,7	203	1,7	17,0
GDL 6	238	2,1	205	2,1	198	2,0	17,1

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Dickenmessung

Bei der Dickenmessung wurde die Probe dreimal belastet und die Werte des letzten Zyklus für den Materialvergleich herangezogen. Dieses Vorgehen erhöht die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, da sich bei Vorversuchen gezeigt hat, dass nach dreimaligem Be- und Entlasten keine deutliche Veränderung des Kompressionsverhaltens zu erwarten ist. Um jedoch auch das Verfestigungsverhalten bei der ersten Druckbeaufschlagung zu bewerten, wurde der Druckverformungsrest (DVR) in Prozent entsprechend Formel (5.1) ermittelt. Hier ist d_0 die Ausgangsmaterialdicke, d_{max} die GDL-Dicke bei erstmaliger Belastung mit Maximaldruck und d_{min} die unbelastete Dicke nach dem ersten Zyklus bei Minimaldruck.

$$DVR = \frac{d_0 - d_{min}}{d_0 - d_{max}} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

Für alle GDL-Materialien konnte ein Druckverformungsrest in einem Bereich zwischen etwa 30 und 50 % ermittelt werden. Dieses ähnliche Verformungsverhalten, welches sich auch bei dem Wert für die Kompression von 0,025 zu 2,4 MPa zeigt, ist auf die Verwendung des gleichen Kohlenstofffaservlieses für alle Versuchsmaterialien zurückzuführen. Jedoch konnten trotz des gleichen Substrats Materialdicken von 185 bis 210 μm bei 2,4 MPa ermittelt werden.

Tabelle 5.3 zeigt die Werte für die optisch ermittelte MPL-Rauheit sowie die Messergebnisse aus der μ -CT-Messung. Die Rauheit für die hier untersuchten mikroporösen Schichten liegt zwischen 2 und 3,4 μm . Alle Materialien zeigen keine ausgeprägten Rissstrukturen in der MPL.

Versuchsnummer	Rauheit [μm]	Faservolumen [%]	MPL Volumen [%]	Substratdicke [μm]	MPL Aufbau über Substrat [μm]	MPL Eindringtiefe [μm]
GDL 4	2,61	-	-	-	-	-
GDL 5	2,57	-	-	-	-	-
GDL 9	3,25	-	-	-	-	-
GDL 12	3,43	-	-	-	-	-
GDL 7	2,98	-	-	-	-	-
GDL 11	3,20	56	44	224	15	40
GDL 1	2,80	-	-	-	-	-
GDL 2	3,28	71	29	222	43	34
GDL 3	3,28	-	-	-	-	-
GDL 8	2,57	-	-	-	-	-
GDL 10	2,08	-	-	-	-	-
GDL 6	2,55	66	34	219	31	34

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Rauheits- und μ -CT-Messung

Die im Rahmen eines Messmethodenscreenings ermittelten μ -CT-Daten zeigen das Faservolumen, das MPL-Volumen, die Substratdicke sowie die Dicke der MPL oberhalb des Substrats und die MPL-Eindringtiefe in das Substrat. Es ist zu erkennen, dass für GDL 11 die MPL-Eindringtiefe prozessbedingt am höchsten ist und gleichzeitig nur eine 15 μm dicke Schicht reiner MPL auf dem Substrat aufbaut. Bei GDL 6 ist die MPL mit 31 μm Aufbau und 34 μm Penetration annähernd gleichverteilt. GDL 2 zeigt bei diesen Messungen die größte MPL-Dicke auf dem Substrat mit 43 μm . Zur Veranschaulichung der MPL-Penetration in das Kohlenstofffaservlies zeigt Abbildung 5.5 eine Schnittdarstellung durch den 3D-Datensatz für GDL 11.

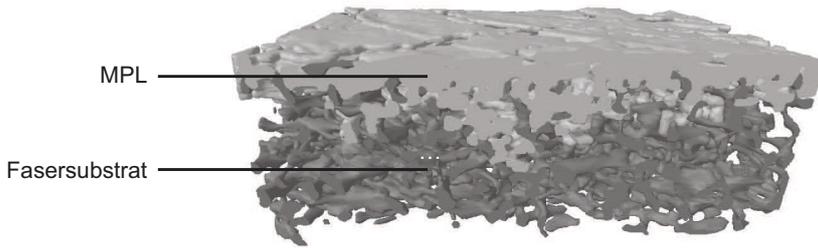


Abbildung 5.5: Querschnitt durch den mittels μ -CT ermittelten Datensatz für GDL 11

Zusätzlich zu den hier gezeigten Ergebnissen wurde aus den μ -CT-Daten die Porendurchmesserverteilung des Fasersubstrats berechnet. Dabei ist anzumerken, dass auflösungsbedingt nur das Substrat für die Berechnung berücksichtigt wird. Poren kleiner $1,33\ \mu\text{m}$ können mit dem hier genutzten Aufbau nicht ermittelt werden, vgl. Kapitel 4.1. Für die drei betrachteten Materialien ist die Häufigkeit der Porendurchmesser zwischen 2 und $55\ \mu\text{m}$ annähernd gaußverteilt und zeigt ein Maximum zwischen 15 und $19\ \mu\text{m}$.

5.3.2 Elektrische und thermische Eigenschaften

Für die Messung der thermischen und elektrischen Eigenschaften durch die Materialebene wurden, entsprechend den Erläuterungen in Kapitel 4.2 und 4.3, der elektrische Materialwiderstand und der Wärmedurchgangswiderstand ermittelt. Auf eine Untersuchung der thermischen und elektrischen Eigenschaften in der Ebene wurde verzichtet, da diese von den Leitfähigkeiten der Kohlenstofffasern dominiert werden, welche bei allen hier betrachteten Materialien gleich sind. Tabelle 5.4 zeigt die Ergebnisse dieser beiden Messungen.

Versuchsnummer	Elektrischer Materialwiderstand bei $0,6\ \text{MPa}$ [$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$]	Standardabweichung [%]	Wärmedurchgangswiderstand bei $0,6\ \text{MPa}$ [$\text{cm}^2\cdot\text{K}/\text{W}$]	Standardabweichung [%]
GDL 4	3,5	9,2	19,4	3,2
GDL 5	3,4	9,8	17,3	0,3
GDL 9	3,5	10,0	17,4	0,3
GDL 12	3,4	9,8	19,7	1,6
GDL 7	3,3	9,2	17,1	1,2
GDL 11	3,3	9,0	16,5	0,8
GDL 1	3,4	9,2	16,6	2,5
GDL 2	3,9	11,0	20,1	1,9
GDL 3	3,7	10,6	17,8	2,5
GDL 8	3,6	10,0	19,1	1,7
GDL 10	3,5	10,0	19,5	1,9
GDL 6	3,6	10,7	16,8	1,6

Tabelle 5.4: Thermische und elektrische Materialeigenschaften

Der ermittelte elektrische Materialwiderstand liegt für alle Proben in einem Bereich zwischen 3,3 und 3,9 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, was bezogen auf die in der Literatur vorgestellten Werte zwischen 3 und 10 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ vergleichsweise gering ist. Zusätzlich ist festzustellen, dass die Variation der Prozessbedingungen keinen klar messbaren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat. Insbesondere vor dem Hintergrund der Standardabweichung von bis zu 10,7 % ist keine eindeutige Differenzierung zwischen den Materialien möglich.

Der Wärmedurchgangswiderstand differenziert hingegen signifikant für die 12 Versuchsmaterialien. Hier liegen die Ergebnisse zwischen 16,5 und 20,1 $\text{cm}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ bei einer Kompression mit 0,6 MPa, wobei die Standardabweichung bei maximal 3,2 % liegt. In der Literatur sind für GDLs Werte zwischen 1,5 und 25 $\text{cm}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ beschrieben.

5.3.3 Stofftransporteigenschaften

Die Untersuchung der Stofftransporteigenschaften entspricht den in Kapitel 4.4 beschriebenen Methoden. Dabei wurden die inverse Gaschromatographie, die BET-Messung, die Quecksilberporosimetrie und die Kapillarfluss-Porometrie in einem Messmethoden-Screening lediglich auf einen Teil der Materialien angewandt. In Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse der *in-plane*-Permeabilitätsmessung bei 1,2 MPa, der Gurley-Wert, der PTFE-Gehalt und der Abperlwinkel auf der MPL dargestellt. Hier zeigt der Gurley-Wert, der ein Maß für die Luftdurchlässigkeit durch die Ebene darstellt, auffällig große Unterschiede zwischen den Materialien. Insbesondere GDL 6 und 8 zeigen deutlich erhöhte Gurley-Werte, was eine verminderte konvektive Luftdurchlässigkeit zwischen CCM und Kanal bedeutet. Vor dem Hintergrund eines nahezu rein diffusionsgetriebenen Gastransportes in diesem Bereich ist die Auswirkung des Gurley-Wertes jedoch nicht vorhersehbar. Anzumerken ist auch, dass die Standardabweichung bei der Ermittlung des Gurley-Wertes sehr hoch war und im Einzelfall bis zu 40 % des Messwertes betrug.

Versuchsnummer	IP Permeabilität bei 1,2 MPa [μm^2]	Standardabweichung [%]	Gurley Wert [s]	Standardabweichung [%]	PTFE Gehalt [%]	Standardabweichung [%]	Abperlwinkel [°]
GDL 4	1,58	4,11	20	12,2	4,08	3,07	4,7
GDL 5	1,29	2,72	30	6,3	7,30	1,37	3,8
GDL 9	1,27	3,95	23	14,7	6,85	0,73	4,9
GDL 12	1,77	2,29	21	38,4	6,80	1,47	3,4
GDL 7	1,57	3,28	30	12,8	6,71	1,79	5,1
GDL 11	1,25	3,24	27	13,8	6,45	0,78	3,0
GDL 1	2,00	4,80	31	23,8	6,55	0,76	4,0
GDL 2	1,92	4,07	42	19,4	5,83	2,06	4,0
GDL 3	1,34	5,49	57	7,6	4,80	2,08	3,8
GDL 8	1,61	4,07	77	2,3	5,05	0,99	4,6
GDL 10	1,65	4,20	50	11,9	7,49	2,54	4,6
GDL 6	1,42	2,48	82	4,0	8,10	0,15	3,1

Tabelle 5.5: Verschiedene Ergebnisse der Messung der Stofftransporteigenschaften

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gurley-Messung konnte für die Luftpermeabilität in der Ebene keine vergleichbar stark ausgeprägte Differenzierung festgestellt werden. Die Permeabilität liegt für alle GDLs zwischen 1,25 und 2 μm^2 bei einer maximalen Standardabweichung von 5,5 %. Die bei der Gurley-Messung wenig permeablen GDLs 6 und 8 zeigen hier keine auffälligen Werte und liegen mit 1,42 und 1,61 μm im mittleren Bereich der Ergebnisse. Die Messung des PTFE-Gehaltes mittels thermogravimetrischer Analyse und die Messung des Abperlwinkels zeigen ebenfalls Unterschiede zwischen den Materialien. Die Variation der Prozessparameter bei Imprägnierung und MPL-Beschichtung führt zu einem PTFE-Gehalt zwischen etwa 4 und 8,1 Gewichtsprozent, wobei nicht zwischen PTFE-Eintrag durch die Imprägnierung und PTFE in der MPL differenziert werden kann.

In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der BET-Messung mit Stickstoff und der inversen Gaschromatographie (inverse GC) dargestellt. Bei den Resultaten der inversen GC zeigen die Materialien einen insgesamt recht ähnlichen Kontaktwinkel der inneren Oberflächen gegenüber Wasser. Die ermittelten Werte liegen alle in einem Bereich um einen Kontaktwinkel von 90°, welcher die Grenze bildet, an der sich die Benetzungseigenschaften von hydrophil nach hydrophob ändern. GDL 2 und 3 zeigen hierbei eine insgesamt eher leicht hydrophile Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von ca. 88° bzw. 89° gegen Wasser, während die übrigen Materialien über der Grenze von 90° liegen. GDL 6 und 12 zeigen bei diesen Messungen das deutlichste hydrophobe Verhalten mit einem Kontaktwinkel der inneren Oberfläche von etwa 95°. Anzumerken ist, dass bei Wiederholmessungen eine deutliche Unsicherheit festgestellt wurde, deren nähere Untersuchung aufgrund der hohen Messzeit und der begrenzten Materialmenge nicht vertretbar ist. Insbesondere bei der mittels inverser GC gemessenen BET-Oberfläche betrug der Unterschied zwischen zwei Messungen bis zu 50 % des Messergebnisses. Zum Vergleich sind in Tabelle 5.6 auch die Ergebnisse der Stickstoff-BET-Messung aufgeführt, die zwar in der gleichen Größenordnung liegen, jedoch eine andere Rangfolge der Materialien zeigen.

Versuchsnummer	Innerer Kontaktwinkel [°]	BET mittels inverse GC [m ² /g]	Dispersiver Anteil [mJ/m ²]	Spezifischer Anteil [mJ/m ²]	Adhäsionsenergie [mJ/m ²]	Stickstoff BET [m ² /g]
GDL 4	-	-	-	-	-	-
GDL 5	-	-	-	-	-	-
GDL 9	-	-	-	-	-	-
GDL 12	95,40	6,70	-58,85	-6,40	-65,25	8,3901
GDL 7	-	-	-	-	-	-
GDL 11	90,25	10,10	-63,40	-8,32	-71,72	7,5033
GDL 1	-	-	-	-	-	-
GDL 2	89,35	9,60	-64,40	-8,39	-76,97	7,7950
GDL 3	88,30	9,45	-66,60	-7,50	-74,10	12,1110
GDL 8	91,00	12,35	-63,85	-6,90	-70,70	14,2240
GDL 10	-	-	-	-	-	-
GDL 6	94,55	10,30	-58,62	-7,67	-66,28	8,9500

Tabelle 5.6: Ergebnisse der inversen Gaschromatographie und der BET-Messung

Tabelle 5.7 zeigt die Ergebnisse der Kapillarfluss-Porometrie, der Quecksilberporosimetrie und der Diffusionsmessung durch die Materialebene. Wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben, wird bei der Kapillarfluss-Porometrie die Probe vollständig mit Silikon-Öl benetzt und anschließend durch einen Luftstrom von der Flüssigkeit befreit. Mit Hilfe der Young-Laplace-Gleichung (Formel (4.7)) kann der sogenannte Bubble Point, der größte und mittlere Porendurchmesser sowie die Permeabilität durch die Materialebene ermittelt werden. Der Bubble Point, bei dem die erste Pore von der benetzenden Flüssigkeit befreit wird, zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Materialien. Hier bedarf es eines erhöhten Drucks für GDL 6, 8 und 11, wobei GDL 6 mit 0,25 bar den höchsten Wert besitzt. Folglich zeigt auch der größte Porendurchmesser, der über den Bubble Point berechnet wird, eine analoge Differenzierung. Hier ist bei GDL 6 die größte Durchgangspore lediglich 3,29 μm groß. Im weiteren Verlauf der Messung reichte für GDL 6 der maximale Anlagendruck von 4 bar nicht aus, um die Probe vollständig vom Silikon-Öl zu befreien. Daher konnte bei dieser Probe der Wert für den mittleren Porendurchmesser und die Permeabilität nicht ermittelt werden. Bei den anderen Proben ist die Permeabilität bei GDL 3 und 12 um etwa eine Größenordnung kleiner bei GDL 2.

Versuchsnummer	Bubble Point [bar]	Größter Porendurchmesser [μm]	Mittlerer Porendurchmesser [μm]	TP Permeabilität [10^{-15} m^2]	Gesamtes Porenvolumen [mm^3/g]	D/D0	Standardabweichung [%]
GDL 4	-	-	-	-	-	0,293	9,7
GDL 5	-	-	-	-	-	0,279	6,5
GDL 9	-	-	-	-	-	0,273	2,8
GDL 12	0,05	13,79	0,28	0,14	-	0,314	12,8
GDL 7	-	-	-	-	-	0,289	13,2
GDL 11	0,12	5,56	0,22	10,13	1118,50	0,286	8,1
GDL 1	-	-	-	-	-	0,301	4,8
GDL 2	0,06	10,54	0,30	17,59	1257,33	0,294	34,9
GDL 3	0,04	20,38	0,22	0,16	-	0,289	7,3
GDL 8	0,15	4,32	0,17	7,06	-	0,287	13,2
GDL 10	-	-	-	-	-	0,282	11,3
GDL 6	0,25	3,29	Nicht Messbar	Nicht Messbar	1104,00	0,279	10,7

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Porometrie, der Porosimetrie und Diffusionsmessung

Das gesamte Porenvolumen, welches mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt wurde, liegt für GDL 2, 6, und 11 zwischen etwa 1.100 und 1.250 mm^3/g . Die im Rahmen dieser Messung ermittelte Porengrößenverteilung zeigt eine bimodale Verteilung, die für alle drei untersuchten Materialien annähernd identisch ist. Dabei liegt das erste Maximum bei 30 nm und das zweite Maximum bei 10 μm . Durch die klare Differenzierung der Maxima und den Aufbau von MPL und Kohlenstofffaservlies kann das erste Maximum eindeutig den Poren der MPL und das zweite Maximum den Poren des Kohlenstofffaservlieses zugeordnet werden. Dabei besitzen die Poren im Faservlies einen 20 % höheren Anteil am Gesamtporenvolumen.

Die ebenfalls in Tabelle 5.7 aufgeführten Ergebnisse der Diffusionsmessung zeigen keinen deutlichen Unterschied zwischen den Materialien. Das Verhältnis zwischen effektiver und freier Diffusion liegt zwischen etwa 0,27 und 0,31. Hier ist jedoch auch anzumerken, dass die Standardabweichung bei ca. 3 bis 35 % liegt, wodurch im Einzelfall kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen festzustellen ist.

5.4 Statistische Auswertung der gewonnenen Messreihen

Mittels der statistischen Auswertung der Versuche und Messreihen können zwei Zusammenhänge betrachtet werden. Zum einen kann auf Basis der statistischen Versuchsplanung der Einfluss einzelner Prozessparameter der GDL-Herstellung auf die Short-Stack-Leistung und zum anderen der Zusammenhang zwischen Zelleistung im Short Stack zu den Ex-situ-Messmethoden untersucht werden.

Bei der Ermittlung des Einflusses der Prozessparameter wurde aufbauend auf der Plackett-Burman-Planmatrix (Tabelle 5.1) eine Effekt- und Regressionsanalyse durchgeführt. Dabei konnte jedoch aufgrund des hochvermengten Versuchsplans kein ausreichend genaues Modell entwickelt werden. Lediglich eine Abschätzung der Haupteffekte und eine vage Vorhersage des Zusammenhangs zwischen bestimmten Prozessparametern und den Ex- und In-situ-Ergebnissen sind auf dieser Datenbasis möglich. Abbildung 5.6 zeigt beispielhaft das Haupteffektdiagramm, welches die Mittelwerte der maximalen Einstellung eines Faktors denen der minimalen Einstellung gegenüberstellt.

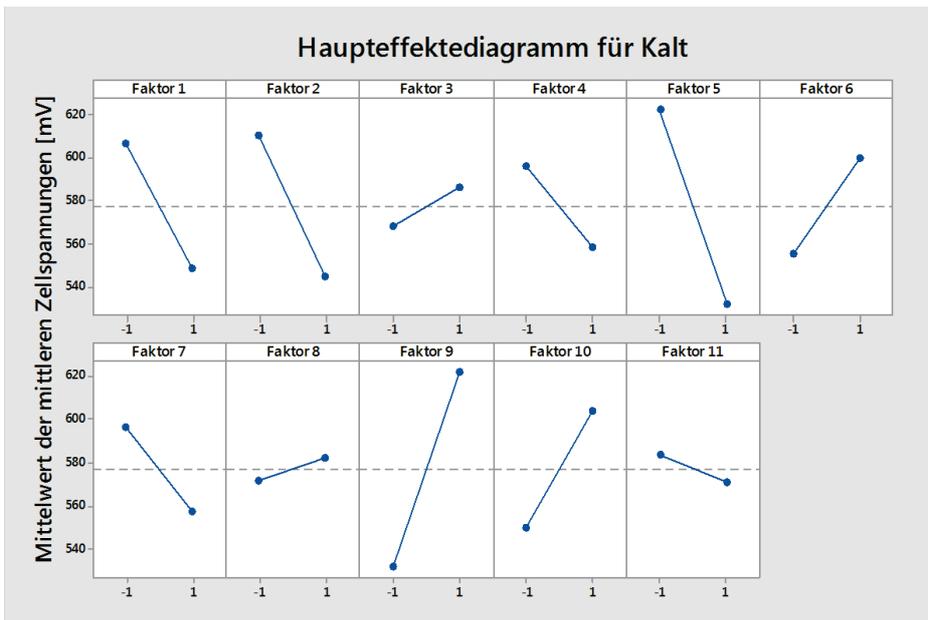


Abbildung 5.6: Haupteffektdiagramm bei kalten Bedingungen

Durch diese Untersuchungen ist eine grobe Abschätzung des direkten Einflusses einer Prozesseinstellung auf die Zelleistung möglich, jedoch sind die Ergebnisse versuchsplanbedingt hochvermergt und lassen keine sichere Vorhersage des Zusammenhangs zu. Insbesondere die hohe Leistungsabnahme bei GDL 3, 6 und 8 unter kalten Bedingungen kann bei 11 variierten Faktoren und lediglich 12 Versuchen nicht eindeutig den Prozessparametern zugeordnet werden. Aufgrund der Unsicherheit bei der Auswertung des statistischen Versuchsplans wird im weiteren Verlauf der Fokus auf die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Short-Stack-Leistung und den Einzelzellen- sowie Ex-situ-Messungen gelegt.

Wie bereits anhand von Abbildung 5.1 und Abbildung 5.3 gezeigt, unterscheiden sich die Versuchsmaterialien in fast allen Short-Stack-Betriebspunkten nur geringfügig. Unter Berücksichtigung des 95%igen Konfidenzniveaus kann für die Short-Stack-Ergebnisse bei $0,1 \text{ A/cm}^2$ kein signifikanter Unterschied zwischen den Materialien festgestellt werden. Ebenso verhält es sich für die Ergebnisse in dem warmen, trockenen und Standardbetriebspunkt bei $1,5 \text{ A/cm}^2$. Hier überdecken sich die Konfidenzintervalle der einzelnen Messungen deutlich, wodurch eine Unterscheidung der Mittelwerte nicht mit ausreichender Sicherheit gewährleistet ist. Für den Betriebspunkt bei kalten Bedingungen und $1,5 \text{ A/cm}^2$ lässt sich insbesondere für GDL 3, 6 und 8 ein signifikanter Unterschied feststellen. Aufbauend auf dieser Erkenntnis wird der Betriebspunkt bei 40°C für die Korrelation zu den Ex-situ-Ergebnissen herangezogen.

Um analog zu den Short-Stack-Ergebnissen die Vertrauensbereiche abzuschätzen, wurden für die Ex-situ-Messungen die Konfidenzintervalle zu den jeweiligen Messpunkten aufgetragen und die Signifikanz des Unterschiedes zwischen den Mittelwerten untersucht. Beispielfhaft werden die Vertrauensbereiche anhand der GDL-Dicke bei $2,4 \text{ MPa}$, dem Verhältnis von effektiver zu freier Diffusion und dem Gurley-Wert erläutert. In Abbildung 5.7 sind die GDL-Dicke für die 12 Materialien bei $2,4 \text{ MPa}$ und die zugehörigen Konfidenzintervalle, welche sich aus der doppelten Standardabweichung ergeben, dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich GDL 1, 7, 11 und 12 aufgrund der deutlichen Überdeckung der Konfidenzintervalle nicht signifikant unterscheiden. Das Gleiche ist für GDL 2, 3, 8 und 10 festzustellen, wobei sich diese Gruppe signifikant von der vorherigen unterscheidet. Durch diesen Unterschied lassen sich die Ergebnisse für die Dicke noch bedingt differenzieren. Im Gegensatz dazu zeigen die Diffusionseigenschaften in Abbildung 5.8 keinen signifikanten Unterschied, da sich alle Konfidenzbereiche überdecken und sich somit die Mittelwerte nicht mit ausreichender Sicherheit unterscheiden. Für die in Abbildung 5.9 dargestellten Ergebnisse der Gurley-Messung ist der Unterschied zwischen den einzelnen Messpunkten vergleichsweise groß, jedoch bedingt auch hier die hohe Standardabweichung eine erhebliche Unsicherheit bei der statistischen Betrachtung der Ergebnisse. Bei den weiterführenden Untersuchungen muss somit immer die Signifikanz der Messergebnisse berücksichtigt werden. Insbesondere die inverse Gaschromatographie und die BET-Messung haben bei Wiederholmessungen eine Streuung von bis zu 50 % des Endwertes gezeigt, wodurch die uneingeschränkte Eignung dieser Methoden für die Charakterisierung der in dieser Arbeit betrachteten GDLs in Frage zu stellen ist.

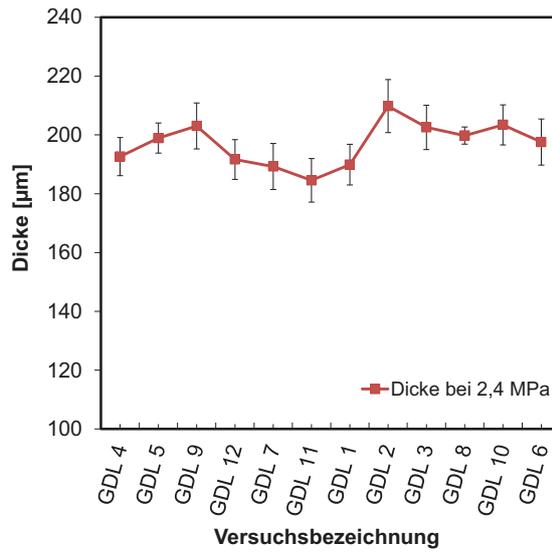


Abbildung 5.7: Darstellung der GDL-Dicke und der Konfidenzintervalle

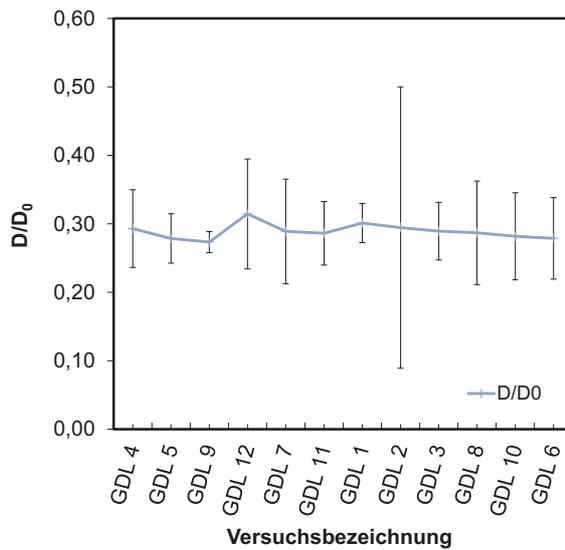


Abbildung 5.8: Darstellung der Diffusionseigenschaften und der Konfidenzintervalle

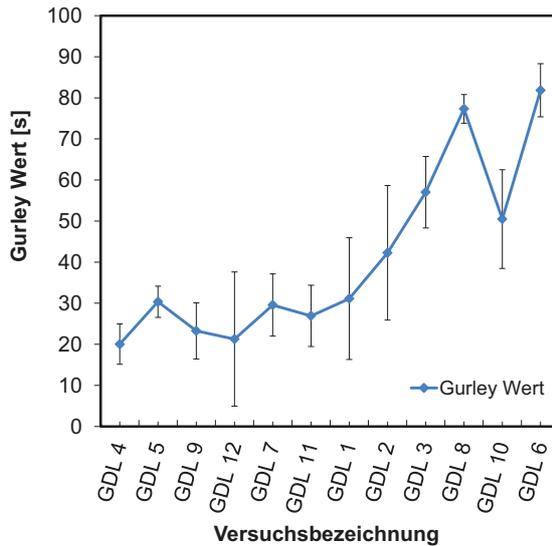


Abbildung 5.9: Darstellung des Gurley-Wertes und der Konfidenzintervalle

Für die weitere Untersuchung wurden die signifikanten Short-Stack-Ergebnisse unter kalten Bedingungen bei $1,5 \text{ A/cm}^2$ mit den Einzelzellen- und Ex-situ-Ergebnissen korreliert und der Korrelations- sowie Regressionskoeffizient berechnet. Diese beiden Werte beschreiben die Variabilität der korrelierten Punkte um die zuvor ermittelte Regressionsgerade. Dabei ist anzumerken, dass lediglich die Abweichung von der linearen Funktion und nicht die Übereinstimmung der Absolutwerte zweier Messmethoden festgestellt wird. Bei der Betrachtung der Regressionskoeffizienten muss festgestellt werden, dass nahezu alle Messergebnisse nur einen unzureichenden linearen Zusammenhang zu den Short-Stack-Ergebnissen aufweisen und somit keine Vorhersage der Leistungsverluste möglich ist. Der Regressionskoeffizient lag bei diesen Messungen unter 0,5. Lediglich die Einzelzellenmessung bei 40°C und 100 mV , der maximale Durchgangsporendurchmesser sowie der Gurley-Wert korrelieren mit der Short-Stack-Leistung bei $1,5 \text{ A/cm}^2$ und kalten Bedingungen. Der Regressionskoeffizient für die Einzelzellenmessung beträgt 0,847, für den maximalen Durchgangsporendurchmesser 0,89 und für die Gurley-Messung 0,765. Letztere sind jedoch vor dem Hintergrund der vergleichsweise hohen Standardabweichung nur bedingt aussagekräftig. Zudem zeigt die Messung der Permeabilität durch die Materialebene mit einem Regressionskoeffizienten von 0,17 keinen linearen Zusammenhang, was einen Widerspruch zur Gurley-Messung darstellt.

5.5 Zusammenfassung und Erkenntnisse

Im ersten Teil dieses Hauptkapitels wurde die Bereitstellung von GDL-Material mittels statistischer Versuchsplanung erläutert, wobei bei diesen Versuchen lediglich die Prozessparameter bei der GDL-Imprägnierung und der MPL-Beschichtung variiert wurden. Anschließend wurden Short Stacks mit jeweils 20 Zellen aufgebaut und getestet, die sich lediglich durch

die produktionsprozessbedingten Unterschiede der kathodenseitigen GDL differenzieren. Bei den Short-Stack-Messungen konnte festgestellt werden, dass bei kleinen Stromdichten die Short-Stack-Leistung robust gegenüber den Unterschieden bei der Kathoden-GDL ist und kein signifikanter Unterschied zwischen den Messergebnissen bei $0,1 \text{ A/cm}^2$ besteht. Die gleiche Beobachtung wurde bei warmen, trockenen und Standardbedingungen und $1,5 \text{ A/cm}^2$ gemacht. Lediglich unter kalten Bedingungen (40°C) wurde für drei Materialien eine um bis zu 50 % reduzierte Stack-Leistung gemessen. Diese GDL-produktionsprozessbedingte Leistungsabnahme war in dieser deutlichen Ausprägung nicht erwartet und ist insbesondere bei dem dynamischen Betrieb von PEM-Brennstoffzellen in der mobilen Anwendung als kritisch zu beurteilen.

Vor diesem Hintergrund wurden Einzelzellenmessungen durchgeführt und über 20 Ex-situ-Messwerte für die 12 Versuchsmaterialien ermittelt. Bei der statistischen Auswertung der Ergebnisse wurde festgestellt, dass aufgrund der grundsätzlich sehr ähnlichen GDLs die Standardabweichung der Messungen einen gesteigerten Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Daten hat. Dabei musste festgestellt werden, dass ein Großteil der Messreihen sich zwischen den Materialien nicht signifikant unterscheidet.

Bei der abschließenden Korrelation der signifikanten Messreihen mit den Short-Stack-Ergebnissen bei 40°C und $1,5 \text{ A/cm}^2$ konnte lediglich für die Einzelzellenmessung bei 40°C , die Gurley-Messung und den maximalen Durchgangsporendurchmesser ein Zusammenhang zu den Short-Stack-Ergebnissen abgeschätzt werden. Dabei lässt auch hier die hohe Standardabweichung der Messungen keine eindeutige Aussage zu.

Vor diesem Hintergrund ist festzustellen, dass mit den bisher hier angewandten Messmethoden keine ausreichende Vorhersage der hohen Leistungsunterschiede bei kalten Bedingungen im Short Stack möglich ist. Dabei ist anzunehmen, dass flüssiges Wasser aufgrund der kalten und vergleichsweise feuchten Bedingungen im Stack diese Leistungsunterschiede verursacht. Für den Einfluss der GDL auf diesen Betriebspunkt können verschiedene Hypothesen aufgestellt werden. Dabei kann zum einen die GDL-Oberfläche produktionsbedingt so variieren, dass es zu Wasseransammlungen in der MPL-CCM-Grenzschicht kommen kann, die die Versorgung des Katalysators mit Sauerstoff behindern. Zum anderen könnten die MPL-Beschichtung und die Imprägnierung so verändert worden sein, dass sich das Flutungsverhalten der GDL grundlegend ändert und ein ausreichender Wasserabtransport in diesem Betriebspunkt nicht mehr möglich ist.

Um diesen Zusammenhang weiterführend zu untersuchen und die beobachteten Leistungsunterschiede zu verstehen, bedarf es weiterführender Untersuchungen und des Aufbaus neuer Charakterisierungsmethoden.

6 Optische Charakterisierung der MPL-Struktur unter Druck

Aus den Untersuchungen des vorangegangenen Kapitels wird ersichtlich, dass eine Vorhersage der MPL-abhängigen Leistungsschwankungen unter kalten Bedingungen im Short Stack mit den bisher angewandten Messmethoden nicht eindeutig möglich ist. Leichte Korrelationen deuten darauf hin, dass ein Zusammenhang zwischen der MPL-Struktur und den Short-Stack-Ergebnissen bestehen könnte. Eine der offenen Fragestellungen ist hier, ob das Kompressionsverhalten der mikroporösen Schicht durch den Produktionsprozess signifikant verändert wurde und sich dies auf die Zelleistung auswirkt. Aus der Betrachtung der Forschungslandschaft zu diesem Thema (Kapitel 3.3) geht hervor, dass der Einfluss der MPL-Rauheit sowie die CCM-MPL-Grenzschicht nur vereinzelt untersucht wurden. Insbesondere zur Kompressionsabhängigkeit der Oberflächeneigenschaften der MPL existieren bislang keine Veröffentlichungen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein Verfahren entwickelt, um direkt optisch die Veränderung der Oberflächenstruktur unter Druck zu ermitteln. Dabei soll die Veränderung der flächenbezogenen Rauheit unter Druck gemessen werden und anschließend die Anpressdruckverteilung berechnet werden. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Konzeption des Messverfahrens und die Ermittlung von Materialkennwerten beschrieben. Der Messaufbau und das Verfahren zur Ermittlung von Oberflächenparametern unter Kompression wurden im Rahmen dieser Arbeit zum Patent angemeldet (DE102013016505.9).

6.1 Grundidee und Vorversuche

Die Grundidee für die Untersuchung von komprimierten Strukturen besteht darin, die GDL mit variabler Kraft gegen eine Glasplatte zu drücken. Die Messung der Topographie erfolgt durch die Glasplatte mittels bildgebender Verfahren. Zusätzlich wird eine austauschbare Probenunterlage gewählt, durch die verschiedene Geometrien getestet werden können. Abbildung 6.1 zeigt den schematischen Ansatz für die Entwicklung der Messmethode. Hier erfolgt die Kompression der GDL über den Probenhalter, der den gesamten Aufbau aus Probenunterlage, GDL und Glasplatte gegen einen feststehenden Deckel drückt. Die Betrachtung der Oberfläche erfolgt durch eine mittige Bohrung im Deckel.

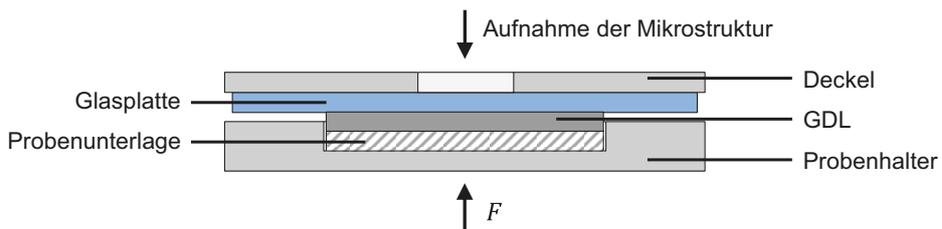


Abbildung 6.1: Grundidee für die Strukturmessung unter Druck

Für diesen Ansatz musste in Vorversuchen gezeigt werden, dass optische Verfahren grundsätzlich für die Strukturmessung durch eine Glasplatte geeignet sind. Zu diesem Zweck wur-

de die Topographie der MPL ohne Glasplatte sowie durch eine 2 mm und eine 3 mm Glasplatte ermittelt. Das verwendete Glas ist ein planparalleles und poliertes Quarzglas mit guter Transmission, das durchlässig für Wellenlängen im Bereich von 190 bis 3.500 nm ist. Bei den Vorversuchen wurde ein Laser Scanning Microscope mit Konfokaltechnik und ein 3D-Weißlichtmikroskop mit Fokusvariation genutzt. Beide Verfahren eignen sich für die ungehinderte Messung der Topographie einer MPL. Bei Vorversuchen zeigte sich jedoch, dass es nicht möglich ist, mittels Konfokaltechnik die MPL-Struktur durch eine Quarzglasplatte zu messen. Die Ursache dafür liegt in der schwachen Rückstreuintensität der schwarzen MPL-Oberfläche und der im Gegensatz dazu hohen Reflexion des Laserlichts an den Glasoberflächen. Dadurch können sich gleichzeitig lokale Intensitätsmaxima im Bereich der Glasoberseite, der Glasunterseite und der Materialoberfläche einstellen, wobei die Rückstreuintensität an der Materialoberfläche vergleichsweise gering ist. Bei einer solchen trimodale Intensitätsverteilung kann das Intensitätsmaximum der Materialoberfläche häufig nicht eindeutig bestimmt werden, wodurch keine eindeutigen Höheninformationen ermittelt werden können.

Im Gegensatz zu dem Versuch mit Konfokaltechnik gelingt es, die Oberfläche durch die Glasplatte mit einem 3D-Weißlichtmikroskop mit Fokusvariation aufzunehmen. Erklären lässt sich dies dadurch, dass die Messung mittels Fokusvariation auf dem Prinzip des Kontrastvergleichs benachbarter Pixel beruht. Hier wirkt sich die Lichtreflexion weniger stark aus, da die MPL-Oberfläche einen deutlich höheren Beitrag zum Kontrast liefert als die Glasoberflächen. Mehr Einfluss hat hier die endliche Transmission durch das Quarzglas, wodurch das Bild insgesamt kontrastärmer wird und eine Fehlinterpretation der Höheninformation wahrscheinlicher wird. Für die Abschätzung dieses Fehlers wurden mehrere Messungen der gleichen Stelle durchgeführt und anschließend das Ergebnis ohne Glasplatte von dem mit Glasplatte abgezogen. Abbildung 6.2 zeigt die Histogramme von zwei Differenzbildern. Darin ist die relative Häufigkeit der Abweichung zweier Messpunkte zueinander in Prozent dargestellt.

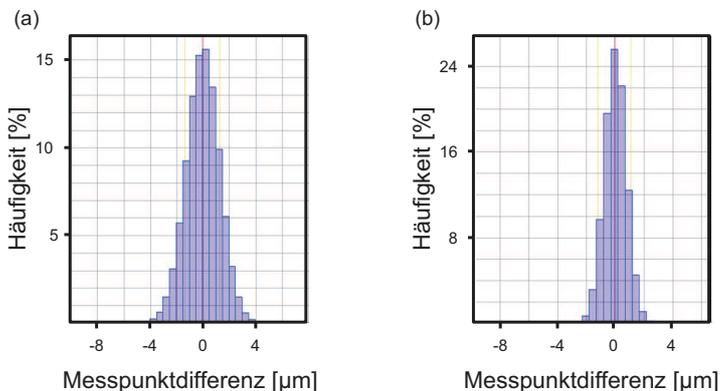


Abbildung 6.2: Histogramm der Messpunktdifferenz für den Vergleich der ungehinderten Oberflächenmessung und der Messung durch eine Glasplatte mittels Fokusvariation. (a) 3 mm dickes Quarzglas, (b) 2 mm dickes Quarzglas

Aus den Differenzmessungen geht hervor, dass bei der Messung durch ein 3 mm dickes Quarzglas deutlich mehr Bildpunkte von der ungehindert gemessenen Struktur abweichen als bei der Messung durch ein lediglich 2 mm dickes Glas. Hier zeigt sich auch eine betragsmäßig geringere Abweichung der Höhenwerte, die im Bereich der Reproduzierbarkeit des Messgerätes liegt. Durch die beschriebenen Vorversuche konnten die grundsätzliche Machbarkeit und eine zufriedenstellende Genauigkeit für die Strukturuntersuchung durch eine 2 mm dicke Quarzglasscheibe mittels Fokusvariation belegt werden.

6.2 Konzeptvorstellung

Im Anschluss an die Voruntersuchungen wurde der in Abbildung 6.3 dargestellte Aufbau entwickelt. An der Unterseite wird der Gehäuseboden angeschraubt, der eine Zentralbohrung mit M14-Feingewinde sowie zwei nach innen gerichtete Positionierstifte besitzt. Die Krafteinleitung in den Aufbau erfolgt über eine M14-Feingewindeschraube, die gegen eine zwischen zwei Scheiben vorgespannte Kraftmessdose drückt. Die Vorspannscheiben werden durch die Positionierstifte gegen Verdrehen gesichert. Dies ist notwendig, um das über die Schraube eingeleitete Drehmoment vor der Kraftmessung abzuleiten. Die Kraftmessdose der Firma Kistler (Typ 9001A) wurde definiert vorgespannt und für einen Bereich von 0 bis 7,5 kN kalibriert. Die Anzeige der eingeleiteten Kraft erfolgt direkt über einen Ladungsverstärker (Typ 5015A). Für einen flacheren Verlauf der Kraft-Weg-Kennlinie des Aufbaus und eine kompaktere Bauweise wird zwischen die Kraftmessdose und den Probenbecher eine Fibroflex-Elastomerfeder der Firma Fibro eingesetzt.

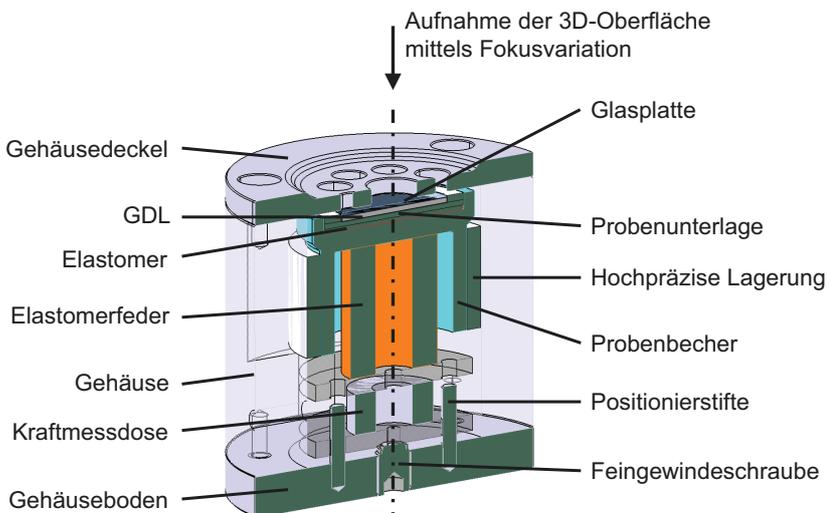


Abbildung 6.3: Schnittdarstellung des Aufbaus zur Strukturmessung unter Druck (Patentanmeldung: DE102013016505.9)

Über die Elastomerfeder wird die eingeleitete Kraft an den über ein hochpräzises Radiallager geführten Probenbecher weitergeleitet. Die Planparallelität und Ebenheit der Flächen des Probenhalters, der Glasscheibe und des Deckels müssen unter $2\ \mu\text{m}$ liegen, damit eine gleichmäßige Anpressdruckverteilung zwischen Probe und Glasplatte gewährleistet ist. Im Probenbecher wird zur zusätzlichen Homogenisierung des Anpressdrucks eine Elastomerscheibe eingelegt. Auf der Scheibe wird die Probenunterlage positioniert. Für die Messungen wurden flache, polierte Unterlagen sowie Unterlagen mit Bipolarplattenstruktur angefertigt. Auf die Unterlage wird eine auf einen Durchmesser von 38 mm ausgestanzte GDL-Probe gelegt, auf der eine Quarzglasplatte mit einer Dicke von 2 mm und einem Durchmesser von 30 mm platziert wird. Die Glasplatte wird mit der über die Feingewindeschraube eingestellten Kraft gegen den biegesteifen Deckel gedrückt. Über mehrere Bohrungen im Deckel kann anschließend die Topographie der Oberfläche untersucht werden. Für die Messungen wird das Objektiv mit 10-facher Vergrößerung gewählt. Für eine optimale Ausleuchtung und die Minimierung von Reflexionen wurden bei allen Messungen ein zusätzliches Ringlicht und ein Polarisationsfilter verwendet. Abbildung 6.4 zeigt den Messaufbau im montierten Zustand. Für eine reproduzierbare Positionierung der Kompressionseinheit unter dem 3D-Weißlichtmikroskop mit Fokusvariation wurde eine hochgenaue Halterung konstruiert. Über einen Form- und Kraftschluss zwischen Gehäuseboden und der Fixierung kann eine Wiederholgenauigkeit bei der Positionierung auf unter $\pm 2\ \mu\text{m}$ gewährleistet werden.

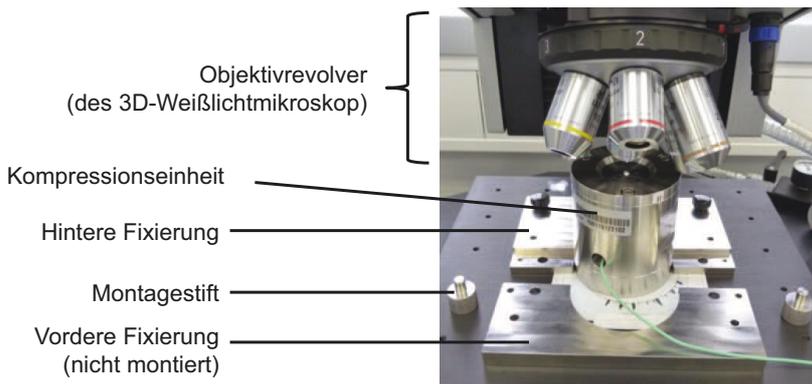


Abbildung 6.4: Messaufbau für die Strukturuntersuchung unter Druck inklusive Halterung auf dem Mikroskoptisch

Die Anpressdruckverteilung zwischen GDL-Probe und Glasplatte wurde regelmäßig mit Prescale-Druckmessfolien (Fa. FujiFilm) überprüft. Die Umrechnung der eingeleiteten Kraft in einen Anpressdruck erfolgt über die bekannte Fläche der Glasplatte. Der gesamte Messaufbau wurde in einem Reinraum mit konstantem Klima platziert, wodurch Umgebungseinflüsse minimiert wurden.

6.3 Darstellung der druckinduzierten MPL-Strukturveränderung

Die direkte optische Messung der Oberflächenstruktur unter Kompression ist ein Novum. Aus diesem Grund werden nachfolgend die grundsätzliche Eignung des Messaufbaus und die Entwicklung einer Methode zur optischen Messung der Anpressdruckverteilung anhand von sehr unterschiedlichen MPLs vorgestellt. Anschließend wird das Verfahren auf die Versuchsmaterialien aus Kapitel 5.1 übertragen.

6.3.1 Voruntersuchungen für die Messung der MPL-Struktur unter Druck

Um die Eignung des Messsystems zu überprüfen, wurden in einem ersten Schritt zwei GDLs mit signifikant unterschiedlicher MPL-Struktur herangezogen. Für die Messung war die MPL der Glasplatte zugewandt und es wurde ein Bilderfeld von 2 x 1 Bildern mit 10-facher Vergrößerung aufgenommen. Der Druck wurde nach jeder Messung erhöht. Die dreidimensionale Aufnahme der Oberfläche ist in etwa 1 cm breit und 2,7 cm lang. Um neben dem qualitativen Vergleich der Strukturen auch ein quantitatives Ergebnis zu erhalten, wurde aus jedem Datensatz mittels Formel (4.2) die mittlere arithmetische Höhe S_a berechnet. Auf die Korrektur einer gekippten Messebene konnte aufgrund der planparallelen Auslegung des Versuchsaufbaus verzichtet werden. Zudem wird auf die Anwendung eines Hochpassfilters, der langwellige Strukturen filtert, verzichtet, da die Ebenheit der Probe durch die Glasplatte und Unterlage gewährleistet wurde.

Abbildung 6.5 zeigt die kompressionsabhängige Topographie einer MPL auf Rußbasis, die auf ein Kohlenstoffaservlies beschichtet wurde. Bereits im unbelasteten Zustand besitzt dieses Material eine vergleichsweise glatte Oberfläche, welche sich jedoch signifikant unter Druck ändert. Hier ist eine sehr starke Abnahme der Rauheit von über 70 % zwischen 0 und 0,5 MPa festzustellen. Bei weiterer Druckerhöhung lässt sich eine erneute Abnahme der Rauheit feststellen, wobei ab 1 MPa nur noch eine geringfügige Veränderung stattfindet.

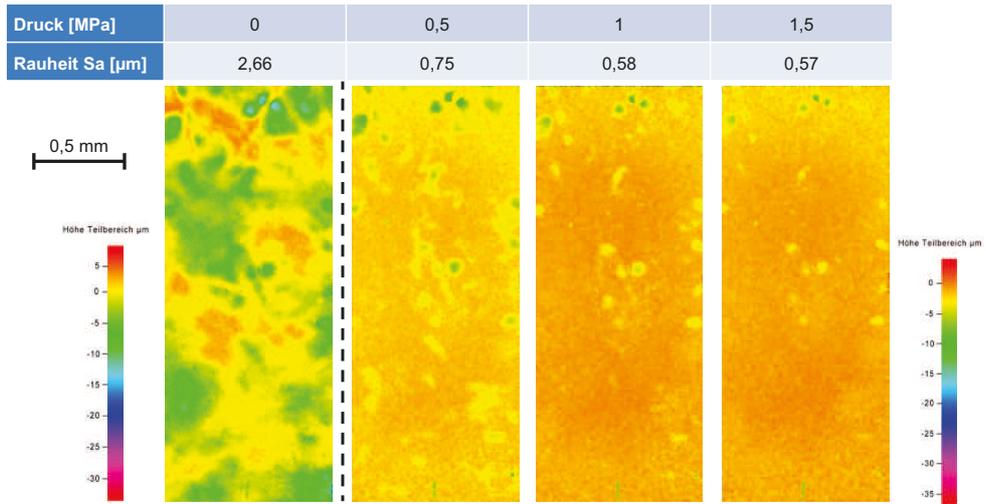


Abbildung 6.5: Strukturveränderung einer auf Ruß basierenden MPL unter Druck

Als Vergleichsmaterial wurde auf das Kohlenstofffaservlies eine MPL auf Ruß-Graphitbasis beschichtet, die aufgrund der makroskopischen, schollenartigen Graphitpartikel eine deutlich rauere Oberfläche als die MPL auf Rußbasis hat. Abbildung 6.6 zeigt die druckabhängige Topographie der ruß-graphitbasierten MPL. Bei diesem Material zeigt sich ebenfalls eine signifikante Einebnung der Struktur, wobei hier nach jeder Druckerhöhung eine deutliche Reduktion der Rauheit festzustellen ist.

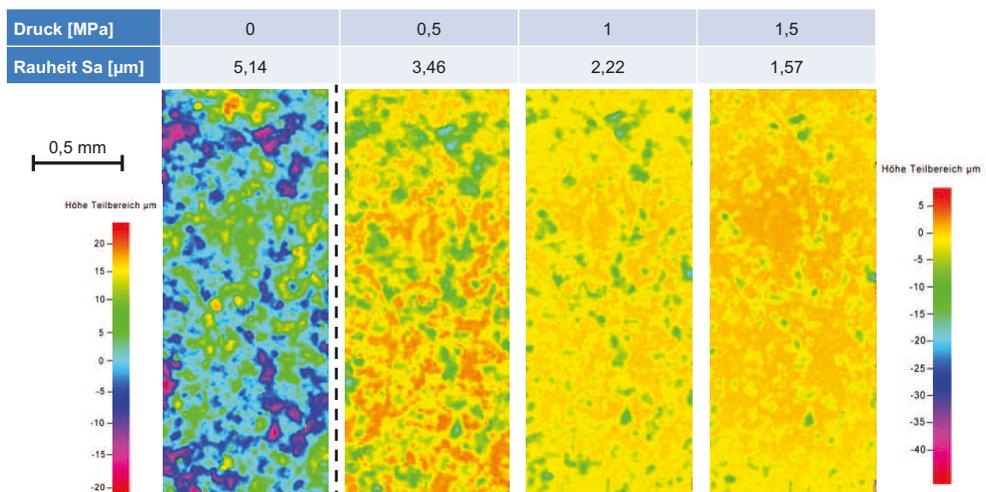


Abbildung 6.6: Strukturveränderung einer auf Ruß und Graphit basierenden MPL unter Druck

Durch den Vergleich der beiden Materialien wird ersichtlich, dass ein signifikanter Unterschied beim Kompressionsverhalten verschiedener MPLs zu erwarten ist, wobei mittels der hier vorgestellten Methode die druckabhängigen Oberflächenstrukturen sowohl qualitativ als auch quantitativ bewertet werden können.

Für die weitere Qualifizierung wird der Einfluss des Kohlenstofffaservlieses auf die druckabhängige MPL-Struktur untersucht. Zu diesem Zweck werden Labormuster hergestellt, bei denen sowohl die ruß- als auch die ruß-graphitbasierte MPL auf ein Kohlenstofffaservlies und auf eine PTFE-Folie gleicher Dicke aufgetragen werden. Im Gegensatz zum hochporösen Kohlenstofffaservlies ist die PTFE-Folie weniger kompressibel, wodurch im Falle eines Substrateinflusses eine deutliche Veränderung der Messergebnisse zu erwarten ist. Abbildung 6.7 zeigt das Ergebnis dieses Vergleichs.

Obwohl für alle Proben die gleiche Beschichtungstechnik genutzt wurde, ist die Rauheit im Ausgangszustand der MPLs auf dem PTFE-Substrat deutlich geringer als die unkomprimierte Rauheit der MPLs auf dem Kohlenstofffaservlies. Es wird davon ausgegangen, dass die geringere Anfangsrauheit auf PTFE darauf zurückzuführen ist, dass sich auf der glatten PTFE-Oberfläche während der Beschichtung eine homogenere MPL ausbilden kann. Es ist jedoch festzustellen, dass bei sukzessiver Druckerhöhung die Funktion der Rauheit über den Druck deutlich von der jeweiligen MPL-Zusammensetzung abhängt. Ein dominanter Einfluss des Fasersubstrats auf die MPL-Struktur unter Kompression ist daher auszuschließen. Lediglich die Oberflächenstruktur des Substrats wirkt sich signifikant auf die Ausgangsrauheit der MPL aus und sollte für Materialvergleiche konstant sein. Da die in dieser Arbeit betrachteten MPLs alle auf das gleiche Kohlenstofffaservlies aufgetragen wurden, wird auf eine weitere Untersuchung des Substrateinflusses verzichtet.

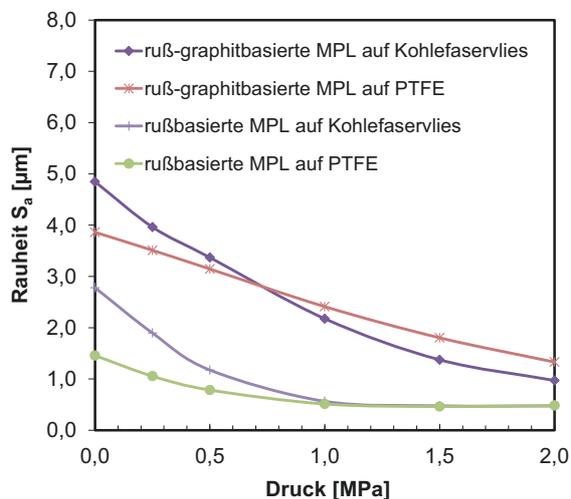


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der MPL-Rauheit unter Druck von dem Substrat

Als abschließender Vorversuch wurde der Einfluss einer Kanal-Steg-Struktur auf die MPL-Rauheit untersucht. Zu diesem Zweck wurde statt einer flachen Struktur eine Scheibe gleichen Durchmessers aus einer metallischen Bipolarplatte gefräst und als Probenunterlage eingesetzt. Steg- und Kanalbreite betragen jeweils $500\ \mu\text{m}$. Bei der erneuten optischen Messung der Topographie bei verschiedenen Drücken zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Kanäle und Stege auf das Messergebnis. Abbildung 6.8 zeigt exemplarisch die 3D-Oberfläche der MPL bei einem Druck von $1,5\ \text{MPa}$ und Komprimierung über die Bipolarplattenstruktur.

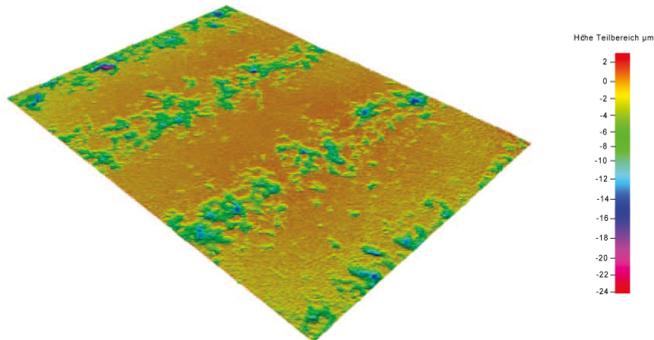


Abbildung 6.8: MPL-Struktur bei $1,5\ \text{MPa}$ und Komprimierung mittels Kanalstruktur

Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass die Druckverteilung über das Kohlenstoffaservlies nicht ausreicht, um eine homogene Oberfläche der MPL unter Kompression zu gewährleisten. Dabei verbleiben selbst bei hohen Drücken in den Bereichen der Kanäle raue Strukturen mit einer Höhendifferenz zu der eingeebneten Oberfläche von bis zu $20\ \mu\text{m}$. Da die CCM in der Regel eine deutlich geringere Rauheit von unter $2\ \mu\text{m}$ besitzt und zudem die Elektrodenstärken von unter $20\ \mu\text{m}$ angestrebt werden, kann darauf geschlossen werden, dass die rauen und weniger komprimierten Bereiche zu großen Teilen nicht direkt an der Elektrode anliegen. Durch diesen Effekt ist von einem signifikanten Einfluss der komprimierten MPL-Struktur auf die Transportvorgänge in der PEM-Brennstoffzelle auszugehen.

6.3.2 Optische Ermittlung der MPL-Anpressdruckverteilung

Aufbauend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde eine Methode entwickelt, mit der die Anpressdruckverteilung zwischen Kanal und Steg an der MPL-Oberfläche optisch ermittelt werden kann. Abbildung 6.9 illustriert das Vorgehen bei dieser Messung. Als Erstes wird die GDL mit einer flachen Probenunterlage komprimiert und bei sukzessiver Druckerhöhung die Topographie aufgenommen. Anschließend wird die MPL-Rauheit bei jedem Druck berechnet und über diese Stützpunkte die Funktion zwischen MPL-Rauheit und Druck interpoliert. Um den Einfluss der Bipolarplattenstruktur zu untersuchen, wird die flache Probenunterlage durch eine Unterlage mit Bipolarplattenstruktur ersetzt und erneut die Topographie bei mehreren Drücken aufgenommen. Jedes Bild wird in sechsundzwanzig 0,1 mm breite Streifen unterteilt, die parallel zu dem sich abzeichnenden Kanalverlauf liegen. Durch die Segmentierung kann die lokale Rauheit in Kanalrichtung ermittelt werden und über die zuvor ermittelte Funktion zwischen Druck und Rauheit einem Druck zugeordnet werden.

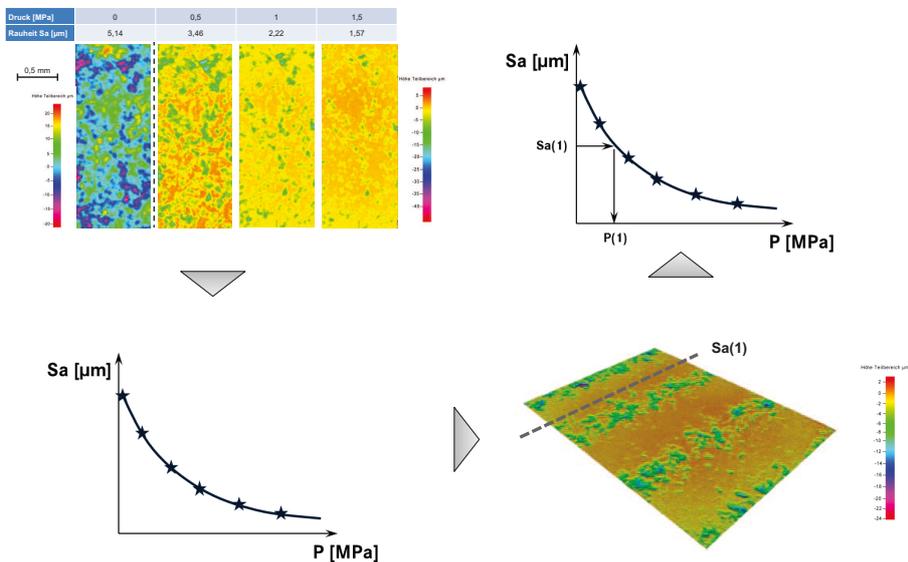


Abbildung 6.9: Vorgehen bei der optischen Bestimmung der Anpressdruckverteilung

Durch Auftragen des Drucks über die Segmentnummer respektive den Weg orthogonal zur Kanalrichtung kann die Anpressdruckverteilung an der MPL-Oberfläche dargestellt werden. Abbildung 6.10 zeigt exemplarisch das Ergebnis der optischen Messung der Anpressdruckverteilung bei einer auf die Stegfläche bezogenen Flächenpressung von 2 MPa. Das Ergebnis zeigt einen deutlichen Einfluss von der Kanal- und Steggeometrie auf den Druck an der MPL-Oberfläche, wobei sich die Kanal- und Stegbreite von 500 μm deutlich im Ergebnis widerspiegelt. Es kann gezeigt werden, dass ein deutlicher Abfall der Flächenpressung in der MPL-CCM-Grenzschicht bereits kurz nach dem Übergang von Steg zu Kanal zu erwarten ist. Zudem zeigt sich, dass trotz des Heranziehens der mittleren Rauheit über eine Länge von

1 mm ein Einfluss von lokalen Inhomogenitäten zu erkennen ist. Hier konnte ein Zusammenhang zwischen Agglomeraten sowie überdurchschnittlich großen Poren und der Rauheit unter Druck je Segment beobachtet werden.

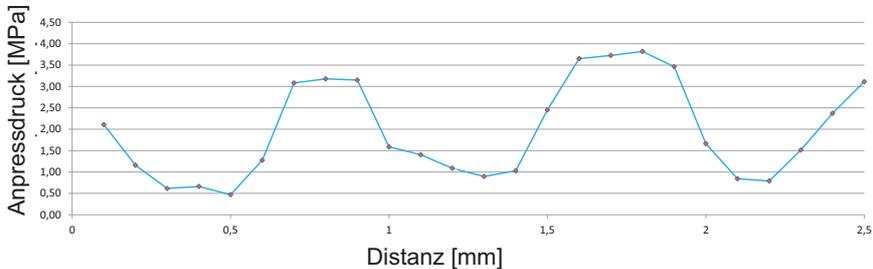


Abbildung 6.10: Optisch ermittelte Anpressdruckverteilung an der MPL-Oberfläche bei einem Druck von 2MPa bezogen auf die Stegfläche der Bipolarplatte

Von Vorteil bei dem hier beschriebenen Vorgehen ist auch, dass der in Kapitel 6.3.2 dargestellte Einfluss des Substrats durch die Messung jedes Materials mit flacher und strukturierter Probenunterlage kompensiert wird. Zudem ist die hier vorgestellte neue Methode vergleichsweise einfach und erlaubt zusätzlich einen direkten Rückschluss auf den Einfluss von Fehlstellen durch die dreidimensionale Darstellung der Oberfläche.

6.3.3 Übertragung auf die Versuchsmaterialien

Um den Zusammenhang zwischen dem MPL-Kompressionsverhalten und den Short-Stack-Ergebnissen aus Kapitel 5.2 zu untersuchen, wurde die hier entwickelte Methode auf die zwölf Versuchsmaterialien angewandt. Abbildung 6.11 zeigt die gemessenen Funktionen von Rauheit zu Anpressdruck bei Verpressung mit einer flachen Probenunterlage. Es ist ersichtlich, dass alle untersuchten MPLs ein sehr ähnliches Kompressionsverhalten besitzen. Lediglich die Versuchs-MPL 12 zeigt einen deutlich flacheren Verlauf, wobei die Rauheit im unkomprimierten Zustand nicht signifikant von MPL 1, 9 oder 11 abweicht. MPL 1 bis 11 zeigen eine sehr starke Einebnung im Bereich bis 0,5 MPa, die bei steigendem Druck nur noch geringfügig voranschreitet. Ab etwa 1 MPa ist keine signifikante Strukturänderung der Oberfläche messbar.

Aufgrund des sehr progressiven Kompressionsverhaltens von GDL 1 bis 11 gelingt es nicht, die Anpressdruckverteilung zwischen Kanal und Steg über das vorgestellte optische Verfahren zu ermitteln. Grund dafür ist die sehr geringe Rauheit von unter $1 \mu\text{m}$ im Stegbereich bei Komprimierung mit einer Bipolarplatten-Struktur. Bei diesen kleinen Rauheiten erfolgt die Zuordnung des Anpressdruckes in einem sehr flachen Bereich der Funktion, wodurch sich bereits kleine Fehler stark auf den ermittelten Anpressdruck auswirken und im hier vorliegenden Fall zu nicht plausiblen Ergebnissen führen. Dennoch eignet sich das ermittelte

Kompressionsverhalten der Materialien, um einen Zusammenhang zu den Ergebnissen aus Kapitel 5 zu untersuchen.

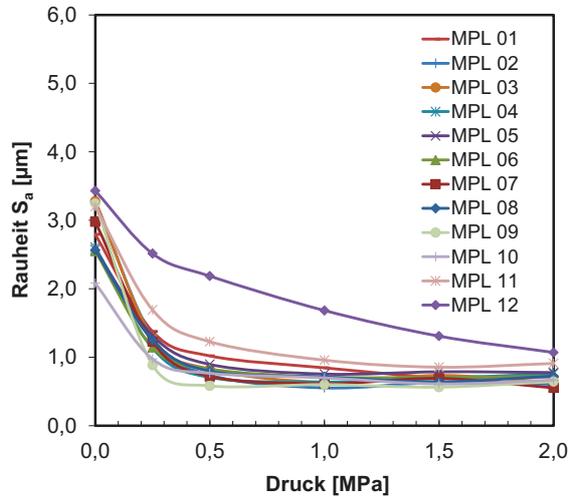


Abbildung 6.11: MPL-Kompressionsverhalten für die zwölf GDL-Versuchsmaterialien

Zur Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen MPL 12 und den restlichen Versuchsmaterialien zeigt Abbildung 6.12 die Topographie von MPL 12 und MPL 6 bei einer Flächenverpressung von 1 MPa. Während MPL 1 bis 11 bei 1 MPa nahezu vollständig eingeebnet sind, zeigt MPL 12 eine vergleichsweise raue Oberfläche mit bis zu 30 μm tiefen Tälern. Dabei muss hervorgehoben werden, dass diese Besonderheit von MPL 12 im unbelasteten Zustand nicht feststellbar ist.

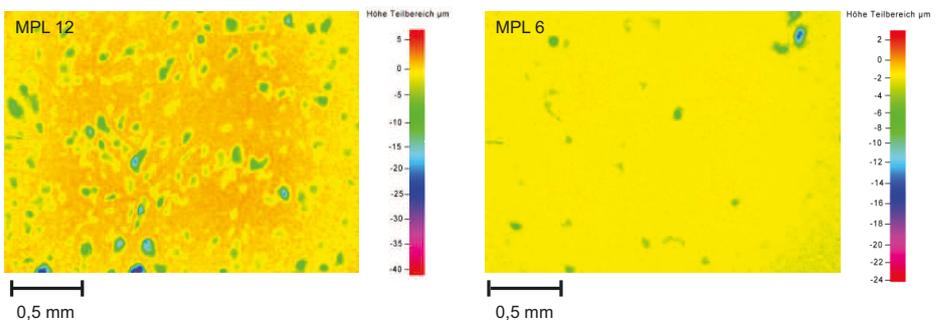


Abbildung 6.12: Topographie von MPL 12 und MPL 6 bei ebener Verpressung mit 1 MPa

6.4 Weitere Anwendungen der Methode

Neben der Untersuchung des Kompressionsverhaltens der MPL und der optischen Ermittlung der Anpressdruckverteilung kann der Aufbau auch für die Charakterisierung weiterer GDL-Eigenschaften herangezogen werden. Insbesondere ist hier das in der Literatur häufig untersuchte Deformationsverhalten des Fasersubstrats in den Kanal zu nennen, vgl. Kapitel 3.2. Dabei wird der Messaufbau so angepasst, dass die GDL mit dem Fasersubstrat nach oben liegt und eine zusätzliche Schlitzblende zwischen GDL und Glasplatte liegt. Die drei parallelen Aussparungen in der Schlitzblende sind so ausgeführt, dass sie der Kanal- und Steggeometrie einer Bipolarplatte entsprechen. Der gesamte Aufbau wird analog zu den zuvor beschriebenen Messungen mit einer flachen Probenunterlage komprimiert. Abbildung 6.13 zeigt den schematischen Aufbau für die Messung der GDL-Wölbung in den Kanal.

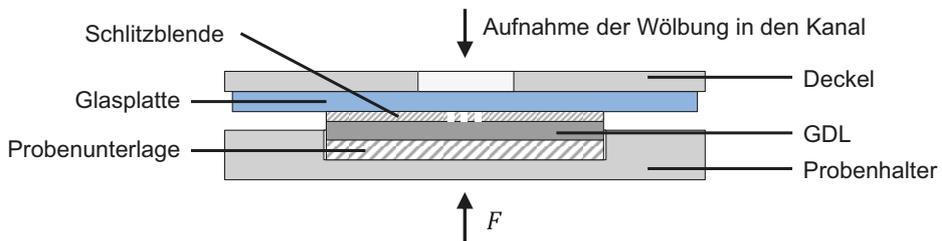


Abbildung 6.13: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der GDL-Wölbung in den Kanal

Bei der Messung wird lediglich der mittlere Kanal der Schlitzblende betrachtet und der Aufnahmebereich so eingestellt, dass sowohl die GDL als auch ein Teil der Oberfläche der Schlitzblende erfasst werden.

Die Oberfläche dient als Referenz, um über die bekannte Schlitzblendendicke auf die absolute Verformung der GDL zurückzuschließen. Für die Ermittlung des GDL-Profiles werden 2.000 Profilschnitte orthogonal zur Kanalrichtung erstellt und der Mittelwert berechnet. Durch die Durchführung dieser Messung bei verschiedenen Drücken kann die druckabhängige GDL-Verformung in den Kanal an beliebigen Punkten ermittelt werden.

Abbildung 6.14 zeigt beispielhaft die Topographie eines Kohlenstoffaservlieses bei 1 MPa Flächenpressung. Die Oberfläche der Schlitzblende ist in dieser Darstellung geschwärzt, um das Höhenprofil des Kohlenstoffaservlieses hervorzuheben.

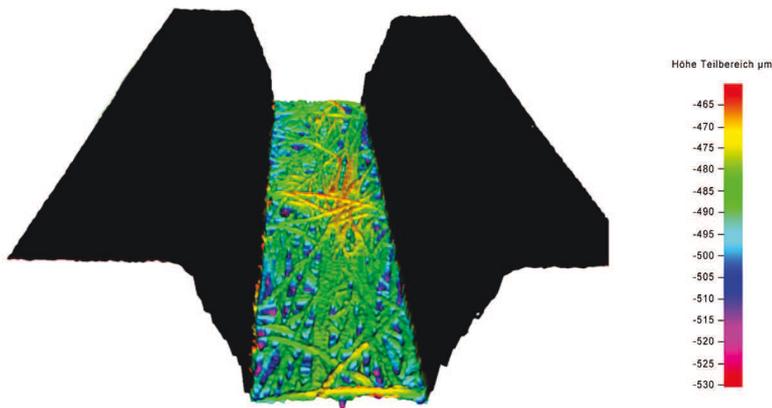


Abbildung 6.14: 3D-Datensatz der Messung der GDL-Wölbung in den Kanal bei 1 MPa

Das hier gezeigte Ergebnis für ein PTFE-impregniertes Kohlenstofffaservlies zeigt eine gute Übereinstimmung mit der in Kapitel 3.2 diskutierten Synchrotron-Röntgenstrukturanalyse. Lediglich die Häufigkeit der in den Kanal ragenden Fasern konnte nicht bestätigt werden. [63] Als Ursache kann die fehlende Imprägnierung der GDL identifiziert werden, da anzunehmen ist, dass die Zugabe einer PTFE-Binder-Dispersion zu einer erhöhten Haftung der Fasern aneinander führt.

Diese neuartige Messung der GDL-Wölbung in den Kanal ist mit einer Messzeit von etwa vier Minuten je Anpressdruck bei 20-facher Vergrößerung vergleichsweise schnell. Zusätzlich lassen sich große Bereiche des Kanals mit hoher Auflösung dreidimensional darstellen, wodurch unter anderem auch der Einfluss von Inhomogenitäten untersucht werden kann.

6.5 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit entwickelte und zum Patent angemeldete, hochauflösende Methode zur Bestimmung der GDL-Wölbung in den Kanal stellt eine gute Alternative und Erweiterung zu den in Kapitel 3.2 vorgestellten Methoden zur Strukturanalyse von Gasdiffusionslagen dar. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass die Methode hochauflösende Strukturuntersuchungen bei vergleichsweise geringer Messzeit ermöglicht. Durch den modularen Aufbau kann sowohl die MPL-Oberfläche unter Kompression als auch die Kohlerfasersubstratwölbung in den Kanal untersucht werden. Dabei ist die Messung deutlich prozesssicherer als beispielsweise die optische Querschnittsbetrachtung und weniger ressourcenintensiv als die Synchrotron-Röntgenstrukturanalyse. Jedoch ist der Informationsgehalt im Vergleich zu letzterer Methode geringer, da lediglich die oberste Lage der GDL aufgenommen werden kann und keine Darstellung der inneren Porenstruktur möglich ist. Trotz dieses Nachteils lassen sich neue Messgrößen, wie beispielsweise die Funktion von MPL-Rauheit zu Anpressdruck, ermitteln. Aufgrund der annehmbaren Messzeit und Kosten eignet sich diese Methode neben

der wissenschaftlichen Anwendung auch für Materialscreenings und zur produktionsnahen Prozessabsicherung.

Bei der Übertragung der Methode auf die Versuchsmaterialien aus Kapitel 5.1 konnte ein signifikanter Unterschied des Kompressionsverhaltens von MPL 12 gegenüber den restlichen Materialien festgestellt werden. Diese durch den Produktionsprozess bedingte geringere Einebnung bei steigender Flächenpressung konnte ausschließlich durch den hier entwickelten Messaufbau festgestellt werden. Bei der weiterführenden Betrachtung der Messergebnisse musste festgestellt werden, dass das Vorgehen zur optischen Bestimmung der Anpressdruckverteilung nicht uneingeschränkt alle die Versuchsmaterialien übertragbar ist. Bei MPLs, die sich unter Druck schnell einebnen, strebt die Funktion von Rauheit zu Anpressdruck rasch gegen einen Grenzwert. Dadurch ist eine Zuordnung von kleinen Rauheiten zu einem Anpressdruck mit einem großen Fehler behaftet und führt bei den Versuchsmaterialien zu nicht plausiblen Ergebnissen. Aus diesem Grund werden bei den hier betrachteten Materialien lediglich die Ergebnisse der druckabhängigen, flächenbezogenen Rauheit berücksichtigt. Abgesehen von dieser Einschränkung bei der Ermittlung der Anpressdruckverteilung, ist der Messaufbau uneingeschränkt nutzbar für die Ermittlung der druckabhängigen Rauheit, der druckabhängigen Materialwölbung in den Kanal und zur Untersuchung der druckabhängigen Veränderung von Rissen und Inhomogenitäten.

7 Einzelzellenmessungen bei Grenzstromdichte

Die in Kapitel 5.2 vorgestellten In- und Ex-situ-Ergebnisse zeigen einen erhöhten Einfluss der kathodenseitigen GDL auf die mittlere Zellspannung bei hohen Stromdichten und einer Zelltemperatur von 40 °C. Diese vergleichsweise niedrige Temperatur tritt bei dynamisch belasteten PEM-Brennstoffzellen (z.B. in der automobilen Anwendung) während des Startvorgangs und der Aufwärmphase sowie in Zyklen mit längeren Abschaltungen auf. Durch Untersuchung der Signifikanz der Messreihen und Korrelation der Ergebnisse konnte in Kapitel 5.4 ein Zusammenhang zwischen hohen Spannungsschwankungen im Short Stack bei 1,5 A/cm² und der Grenzstromdichte bei 40 °C im Einzelzellenteststand ermittelt werden. Zusätzlich lassen die Ergebnisse auf einen Zusammenhang zu dem Gurley-Wert und dem maximalen Durchgangsporendurchmesser schließen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnte die Hypothese aufgestellt werden, dass durch die Variation der Produktionsprozessparameter die Diffusions- und Wassertransporteigenschaften der GDLs signifikant verändert wurden. Dabei liefern die Untersuchungen aus Kapitel 5 lediglich einen Hinweis auf Defizite beim Flüssigwassertransport. Um das Flutungsverhalten und die Diffusionseigenschaften der Versuchsmaterialien näher zu untersuchen, wird nachfolgend die in der Literatur vorgestellte Methode zur Messung des Sauerstofftransportwiderstandes (*oxygen transport resistance*) auf die aktuellen Materialien übertragen und validiert, vgl. Kapitel 3.4.3. [117] bis [121]. Alle Messungen erfolgen auf dem in Kapitel 4.5.2 vorgestellten Einzelzellenteststand mit maskiertem *flow field* und einer aktiven Fläche von 3,14 cm².

7.1 Validierung der Methode zur Messung des *oxygen transport resistance*

In den folgenden Unterkapiteln wird die Methode zur Messung des *oxygen transport resistance* (Sauerstofftransportwiderstand) validiert. Zu diesem Zweck wird der Verlauf der Polarisationskurven bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, der Temperatur- und Feuchteinfluss, die Kompressionsabhängigkeit und die Wiederholbarkeit und Hysterese untersucht.

Für alle Messungen werden die gleichen anodenseitige GDLs und CCMs verwendet, welche auch bei den In-situ-Messungen in Kapitel 5 genutzt wurden. Aufgrund des Materialbedarfs für die zahlreichen Validierungsmessungen wurde für die kathodenseitige GDL ein Referenzmaterial verwendet, welches nach der Produktion der Versuchsmaterialien gefertigt wurde. Die Struktur des Kohlenstoffaservlieses sowie die Rohstoffe für MPL-Beschichtung und Imprägnierung sind gegenüber den ursprünglichen Versuchsmaterialien unverändert. Einzig die Produktionsprozessparameter weichen von den Versuchsmaterialien ab, wobei die Einstellungen innerhalb der Grenzen des statistischen Versuchsplans liegen. Das Referenzmaterial zeigt bei Short-Stack-Messungen keinen signifikanten Unterschied zu Versuchs-GDL 1. Die Validierung erfolgt somit mit einer vergleichbaren GDL und die Erkenntnisse lassen sich auf die aus der statistischen Versuchsplanung hervorgegangenen Materialien übertragen.

7.1.1 Grenzstromdichte bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen

Die Ermittlung der Grenzstromdichte erfolgt durch sukzessives Erhöhen des Potentials bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen. Dabei ergibt sich der höchste Sauerstoffanteil von 20,94 Mol-% bei der Verwendung von Luft. Ein geringerer Sauerstoffanteil wird durch die Zugabe von reinem Stickstoff in den trockenen Luftvolumenstrom eingestellt. Für die Berechnung des Sauerstoffanteils am Eingang der aktiven Fläche muss zusätzlich die im Befeuchter zugeführte Wassermenge berücksichtigt werden. Die Berechnung erfolgt mittels Formel (7.1). Hier ist $x_{O_2,feucht}$ der Sauerstoffanteil der befeuchteten Luft, $x_{O_2,trocken}$ der Sauerstoffanteil der trockenen Luft, p_{ges} der Gesamtdruck und p_W der Dampfdruck.

$$x_{O_2,feucht} = x_{O_2,trocken} \frac{(p_{ges} - p_W)}{p_{ges}} \quad (7.1)$$

Neben der Abnahme der Sauerstoffkonzentration durch die Befeuchtung des trockenen Luftstroms muss der Sauerstoffumsatz innerhalb der aktiven Fläche berücksichtigt werden. Trotz der hohen Volumenströme kommt es insbesondere bei hohen Stromdichten zu einer signifikanten Abnahme der Sauerstoffkonzentration entlang der aktiven Fläche. Dieser Effekt wird zusätzlich durch die Maskierung des kathodenseitigen *flow fields* verstärkt, wodurch über 20 % des Luftvolumenstroms an der aktiven Fläche vorbeifließt, vgl. Abbildung 4.7. Die Berechnung der mittleren Sauerstoffkonzentration in der aktiven Fläche erfolgt über die Betrachtung der verfügbaren und umgesetzten Stoffmengenströme. Der zugeführte Stoffmengenstrom in mol/s kann mittels Formel (7.2) berechnet werden. Hier ist \dot{V}_{Kanal} der Volumenstrom pro Kanal in l/min und V_n das Normvolumen von 22,4 l/mol.

$$\dot{n}_{verfuegbar} = \frac{x_{O_2,feucht} \cdot \dot{V}_{Kanal}}{60 \cdot V_n} \quad (7.2)$$

Der umgesetzte Stoffmengenstrom $\dot{n}_{umgesetzt}$ in mol/s ergibt sich zu:

$$\dot{n}_{umgesetzt} = \frac{I}{4F} \quad (7.3)$$

Unter Berücksichtigung der Geometrie des maskierten Flow Fields lässt sich die mittlere Sauerstoffkonzentration in der aktiven Fläche mittels Formel (7.4) berechnen. Dabei wird je Kanal die umgesetzte von der verfügbaren Stoffmenge abgezogen und die Sauerstoffkonzentrationen gemittelt. Hier bezeichnet k die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Kanäle, b_{Kanal} die Kanalbreite, l_k die Länge des jeweiligen Kanals und A die aktive Fläche.

$$x_{O_2,AA} = \frac{1}{k} \sum_1^k \left[\left(\frac{x_{O_2,feucht} \cdot \dot{V}_{Kanal}}{60 \cdot V_n} \right) - \int_0^{l_k} \frac{I}{4F} \cdot \frac{b_{Kanal}}{A} \cdot \frac{d}{dx} \right] \cdot \frac{60 \cdot V_n}{\dot{V}_{Kanal}} \quad (7.4)$$

Abbildung 7.1 zeigt die potentiostatisch ermittelten Polarisationskurven für die Referenz-GDL bei 2,5 bar, 40 °C und 75 % relative Feuchte des Gasvolumenstroms an der Kathode. Die Kurvenverläufe zeigen die gleichen Effekte wie die in der Literatur dargestellten Ergebnisse für das Kohlenstoffaserpapier Toray 060. Dabei ist anzumerken, dass die Stromdichten der hier verwendeten Materialien deutlich höher sind, vgl. Abbildung 3.11. Für die Definition des Potentials der Grenzstromdichte wird die Spannung gewählt, bei der für alle Sauerstoffkonzentrationen ein annähernd senkrechter Verlauf der Polarisationskurve festgestellt werden kann. Somit ergibt sich das Potenzial zu 100 mV, da bei diesem Wert noch keine *hydrogen evolution* einsetzt und auch bei hohem Sauerstoffanteil ein senkrechter Kurvenverlauf vorliegt (vgl. Kapitel 3.4.3).

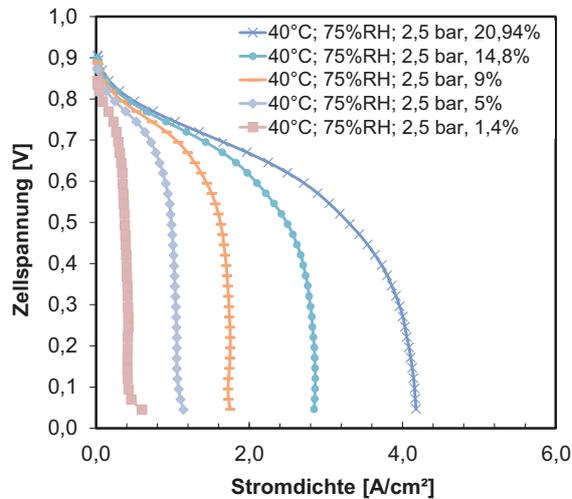


Abbildung 7.1: Polarisationskurven für die Referenz-GDL bei 40 °C, 75 % relative Feuchte, 2,5 bar und verschiedenen, trockenen Sauerstoffanteilen

Durch die Festlegung des Potentials der Grenzstromdichte für das vorliegende Material und unter Berücksichtigung des Dolton-Gesetzes (vgl. Formel (7.5)) kann der *total oxygen transport resistance* entsprechend Formel (7.6) ermittelt werden. Während der Messung wird bei konstanter Spannung, Feuchte, Temperatur und Druck der Sauerstoffanteil sukzessive reduziert und die Stromdichte gemessen.

$$p_{O_2} = x_{O_2,AA} \cdot p_{AA} \quad (7.5)$$

$$R_{total} = \frac{f \cdot \delta}{D_{O_2}^{eff}} = \frac{4F \cdot x_{O_2,AA} \cdot p_{AA}}{i_{lim} \cdot R \cdot T} \quad (7.6)$$

Abbildung 7.2 zeigt die Funktion des *total oxygen transport resistance* über der Stromdichte. Die Messergebnisse zeigen den aus der Literatur bekannten Verlauf von einem trockenen Niveau durch einen Übergangsbereich hin zu einem gesättigten Niveau. Im Gegensatz zu den in der Literatur vorgestellten Messergebnissen aus Abbildung 3.12 ist der Übergang bei den aktuellen Materialien zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Das heißt, dass das hier verwendete Kohlenstofffaservlies erst unter Temperaturen von 55 °C flutet respektive mit flüssigem Wasser gesättigt ist.

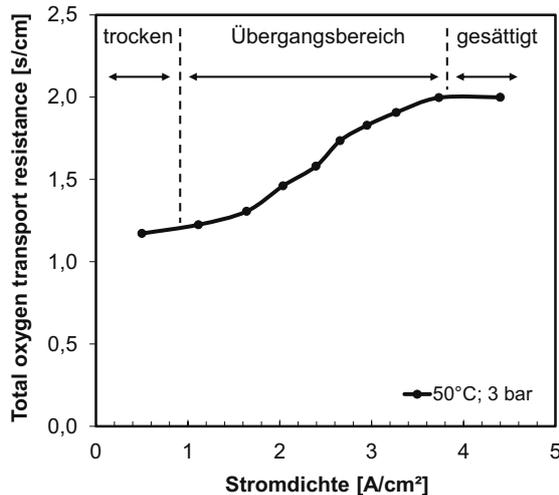


Abbildung 7.2: Sauerstofftransportwiderstand der Referenz-GDL bei 3 bar, 75 % relative Feuchte und 50 °C

Die Ergebnisse zeigen den gleichen charakteristischen Verlauf und die Abgrenzung zwischen einem trockenen und einem gesättigten Niveau wie die Resultate aus den Untersuchungen von Baker et al. [120]. Somit konnte belegt werden, dass die Methode zur Ermittlung des Sauerstofftransportwiderstandes auf die in dieser Arbeit verwendeten Materialien übertragbar ist. Beim Vergleich der Ergebnisse aus der Literatur und denen in Abbildung 7.2 wird ersichtlich, dass die hier verwendeten Materialien bereits bei 50 °C eine um etwa 1 A/cm² höhere Stromdichte zeigen und der Sauerstofftransportwiderstand um 0,8 S/cm² geringer ist.

7.1.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit

Nachdem die grundsätzliche Übertragbarkeit der Methode auf aktuelle Materialien gezeigt werden konnte, wird nachfolgend der Einfluss von Temperatur und Druck auf das Wassertransportverhalten und die Diffusionseigenschaften untersucht. Dabei wird der Sauerstofftransportwiderstand der Referenz-GDL bei 35 bis 70 °C und verschiedenen Gasdrücken ermittelt. Für alle Messungen wird eine relative Feuchte des kathodenseitigen Gasstroms von 75 % und des Wasserstoffstroms von 100 % eingestellt.

In Abbildung 7.3 sind die Ergebnisse der Temperaturstudie dargestellt. In Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie (vgl. Kapitel 3.4.3) steigt der effektive Diffusionskoeffizient von Sauerstoff mit steigender Temperatur, was eine Abnahme des Sauerstofftransportwiderstandes mit steigender Temperatur bedeutet. Die Ergebnisse zeigen bei 35 °C eine geflutete GDL mit einem Transportwiderstand von 2,25 s/cm. Durch eine Temperaturerhöhung von 5 °C verschiebt sich der gesamte Kurvenverlauf zu kleineren Widerständen. Ab 50 °C kann eine deutliche Veränderung des Transportverhaltens festgestellt werden. Dabei ist der Übergang von Flüssigwassertransport hin zu Wasserdampfdiffusion zu erkennen. Bereits ab 55 °C ist unterhalb einer Sauerstoffkonzentration von 13 % das trockene Plateau des Sauerstofftransportwiderstandes erreicht. Oberhalb von 60 °C kann das Produktwasser vollständig mittels Wasserdampfdiffusion ausgetragen werden und es zeigen sich keine Flutungseffekte. Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass der Übergangsbereich von geflutetem zu trockenem Substrat der Gasdiffusionslage in einem schmalen Temperaturbereich von etwa 5 bis 8 Kelvin liegt. Somit können kleine Temperaturveränderungen bei Grenzstrommessungen zu einem vollständigen Fluten der Gasdiffusionslage führen.

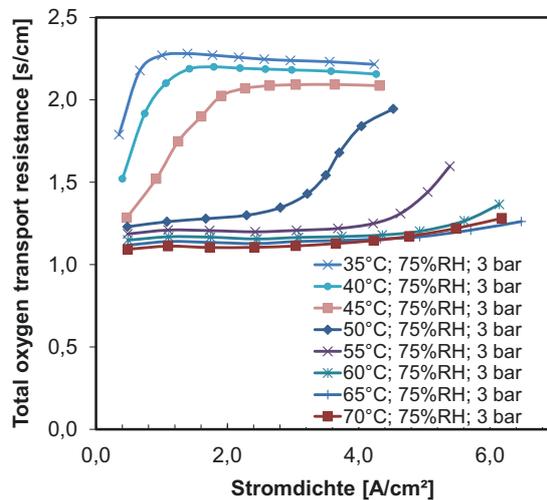


Abbildung 7.3: Temperatureinfluss bei der Messung des Sauerstofftransportwiderstandes der Referenz-GDL

Analog zur Temperaturabhängigkeit des Sauerstofftransportwiderstandes besteht auch ein direkter Zusammenhang zum Druck. Hier führt eine Erhöhung des Gasdrucks zu einem Anstieg des Sauerstofftransportwiderstandes. Abbildung 7.4 zeigt die Ergebnisse der Druckvariation bei 35 °C und 75 % relativer Feuchte. Durch die Erhöhung des Gasdrucks verschiebt sich das Plateau der gefluteten GDL parallel zu höheren Sauerstofftransportwiderständen.

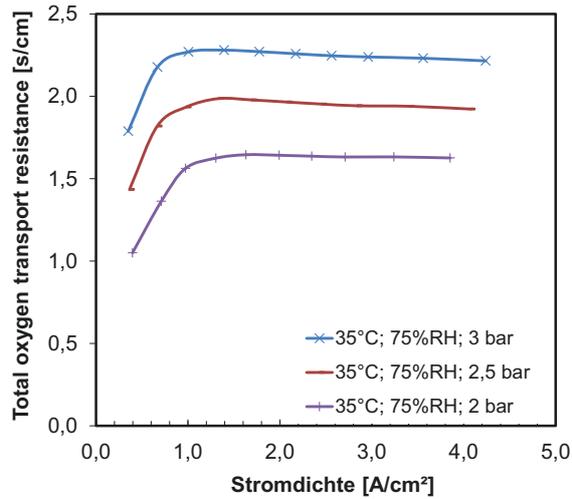


Abbildung 7.4: Druckabhängigkeit des Sauerstofftransportwiderstandes bei 35 °C und 75 % relativer Feuchte

Bei den Messungen bei 50 °C konnte festgestellt werden, dass auch das trockene Plateau durch die Druckerhöhung parallel zu höheren Widerständen verschoben wird, vgl. Abbildung 7.5. Hervorzuheben ist jedoch, dass sich die Druckerhöhung nicht linear auf den Übergangsbereich auswirkt und das Fluten des GDL-Kohlenstofffasersubstrats bei niedrigeren Stromdichten einsetzt.

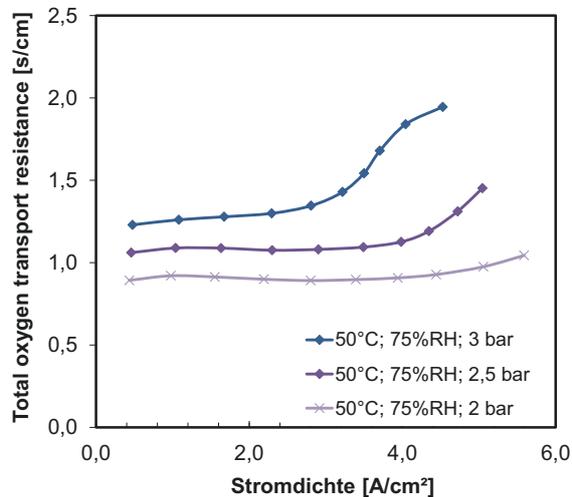


Abbildung 7.5: Druckabhängigkeit des Sauerstofftransportwiderstandes bei 50 °C und 75 % relativer Feuchte

In Abbildung 7.5 sind die Messergebnisse bei 65 °C dargestellt. In Übereinstimmung mit den vorherigen Ergebnissen ist auch hier eine Verschiebung des trockenen Plateaus zu höheren Sauerstofftransportwiderständen festzustellen. Hier zeigt sich jedoch zusätzlich ein Anstieg des Widerstandes bei hohen Stromdichten und niedrigem Druck. Dieser Effekt tritt lediglich bei hohen Temperaturen und hohen Stromdichten auf. Bei der Untersuchung der Daten konnte festgestellt werden, dass bei vergleichsweise hohen Stromdichten von über 5 A/cm² der senkrechte Verlauf der Polarisationskurve bei 100 mV nicht ausnahmslos gewährleistet ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei Luftsauerstoffkonzentration und hohen Temperaturen die Grenzstromdichte nicht immer erreicht wird. Dennoch zeigen die Ergebnisse ein klares trockenes Plateau, dessen Wert für den Sauerstofftransportwiderstand für weiterführende Berechnungen herangezogen werden kann.

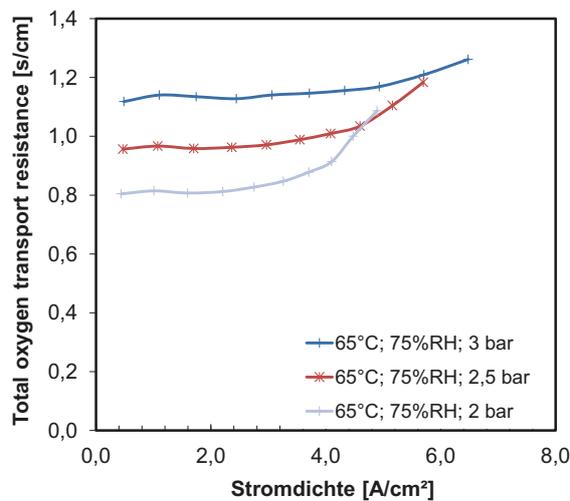


Abbildung 7.6: Druckabhängigkeit des Sauerstofftransportwiderstandes bei 65 °C und 75 % relativer Feuchte

Abgesehen von dem zuvor beschriebenen Effekt bei hohen Sauerstoffkonzentrationen und Temperaturen, können die Ergebnisse durch die theoretischen Grundlagen zur Konzentrationsüberspannung aus Kapitel 2.2 und der Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten erklärt werden. Hier lässt die Druckabhängigkeit auf eine überwiegend molekulare Diffusion schließen. Dabei ist der Porendurchmesser der meisten Poren um ein Vielfaches größer als die mittlere freie Weglänge der Sauerstoffmoleküle. Aufbauend auf dieser Erkenntnis erfolgt eine Differenzierung zwischen molekularer und Knudsen-Diffusion im nachfolgenden Unterkapitel.

Grundvoraussetzung für die Differenzierung ist eine bimodale Porengrößenverteilung mit einem ersten Maximum der Häufigkeit im Bereich von Porendurchmessern deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Sauerstoffmoleküle und einem zweiten Maximum mit Porendurchmessern deutlich größer der mittleren freien Weglänge. Für die hier betrachteten Materialien wurde die Porengrößenverteilung im Rahmen der ex-situ Messungen in Kapitel 5.3 ermittelt. Dabei konnte ein erstes lokales Maximum bei unter 30 nm und ein Zweites bei 10 μm ermittelt werden. Bei einer mittleren freien Weglänge der Sauerstoffmoleküle von 68 nm erfüllen die hier betrachteten Materialien die zuvor beschriebene Grundvoraussetzung.

7.1.3 Knudsen- und molekulare Diffusion

Aufbauend auf den Grundlagen aus Kapitel 3.4 kann die Messung des Sauerstofftransportwiderstandes zur Differenzierung zwischen der druckabhängigen molekularen Diffusion und der nicht druckabhängigen Knudsen-Diffusion genutzt werden. Zu diesem Zweck wird der Sauerstofftransportwiderstand über den Gasdruck für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen aufgetragen und mittels linearer Regression der Achsenabschnitt ermittelt.

Abbildung 7.7 zeigt die Abhängigkeit des Sauerstofftransportwiderstandes vom Druck bei 35 °C und einer Sauerstoffkonzentration von 11, 13, 15 und 17 Mol-%. Die Auswahl der Konzentrationen erfolgte so, dass alle Werte auf dem gesättigten Plateau liegen, vgl. Abbildung 7.4. Die Ergebnisse zeigen eine lineare Druckabhängigkeit für alle Sauerstoffkonzentrationen. Durch Bildung des Mittelwertes über die vier Funktionen und lineare Regression können der Achsenabschnitt und die Steigung ermittelt werden.

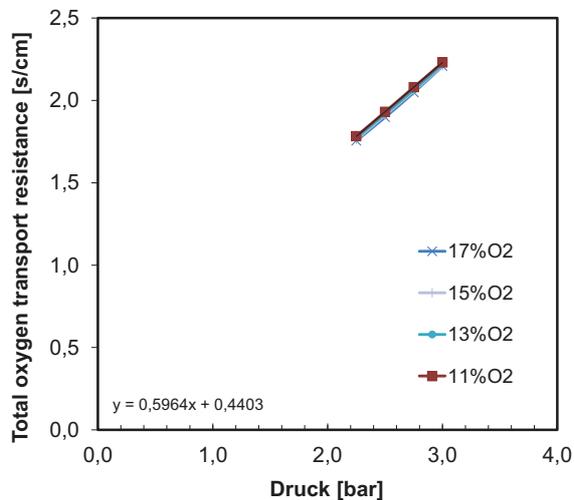


Abbildung 7.7: Druckabhängigkeit bei 35 °C für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen

Für den gesättigten Bereich ergibt sich die Funktion zu:

$$R_{total}(p) = 0,5964 \cdot p + 0,4403 \quad (7.7)$$

Und durch Vergleich mit Formel (3.25) in Kapitel 3.4.3 ergibt sich der druckunabhängige Anteil ($R_{n,feucht}$) zu:

$$R_{n,feucht} = 0,4403 - \left[\frac{f \cdot d}{\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)} p_{H_2O} \left(\frac{1}{p \cdot D_{O_2,H_2O}} - \frac{1}{p \cdot D_{O_2,N_2}} \right) \right] = 0,4351 \text{ s/cm} \quad (7.8)$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) = \frac{f \cdot d}{0,5964 \cdot p \cdot D_{O_2,N_2}} = 0,135 \quad (7.9)$$

Die Ergebnisse für den trockenen Bereich bei 65 °C sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Entsprechend den Beschreibungen in Kapitel 7.1.2 sind die hohen Sauerstoffkonzentrationen bei hohen Temperaturen mit einer Unsicherheit behaftet, weshalb für die Regression ausschließlich niedrige Konzentrationen von 3 bis 9 Mol-% genutzt wurden.

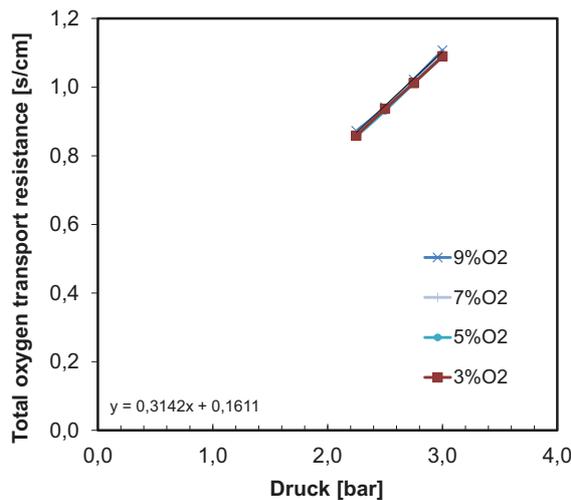


Abbildung 7.8: Druckabhängigkeit bei 65 °C für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen

Analog zum gesättigten Bereich kann über die Steigung und den Achsenabschnitt der druckunabhängige Anteil des Sauerstofftransportwiderstandes und das Verhältnis von Porosität zu Tortuosität berechnet werden.

$$R_{total}(p) = 0,3142 \cdot p + 0,1611 \quad (7.10)$$

$$R_{n,trocken} = 0,1611 - \left[\frac{f \cdot d}{\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)} p_{H_2O} \left(\frac{1}{p \cdot D_{O_2,H_2O}} - \frac{1}{p \cdot D_{O_2,N_2}} \right) \right] = 0,1612 \text{ s/cm} \quad (7.11)$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) = \frac{f \cdot d}{0,3142 \cdot p \cdot D_{O_2,N_2}} = 0,2255 \quad (7.12)$$

Beim Vergleich der druckunabhängigen Anteile des Sauerstofftransportwiderstandes für den trockenen (Gleichung (7.9)) und den gesättigten Bereich (Gleichung (7.12)) fällt auf, dass der trockene, druckunabhängige Transportwiderstand etwa 70 % kleiner ist als der Gesättigte. Da die Porengeometrie sich zwischen den beiden Betriebspunkten nicht geändert hat und daher kein Anstieg der Knudsen-Diffusion zu erwarten ist, ist dieser Unterschied auf die Diffusion durch flüssiges Wasser zurückzuführen. Hier muss angenommen werden, dass geringe Mengen flüssiges Wasser auf dem Katalysator oder in den Porenräumen zu einer signifikanten Verringerung des Diffusionskoeffizienten führen. Über die Stokes-Einstein-Gleichung kann der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff durch flüssiges Wasser bei 65°C abgeschätzt werden und ergibt eine um vier Größenordnungen schlechtere Diffusion durch Wasser als durch Luft, vgl. Formel (7.13):

$$D = \frac{k_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot R_H} = 1,47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7.13)$$

Somit können geringe Wassermengen zu einem deutlichen Anstieg des druckunabhängigen Anteils des Sauerstofftransportwiderstandes führen.

Eine Differenzierung zwischen den Diffusionsarten im Übergangsbereich ist nicht möglich. Bereits bei den an den Übergangsbereich angrenzenden Sauerstoffkonzentrationen ist die Linearität der Druckabhängigkeit nicht mehr gewährleistet. Dadurch sind die Steigung und Achsenabschnitt nicht mehr eindeutig ermittelbar.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Methode zur Unterscheidung zwischen molekularer und Knudsen-Diffusion auf die aktuellen Materialien übertragbar ist. Da die Poren der in dieser Arbeit verwendeten GDLs so groß ($d_{GDL} \gg \lambda_{O_2}$) sind, dass nahezu ausschließlich molekulare Diffusion in der GDL zu erwarten ist und bei allen Versuchen die gleiche CCM zum Einsatz kommt, wird auf eine detaillierte Differenzierung zwischen dem druckabhängigen und druckunabhängigen Anteil des Sauerstofftransportwiderstandes verzichtet.

7.1.4 Kompressionsabhängigkeit

Aus Kapitel 3.4 geht eine deutliche Kompressionsabhängigkeit der Transportmechanismen in der GDL hervor. Um die Auswirkungen der auf die Brennstoffzelle wirkenden Flächenpressung auf den Sauerstofftransportwiderstand des Referenzmaterials zu untersuchen, wurden Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Bei allen Messungen betrug der Gasdruck 2,5 bar und die relative Feuchte auf der Kathode 75 %.

Die Ergebnisse der Messung bei 1 MPa, 1,55 MPa und 2 MPa sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Im gesättigten Bereich respektive geflutetem Fasersubstrat ist ein leichter Versatz zwischen den Kurven zu erkennen, der jedoch im Bereich der normalen Schwankungen dieses Bereichs liegt. Daher zeigt sich bei diesem Betriebspunkt kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen. Im Gegensatz dazu zeigen die Verläufe im Übergangsbereich bei 55 °C eine stärkere Differenzierung. Hier ist eine Verschiebung des Übergangs vom trockenen zum gesättigten Plateau mit steigender Flächenpressung zu erkennen. Eine Erklärung für diesen Effekt ist die mit der Flächenpressung steigende Wärmeleitfähigkeit der GDL. Durch den damit verbundenen höheren Wärmestrom von der CCM zur Bipolarplatte sinkt der Temperaturgradient, und die Wasserkondensation in der GDL setzt früher ein. Im Bereich des trockenen Plateaus bei 70 °C ist kein Einfluss der Kompression zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Flächenpressung der Einzelzelle konstant bei 1,55 MPa gehalten.

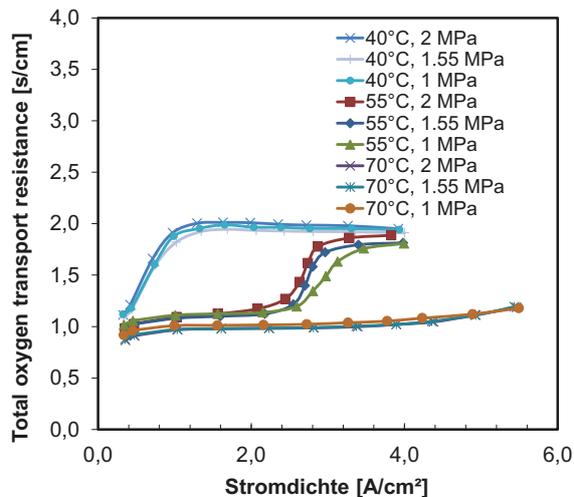


Abbildung 7.9: Kompressionsabhängigkeit des Sauerstofftransportwiderstandes der Referenz-GDL bei 2,5 bar und 75 % relative Feuchte

7.2 Übertragung der Methode auf die GDL-Materialien

Aufbauend auf der Validierung der Methode zur Ermittlung des Sauerstofftransportwiderstandes in Kapitel 7.1 werden nachfolgend die Versuchsmaterialien hinsichtlich ihres Flutungsverhalten untersucht. Aufgrund der zahlreichen Messungen beschränken sich die Darstellungen in diesem Kapitel auf den Vergleich der Materialien. Für die einzelnen Messergebnisse zu jedem Material wird auf Anhang 13.3 verwiesen.

In Abbildung 7.12 sind die Verläufe des Sauerstofftransportwiderstandes für GDL 1 bis 12 bei 40 °C, 2,5 bar und 75 % relative Feuchte dargestellt. Für 9 Materialien zeigt sich, analog zur Referenz-GDL, der bekannte Verlauf des gefluteten Kohlenstofffasersubstrats mit einem stabilen Plateau bei etwa 2 s/cm. Im Gegensatz dazu zeigen insbesondere die Versuchsmaterialien 6 und 8 einen bisher unbekanntem Verlauf. Bei diesen beiden Materialien bleibt bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration die Stromdichte über große Bereiche konstant, was zu einem senkrechten Verlauf des Sauerstofftransportwiderstandes führt. Zusätzlich hervorzuheben ist Material 3, welches bei niedrigen Stromdichten ebenfalls einen senkrechten Verlauf aufweist, jedoch zusätzlich ein erhöhtes Plateau bei etwa 4 s/cm besitzt. Da alle Materialien das gleiche Kohlenstofffasersubstrat besitzen, lässt sich die deutliche Differenzierung von GDL 3, 6 und 8 nicht durch ein unterschiedliches Substratfluten erklären. Dieser Umstand und der große Anstieg des Sauerstofftransportwiderstandes auf bis zu 11,6 s/cm lassen darauf schließen, dass flüssiges Wasser die Gasdiffusion zum Katalysator erschwert.

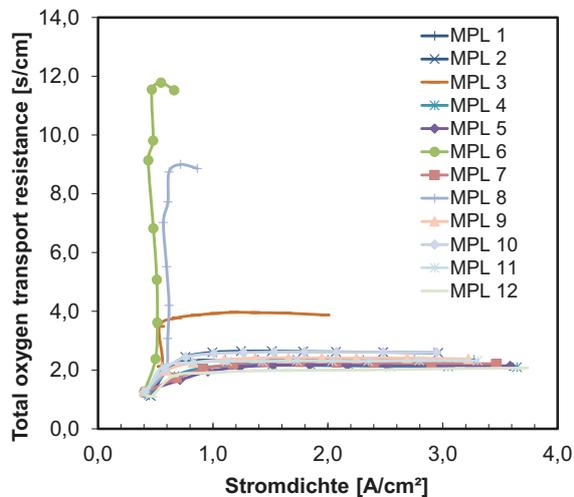


Abbildung 7.10: Sauerstofftransportwiderstand der Versuchsmaterialien bei 40 °C und 2,5 bar

Um die Diffusionsvorgänge bei Material 6 näher zu untersuchen, zeigt Abbildung 7.11 die Ergebnisse bei 40 °C und verschiedenen Gasdrücken. Es ist zu erkennen, dass entgegen den Ergebnissen aus Kapitel 7.1 keine kontinuierliche Verschiebung der Kurven erfolgt.

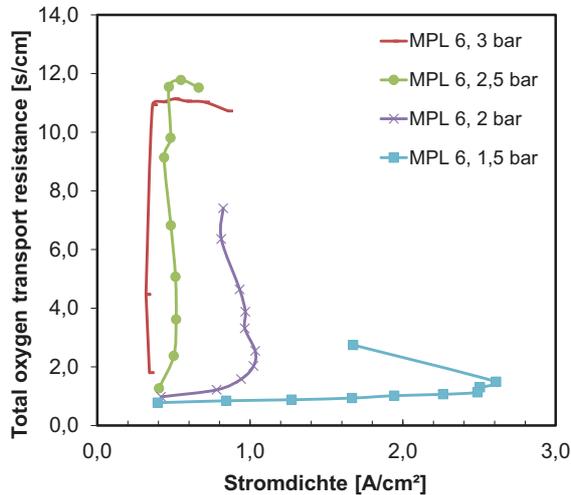


Abbildung 7.11: Sauerstofftransportwiderstand von Material 6 bei verschiedenen Drücken

Aufgrund der extremen Kurvenverläufe und der fehlenden Druckabhängigkeit bei 3 und 2,5 bar kann das reine Fluten des Kohlenstoffasersubstrats ausgeschlossen werden. Durch die hier vorliegenden Daten kann für GDL 3, 6 und 8 die Hypothese aufgestellt werden, dass Wasser in der Nähe der Elektrode kondensiert und der Flüssigwassertransport durch die GDL nicht ausreicht, um ein Fluten der CCM-MPL-Grenzschicht zu verhindern.

Abbildung 7.12 bis Abbildung 7.14 zeigen die weiteren Ergebnisse für 50, 60 und 70 °C. Bei allen Messungen sind die bekannten Kurvenverläufe des Übergangsbereichs und des trockenen Plateaus zu erkennen. Dabei liegt der Sauerstofftransportwiderstand für alle Materialien im Bereich von 1 s/cm, was auch dem Ergebnis des Referenzmaterials entspricht.

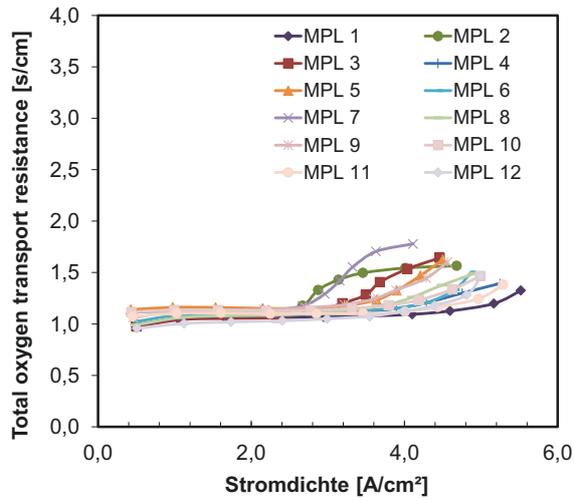


Abbildung 7.12: Sauerstofftransportwiderstand der Versuchsmaterialien bei 50 °C und 2,5 bar

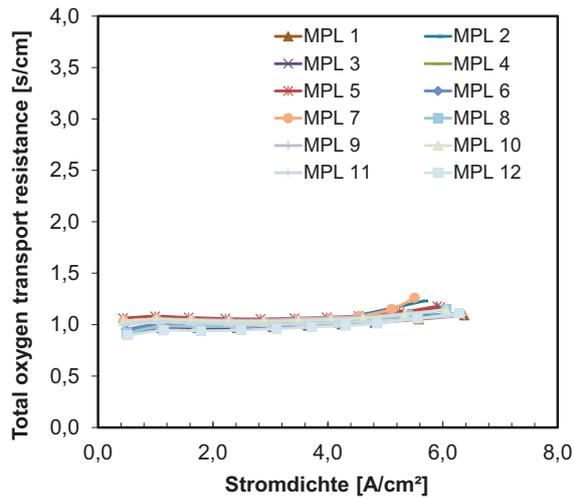


Abbildung 7.13: Sauerstofftransportwiderstand der Versuchsmaterialien bei 60 °C und 2,5 bar

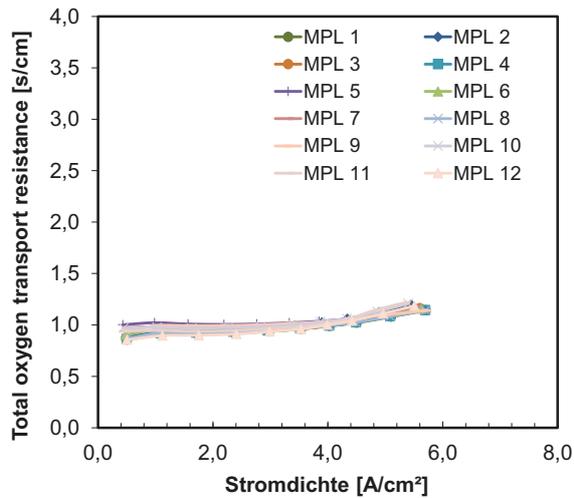


Abbildung 7.14: Sauerstofftransportwiderstand der Versuchsmaterialien bei 70 °C und 2,5 bar

Eine Übersicht über alle ermittelten Sauerstofftransportwiderstände liefert Tabelle 7.1. Bis auf die Werte bei GDL 3, 6 und 8 konnte für alle Materialien der Mittelwert aus vier Messpunkten im Plateaubereich gebildet werden.

Versuchsmaterial	Sauerstofftransportwiderstand 40°C [s/cm]	Sauerstofftransportwiderstand 60°C [s/cm]
GDL 4	2,16	0,98
GDL 5	2,17	1,06
GDL 9	2,41	1,05
GDL 12	2,03	0,94
GDL 7	2,27	1,04
GDL 11	2,30	1,01
GDL 1	2,35	0,98
GDL 2	2,64	0,99
GDL 3	3,92*	0,97
GDL 8	8,93*	0,98
GDL 10	2,61	1,04
GDL 6	11,61*	1,00

Tabelle 7.1: Mittlerer Sauerstofftransportwiderstand im Bereich des trockenen und gesättigten Plateaus (*Maximalwert bei Material 3, 6 und 8)

7.3 Zusammenfassung und Erkenntnisse

In diesem Kapitel konnte die Methode zur Ermittlung des Sauerstofftransportwiderstandes erfolgreich validiert und auf aktuelle Materialien angewandt werden. Dabei wurde der Ansatz

um eine exaktere Berechnung der Sauerstoffkonzentration im maskierten *flow field* erweitert. Anzumerken ist, dass aufgrund der im Vergleich zur Literatur höheren Stromdichten eine Grenzstrommessung bei hohen Temperaturen nicht immer gewährleistet ist. Hier muss im Einzelfall der senkrechte Verlauf der Polarisationskurve überprüft werden und die Werte bei geringeren Sauerstoffkonzentrationen genutzt werden. Grundsätzlich zeigt diese Problematik, dass Einzelmessungen bei Grenzstromdichte ohne Variation der Sauerstoffkonzentration einen deutlich eingeschränkten Informationsgehalt haben und ohne Überprüfung des Verlaufs der Polarisationskurve zu Missinterpretationen führen können.

Im Rahmen der Validierung konnte für das Referenzmaterial die Temperatur-, Druck- und Kompressionsabhängigkeit aufgezeigt und diskutiert werden. Hierbei zeigten alle Messungen die Verläufe für das gesättigte und trockene Plateau sowie den Übergangsbereich. Basierend auf den Grundlagen des Gastransportes konnte zusätzlich zwischen Knudsen- und molekularer Diffusion differenziert werden sowie der Anteil am Sauerstofftransportwiderstand berechnet werden.

Bei den Messungen der Versuchsmaterialien konnte bei höheren Temperaturen von 50 bis 70 °C der vom Referenzmaterial bekannte trockene und Übergangsverlauf gezeigt werden. Hier reicht die Wasserdampfdiffusion vollständig aus, um das Produktwasser abzuführen. Dabei unterschieden sich alle trockenen Sauerstofftransportwiderstände nicht signifikant und lagen im Bereich von etwa 1 s/cm.

Bei 40 °C zeigte ebenfalls die Mehrzahl der Materialien das gesättigte Plateau, welches im Bereich des Referenzmaterials lag. Lediglich Material 3, 6 und 8 zeigten deutlich unterschiedliche Verläufe. Insbesondere Material 6 besitzt bei 40 °C kein Plateau und weist einen senkrechten Verlauf des Sauerstofftransportwiderstandes bis zu etwa 11,6 s/cm auf. Da alle Materialien das gleiche Kohlenstoffasersubstrat besitzen und alle Versuche mit der gleichen CCM im selben Teststand durchgeführt wurden, kann für GDL 3, 6 und 8 die Hypothese aufgestellt werden, dass Wasser in der MPL-CCM-Grenzschicht kondensiert und die Gasdiffusion behindert. Eine Bestätigung dieser Hypothese ist ohne weitere Untersuchung nicht möglich. Zu diesem Zweck wird GDL 6 in den nachfolgenden Kapiteln weiterführend untersucht.

8 Kryo-SEM-Analyse zur Untersuchung des Flüssigwassertransportes

Basierend auf den Ergebnissen der Einzelzellenmessungen aus Kapitel 7.2 kann die Hypothese aufgestellt werden, dass Ansammlungen von flüssigem Wasser in der Grenzschicht zwischen der mikroporösen Schicht und der *catalyst coated membrane* zu bis zu 50 % Leistungsverlust im Short-Stack-Betrieb geführt haben. Um diese Hypothese zu validieren, wurden diverse MEAs eingefroren und die Position des gefrorenen Wassers mittels Rasterelektronenmikroskopaufnahmen unter kryogenen Bedingungen (kurz: Kryo-REM-Aufnahmen) lokalisiert.

8.1 Betriebsbedingungen

Die Erläuterungen zum Messaufbau und der Probenpräparation sind in Anhang 13.4 beschrieben. Tabelle 8.1 zeigt die Betriebspunkte, bei denen die einzelnen Proben betrieben wurden. Anzumerken ist, dass die Probe von Kryo-Versuch 1 nicht betrieben wurde und somit keine größeren Wassermengen zeigen sollte. Durch diese nicht betriebene Probe können der Ausgangszustand und der Einfluss einer Kontamination mit Wasser aus der Umgebung bewertet werden. Die Proben der drei weiteren Versuche werden alle bei 1 A/cm² und 100 mV betrieben, um einen vergleichbaren Produktwasserstrom zu erhalten. Die Einstellung einer vergleichbaren Stromdichte, respektive Wasserproduktionsrate, erfolgt über die Anpassung des Sauerstoffanteils in der zugeführten Luft. Dabei ergibt sich für GDL 6 bei 70°C ein Sauerstoffanteil von 3,5 mol-% und für die Referenz-GDL bei 40°C ein Sauerstoffanteil von 6 mol-%. Zusätzlich wird bei diesen Versuchen die relative Feuchte des Wasserstoffstroms auf 100 % eingestellt, wodurch der Feuchtegradient in der Membran und die Wasserrückdiffusion reduziert werden sollen.

Kryo-Versuchsnummer	GDL Typ	Temperatur [°C]	Rel. Feuchte Anode [%]	Rel. Feuchte Kathode [%]	Sauerstoffanteil [mol-%]	Stromdichte [A/cm ²]	Erwarteter Zustand
1	GDL 6	21	50	50	-	-	Trocken (nicht betrieben)
2	GDL 6	40	100	75	20,94	1	Grenzschichtfluten
3	Ref.-GDL	40	100	75	6	1	Substratfluten
4	GDL 6	70	100	75	3,5	1	Trocken

Tabelle 8.1: Betriebsbedingungen für die Untersuchung des Flutungsverhaltens mittels Kryo-REM-Aufnahmen

Entsprechend den Ergebnissen aus den Einzelzellenmessungen wurde die Zelle so betrieben, dass sich für Versuch 2 mit GDL 6 das angenommene Grenzschichtfluten bei 40 °C einstellt. Bei Versuch 3 wurde die Referenz-GDL ebenfalls bei 40 °C und 1 A/cm² betrieben,

wobei sich bei dieser GDL in dem Betriebszustand Substratfluten einstellt. Zusätzlich wurde in Versuch 4 die GDL 6 bei 70 °C betrieben, um den trockenen Betriebspunkt zu untersuchen.

8.2 Ergebnisse der Kryo-REM-Untersuchung

Nachdem die gefrorene MEA des jeweiligen Versuches präpariert und in das Kryo-REM transferiert wurde, konnte der Probenhalter in die Aufnahmeposition gedreht werden. Hier muss jedoch angemerkt werden, dass kurz nach dem Positionieren des Probenhalters im äußersten Bereich Sublimation festzustellen war. Diese kann darauf zurückgeführt werden, dass die Probe um einige Millimeter über den Probenhalter hinausragt und die begrenzte Wärmeleitfähigkeit des Materials zu einem Temperaturgradienten führt. Der durch die Sublimation hervorgerufene Wasserverlust führt zu einem Aufrollen der oben liegenden CCM. Dieser Prozess stoppte im Bereich des Probenhalters, wo die Kontaktfläche groß genug ist, um eine ausreichende Kühlung zu erzielen. Dieser Effekt war für die weitere Betrachtung der MPL-CCM-Grenzschicht hilfreich, da die aufrollende CCM Bereiche freilegte, die zuvor vor Wasserkontamination bei der Probenpräparation geschützt waren. Zudem führte das Aufrollen in Einzelfällen zu Spannungen in der CCM, die wiederum zu Rissen im Bereich des Niederhalters der Probe führten. Durch diese Risse konnten direkte Aufnahmen der Grenzschichten gemacht werden, die im kältesten Bereich des Probenhalters liegen und zusätzlich großflächig vor Kontamination geschützt waren. Abbildung 8.1 zeigt zur Veranschaulichung ein Foto aus der Probenkammer mit aufgerollter CCM.

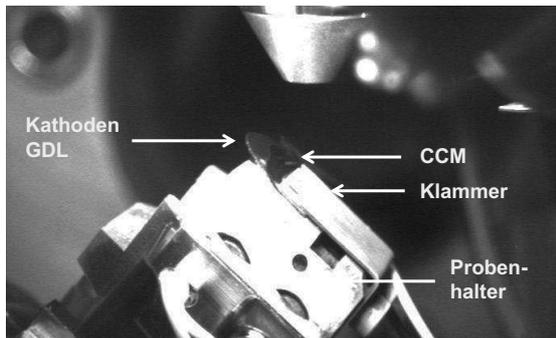


Abbildung 8.1: Probenlage im Kryo-REM. Die obenliegende CCM ist aufgrund von Sublimation leicht aufgerollt.

Zur Bestätigung, dass es sich bei den beobachteten Strukturen um Eis handelt, wurden verschiedene Detektoren verwendet und zusätzlich das Eis durch eine Erhöhung der Probenhaltertemperatur sublimiert. Anhang 13.5 zeigt zur Veranschaulichung eine Sublimationssequenz und einen Kryo-*focused-ion-beam* (FIB)-Schnitt durch einen Eiskristall. Abbildung 8.2 zeigt eine kryo-REM-Aufnahme der MPL-CCM-Grenzschicht der nicht betriebenen Probe. Wie erwartet ist die Grenzschicht frei von Eis, lediglich die CCM zeigt eine unter einem Mikrometer dünne Eisschicht auf der Oberfläche. Diese kann auf die hydrophilen Eigenschaften

des Nafions und den Wassergehalt in der Membran bei Umgebungsbedingungen zurückgeführt werden. Die Oberfläche der MPL ist frei von Eis, wodurch die charakteristische, leicht raue Struktur zu erkennen ist.

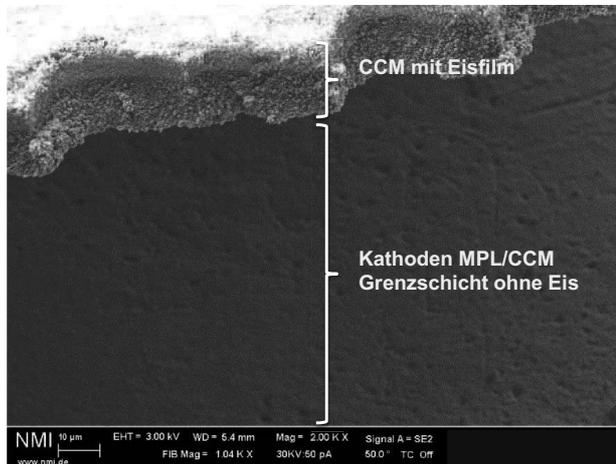


Abbildung 8.2: MPL-CCM-Grenzschicht der nicht betriebenen MEA (Versuch 1). Es sind keine signifikanten Wassermengen in der Grenzschicht zu erkennen.

Ein Übersichtsbild und eine Detailaufnahme der Probe aus Versuch 2, die bei den Bedingungen des Grenzschichtflutens betrieben wurde, sind in Abbildung 8.3 dargestellt. In dem Übersichtsbild (a) ist im oberen Bereich die Klammer zur Fixierung der Probe auf dem Probenhalter zu erkennen. Direkt unter dem Probenhalter ist die CCM mit der Anode nach oben gerichtet. Der untere Bildabschnitt zeigt einen Teil der durch Sublimation aufgerollten CCM. Auf der Anode sind einige Eispartikel zu erkennen, die durch die Probenpräparation in der *cryo workstation* eingetragen wurden und daher vernachlässigt werden können. Während des Aufrollens entstand ein Riss in der CCM im Bereich der Klammer des Probenhalters, wodurch direkt die vor Wasserkontamination geschützte MPL-CCM-Grenzschicht betrachtet werden kann. Bei genauerer Untersuchung des Bereichs konnten ein ca. 1 µm dicker geschlossener Eisfilm und mehrere bis zu 20 µm große Eisagglomerate festgestellt werden.

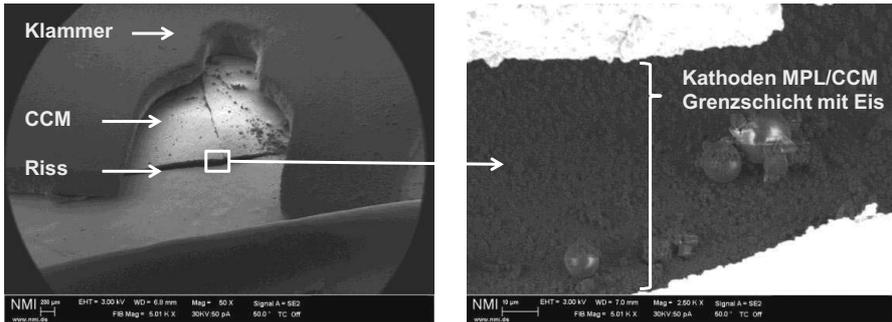


Abbildung 8.3: Kryo-REM-Aufnahmen der Probe mit Grenzschichtfluten (Versuch 2).

Eine Vergrößerung des oberen Rissbereichs ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Dieser Bereich ist von besonderem Interesse, da die Probe nah am Probenhalter und somit ausreichend gekühlt ist. Zudem sind die PTFE-Fasern der Membranverstärkung deutlich zu erkennen, wodurch eine Kontamination mit Wasser in diesem Bereich auszuschließen ist. Anzumerken ist, dass diese Fasern bei einigen missglückten Versuchen ein guter Indikator für Kontamination waren, da sich selbst bei minimaler Kontamination große Eiskristalle an dieser Struktur bilden. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus Abbildung 8.3 ist die Grenzschicht zwischen CCM und kathodenseitiger MPL mit einer mehrere Mikrometer dicken Eisschicht bedeckt, wodurch die charakteristische MPL-Oberfläche nicht erkannt werden kann.

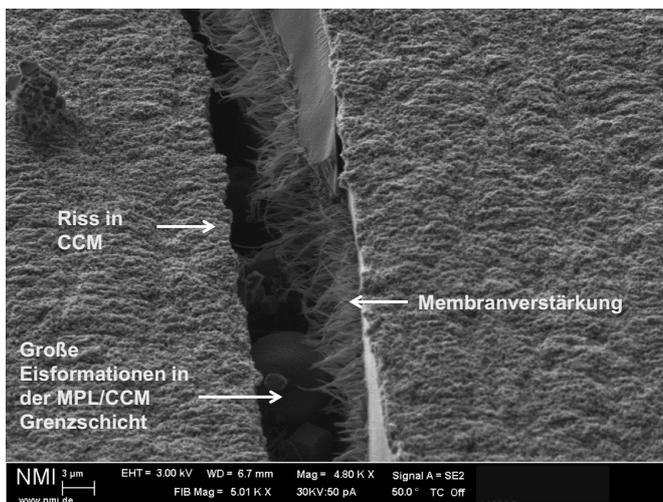


Abbildung 8.4: Kryo-REM-Aufnahme des oberen Rissbereichs (Versuch 2)

Im Gegensatz zur zuvor gezeigten Probe mit Grenzschichtfluten zeigt die MEA aus Versuch 3 keine vollständig mit Eis bedeckte Oberfläche. Abbildung 8.5 zeigt die Kryo-REM-Aufnahmen dieser Probe, für die aufbauend auf den Einzelzellenmessungen Substratfluten erwartet

wird. In beiden Darstellungen ist im oberen Bereich ein Teil der aufgerollten CCM zu erkennen, wobei die Kathodenelektrode durch das Aufrollen oben liegt. Die CCM-Bewegung stoppte nach etwa einer Minute an dem Punkt, an dem die Kühlung durch den Probenhalter ausreicht, um die Sublimation an der CCM zu verhindern. Obwohl einige Bereiche mit Eisansammlungen vorhanden sind, ist der Großteil der Struktur der MPL-Oberfläche zu erkennen und frei von Eis. Es konnte festgestellt werden, dass insbesondere in unmittelbarer Nähe von Rissen in der MPL die Häufigkeit von Eiskristallen deutlich abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass bereits wenige Mikrometer große Risse einen deutlichen Einfluss auf das Wassermanagement in der MPL-CCM-Grenzschicht haben.

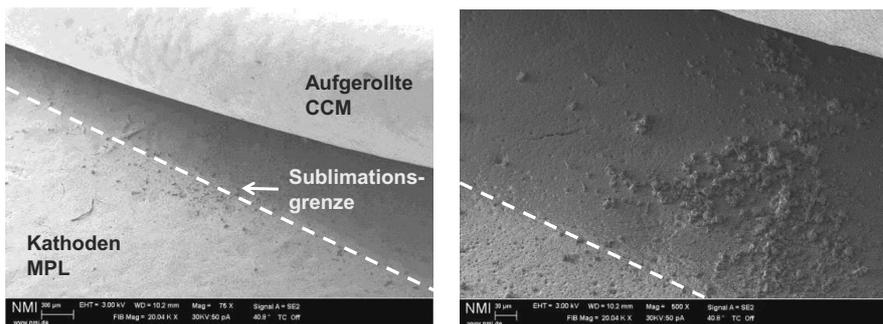


Abbildung 8.5: Kryo-REM-Aufnahmen der Probe mit Substratfluten (Versuch 3)

Die Aufnahmen zu der bei 70 °C und somit bei trockenen Bedingungen betriebenen MEA sind in Abbildung 8.6 dargestellt (Versuch 4). Bei dieser Probe wird angenommen, dass die Wasserdampfdiffusion ausreicht, um das gesamte Produktwasser aus der CCM- und GDL-Struktur auszutragen. Somit ist keine Ansammlung von Wasser in der MPL-CCM-Grenzschicht zu erwarten. Bei der Präparation der MEA in der *cryo workstation* hat sich die CCM von der MPL gelöst, weshalb Abbildung 8.6 lediglich die Klammer des Probenhalters und die MPL-Oberfläche der kathodenseitigen GDL zeigt. Wie bereits geschildert, sind die Bereiche in der Nähe der Klammer am repräsentativsten, da dort die Kontaktierung zum Probenhalter respektive die Kühlung optimal ist und keine unbeabsichtigte Sublimation auftreten kann. Die Aufnahmen zeigen keinerlei Eisagglomerate auf der MPL-Oberfläche. Lediglich statistisch verteilt treten einige Eiskristalle auf, die jedoch alle kleiner als ein Mikrometer sind.

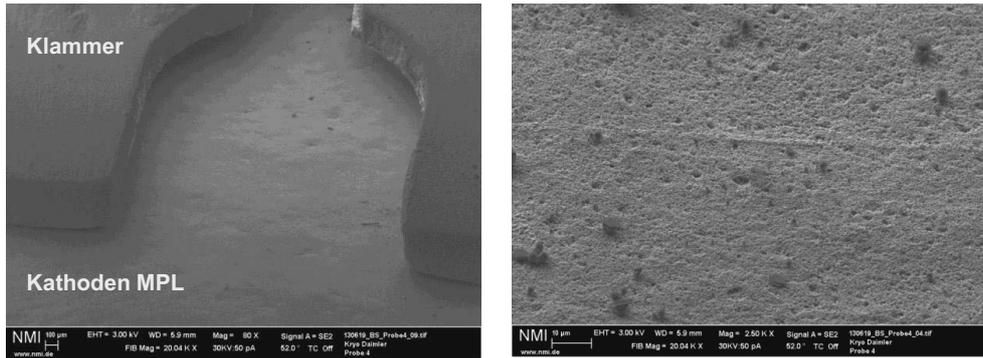


Abbildung 8.6: Kryo-REM-Aufnahmen der kathodenseitigen MPL-Oberfläche einer im trockenen Zustand betriebenen MEA (Versuch 4)

9 Validierung der Ergebnisse mittels Laserperforation

Die Ergebnisse der Kryo-REM-Untersuchungen in Kapitel 8 bestätigen die in Kapitel 7 entwickelte Hypothese von einem Grenzschichtfluten zwischen der kathodenseitigen MPL und CCM. Dabei können die REM-Aufnahmen des flächendeckenden Wasserfilms lediglich einen qualitativen Beitrag leisten. Um die Annahmen abschließend zu validieren, werden die MPL mehrerer kathodenseitiger GDLs mit einem Ultrakurzpulslaser perforiert und anschließend der Sauerstofftransportwiderstand ermittelt. Für eine Bestätigung der Hypothese des Grenzschichtflutens sollten die durch den MPL-Abtrag geschaffenen zusätzlichen Durchgangsporen zu einer signifikanten Reduzierung des Sauerstofftransportwiderstandes führen. Die Versuchsdurchführung sowie die Ergebnisse der In-situ-Messungen werden in den nachfolgenden Unterkapiteln vorgestellt.

9.1 MPL-Modifikation mittels Laserperforation

Ein möglicher positiver Effekt von Laserbohrungen in Gasdiffusionslagen wurde bereits in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten untersucht. Beispielsweise wurde eine Verbesserung der In-situ-Eigenschaften durch laserperforierte Durchgangslöcher in der GDL mittels Polarisationskurven, Chronoamperometrie, Chronovoltammetrie und stationäre Messungen untersucht [166][167]. Daneben wurden auch bildgebende Verfahren, wie die Synchrotronradiographie und -tomographie, genutzt, um den Drainageeffekt zu bestätigen und den optimalen Durchmesser von lasergebohrten Durchgangslöchern in der GDL zu ermitteln [168] bis [170]. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Durchgangslöcher positiv auswirken können, jedoch dieser Effekt nicht verallgemeinert werden kann. Entsprechend den bisherigen Ergebnissen in der Literatur ist der Wasserabtransport durch Laserbohrungen von verschiedenen Charakteristiken geprägt. Dabei hat der Betriebszustand der Brennstoffzelle und der Perforierungsprozess einen signifikanten Einfluss auf die lokale Wasserverteilung. Insbesondere ein negativer Einfluss von hydrophilen Bereichen um die Laserbohrungen bei sehr hohen Stromdichten und niedrigen Temperaturen konnte festgestellt werden. Im Allgemeinen wurde der Fokus der Arbeiten auf das Fluten des GDL-Substrats gelegt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in der Literatur wird in dieser Arbeit ein Ansatz verfolgt, bei dem ausschließlich die MPL mittels Laserimpulsen lokal abgetragen wird und das GDL-Substrat nahezu vollständig erhalten bleibt. Für die Untersuchungen wurde die MPL der Referenz-GDL und GDL 6, bei der die Hypothese des Grenzschichtflutens aufgestellt wurde, untersucht.

Tabelle 9.1 zeigt die Prozessparameter der MPL-Perforation mittels Ultrakurzpulslaser. Für die Bearbeitung wurde im Vorfeld die optimale Impulsdauer und Laserleistung ermittelt, um den Wärmeeintrag in die MPL zu minimieren. Die Anordnung der Bohrungen erfolgte flächenzentriert mit einem Mindestabstand von 0,5 und 1 mm für beide Materialien. Die Bohrungsdurchmesser liegen im Bereich von 60 μm , wobei dieser durch lokale MPL-Dicken- und -Dichteschwankungen um bis zu +/- 5 μm variieren kann. Die in Tabelle 9.1 aufgeführten Durchmesser stellen den Mittelwert von 10 Bohrungen dar. Für alle Materialien wurden die Bohrungen mittels Lichtmikroskop und 3D-Weißlichtmikroskop überprüft.

Bezeichnung	GDL Typ	Laserleistung [%]	Impulsdauer [ms]	Punktabstand [mm]	Prozessgeschwindigkeit [m ² /min]	Bohrungsdurchmesser [μm]
MPL 6, 0,5 mm	GDL 6	75	0,4	0,5	0,0064	58,4
MPL 6 1 mm	GDL 6	75	0,4	1	0,0137	57,6
Ref.-MPL 0,5 mm	Ref.-GDL	75	0,4	0,5	0,0064	62,7
Ref.-MPL 1 mm	Ref.-GDL	75	0,4	1	0,0137	62,1

Tabelle 9.1: Prozessparameter Laserperforation

Zur Veranschaulichung der MPL-Modifikationen sind in Abbildung 9.1 die Lichtmikroskopaufnahmen der vier MPL-Oberflächen dargestellt. In direkter Umgebung der Bohrungen sind etwa 35 μm breite dunkelgraue Bereiche zu erkennen, die auf einen Wärmeeintrag durch die Laserimpulse zurückzuführen sind. Hier ist anzumerken, dass die Schädigung des an die Bohrung angrenzenden Materials durch die Wahl der Prozessparameter minimiert werden konnte, sich aber aufgrund der über den Strahlquerschnitt gaußverteilten Laserleistung nicht vollständig vermeiden lässt.

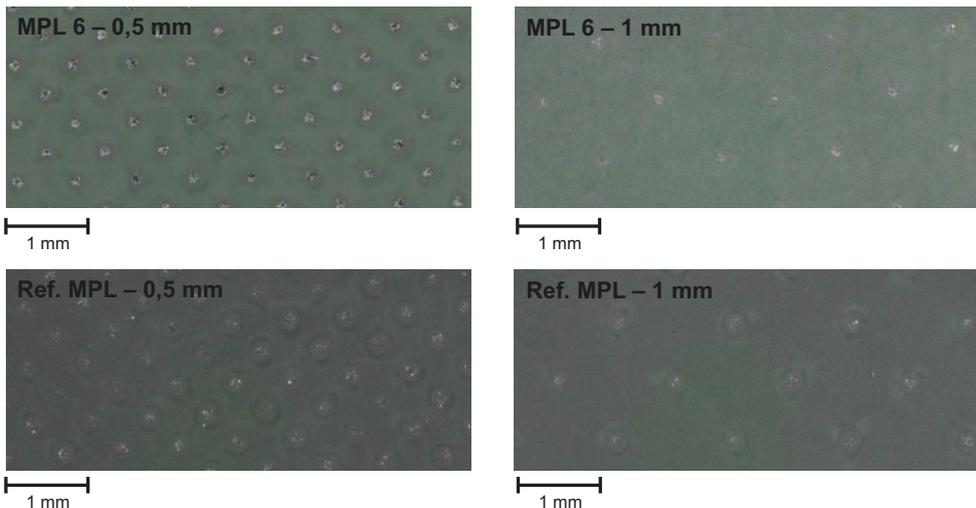


Abbildung 9.1: Lichtmikroskopaufnahmen der laserperforierten MPL-Oberflächen

Auch die Beschädigung einzelner Kohlenstofffasern lässt sich bei diesen Versuchen nicht ausschließen, da die MPL-Dicke und -Dichte lokalen Schwankungen unterliegt. Abbildung 9.2 zeigt die 3D-Oberfläche einzelner Laserbohrungen der vier modifizierten Proben. Die

Darstellungen sind repräsentativ für den Großteil der Bohrungen und zeigen die Beschädigung einzelner Fasern bis zu einer Tiefe von ca. 40 μm unterhalb der MPL-Oberfläche.

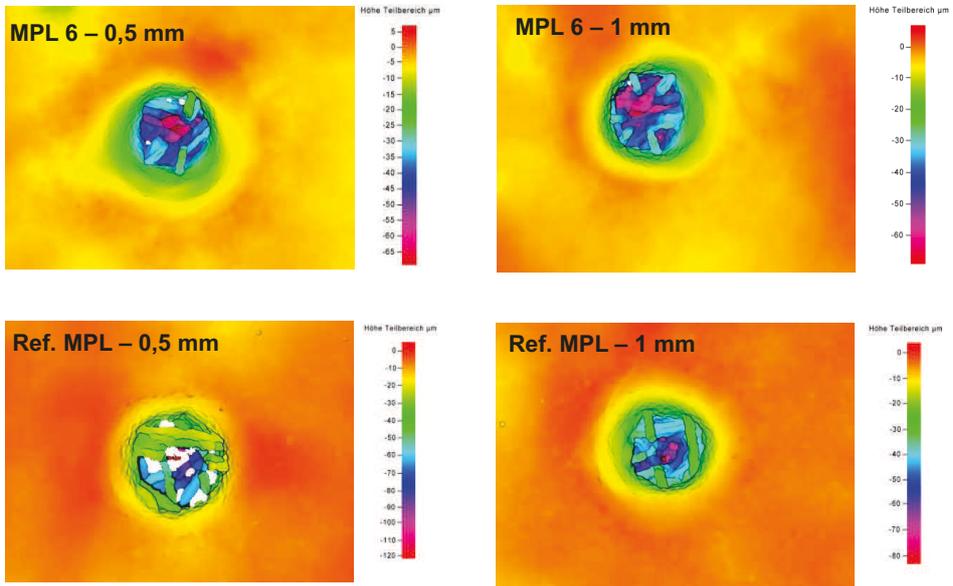


Abbildung 9.2: 3D-Mikroskopaufnahmen einzelner Laserbohrungen durch die MPL

9.2 Einzelzellenmessung der modifizierten Materialien

Mit dem Ziel, die Hypothese des Grenzschichtflutens abschließend zu belegen, wurden die unbehandelten und die modifizierten Materialien mittels der in Kapitel 7 vorgestellten Methode zur Messung des Sauerstofftransportwiderstandes in einem Einzelzellenteststand untersucht. Die Messungen wurden entsprechend der Beschreibung in Kapitel 4.5.2 durchgeführt. Analog zu Kapitel 7 wurde für alle Versuche die gleiche CCM und anodenseitige GDL genutzt. Nachfolgend werden die Widerstände für ausgewählte Betriebspunkte gegenübergestellt. Dabei wird zuerst das Material mit dem Grenzschichtfluten (MPL 6) und anschließend das Referenzmaterial (Ref.-MPL) betrachtet.

Abbildung 9.3 zeigt die Ergebnisse der unveränderten und der beiden laserperforierten Varianten der MPL 6. Für das unbehandelte Material ist der aus Kapitel 7.2 bekannte senkrechte Verlauf des Sauerstofftransportwiderstandes zu erkennen, der einem Fluten der CCM-MPL-Grenzschicht mit flüssigem Wasser zugeschrieben wird. Im Gegensatz dazu zeigen die laserperforierten Proben einen deutlich geringeren Sauerstofftransportwiderstand und das charakteristische Plateau eines mit flüssigem Wasser gesättigten GDL-Substrats. Beim Vergleich der beiden modifizierten Materialien zeigt sich ein etwas geringerer Widerstand bei dem engeren Bohrungsabstand von 0,5 mm von 1,75 s/cm gegenüber 1,85 s/cm bei einem Bohrungsabstand von 1 mm.

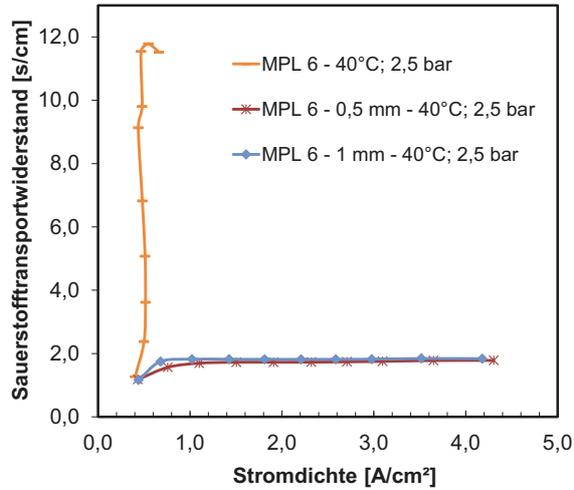


Abbildung 9.3: Sauerstofftransportwiderstand für die unveränderte und modifizierte MPL 6 bei 2,5 bar und 40 °C

Die Ergebnisse für die drei Materialien bei 50 °C und 2,5 bar sind in Abbildung 9.6 dargestellt. Im Gegensatz zu den Verläufen bei 40 °C ist bei diesen Betriebsbedingungen kein signifikanter Unterschied zwischen den Materialien zu erkennen. Alle Verläufe zeigen ein trockenes Plateau mit einem beginnenden Übergang bei hohen Stromdichten. Die Laserperforation im Abstand von 0,5 und 1 mm beeinflusst die Zelleistung bei Grenzstrom und 50 °C nicht.

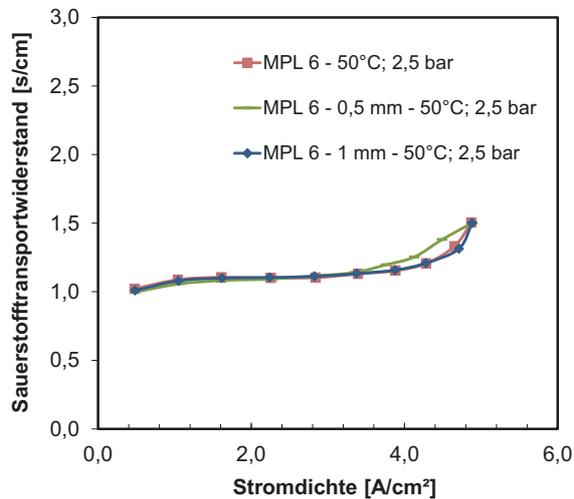


Abbildung 9.4: Sauerstofftransportwiderstand für die unveränderte und modifizierte MPL 6 bei 2,5 bar und 50 °C

Abschließend zeigt Abbildung 9.5 die Ergebnisse der Einzelzellenmessungen mit MPL 6 bei 60 °C. Bei diesem Betriebspunkt konnte schon in Kapitel 7.2 eine ausreichende Wasserdampfdiffusion durch GDL 6 gezeigt werden. Dies wird auch bei den hier vorliegenden Messungen bestätigt. Wie auch für 50 °C ist kein signifikanter Unterschied zwischen den perforierten Proben und dem ursprünglichen Material zu erkennen.

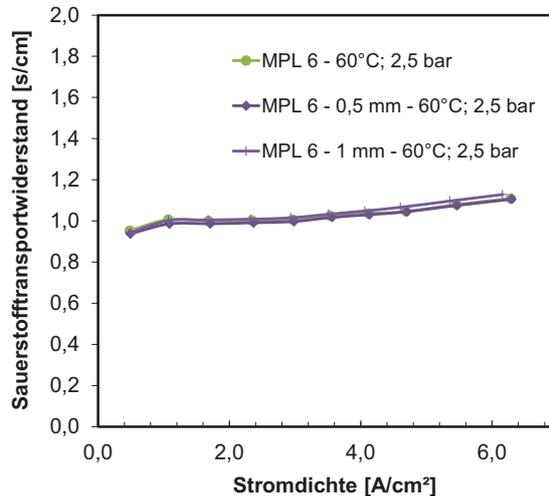


Abbildung 9.5: Sauerstofftransportwiderstand für die unveränderte und modifizierte MPL 6 bei 2,5 bar und 60 °C

Die gesamten Einzelzellenmessergebnisse bei 2,5 bar des unbehandelten und modifizierten Referenzmaterials sind in Abbildung 9.6 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass in allen Betriebspunkten kein signifikanter Unterschied zwischen dem unbehandelten und perforierten Referenzmaterial besteht. Für alle Proben ist bei 40 °C das gesättigte Plateau, bei 50 °C der Übergangsbereich und bei 60 °C das trockene Plateau zu erkennen. Die leichten Unterscheide beim Übergang bei 50 °C liegen im Bereich der normalen Materialschwankungen.

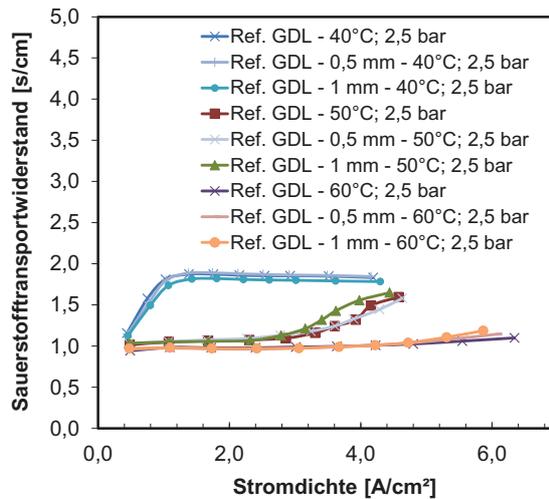


Abbildung 9.6: Übersicht der Sauerstofftransportwiderstandsmessung für Ref.-MPL, Ref.-MPL - 0,5 mm und Ref.-MPL - 1 mm bei 40, 50 und 60 °C

9.3 Zusammenfassung und Erkenntnisse

Mit dem Ziel, die Hypothese des Grenzschichtflutens abschließend zu bestätigen, wurden die Referenz-MPL und MPL 6, die bei 40 °C Grenzschichtfluten aufweist, mit einem Ultrakurzpuls laser perforiert. Das Ziel der MPL-Modifikation ist die Schaffung von Wasserpfaden, um ein Fluten der CCM-MPL-Grenzschicht zu verhindern. Für eine Abschätzung des Einflusses der Lochverteilung wurden sowohl Proben mit 0,5 mm Lochabstand als auch Proben mit 1 mm Lochabstand untersucht. Anschließend wurde für alle Proben der Sauerstofftransportwiderstand bei 40, 50 und 60 °C im Einzelzellenteststand ermittelt.

Durch die Messungen konnte gezeigt werden, dass die Perforation der MPL des Referenz-Materials keinen signifikanten Einfluss auf den Sauerstofftransportwiderstand im gesättigten und Übergangsbereich hat. Auch das Plateau im trockenen Bereich wird durch die zusätzlichen Löcher in der MPL nicht verschoben. Lediglich bei 60 °C im Bereich höchster Stromdichten kann ein leicht negativer Effekt der MPL-Perforation festgestellt werden. Dies kann ein Hinweis auf einen verschlechterten Wärme- und Elektronentransport im Bereich der Bohrungen sein.

Der Vergleich der Ergebnisse von MPL 6 mit den beiden laserperforierten Varianten von MPL 6 zeigt eindeutig, dass der Effekt des Grenzschichtflutens durch die Bohrungen durch die MPL vollständig behoben werden kann. Entsprechend der Modellverstellung entsteht mit Hilfe der zusätzlichen Wasserpfade ein Drainageeffekt, durch den das flüssige Wasser aus der Grenzschicht abgeführt werden kann. Somit wird die elektrochemische Reaktion nicht durch einen Wasserfilm behindert und es stellt sich das Plateau des Sauerstofftransportwiderstandes eines gesättigten GDL-Substrats ein. Abbildung 9.7 zeigt die Veränderung des

Sauerstofftransportwiderstandes bei 40 °C. Hervorzuheben ist, dass alle perforierten Proben und das unbehandelte Referenzmaterial ein annähernd gleiches Plateau des Sauerstofftransportwiderstandes bei 40 °C aufweisen. Da alle Proben das gleiche Kohlenstofffasersubstrat besitzen, zeigt dies, dass ab einer bestimmten Anzahl an Wasserpfaden die MPL einen untergeordneten Beitrag am gesättigten Sauerstofftransportwiderstand hat. Diese Erkenntnis hilft, den Einfluss von MPL-Rissen, -Löchern und der -Porenstruktur zu verstehen und durch gezielte Prozesseinstellung ein Fluten der Grenzschicht zu verhindern. Zudem belegen die Untersuchungen, dass bei kühlen Bedingungen (< 55 °C) flüssiges Wasser in der MPL-CCM-Grenzschicht kondensiert und den Zellbetrieb negativ beeinflussen kann. Die schematische Darstellung der Erweiterung des klassischen Flutungsverhaltens ist in Abbildung 9.8 dargestellt.

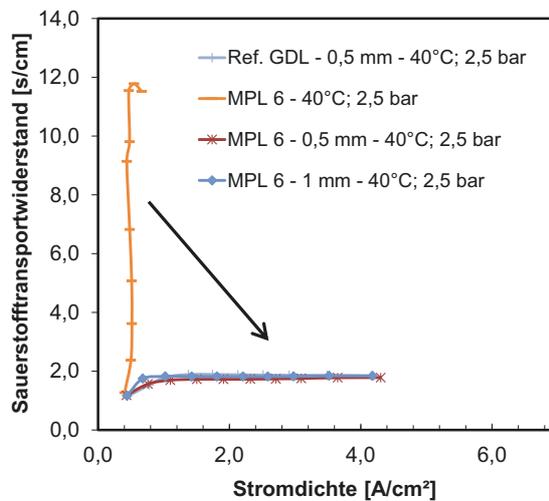


Abbildung 9.7: Veränderung des Sauerstofftransportwiderstandes bei 40 °C

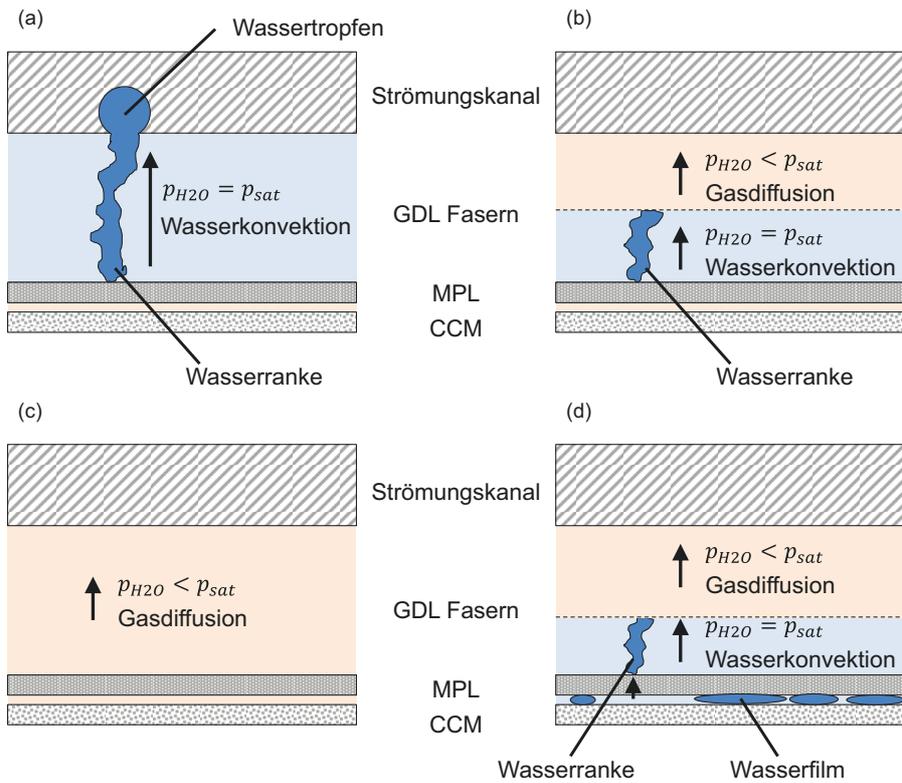


Abbildung 9.8: Schematische Darstellung des Wassertransports in der GDL. (a) gesättigte GDL – Substrat geflutet. (b) Übergangsbereich zwischen trockener und gesättigter GDL. (c) Wasserdampfdiffusion ausreichend – trockene GDL. (d) Grenzschichtfluten – Wasserkondensation in der Grenzschicht und nicht ausreichende Wasserpfade durch die MPL.

10 Übertragung der Ergebnisse auf die Ausgangsproblematik

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der MPL-Strukturuntersuchung unter Druck und die der Messung des Sauerstofftransportwiderstandes auf die Ausgangsproblematik übertragen. Dabei ist es das Ziel, einen Zusammenhang zwischen den entwickelten Messmethoden und den GDL-produktionsprozessbedingten Leistungsverlusten aufzuzeigen und somit eine einfache Methode zur Vorhersage des Short-Stack-Verhaltens bereitzustellen.

Eine Gegenüberstellung der Messung des Sauerstofftransportwiderstandes aus Kapitel 7 zu den Ergebnissen der Short-Stack-Messungen liefert Tabelle 10.1. Bei der Auswertung der Ergebnisse ist festzustellen, dass aufgrund der geringen Variation des Sauerstofftransportwiderstandes bei 60 °C keine hinreichende Korrelation zu den Short-Stack-Ergebnissen möglich ist. Dennoch stellt der Wert des trockenen Plateaus eine Alternative zur Ex-situ-Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten dar und hat, basierend auf den thermodynamischen Grundlagen, Auswirkungen auf die Zelleistung.

Im Gegensatz zum Sauerstofftransportwiderstand bei 60 °C zeigen die Ergebnisse bei 40 °C eine deutlichere Differenzierung und belegen das Auftreten von Grenzschichtfluten für die drei auffälligen Materialien der Short-Stack-Messungen bei kalten Bedingungen. Der Zusammenhang zwischen den Messergebnissen kann durch die Korrelation der Daten bestätigt werden. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Sauerstofftransportwiderstand bei 40 °C und der mittleren Zellspannung der Short Stacks bei 1,5 A/cm² und kalten Bedingungen. Dabei liegt der Regressionskoeffizient bei 0,95.

Versuchsmaterial	Sauerstofftransportwiderstand 40°C [s/cm]	Sauerstofftransportwiderstand 60°C [s/cm]	Zellspannung short stack bei 1,5 A/cm ² 40°C [mV]	Zellspannung short stack bei 1,5 A/cm ² 68°C [mV]	Zellspannung short stack bei 0,1 A/cm ² 40°C [mV]	Zellspannung short stack bei 0,1 A/cm ² 68°C [mV]
GDL 4	2,16	0,98	628	668	811	799
GDL 5	2,17	1,06	630	668	814	801
GDL 9	2,41	1,05	614	654	807	794
GDL 12	2,03	0,94	620	651	806	794
GDL 7	2,27	1,04	624	667	816	805
GDL 11	2,30	1,01	628	665	814	804
GDL 1	2,35	0,98	622	663	813	805
GDL 2	2,64	0,99	612	662	813	805
GDL 3	3,92*	0,97	536	661	812	805
GDL 8	8,93*	0,98	479	661	808	807
GDL 10	2,61	1,04	614	665	814	805
GDL 6	11,61*	1,00	318	664	796	807

Tabelle 10.1: Vergleich des Sauerstofftransportwiderstandes mit Short-Stack-Ergebnissen

Somit kann über die Messung des gesättigten Sauerstofftransportwiderstandes die Short-Stack-Leistung abgeschätzt werden und mögliche Leistungseinbußen durch Schwankungen im GDL-Produktionsprozess frühzeitig erkannt werden.

Beim Vergleich der Ergebnisse zur Messung der MPL-Struktur unter Druck (Kapitel 6) mit den Ergebnissen der Short-Stack-Versuche konnte kein signifikanter Zusammenhang gezeigt werden. Das deutlich flachere Verformungsverhalten von MPL 12 hat keinen direkten Einfluss auf die Zelleistung im Short Stack.

11 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, produktionsprozessbedingte Materialschwankungen zu untersuchen und neue Charakterisierungsmethoden zu entwickeln, die einen Rückschluss auf die Ursache der bis zu 50 % geringeren Brennstoffzellenleistungen bei 40 °C geben. Zusätzlich sollte eine Methode bereitgestellt werden, die es ermöglicht, frühzeitig und kostengünstig den Einfluss der Gasdiffusionslage auf bestimmte Betriebspunkte im Brennstoffzellenstapel vorherzusagen.

Für die Untersuchung der Gasdiffusionslagen und das grundsätzliche Verständnis der Funktion wurden der GDL-Herstellungsprozess sowie die GDL-Eigenschaften und deren Bedeutung in Kapitel 3 erarbeitet, wobei die Schwerpunkte auf dem Ladungs-, Wärme-, Gas- und Flüssigwassertransport lagen. Im Anschluss wurden in Kapitel 4 die Messverfahren vorgestellt, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Neben Short-Stack- und Einzelzellenmessungen wurden über 15 Ex-situ-Verfahren genutzt, um die GDL bezüglich ihrer mechanischen, elektrischen, thermischen und Stofftransporteigenschaften zu charakterisieren.

Die Vorstellung und statistische Auswertung aller Messergebnisse erfolgte in Kapitel 5. Hervorzuheben ist, dass für alle 12 Materialien der statistischen Versuchsplanung Short Stacks mit jeweils 20 Zellen aufgebaut und getestet wurden. Bei den Short-Stack-Messungen konnte festgestellt werden, dass bei kleinen Stromdichten die Short-Stack-Leistung robust gegenüber den Unterschieden bei der Kathoden-GDL ist und kein signifikanter Unterschied zwischen den Messergebnissen bei 0,1 A/cm² besteht. Die gleiche Beobachtung wurde bei warmen, trockenen und Standardbedingungen und 1,5 A/cm² gemacht. Lediglich unter kalten Bedingungen (40 °C) wurde für drei Materialien eine um bis zu 50 % reduzierte Stack-Leistung gemessen. Diese GDL-produktionsprozessbedingte Leistungsabnahme war in dieser deutlichen Ausprägung nicht erwartet und ist insbesondere beim dynamischen Betrieb von PEM-Brennstoffzellen in der mobilen Anwendung als kritisch zu beurteilen. Vor dem Hintergrund der Leistungsabnahme bei kalten Bedingungen wurden die Ex-situ-Messungen hinsichtlich der Stofftransporteigenschaften erweitert. Bei der abschließenden Korrelation der signifikanten Messreihen konnten schwache Zusammenhänge zwischen den Short-Stack-Ergebnissen und der Gurley-Messung sowie der Einzelzellenmessung bei 40 °C und dem maximalen Porendurchmesser abgeschätzt werden. Aufbauend auf diesen Ansätzen wurden zwei weitere Charakterisierungsmethoden entwickelt.

Aufbauend auf den Ansätzen aus der statistischen Auswertung wurde in Kapitel 6 als erster Ansatz eine optische Charakterisierungsmethode entwickelt, mit der sich Oberflächenstrukturen und deren Veränderung unter Druck direkt optisch aufnehmen und messen lassen. Dieses zum Patent angemeldete Verfahren ermöglicht die optische Ermittlung des MPL-Kompressionsverhaltens, der Anpressdruckverteilung und der GDL-Wölbung in den Kanal. Da die in dieser Arbeit untersuchten GDLs das gleiche Kohlenstofffasersubstrat besitzen, wurde der Fokus auf das MPL-Kompressionsverhalten gelegt.

Ebenfalls als Ansatz basierend auf der statistischen Auswertung wurde als zweite neue Charakterisierungsmethode die Messung des Sauerstofftransportwiderstandes aufgebaut, validiert und auf die aktuellen Materialien übertragen. Im Rahmen der Validierung konnte die Berechnung optimiert werden und für das Referenzmaterial die Temperatur-, Druck- und Kompressionsabhängigkeit aufgezeigt und diskutiert werden. Bei der Übertragung der Methode auf die 12 Versuchsmaterialien konnten bei 40 °C für GDL 3, 6 und 8 bisher nicht bekannte Verläufe des Sauerstofftransportwiderstandes festgestellt werden. Aufgrund des senkrechten Anstiegs des Widerstandes und der Abwesenheit eines Plateaus oder Übergangsbereichs konnte für GDL 3, 6 und 8 die Hypothese aufgestellt werden, dass Wasser in der MPL-CCM-Grenzschicht kondensiert und die Gasdiffusion behindert.

Um die in Kapitel 7 entwickelte Hypothese weiterführend zu untersuchen, wurden in Kapitel 8 Kryo-REM-Aufnahmen der CCM-MPL-Grenzschicht gemacht. Dazu wurden die Proben im gewünschten Flutungszustand im Einzelzellenteststand betrieben. Anschließend wurde der Teststand mittels eines Schnellverschlusses geöffnet und die Probe in flüssigem Stickstoff platziert. Bei den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Zustand des Grenzschichtflutens exzessive Wassermengen mit Schichtdicken von mehreren Mikrometern große Teile der MPL-Oberfläche bedecken. Im Gegensatz dazu konnten für das Material, welches Substratfluten aufweist, nur geringe Wassermengen festgestellt werden. Bei der Referenzprobe und der Probe aus dem trockenen Betriebszustand konnten keine signifikanten Wassermengen in der CCM-MPL-Grenzschicht gefunden werden.

Die Ergebnisse der Kryo-REM-Untersuchungen stimmen mit der Hypothese des Grenzschichtflutens für GDL 3, 6 und 8 überein. Um abschließend die Beobachtungen quantitativ zu belegen, wurde die MPL der Referenz-GDL und der GDL 6 mit einem Ultrakurzpulslaser perforiert und anschließend die Messung des Sauerstofftransportwiderstandes wiederholt. Bei den In-situ-Messungen konnte festgestellt werden, dass die etwa 60 µm großen Laserbohrungen durch die MPL keinen Einfluss auf den Verlauf des Sauerstofftransportwiderstandes im trockenen, gesättigten und Übergangsbereich haben. Lediglich die Kurvenverläufe des vermuteten Grenzschichtflutens wurden durch die zusätzlichen Wasserpfade in der MPL exakt auf den Verlauf des Substratflutens verschoben. Durch diese Behebung des senkrechten Anstiegs des Sauerstofftransportwiderstandes mittels zusätzlicher Löcher in der MPL konnte das Vorliegen von Grenzschichtfluten abschließend bewiesen werden.

In einer abschließenden Betrachtung in Kapitel 10 wurden die Ergebnisse der beiden neuen Charakterisierungsmethoden auf die Ausgangsproblematik projiziert. Dabei konnte ein linearer Zusammenhang zwischen den Short-Stack-Ergebnissen bei kalten Bedingungen und dem Sauerstofftransportwiderstand bei 40 °C ermittelt werden ($r^2 = 0,95$). Somit eignet sich die Methode als einfache Möglichkeit zur Vorhersage der GDL-Funktion im Short Stack und als Kontrollinstrument, um kritische Schwankungen eines GDL-Serienherstellungsprozesses vor dem Einsatz in einem Brennstoffzellen-Stack zu ermitteln.

12 Literaturverzeichnis

- [1] Stolten, D., Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen, Skriptum zur Vorlesung an der RWTH Aachen, Aachen, WS 2006/07
- [2] Geitmann, S., Wasserstoff und Brennstoffzellen – Die Technik von morgen, GRIN Verlag, 2011
- [3] Eichlseder, H., Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik, in Erzeugung, Speicherung, Anwendung, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012
- [4] Zhang, J., PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications, Springer, 2008
- [5] Mauritz, K. A., Moore, R. B., State of Understanding of Nafion, in: Chemical Reviews, 104 (10), pp. 4535-4585, 2004
- [6] Larmie, J., Dicks, A., Fuel Cell systems explained, Wiley-VCH, Chichester, 2000
- [7] Hakenjos, A., Untersuchung zum Wasserhaushalt von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2006
- [8] Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H., Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, 3 (1), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003
- [9] Zhang, J. et al., PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis, Elsevier, 2013
- [10] Lysenko, V. A., Current trends in the design of gas-diffusion layers for fuel cells, in: Fiber Chemistry, 40 (3), pp. 226-233, 2008
- [11] Park, S. et al., A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, in: International Journal of Hydrogen Energy, 37 (7), pp. 5850-5865, 2012
- [12] Zhang, F. et al., Performance of a metallic gas diffusion layer for PEM fuel cells, in: Journal of Power Sources, 176, pp. 293-298, 2008
- [13] Yu, E. H. et al., Direct methanol alkaline fuel cell with catalysed metal mesh anodes, in: Electrochemistry Communications, 6 (4), pp. 361-365, 2004
- [14] Yang, C. et al., Electrochemical performance of an air-breathing direct methanol fuel cell using poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite polymer membrane, in: Journal of Power Sources, 177 (1), pp. 40-49, 2008
- [15] Liu, P et al., Gold-plated Ni mesh as the gas diffusion medium for air-breathing direct methanol fuel cell, in: International Journal of Energy Research, 33 (1), pp. 1-7, 2009

- [16] Chen, R. et al., A novel electrode architecture for passive direct methanol fuel cells, in: *Electrochemistry Communications*, 9 (4), pp. 718-724, 2007
- [17] Peiyun, Y. et al., Investigation of sintered stainless steel fiber felt as gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (15), pp. 11334-11344, 2012
- [18] Velayutham, G. et al., Effect of PTFE content in gas diffusion media and microlayer on the performance of PEMFC tested under ambient pressure, in: *Fuel Cells*, 7 (4), pp. 314-318, 2007
- [19] Lin, G. et al., Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC, in: *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (10), 2005
- [20] Park, G. G. et al., Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC, in: *Journal of Power Sources*, 131 (1-2), pp. 182-187, 2004
- [21] Mathias, M. et al., Diffusion media materials and characterisation, in: Vielstich, W. et al. (Eds): *Handbook of Fuel Cells*, Kap. 46, John Wiley & Sons, 2003
- [22] Nam, J. H. et al., Microporous layer for water morphology control in PEMFC, in: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (11-12), pp. 2779-2791, 2009
- [23] Gostick, J. T., On the role of the microporous layer in PEMFC operation, in: *Electrochemistry Communications*, 11 (3), pp. 576-579, 2009
- [24] Sadeghi, E., Effective thermal conductivity and thermal contact resistance of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells. Part 1: Effect of compressive load, in: *Journal of Power Sources*, 196 (1), pp. 246-254, 2011
- [25] Borup, R. L., Vanderborgh, N. E., Design and Testing Criteria for Bipolar Plate Materials for Pem Fuel Cell Applications, in: *MRS Proceedings*, 393, pp. 151-155, 1995
- [26] Davies, D. P. et al., Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, in: *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (1), pp. 101-105, 2000
- [27] Husby, H. et al., Carbon-polymer composite coatings for PEM fuel cell bipolar plates, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2), pp. 951-957, 2014
- [28] Taniguchi, A. et al., Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation, in: *Journal of Power Sources*, 130 (1-2), pp. 42-49, 2004
- [29] Tang, Y. et al., Feasibility study of porous copper fiber sintered felt: A novel porous flow field in proton exchange membrane fuel cells, in: *International Journal of Hy-*

- drogen Energy, 35 (18), pp. 9661-9677, 2010
- [30] Andreaus, B. H., Die Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle: Charakterisierung ausgewählter Phänomene durch elektrochemische Impedanzspektroskopie, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002
- [31] Srinivasan, S., Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, Springer, Heidelberg, 2006
- [32] Kleemann, J., Einflüsse der Gasdiffusionslage auf Leistungsdichte und Kosten der PEM-Brennstoffzelle, Dissertation, Universität Ulm, 2012
- [33] Zhigang, Q., Proton Exchange Membrane Fuel Cells, CRC Press, Boca Raton, 2013
- [34] Schmickler, W., Grundlagen der Elektrochemie, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1996
- [35] Wieser, C., Stromdichteverteilung und Leistungsverhalten der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, Dissertation, Stuttgart, 2001
- [36] Schmidt, V. M., Elektrochemische Verfahrenstechnik, Wiley-VCH, Weinheim, 2006
- [37] O'Hayre, R., Suk-Won, C., Colella, W., Prinz, F. B., Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, New York, 2006
- [38] Maaß, S., Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Dissertation, Universität Stuttgart, 2007
- [39] Springer, T. E. et al., Polymer electrolyte fuel cell model, in: Journal of the Electrochemical Society, 138 (8), pp. 2334-2342, 1991
- [40] Bahar, B. et al., Advanced Power Assemblies for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Portable Power, Proceedings of Portable Fuel Cells, Oberrohrdorf, 1999
- [41] Oyarce, A. et al., Operating conditions affecting the contact resistance of bi-polar plates in proton exchange membrane fuel cells, in: Journal of Power Sources, 231, pp. 246-255, 2013
- [42] Schuster, M. R., Mechanistische Untersuchung und Modellierung der Anodenreaktion in der Karbonat-Brennstoffzelle, Dissertation, Universität Ulm, 2010
- [43] Morgan, J., Reduction in Fabrication Costs of Gas Diffusion Layers, Annual Merit Review & Peer Evaluation Meeting, 2011 DOE Hydrogen Program and Vehicle Technologies, Arlington, Mai, 2011

- [44] Zhang, X., Carbon fiber paper for fuel cell electrode, in: *Fuel*, 81, pp. 2199-2201, 2002
- [45] Schäfer, W. et al., Schutzrecht US7815887 B2, Conductive nonwoven fabric, Carl Freudenberg KG, 2010
- [46] Rofaiel, A. et al., Heterogeneous through-plane distributions of polytetrafluoroethylene in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers, in: *Journal of Power Sources*, 201, pp. 219-225, 2012
- [47] Keim, W., *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012
- [48] Kumar, R. et al., Enhanced mechanical and electrochemical durability of multistage PTFE treated gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (14), pp. 10830-10835, 2012
- [49] Chun, J. H. et al., Development of a porosity-graded micro porous layer using thermal expandable graphite for proton exchange membrane fuel cells, in: *Renewable Energy*, 58, pp. 28-33, 2013
- [50] Cho, J. et al., Study on the performance of a proton exchange membrane fuel cell related to the structure design of a gas diffusion layer substrate, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (1), pp. 495-504, 2014
- [51] Wilde, P. et al., Schutzrecht WO2013041393 A1, Gas diffusion layer with improved electrical conductivity and gas permeability, SGL Carbon Se, Future Carbon GmbH, 2013
- [52] Escribano, S. et al., Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties, in: *Journal of Power Sources*, 156 (1), pp. 8-13, 2006
- [53] Nitta, I. et al., Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer. Part I. Experimental, in: *Journal of Power Sources*, 171 (1), pp. 26-36, 2007
- [54] Reum, M., *Sub-Millimeter Resolved Measurement of Current Density and Membrane Resistance in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC)*, Dissertation, ETH Zürich, 2008
- [55] Zhou, T., Liu, H., Effects of the electrical resistances of the GDL in a PEM fuel cell, in: *Journal of Power Sources*, 161 (1), pp. 444-453, 2006
- [56] Zhou, P., Wu, C. W., Numerical study on the compression effect of gas diffusion layer on PEMFC performance, in: *Journal of Power Sources*, 170 (1), pp. 93-100, 2007

- [57] Lai, X. et al., A mechanical-electrical finite element method model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells, in: *Journal of Power Sources*, 182 (1), pp. 153-159, 2008
- [58] García-Salaberri, P. A. et al., Nonlinear orthotropic model of the inhomogeneous assembly compression of PEM fuel cell gas diffusion layers, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (18), pp. 11856-11870, 2011
- [59] Kandlikar, S. G. et al., Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution, in: *Journal of Power Sources*, 194, pp. 328-337, 2009
- [60] Lai, Y.-H. et al., Channel intrusion of gas diffusion media and the effect on fuel cell performance, in: *Journal of Power Sources*, 184, pp. 120-128, 2008
- [61] Saha, L. K. et al., Effect of GDL deformation on the pressure drop of polymer electrolyte fuel cell separator channel, in: *Journal of Power Sources*, 202, pp. 100-107, 2012
- [62] Baik, K. D. et al., Correlation between anisotropic bending stiffness of GDL and land/channel width ratio of polymer electrolyte membrane fuel cells, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (16), pp. 11921-11933, 2012
- [63] Tötze, C. et al., Three-dimensional study of compressed gas diffusion layers using synchrotron X-ray imaging, in: *Journal of Power Sources*, 253, pp. 123-131, 2014
- [64] Kraysberg, A. et al., Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing, in: *Journal of Power Sources*, 164, pp. 697-703
- [65] Mishra, V. et al., Measurement and Prediction of Electrical Contact Resistance Between Gas Diffusion Layers and Bipolar Plate for Applications to PEM Fuel Cells, in: *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 1 (1), pp. 2-9, 2004
- [66] Avasarala, B., Haldar, P., Effect of surface roughness of composite bipolar plates on the contact resistance of a proton exchange membrane fuel cell, in: *Journal of Power Sources*, 188, pp. 225-229, 2009
- [67] Qi, Z., Kaufmann, A., Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells, in: *Journal of Power Sources*, 109 (1), pp. 38-46, 2002
- [68] Lee, H.-K. et al., A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC, in: *Journal of Power Sources*, 131 (1-2), pp. 200-206, 2004
- [69] Hizir, F. E. et al., Characterization of interfacial morphology in polymer electrolyte fuel cells: Micro-porous layer and catalyst layer surfaces, in: *Journal of Power*

- Sources, 195, pp. 3463-3471, 2010
- [70] Donnet, J. B. et al., Carbon Fibers, Marcel Dekker AG, Basel, 1998
- [71] Bapat, C. J., Effect of anisotropic electrical resistivity of gas diffusion layers (GDLs) on current density and temperature distribution in a Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cell, in: Journal of Power Sources, 185 (1), pp. 428-432, 2008
- [72] Williams, M. V. et al., Characterization of gas diffusion layers for PEMFC, in: Journal of the Electrochemical Society, 151 (8), pp. A1173-A1180, 2004
- [73] Wang, H. et al., Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, in: Journal of Power Sources, 115 (2), pp. 243-251, 2003
- [74] Nitta, I. et al., Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer of PEM fuel cell, in: Electrochemistry Communications, 10 (1), pp. 47-51, 2008
- [75] Swamy, T. et al., Interfacial morphology and contact resistance model for polymer electrolyte fuel cells, in: ECS Transactions, 25 (1), pp. 15-27, 2009
- [76] Ashcroft, N. W., Mermin, D. N., Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2007
- [77] Runyan, W. R.; Shaffner, T. J., Semiconductor measurements and instrumentation, McGraw-Hill Professional, New York, 1998
- [78] Czichos, H. et al., Springer handbook of materials measurement methods, Springer Verlag, 2006
- [79] Kleemann, J. et al., Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers, in: Journal of Power Sources, 190, pp. 92-102 (2009)
- [80] Mühl, T., Einführung in die elektrische Messtechnik: Grundlagen, Messverfahren, Geräte, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012
- [81] Perloff, D. S., Four-point sheet resistance correction factors for thin rectangular samples, in: Solid-State Electronics, 20, pp. 681-687, 1977
- [82] ASTM C518-04, Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2004
- [83] ASTM E1225-04, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Solids by Means of the Guarded-Comparative-Longitudinal Heat Flow Technique, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2004

- [84] ISO 8301-1991, Thermal insulation – Determination of the steady state thermal resistance and related properties – Heat flow meter apparatus, International Organization for Standardization, Genf, 1991
- [85] Khandelwal, M., Mench, M. M., Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials, in: *Journal of Power Sources*, 161, pp. 1106-1115, 2006
- [86] Zamel, N., Li, X., Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells – With a focus on the gas diffusion layer, *Progress in Energy and Combustion Science*, 39 (1), pp. 111-146, 2013
- [87] Sedeghi, E. et al., A novel approach to determine the in-plane thermal conductivity of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells, in: *Journal of Power Sources*, 169, pp. 3565-3571, 2011
- [88] Teertstra, P. et al., Measurement of in-plane effective thermal conductivity in PEM fuel cell diffusion media, in: *Electrochimica Acta*, 56, pp. 1670-1675, 2011
- [89] Aaron, K. R., Measurement of the In-plane Thermal Conductivity of Single Crystals by the Modified Parallel Thermal Conductance Technique, Clemson University, Clemson, 2005
- [90] Wu, R. et al., Impacts of the mixed wettability on liquid water and reactant gas transport through the gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cells, in: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55 (9-10), pp. 2581-2589, 2012
- [91] Pasaogullari, U., Wang, C. Y., Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, in: *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (3), pp. A399-A406, 2004
- [92] Wilde, P. M. et al., Structural and Physical Properties of GDL and GDL/BPP Combinations and their Influence on PEMFC Performance, in: *Fuel Cells*, 4, pp. 180-184, 2004
- [93] Feser, J. P. et al., Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers, in: *Journal of Power Sources*, 162 (2), pp. 1226-1231, 2006
- [94] Zeng, Z., Grigg, R., A Criterion for Non-Darcy Flow in Porous Media, in: *Transport in Porous Media*, 63, pp. 57-69, 2006
- [95] Nield, D. A., Bejan, A., *Convection in Porous Media*, 4th ed., Springer, 2013
- [96] Gurau, V. et al., Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells – 2. Absolute permeability, in: *Journal of*

- Power Sources, 165, pp. 793-802, 2007
- [97] Arvay, A. et al., Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells – A review, in: Journal of Power Sources, 213, pp. 317-337, 2012
- [98] Ismail, M. S. et al., On the through-plane permeability of microporous layer-coated gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells, in: International Journal of Hydrogen Energy, 36 (16), pp. 10392-10402, 2011
- [99] Ismail, M. S. et al., Effect of polytetrafluoroethylene-treatment and microporous layer-coating on the in-plane permeability of gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells, in: Journal of power Sources, 195 (19), pp. 6619-6628, 2010
- [100] Ismail, M. S. et al., Effects of anisotropic permeability and electrical conductivity of gas diffusion layers on the performance of proton exchange membrane fuel cells, in: Applied Energy, 95, pp. 50-63, 2012
- [101] Sone, Y., Kinetic Theory and Fluid Dynamics, 2nd ed., Birkhäuser, Boston, 2002
- [102] Cussler, E. L., Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed., Cambridge University Press, New York, 2009
- [103] Oertel, H., Prandtl – Führer durch die Strömungslehre: Grundlagen und Phänomene, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2012
- [104] Ivchenko, I. N. et al., Analytical methods for problems of molecular transport, Band 83, Fluid mechanics and its applications, Springer, Dordrecht, 2007
- [105] Baehr, H. D., Stephan, K., Wärme- und Stoffübertragung, Springer, Berlin, 2008
- [106] Taylor, R., Krishna, R., Multicomponent mass transfer, John Wiley & Sons, New York, 1993
- [107] Wesselingh, J. A., Krishna, R., Mass Transfer in Multicomponent Mixtures, VSSD, Delft, 2006
- [108] Bruggeman, D. A. G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, in: Annalen der Physik, 24, pp. 636-679, 1935
- [109] Grathwohl, P., Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics, Topics in environmental fluid mechanics, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998
- [110] Berning, T. et al., Three-dimensional computational analysis of transport phenome-

- na in a PEM fuel cell, in: *Journal of Power Sources*, 106 (1-2), pp. 284-294, 2002
- [111] Jeng, K. T. et al., Oxygen mass transfer in PEM fuel cell gas diffusion layers, in: *Journal of Power Sources*, 138 (1-2), pp. 41-50, 2004
- [112] Nam, J. H., Kaviany, M., Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium, in: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46 (24), pp. 4595-4611, 2003
- [113] Yi, J. S., Van Nguyen, T., Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors, in: *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1), pp. 38-45, 1999
- [114] Kramer, D. et al., Electrochemical diffusimetry of fuel cell gas diffusion layers, in: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612 (1), pp. 63-77, 2008
- [115] Flückiger, R. et al., Anisotropic, effective diffusivity of porous gas diffusion layer materials for PEFC, in: *Electrochimica Acta*, 54 (2), pp. 551-559, 2008
- [116] Utaka, Y. et al., Method of measuring oxygen diffusivity in microporous media, in: *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (15-16), pp. 3685-3692, 2009
- [117] Baker, D. R. et al., The use of limiting current to determine transport resistance in PEM fuel cells, in: *ECS Transactions*, 3 (1), pp. 989-999, 2006
- [118] Javanovic, J. et al., Application of Blanc's law at arbitrary electric field to gas density ratios, in: *The European Physical Journal D*, 28, pp. 91-99, 2004
- [119] Baker, D. R. et al., Measurement of Oxygen Transport Resistance in PEM Fuel Cells by Limiting Current Methods, in: *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (9), pp. B991-B1003, 2009
- [120] Caulk, D. A., Baker, D. R., Heat and Water Transport in Hydrophobic Diffusion Media of PEM Fuel Cells, in: *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (8), pp. B1237-B1244, 2010
- [121] Caulk, D. A., Baker, D. R., Modeling Two-Phase Water Transport in Hydrophobic Diffusion Media for PEM Fuel Cells, in: *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (4), pp. B384-B393, 2011
- [122] Nonoyama, N. et al., Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, in: *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (4), pp. B416-423, 2011
- [123] Beuscher, U., Experimental Method to Determine the Mass Transport Resistance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell, in: *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (9),

pp. A1788-A1793, 2006

- [124] ASTM E96 / E96M – 13, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2006
- [125] ASTM F2298 – 03(2009)e1, Standard Test Methods for Water Vapor Diffusion Resistance and Air Flow Resistance of Clothing Materials Using the Dynamic Moisture Permeation Cell, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2005
- [126] ISO 11092:1993, Textiles – Physiological effects – Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test), International Organization for Standardization, Geneva, 2014
- [127] Flückiger, R., Transport Phenomena on the Channel-Rib Scale of Polymer Electrolyte Fuel Cells, Dissertation, ETH Zürich, 2009
- [128] Cekmer, O. et al., Alternative analytical analysis for improved Loschmidt diffusion cell, in: International Journal of Heat and Mass Transfer, 65, pp. 883-892, 2013
- [129] Shen, J. et al., Measurement of effective gas diffusion coefficients of catalyst layers of PEM fuel cells with a Loschmidt diffusion cell, in: Journal of Power Sources, 196 (2), pp. 674-678, 2011
- [130] Keil, F., Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse, Springer Verlag, 1999
- [131] Wedershoven, C., Transportparameter dünner, geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle, in: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 83, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2010
- [132] Virendra, K. M., Crawford, J., Fundamentals of Gas Diffusion Layers in PEM Fuel Cells, in: Basu, S., Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Anamaya Publishers, New Delhi, 2007
- [133] Wilkinson, D. P., Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance, Green Chemistry and Chemical Engineering Series, CRC Press, 2009
- [134] Clark, M. M., Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists, John Wiley & Sons, Hoboken, 1996
- [135] Ji, M., Wei, Z., A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells, in: Energies, 2 (4), pp. 1057-1106, 2009

- [136] Sinha, P. K. et al., Impact of GDL structure and wettability on water management in polymer electrolyte fuel cells, in: *Journal of Materials Chemistry*, 17 (30), pp. 3089-3103, 2007
- [137] Sole, J. D., Investigation of water transport parameters and processes in the gas diffusion layer of PEM fuel cells, Dissertation, University of Virginia, Blacksburg, 2008
- [138] Gostick, J., Multiphase Mass Transfer and Capillary Properties of Gas Diffusion Layers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Dissertation, University of Waterloo, 2008
- [139] Pinder, G. F., Gray, W. G., *Essentials of multiphase flow and transport in porous media*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008
- [140] Dullien, F. A. L., *Porous media: fluid transport and pore structure*, Academic Press, New York, 1992
- [141] Gostick, J. et al., Direct measurement of the capillary pressure characteristics of water–air–gas diffusion layer systems for PEM fuel cells, in: *Electrochemistry Communications*, 10, pp. 1520-1523, 2008
- [142] Hussaini, I. S., Wang, C. Y., Dynamic water management of polymer electrolyte membrane fuel cells using intermittent RH control, in: *Journal of Power Sources*, 195, pp. 3822-3829, 2010
- [143] Benziger, J. et al., Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells, in: *Journal of Membrane Science*, 261, pp. 98-106, 2005
- [144] Kumbur, E. C. et al., On the effectiveness of Leverett approach for describing the water transport in fuel cell diffusion media, in: *Journal of Power Sources*, 168 (2), pp. 356-368, 2007
- [145] Shimpalee, S. et al., Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance, in: *Electrochimica Acta*, 52 (24), pp. 6748-6754, 2007
- [146] Maier, W. et al., In-situ synchrotron X-ray radiography on high temperature polymer electrolyte fuel cells, in: *Electrochemistry Communications*, 12 (10), pp. 1436-1438, 2010
- [147] Haußmann, J. et al., Synchrotron radiography and tomography of water transport in perforated gas diffusion media, in: *Journal of Power Sources*, 239, pp. 611-622, 2013
- [148] Markötter, H. et al., Combined synchrotron X-ray radiography and tomography study of water transport in gas diffusion layers, in: *Micro & nano letters*, 7 (7),

- pp. 689-692, 2012
- [149] Markötter, H. et al., Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of synchrotron X-ray radiography, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (9), pp. 7757-7761, 2012
- [150] Bazylak, A., Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (9), pp. 3845-3857, 2009
- [151] Aoyama, Y. et al., Effect of interfacial structure between micro-porous layer and catalyst layer on water transport in PEFC, in: *ECS Transactions*, 58 (1), pp. 1383-1390, 2013
- [152] Li, J. et al., Ice formation and distribution in the catalyst layer during freeze-start process – CRYO-SEM investigation, in: *Electrochimica Acta*, 53, pp. 5391-5396, 2008
- [153] Naing, K. S. S. et al., Performance and liquid water distribution in PEFCs with different anisotropic fiber directions of the GDL, in: *Journal of Power Sources*, 196 (5), pp. 2584-2594, 2011
- [154] ISO 4287, Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters, International Organization for Standardization, Genf, 2010
- [155] Helmi, F., Leach, R., 7 Focus Variation Instruments, in *Optical Measurement of Surface Topography*, Teddington, Middlx., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 131-166, 2011
- [156] Rahlves, M., Seewig, J., *Optisches Messen technischer Oberflächen – Messprinzipien und Begriffe*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2009
- [157] ISO 25178, Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Areal, International Organization for Standardization, Genf, 2012
- [158] Bruker Corporation, Mikro-CT Skyscan1172 Produktbeschreibung, <http://www.skyscan.be/products/1172.htm>, Billerica, 2014
- [159] Freudenberg, S. A. et al., Measuring the current distribution in PEFCs with sub-millimeter resolution, in: *Journal of Electrochemical Society*, 153 (11), pp. A2158-A2165, 2006
- [160] Bader, R., Fath, A., Schutzrecht DE10201234A1, Verfahren und Vorrichtung zum Prüfen von Oberflächeneigenschaften, Hansgrohe AG, 2003

- [161] SEA Operation Manual, Surface Measurement Systems, London
- [162] Gamble, J. et al., Surface energy analysis as a tool to probe the surface energy characteristics of micronized materials - A comparison with inverse gas chromatography, in: *International Journal of Pharmaceutics*, 422, pp. 238-244, 2012
- [163] Brunauer, S. et al., Adsorption of Gases on Multimolecular Layers, in: *Journal of the American Chemical Society*, 60, pp. 309-319, 1938
- [164] Wang, H. et al., A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell, in: *Journal of Power Sources*, 196 (22), pp. 9097-9106, 2011
- [165] Siebertz, K. et al., *Statistische Versuchsplanung*, VDI-Buch, Springer-Verlag, Heidelberg, 2010
- [166] Gerteisen, D., Sadeler, C., Stability and performance improvement of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack by laser perforation of gas diffusion layers, in: *Journal of Power Sources*, 195 (16), pp. 5252-5257, 2010
- [167] Gerteisen, D. et al., Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell, in: *Journal of Power Sources*, 177 (2), pp. 348-354, 2008
- [168] Markoetter, H. et al., Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of synchrotron X-ray radiography, in: *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (9), pp. 7757-7761, 2012
- [169] Haussmann, J. et al., Synchrotron radiography and tomography of the water transport in perforated Gas Diffusion Media, in: *Journal of Power Sources*, 239, pp. 611-622, 2013
- [170] Alink, R. et al., The influence of porous transport layer modifications on the water management in polymer electrolyte membrane fuel cells, in: *Journal of Power Sources*, 233, pp. 358-368, 2013
- [171] Plawsky, J., *Transport Phenomena Fundamentals*, Third Edition, CRC Press, Boca Raton, 2014
- [172] C. Zaworka, *InfiniteFocus Messung Basic – Alicona, Betriebsanleitung Alicona 3D-Weißlichtmikroskop InfiniteFocus, Version 5.2*, 2011
- [173] Rahlves, M., Seewig, J., *Optisches Messen technischer Oberflächen – Messprinzipien und Begriffe*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2009.

-
- [174] Bauer, N., Handbuch zur Industriellen Bildverarbeitung – Qualitätssicherung in der Praxis, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2008.

13 Anhang

13.1 Chapman-Enskog Theorie und das Lennard-Jones Potenzial

Unabhängig von einander haben Sydney Chapman und David Enskog eine Herleitung entwickelt, um die mesoskopische Boltzmann-Gleichung in makroskopische Betrachtungen zu überführen. Dabei konnte experimentell festgestellt werden, dass die Temperaturabhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten aus der Kinetischen Gastheorie (Formel (13.1)) zu gering ist.

$$D_{ab} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_b}{\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{2m_a} + \frac{1}{2m_b} \right)^{1/2} \left(\frac{T^{3/2}}{P \cdot \left(\frac{d_a + d_b}{2} \right)^2} \right) \quad (13.1)$$

Für die Anpassung der Kinetischen Gastheorie betrachtet die Chapman-Enskog Theorie zunächst die Transporteigenschaften von Gasen hinsichtlich der potenziellen Energie ϕ_u bei der Interaktion zweier Gasteilchen. Im Gegensatz zu der Kinetischen Gastheorie berücksichtigen Chapman und Enskog sowohl Kräfte zwischen den Teilchen im Nahe- als auch im Fernbereich. Dabei wird nicht mehr davon ausgegangen, dass die Gasteilchen starre, punktförmige Kugeln sind [171, p. 82]. Hier kann die Kraft F zwischen den Teilchen wie folgt berechnet werden:

$$F = \frac{d\phi_u}{dr} \quad (13.2)$$

Dabei ist ϕ_u die potenzielle Energie und r der Abstand zwischen den Teilchen. Die genaue Funktion von $\phi_u(r)$ kann prinzipiell mittels Quantenmechanik berechnet werden. Experimentell konnte jedoch auch gezeigt werden, dass das Lennard-Jones Potential eine gute Näherung an die tatsächliche Funktion darstellt:

$$\phi_u(r) = 4 \cdot \varepsilon_f \left[\left(\frac{\sigma_f}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_f}{r} \right)^6 \right] \quad (13.3)$$

Hier bezeichnet σ_f den Abstand bei dem das Lennard-Jones Potenzial eine Nullstelle besitzt und ε_f die charakteristische Energie der Interaktion zwischen den Teilchen. Die Werte der beiden Größen sind für viele Stoffe in Tabellenbüchern aufgeführt oder können über den kritischen Punkt bei Gasen, den Siedepunkt bei Flüssigkeiten oder den Erstarrungspunkt bei Festkörpern berechnet werden [171]. Die Funktion des Lennard-Jones Potentials ist in Abbildung 13.1 dargestellt.

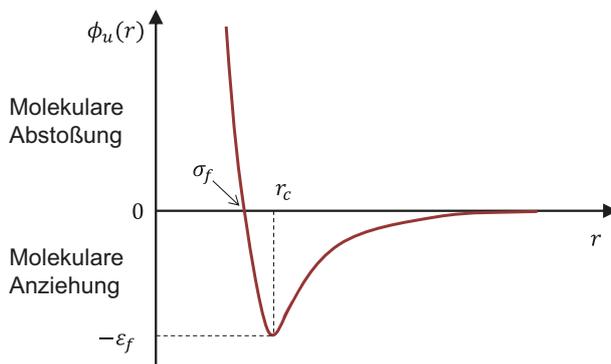


Abbildung 13.1: Funktion des Lennard-Jones Potentials, nach [171]

Die Funktion zeigt eine gute Übereinstimmung mit den charakteristischen Eigenschaften der molekularen Interaktion für unpolare Teilchen. Dabei besteht eine schwache Anziehung im Fernbereich und eine starke Abstoßung bei geringer Trennung der Teilchen. Anzumerken ist, dass bei polaren Teilchen dieses einfache Modell nicht angewendet werden kann, da in diesem Fall deutlich abweichende Interaktionen im Fernbereich stattfinden.

Aufbauend auf den nun bestimmbaren Größen bei der Interaktion zweier Gasteilchen, besagt die Chapman-Enskog Theorie, dass der binäre Diffusionskoeffizient in cm^2/s über folgenden Zusammenhang ermittelt werden kann [102]:

$$D_{ab} = 1,86 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{p \cdot \sigma_f^2 \cdot \Omega} \sqrt{\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right)} \quad (13.4)$$

Hier ist Ω eine Funktion der dimensionslosen Temperatur $k_b T / \epsilon_f$. Die Chapman-Enskog Theorie liefert gute Ergebnisse bei Drücken im Bereich von 1 bar und unpolaren Gasen. Für polare Gase, wie beispielsweise Wasserdampf, ist dieser Ansatz unzureichend, weshalb bei polaren Gasen und höheren Drücken häufig empirische Ansätze zur Bestimmung des binären Diffusionskoeffizienten herangezogen werden [107]. Da in dieser Arbeit auch der Wasserdampf bei der Diffusion berücksichtigt wird, erfolgt die Berechnung mittels des in Kapitel 3.4.3 vorgestellten empirischen Ansatzes.

13.2 3D-Mikroskopie mittels Fokusvariation

Das Prinzip der Fokusvariation ist im Vergleich zu anderen Methoden für die Oberflächentexturmessung ein relativ neues Verfahren. Diese Art der optischen Messung nutzt die geringe Schärfentiefe der Optik, um die Tiefeninformation einer Probe zu extrahieren. Aufgrund der Fähigkeit, steile Konturen und unterschiedlichste Materialien zu messen, ist es möglich, Rauheit und Form zur gleichen Zeit zu erfassen.

Das Prinzip zur Messung der Tiefenschärfe beruht auf der Suche nach dem Punkt auf der zu messenden Oberfläche, der am besten fokussiert ist. Wird so die ganze Oberfläche in x- und y-Richtung mit einer gewissen lateralen Auflösung abgescannt, ergibt sich für jeden Punkt ein konkreter Höhenwert in z-Richtung. Durch die Erfassung all dieser Punkte, die sich aus dem Abstand des Objektivs zur Probe ergeben, wird eine Tiefenkarte über den gesamten Messbereich erzeugt. [155]

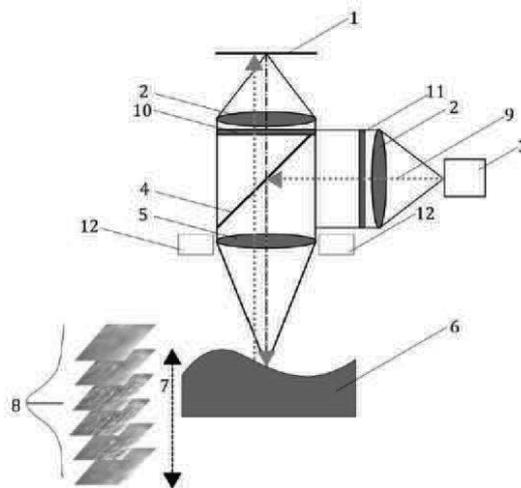


Abbildung 13.2: Schematischer Aufbau eines auf Fokusvariation basierenden Messsystems [155]

In Abbildung 13.2 sind die typischen Bestandteile zur Ermittlung der Tiefenschärfe dargestellt. Herzstück der Anlage ist der CCD-Sensor (*charge-coupled device*) (1). Auf diesen trifft ein Teil des von der LED-Lichtquelle (3) ausgehenden Weißlichts. Die Lichtstrahlen (9) werden dazu durch die Linse (2) und den optional zuschaltbaren Polarisator (11) geleitet, von dem semitransparenten Spiegel (4) umgelenkt und mit Hilfe der Objektivlinse (5) auf die Probe (6) gebündelt. Aufgrund unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheiten und Reflexionsvermögen wird das Licht in verschiedene Richtungen reflektiert. Ein Teil davon kehrt wieder zurück in Richtung des semitransparenten Spiegels, durch den hindurch es auf den CCD-Sensor gelangt. [155] Gegebenenfalls kann das Ringlicht (12) unterstützend zugeschaltet werden, um schwierige Oberflächenstrukturen (z. B. mit steilen Flanken) besser darzustellen.

[172]. Je nach vertikaler Position trifft das Licht unterschiedlich stark fokussiert auf den Sensor, der die beste Fokuseinstellung über eine Kontraständerung ermittelt. [173]

Um genau diese Kontraständerung in jedem einzelnen Pixel zu erfassen und daraus den besten Fokuswert zu ermitteln, muss ein kleiner Teil des angrenzenden Gebiets mit betrachtet werden. Zur Kontrastmessung gibt es eine Reihe von Verfahren. Ein geläufiges ist über die Standardabweichung der Grauwerte einer gewissen Region zu gehen [155].

$$F_z(x, y) = FM(\text{reg}_w(I_z, x, y)) \quad (13.5)$$

Formel 13.1 stellt einen Ansatz zur Berechnung dar. Dabei entspricht $\text{reg}_w(I_z, x, y)$ dem Gebietsoperator, der die Information I_z an einer bestimmten lateralen Position x, y innerhalb eines rechteckigen Feldes $w \times w$ ermittelt. Daraus wird mittels Fokusmessung FM die Fokussmenge F_z bestimmt. Ist der Bereich ($w \times w$) schlecht fokussiert, sind die Grauwerte nahezu identisch und ihre Standardabweichung ist sehr gering. Ist die Probe dagegen gut fokussiert, sind die Grauwerte innerhalb des Gebiets sehr viel unterschiedlicher und die berechnete Standardabweichung ist entsprechend höher. Auf diese Weise ist die Position der besten Fokussierung gleich dem Punkt mit der höchsten Standardabweichung der Grauwerte. In Abbildung 13.4 ist dieses Vorgehen schematisch dargestellt und Abbildung 13.3 zeigt die Gaußkurve zur gemessenen Schärfe über der z-Position. [155]

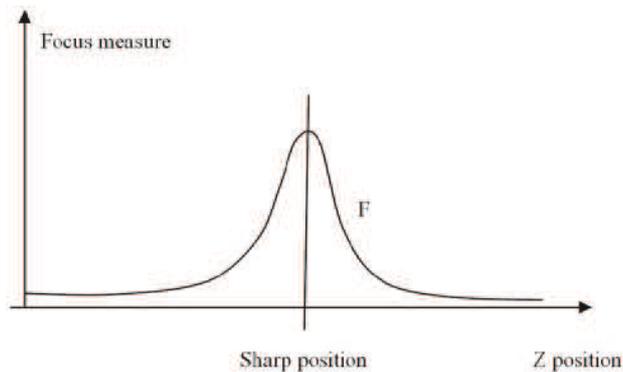


Abbildung 13.3: Normalverteilung des Grades der Fokussierung [155]

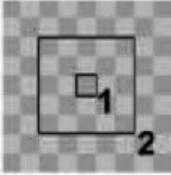
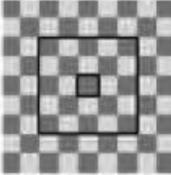
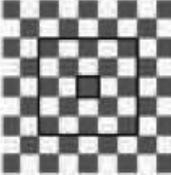
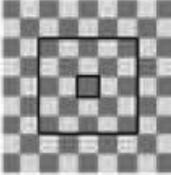
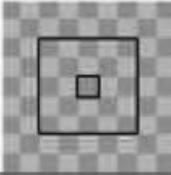
Scan-Position	Oberflächenbild	Standardabweichung
Unscharf		10
Fast im Fokus		20
Im Fokus		50
Fast im Fokus		20
Unscharf		10

Abbildung 13.4: Grauwerte und deren Standardabweichungen bei unterschiedlicher Fokussierung [155]

Aus allen gemessenen Pixeln mit entsprechender Fokussierung über den gesamten Messbereich entsteht so ein dreidimensionales Bild mit durchgehender Schärfentiefe. Je nach Bedarf kann dieses in Echtfarben oder entsprechend den unterschiedlichen Höhen in Falschfarben bezogen auf die z-Position dargestellt werden. [175]

13.3 Sauerstofftransportwiderstand der Versuchsgasdiffusionslagen

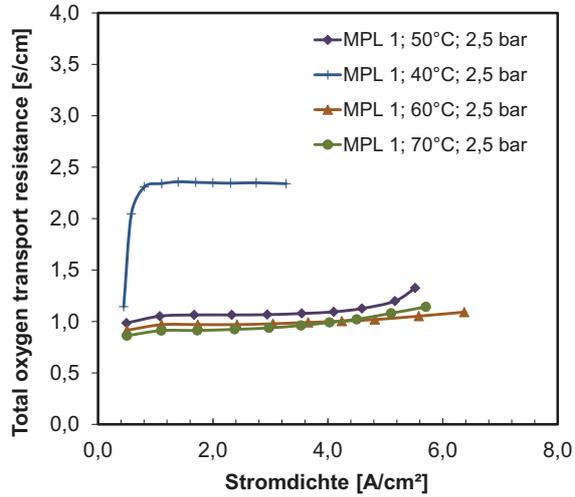


Abbildung 13.5: Sauerstofftransportwiderstand GDL 1

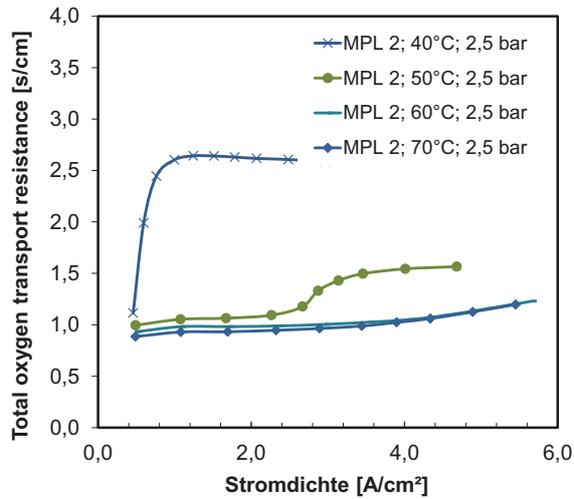


Abbildung 13.6: Sauerstofftransportwiderstand GDL 2

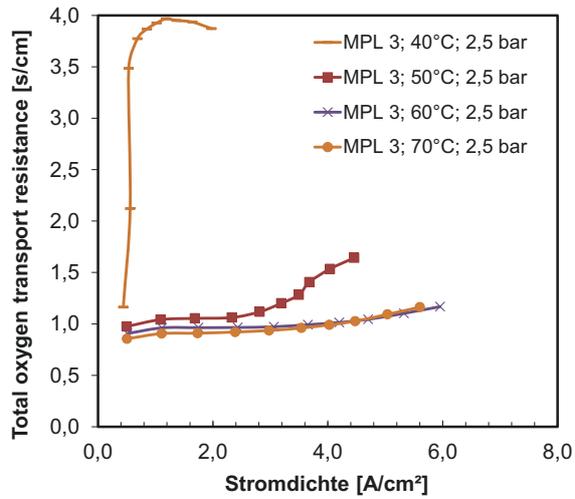


Abbildung 13.7: Sauerstofftransportwiderstand GDL 3

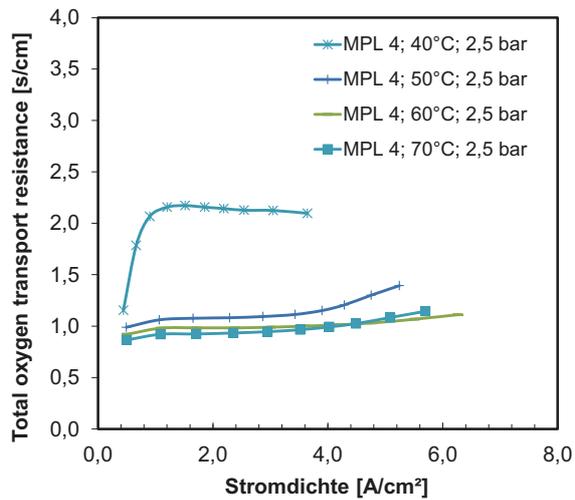


Abbildung 13.8: Sauerstofftransportwiderstand GDL 4

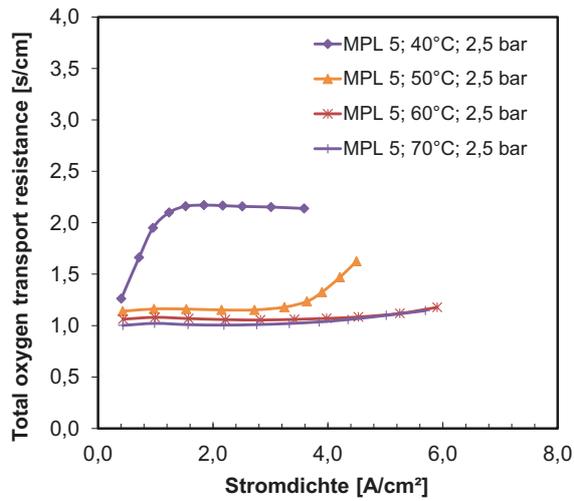


Abbildung 13.9: Sauerstofftransportwiderstand GDL 5

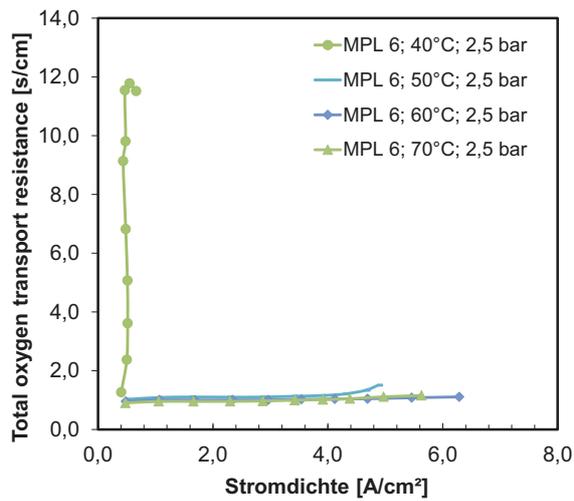


Abbildung 13.10: Sauerstofftransportwiderstand GDL 6

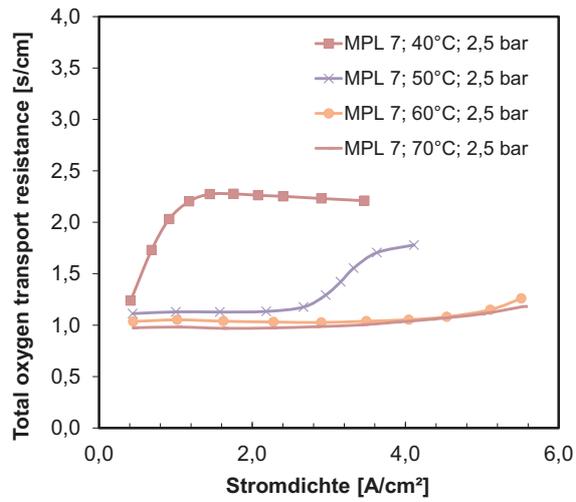


Abbildung 13.11: Sauerstofftransportwiderstand GDL 7

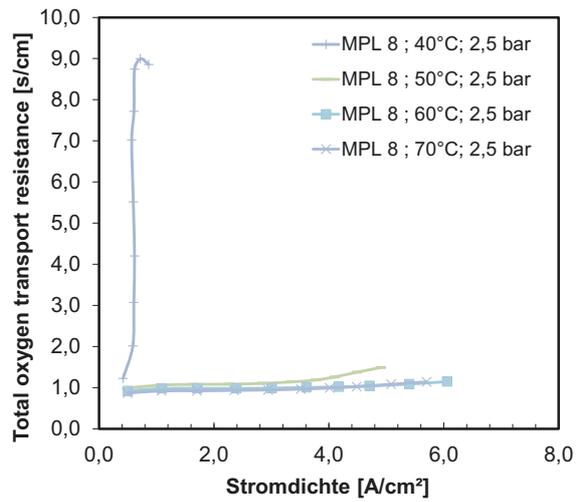


Abbildung 13.12: Sauerstofftransportwiderstand GDL 8

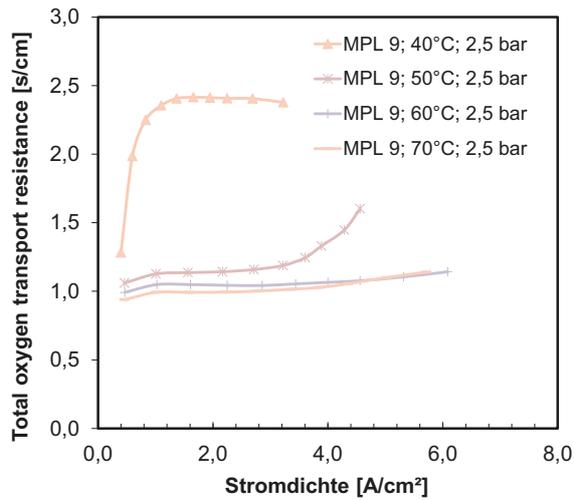


Abbildung 13.13: Sauerstofftransportwiderstand GDL 9

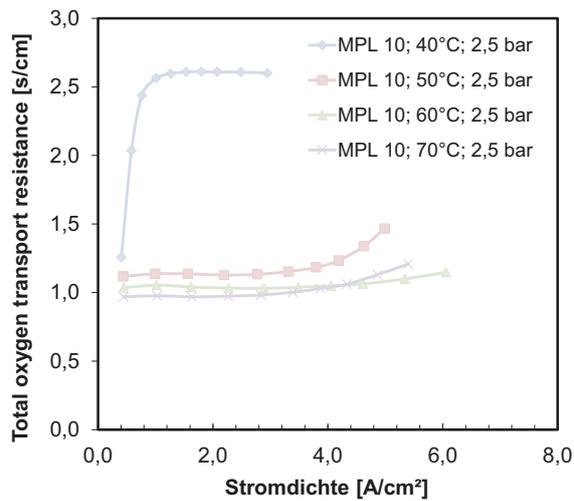


Abbildung 13.14: Sauerstofftransportwiderstand GDL 10

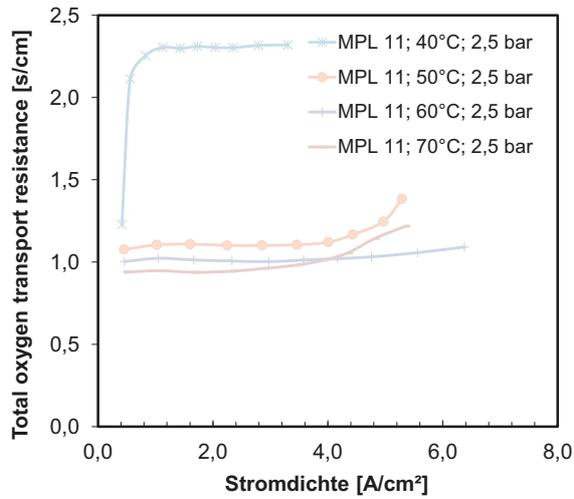


Abbildung 13.15: Sauerstofftransportwiderstand GDL 11

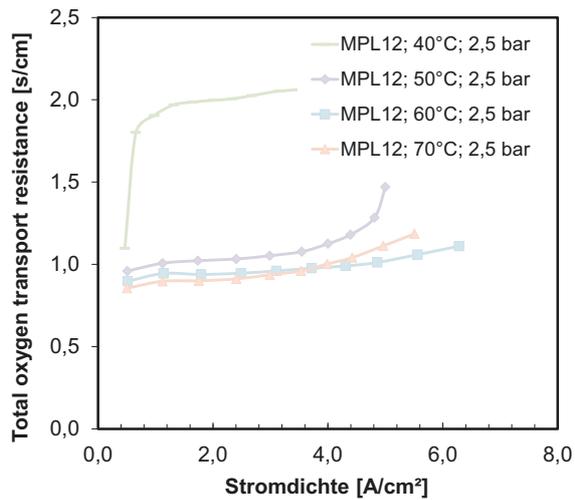


Abbildung 13.16: Sauerstofftransportwiderstand GDL 12

13.4 Messaufbau und Probenpräparation für Kryo-REM-Aufnahmen der MEA

Das Ziel der Kryo-REM-Aufnahmen ist die Validierung der In-situ-Ergebnisse und somit die Lokalisierung des flüssigen Wassers in einer PEM-Brennstoffzelle. Der Fokus liegt im Rahmen dieser Arbeit auf der Untersuchung von Wasseransammlungen in der MPL-CCM-Grenzschicht. Wie bereits in Kapitel 3.4.4 aufgezeigt, beschäftigen sich einige wissenschaftliche Arbeiten mit der Lokalisierung von flüssigem Wasser, wobei die Mehrzahl der Arbeiten die PEM-Brennstoffzelle während des Betriebs untersucht. Zu diesem Zweck werden in der Regel sehr aufwendige Verfahren wie die Synchrotron-Röntgentomographie eingesetzt. Im Gegensatz dazu werden in nur wenigen Veröffentlichungen Kryo-REM-Aufnahmen für die Untersuchung von gefrorenen MEAs genutzt [151] bis [153]. Lediglich eine dieser Arbeiten untersucht den Einfluss der MPL- und CCM-Struktur auf die Eisverteilung in der Grenzschicht. [16 VÖ] Bei diesen Messungen wurde die Zelle im Betrieb ausgeschaltet und innerhalb von vier Minuten auf 0 °C abgekühlt. Innerhalb weiterer 30 Minuten wurde die MEA auf -30 °C gefroren und anschließend in einem Kryo-REM untersucht. Diese Methode hat zwei gravierende Nachteile. Zum einen befindet sich die Zelle nach dem Abschalten mehrere Minuten lang in einem undefinierten Zustand, in dem weiterhin Wasser kondensieren, verdampfen und fließen kann. Zum anderen wird die MEA bei -30 °C aus dem Teststand genommen, wodurch zusätzliches Wasser aus der umgebenden Atmosphäre auf der Probe kondensiert. Um diese Nachteile zu umgehen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Zelle abgeschaltet und umgehend die MEA entfernt und in flüssigem Stickstoff auf ca. -178 °C abgekühlt.

Abbildung 13.17 zeigt den Abkühl- und Probenpräparationsprozess. Alle Proben wurden über drei Stunden bei verschiedenen Temperaturen, Spannungen und relativen Feuchten konditioniert. Nach dem Aufzeigen eines stabilen Betriebs bei 650 mV sowie 100 mV wurde die Zelle für 30 Minuten in dem für die Untersuchung gewünschten Betriebszustand betrieben. Dabei ist es im Rahmen dieser Untersuchungen wichtig, die Sauerstoffkonzentration so einzustellen, dass bei allen Proben ein Grenzstrom von 1 A/cm² bei einem Potenzial von 100 mV vorliegt. Somit wird gewährleistet, dass die Produktwassermenge für alle Proben vergleichbar ist. Nach dem stabilen Betrieb für die 30 Minuten wurde die Zelle über einen Schnellverschluss geöffnet und die MEA in flüssigen Stickstoff gelegt. Das Abschalten, Öffnen und Platzieren in flüssigem Stickstoff konnte innerhalb von drei Sekunden durchgeführt werden.

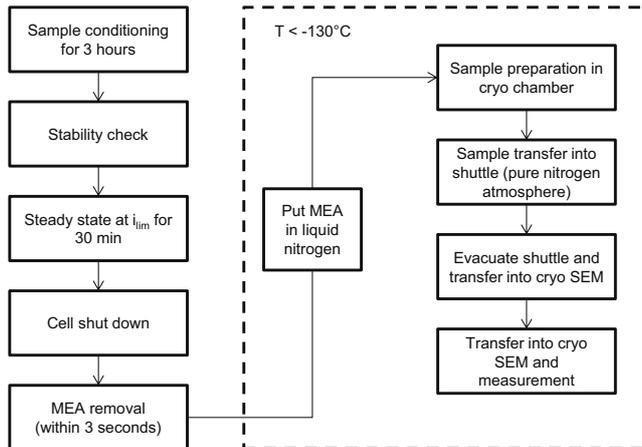


Abbildung 13.17: Probenpräparation für die Kryo-REM-Aufnahmen

Die gestrichelte Linie in Abbildung 13.17 umschließt alle Schritte, während deren die Proben-temperatur unter -130°C liegt und sich innerhalb einer trockenen Stickstoffatmosphäre befindet. Das Zuschneiden und Präparieren der Proben erfolgte in flüssigem Stickstoff in einer Leica EM VCT 100 *cryo preparation workstation*. Dabei wurde die Anoden-GDL entfernt und ein 1 cm^2 großer Ausschnitt der CCM und kathodenseitigen GDL im Probenhalter platziert. Anschließend wurde der Probenhalter in die Transfereinheit (*shuttle*) gezogen und unter reiner Stickstoffatmosphäre in einer Leica EM SCD500 Sputteranlage evakuiert. Anschließend wurde der Probenhalter über die Transfereinheit in das Kryo-REM (Zeiss FIB-SEM cross-beam 1540 XB) überführt.

13.5 Kryo-REM-Aufnahmen einer Sublimationssequenz

Nachfolgend wird in Abbildung 13.18 bis Abbildung 13.20 eine Sublimationssequenz gezeigt. Bei dieser Prozedur wurde der Probenhalter elektrisch beheizt, wodurch die Temperatur auf dem Halter um etwa 15 Kelvin ansteigt. Die vollständige Sublimation des gefrorenen Wassers dauerte weniger als eine Minute. Abbildung 13.21 zeigt zusätzlich einen FIB-Schnitt durch einen großen Eiskristall auf der MPL-Oberfläche.

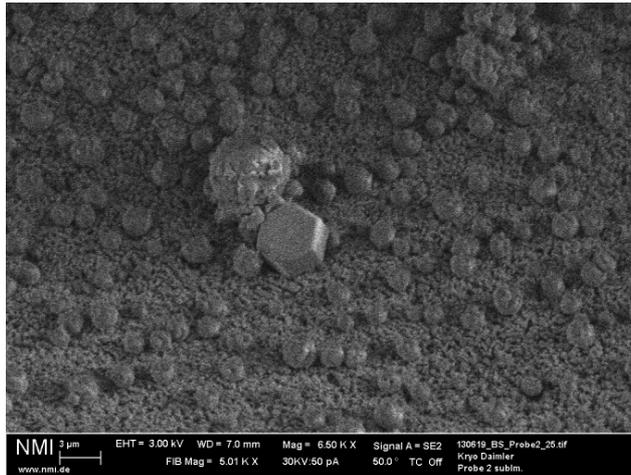


Abbildung 13.18: Hexagonales Eis auf der Oberfläche der MPL vor Sublimationsbeginn

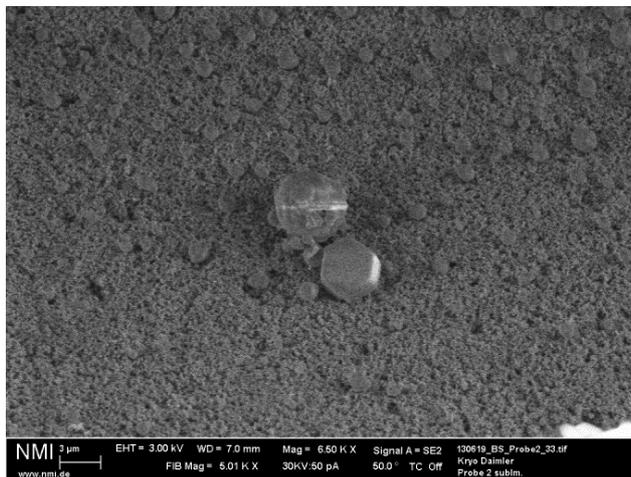


Abbildung 13.19: Voranschreitende Sublimation durch das Erhitzen des Probenhalters

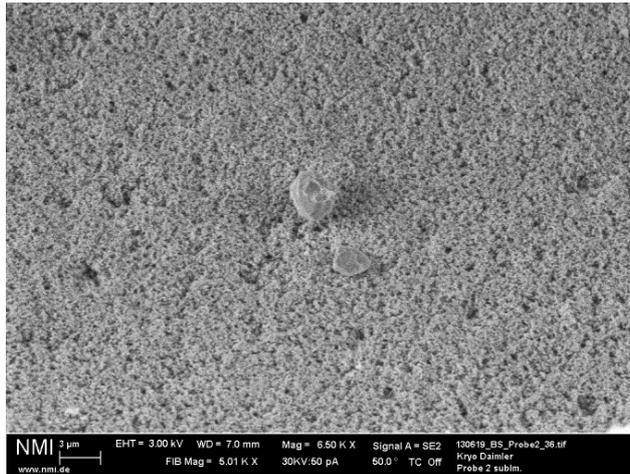


Abbildung 13.20: Fast vollständig abgeschlossene Sublimation und Freilegung der MPL-Oberfläche

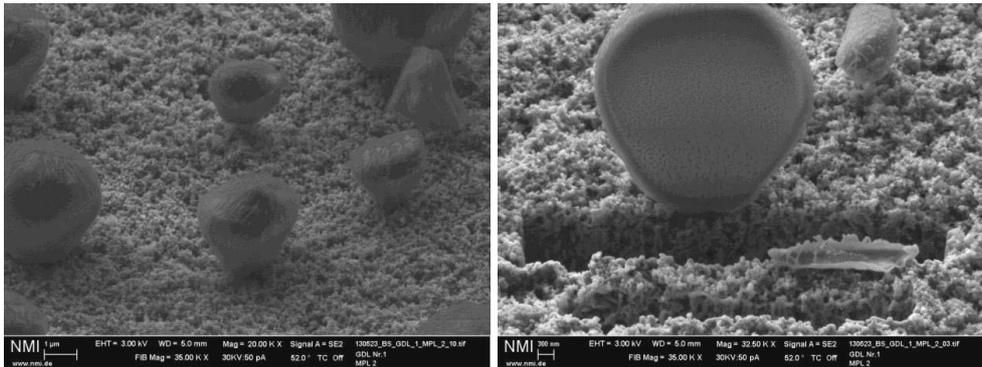


Abbildung 13.21: Hexagonales Eis auf der MPL-Oberfläche (links); FIB-Schnitt durch einen gefrorenen Wassertropfen und die MPL (rechts)

Band / Volume 272

Light Absorption and Radiative Recombination in Thin-Film Solar Cells

T. C. M. Müller (2015), ii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-068-5

Band / Volume 273

Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen

T. Keuter (2015), XII, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-069-2

Band / Volume 274

Thermochemical Modeling of Laves Phase Containing Ferritic Steels

A. Jacob (2015), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-070-8

Band / Volume 275

**Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen:
Benchmarking und experimentelle Umsetzung**

T. Bergholz (2015), vi, 387 pp

ISBN: 978-3-95806-071-5

Band / Volume 276

Pyrochlore as nuclear waste form: actinide uptake and chemical stability

S. C. Finkeldei (2015), IX, 155 pp

ISBN: 978-3-95806-072-2

Band / Volume 277

**Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-
Dünnschichtbatterien**

A. Bünting (2015), v, 151 pp

ISBN: 978-3-95806-073-9

Band / Volume 278

**Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung
von minoren Actinoiden und Plutonium**

J. M. Heuser (2015), viii, 212 pp

ISBN: 978-3-95806-076-0

Band / Volume 279

IEK-3 Report 2015

Systems Research and Engineering for a Sustainable Energy Supply
(2015)

ISBN: 978-3-95806-077-7

Band / Volume 280

IEK-3 Report 2015

Systemforschung und –technik für eine nachhaltige Energieversorgung
(2015)

ISBN: 978-3-95806-078-4

Band / Volume 281

Integration of the German energy transition in the EU-context

A. Ernst (2015), 76 pp

ISBN: 978-3-95806-079-1

Band / Volume 282

**Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of
Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags**

G. Wu (2015), XVI, 170 pp

ISBN: 978-3-95806-081-4

Band / Volume 283

**Entwicklung von geträgerten protonenleitenden
Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung**

W. Deibert (2015), XI, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-082-1

Band / Volume 284

**Thermochemische Beständigkeit von keramischen Membranen
und Katalysatoren für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren**

E. M. H. Forster (2015), X, 137 pp

ISBN: 978-3-95806-084-5

Band / Volume 285

**Spektrale aktinische Flussdichten und Photolysefrequenzen -
Untersuchungen in der atmosphärischen Grenzschicht und der freien
Troposphäre**

I. M. Lohse (2015), VI, 111, VII-XXIII pp

ISBN: 978-3-95806-086-9

Band / Volume 286

**Neue Charakterisierungsmethoden für die Gasdiffusionslage in PEM-
Brennstoffzellen vor dem Hintergrund produktionsprozessbedingter
Materialschwankungen**

S. M. Bach (2015), VIII, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-088-3

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 286
ISBN 978-3-95806-088-3**

