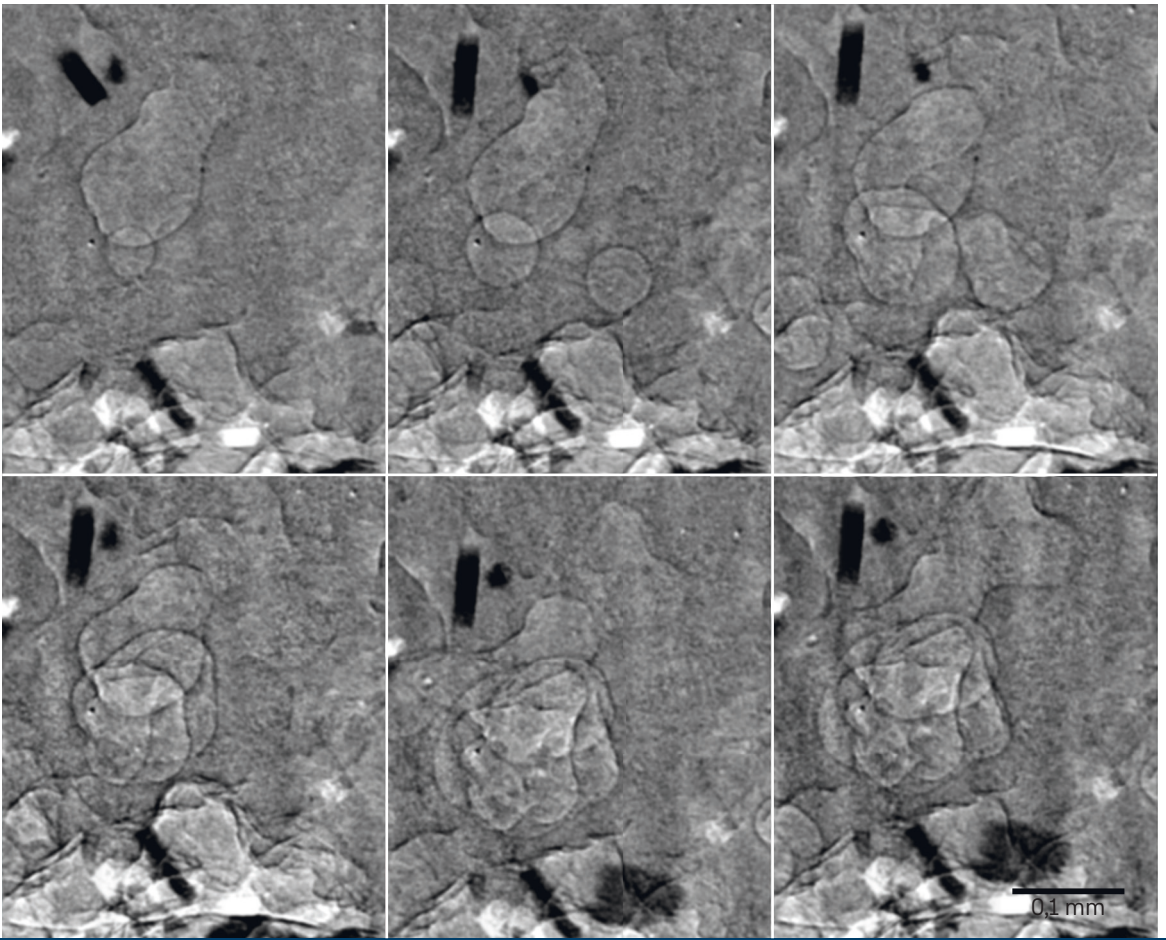




Massentransportphänomene in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs

Ulla Panchenko

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 477

ISBN 978-3-95806-433-1

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

Massentransportphänomene in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs

Ulla Panchenko

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

Band / Volume 477

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-433-1

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
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 2019

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 477

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2019)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-433-1

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



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Massentransport in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs. Hierbei wurden „direkte“ und „indirekte“ Untersuchungsmethoden angewendet. Mittels einer Polarisationskurve konnte der Massentransport „indirekt“ beurteilt werden und auf Massentransportlimitierungen (MTL) in einem Elektrolyseur geschlossen werden. Zur Anwendung kam im ersten Teil der Arbeit eine Reihe von selbst hergestellten Sinterkörpern mit unterschiedlichen Materialeigenschaften (Porosität, Porengröße und Porenform) als poröse Transportlage (PTL). Anhand der Zelleistung konnten optimale Materialeigenschaften für die PTL herausgefunden werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Massentransport durch „direkte“ Beobachtungsmethoden charakterisiert. Dies ist möglich durch klassische optische Aufnahmen der Zweiphasenströmung im Kanal einer transparenten Zelle, oder auch mit Neutronen- und Synchrotronen-Radiographie. Mit radiografischen Aufnahmen konnte der Massentransport operando visualisiert werden, so dass direkt die Zelleistung mit dem Massentransport in Schichten der Zelle korreliert werden konnte.

Der Fokus der Untersuchungen lag auf der Anodenseite. In einer Zweiphasenströmung im Kanal des Elektrolyseurs konnte die Abhängigkeit des Flussregimes von der Stöchiometrie untersucht werden. Blasenbildung und deren Ausbreitung in den Poren der PTL wurde charakterisiert und der Massentransport in der Katalysatorschicht bestimmt. Das Wasser/Gas-Verhältnis und die Katalysatordegradation in Abhängigkeit von Betriebspunkt und Betriebsdauer wurden analysiert. Es wurden auch der Massentransport und die mechanische Ausdehnung bei Wasseraufnahme für die protonenleitende Membran untersucht.

Schlagwörter: PEM-Elektrolyse, PTL, Massentransportlimitierungen, Stöchiometrie, Katalysatordegradation, Zweiphasenströmung.

Abstract

In this work, the mass transport in layer systems of an electrolyzer is investigated. Direct and indirect examination methods were used. On the basis of a polarization curve, one could indirectly conclude on the mass transport and mass transport limitations in an electrolyzer. A series of self-made sintered bodies with different material properties (porosity, pore size and pore shape) were tested as the porous transport layer (PTL). On the basis of the cell performance one could conclude on the optimal material properties for PTL.

In the second part of the work, the mass transport was characterized by direct methods. It is possible by optical recording of two-phase flow in the channel of a transparent cell, or also with neutron and synchrotron radiography. For radiographic images, mass transport could be visualized operando, so that one could directly correlate the cell performance with the mass transport in the layers of the cell.

Mainly, the anode side was investigated. The two-phase flow in the channel of the electrolyzer was observed, and the dependence of the flow regime on stoichiometry was investigated. Blistering and bubble spread in the pores of the PTL were characterized. The mass transport in the catalyst layer was investigated. Water/gas ratio and catalyst degradation were determined as a function of operating point and operating time. The mass transport and mechanical expansion on water uptake were also investigated for the proton-conducting membrane.

Key Words: PEM Electrolysis, PTL, Mass Transport Limitations, Stoichiometry, Catalyst Degradation, Two-Phase Flow.

INHALT

Kurzfassung.....	II
Abstract	III
1 Einleitung und Ziel der Arbeit	1
2 Grundlagen und Literatur	3
2.1 PEM-Elektrolyse.....	3
2.1.1 Grundlagen der PEM-Elektrolyse	5
2.1.2 Poröse Transportlage (PTL).....	7
2.1.3 Mechanische Stabilität des Stromkollektors	9
2.2 Massentransport in elektrochemischen Zellen.....	10
2.2.1 Stöchiometrie	10
2.2.2 Massentransport im Kanal.....	12
2.2.3 Massentransport in der PTL	13
2.2.4 Massentransport und Degradation in der Katalysatorschicht.....	15
2.2.5 Massentransport und Degradation im Elektrolyt	17
3 Verwendete Komponenten und Methoden	18
3.1 Herstellung der porösen Transportlage	18
3.2 Herstellung der katalysatorbeschichteten Membran	21
3.3 Charakterisierung der PTL	22
3.3.1 Porosität und Porengrößenverteilung	22
3.3.2 Permeabilität	22
3.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	23
3.3.4 Focused Ion Beam (SEM/FIB).....	24
3.3.5 Elektrochemische Charakterisierung	24
3.3.6 Mechanische Stabilität	24
3.4 Charakterisierung des Massentransportes	25
3.4.1 Optische Methode	26
3.4.2 Radiographie und Bildverarbeitung	26
3.4.1 Neutronen-Radiographie	28
3.4.2 Synchrotron-Radiographie	29
4 Verwendete Zellen und Betriebsparameter	30
4.1 Elektrochemische Charakterisierung, Zelldesign #1	30
4.2 Zelle für ex-situ Charakterisierung, Zelldesign #2	31

4.2.1 Stöchiometrietest in transparenter Zelle	31
4.2.2 Neutronen-Radiographische Untersuchungen.....	32
4.3 Design für operando Neutronenradiographie, Zelldesign #3.....	33
4.4 Synchrotronradiographie-Zelle, Zelldesign #4	35
4.5 Synchrotronradiographie-Zelle, Zelldesign #5	36
5 Charakterisierung der porösen Transportlagen	39
5.1 Charakterisierung der Mikro- und Porenstruktur	39
5.2 Charakterisierung der Durchströmbarkeit (Permeabilität)	42
5.3 Elektrochemische Charakterisierung	44
5.4 Mechanische Stabilität	46
5.5 Zusammenfassung.....	48
6 Ex-situ Untersuchungen des Massentransports	49
6.1 Stöchiometrie-Einfluss auf Massentransport im Kanal.....	49
6.2 Stöchiometrie-Einfluss auf Massentransport der PTL.....	52
6.3 Zusammenfassung.....	54
7 <i>Operando</i> Untersuchungen zum Massentransport in den porösen Schichtsystemen.....	56
7.1 Visualisierung der Gasverteilung in der PTL.....	56
7.2 Zellverhalten bei variierenden Betriebsbedingungen	57
7.3 Massentransport bei konstantem Zellbetrieb	59
7.4 Blasenbildung und Transport in porösen Transportschichten	62
7.5 Blasenbildung an der Katalysatorgrenze	66
7.6 Zusammenfassung.....	68
8 Massentransport in der Katalysatorschicht.....	70
8.1 Degradation der Katalysatorschicht.....	70
8.1.1 Einfluss der Katalysatordegradation auf die Zelleistung.....	74
8.1.2 Katalysatorpartikel-Charakterisierung.....	75
8.2 <i>Post-mortem</i> -Analyse: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), FIB & SEM	77
8.3 Zusammenfassung.....	79
9 Massentransport und Quellverhalten der Nafion-Membran	81
9.1 Veränderung der Membrandicke durch Wasser-Aufnahme	81
9.2 Massentransportlimitierung durch Austrocknung der Membran	83
9.3 Veränderung der Membranlänge durch Wasser-Aufnahme.....	85
9.4 Zusammenfassung.....	86

10 Diskussion	87
11 Zusammenfassung	91
<i>Massentransport im Kanal</i>	91
<i>Massentransport in PTL</i>	92
<i>Massentransport in der Katalysatorschicht</i>	92
<i>Massentransport in der Nafionmembran</i>	93
Abbildungsverzeichnis	94
Abkürzungsverzeichnis	98
Symbolverzeichnis	99
Danksagung	100
Literatur	101

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

Elektrolyseure sind wichtige Komponenten bei der Umstellung des Energiesystems auf erneuerbare Energien. Eine Anwendung der Elektrolyse liegt im *Power-to-Gas*-Konzept, wobei elektrische Energie in chemisch gebundene Energie umgewandelt wird. Die Wetterabhängigkeit der Energieproduktion mit Solaranlagen und Windturbinen kann durch Speicherung überschüssiger Energie in Form von Wasserstoff ausgeglichen werden.

In einer Elektrolysezelle wird Wasser zugeführt und Gas produziert; Sauerstoff auf der Anodenseite und Wasserstoff auf der Kathodenseite. Eine wesentliche Komponente der Zelle ist die poröse Transportlage (PTL). Sie ist für die homogene Wasserverteilung und effiziente Gasabfuhr zuständig. Häufig wird sie in Form von porösen Titangeweben oder gesinterten Titanpulvern eingesetzt. Die Auswahl einer PTL mit guten Permeabilitäts-Eigenschaften ist essentiell für die Zelleistung. Wenn das entstehende Gas nicht schnell genug abtransportiert werden kann, behindert es den Wassertransport und die elektrochemische Reaktion in diesem Bereich kann zum Erliegen kommen. Das Verständnis der Massentransportphänomene in den porösen Schichtsystemen ist somit essentiell, um massentransportbedingte Überspannungen durch Materialvariationen beziehungsweise angepasste Betriebsparameter zu verringern. Der Massentransport in der PTL hängt von den Materialeigenschaften ab. Die PTL-Strukturparameter, beispielsweise Porosität, Porenradienverteilung und Tortuosität, und die davon abhängigen ein- und zweiphasigen Stofftransporteigenschaften, sind für die verwendeten Materialien bislang nur partiell untersucht. Darüber hinaus ist der Einfluss der porösen Transportschichten auf das Zweiphasenströmungsverhalten in den Kanalstrukturen der Strömungsverteilerplatten ein wesentlicher Aspekt der aktuellen Forschung im Bereich der Elektrolyseforschung. Der Massentransport in Schichtsystemen spielt daher eine wichtige Rolle für den Einsatz der PEM-Elektrolyse in zukünftigen Energiesystemen und steht deshalb im Fokus dieser Arbeit.

Konkret wurden folgende wissenschaftlichen Fragen verfolgt:

- Wie funktioniert der Massentransport in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs: Kanal, PTL, Katalysatorschicht und Nafionmembran?
- Wie beeinflussen die Materialeigenschaften der PTL den Massentransport?
- Welchen Einfluss hat der Massentransport auf die Zelleistung?

Zur Analyse des Massentransportes wurden neben Strom-Spannungskurven in-situ und operando Neutronen- und Synchrotron-Radiografie verwendet. Die radiographischen Methoden zeichnen sich durch ihre Möglichkeit aus, während des Zellbetriebs die Zweiphasentransportphänomene in allen Schichtstrukturen des Elektrolyseurs zu beobachten und zu analysieren.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- Kapitel 2 beschreibt die Grundlagen und definiert durch die Literaturübersicht die aktuellen Forschungsthemen und den übergreifenden Zusammenhang dieser Arbeit.
- Kapitel 3 stellt die verwendeten Komponenten und Methoden dar. In diesem Kapitel sind die Herstellung von PTL und Katalysatorschichten beschrieben, sowie die Methoden, die zur Charakterisierung dieser Materialien und der Transporteigenschaften in den Materialien benutzt wurden.
- Kapitel 4 beschreibt die Zelldesigns, welche den Messanforderungen entsprechend entwickelt wurden, sowie die verwendeten Proben und die Messprogramme.
- Kapitel 5 präsentiert die Ergebnisse der materialcharakterisierenden Tests. Hier sind die materialcharakteristischen Eigenschaften der hergestellten PTL dargestellt, beispielsweise Porosität, Porengrößenverteilung, mechanische Stabilität, sowie elektrochemische Eigenschaften anhand von Polarisationskurven.
- Kapitel 6 widmet sich dem Massentransport im Kanal. Der Einfluss der Stöchiometrie auf die Zweiphasenströmung wird beschrieben.
- Kapitel 7 behandelt den Massentransport und die Blasenbildung in der PTL.
- Kapitel 8 beschreibt den Massentransport und die Degradationsvorgänge in der Katalysatorschicht.
- Kapitel 9 geht auf den Massentransport in der Nafionmembran ein.
- Kapitel 10 diskutiert die Ergebnisse kapitelübergreifend
- Kapitel 11 fasst die Ergebnisse zusammen.

Abbildung 1 zeigt die untersuchten Bereiche des Elektrolyseurs.

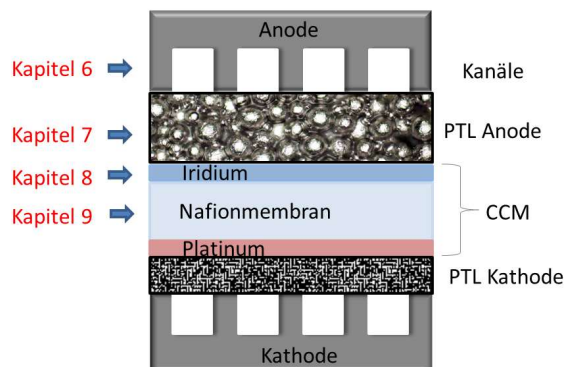


Abbildung 1: Bereiche in einer Elektrolysezelle, in denen der Massentransport untersucht wurde: Kapitel 6: Massentransport in Kanälen; Kapitel 7: Massentransport in PTL; Kapitel 8: Massentransport in Katalysatorschicht; Kapitel 9: Massentransport in der Nafionmembran.

2 Grundlagen und Literatur

In jüngster Zeit werden verstärkt Anstrengungen unternommen, um die derzeitigen fossilen oder nuklearen Energiequellen durch erneuerbare Energiequellen wie Wind- und Solarenergie zu ersetzen [1]. In den meisten Fällen ist die Verfügbarkeit der erneuerbaren Quellen, zum Beispiel durch Wetterabhängigkeit, unbeständig. Die direkte Umwandlung von elektrischer Energie in chemisch gebundene Energie bietet die Möglichkeit, große Energiemengen zu speichern [2, 3]. Für die Energiespeicherung in Form von Wasserstoff ist die Elektrolyse mit einer Polymer-Elektrolyt-Membran (auch *proton exchange membrane*, PEM) wegen ihres kompakten Bauraumes und des variablen Betriebsbereichs ein geeigneter Kandidat. Die Herstellung von Wasserstoff durch PEM-Elektrolyse ist eine der vielversprechendsten Optionen, da die Technologie bereits auf dem Markt verfügbar ist [1, 4]. PEM-Systeme können dynamisch betrieben werden und sind im Teillastbetrieb mit einem Wirkungsgrad von 75 % - 80 %, bezogen auf den Brennwert des Wasserstoffs, sehr effizient [1, 5, 6]. Von der Firma Hydrogenics werden Anlagen mit maximal 250 kW_{el} angeboten. Die Firma H-TEC Systems GmbH/Lübeck vertreibt die PEM-Elektrolyseure bis 18 kW_{el} Nennleistung (= 3,6 m³ H₂ (STP) pro Stunde) [1]. Da PEM-Zellen üblicherweise zu Zellstapeln (100 oder mehr) kombiniert werden [7], kann die Technologie leicht auf größere Einheiten skaliert werden, die an den spezifischen Energieumwandlungsbedarf angepasst sind. Das japanische Programm WE-NET präsentierte PEM-Elektrolysesystem mit 2.500 cm² aktiver Fläche und einer Effizienz der Energieumwandlung von 95,1 % [8, 9]. Wenn die elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen stammt, ist die PEM-Elektrolyse frei von CO₂-Emissionen. Der erzeugte Wasserstoff hat eine hohe Reinheit (99,98 %) [7]. Wenn große PEM-Systeme zur Umwandlung erneuerbarer Energien eingesetzt werden sollen, ist es wichtig, die Kosten der Systemkomponenten zu reduzieren und die langfristige Stabilität des Systems nachzuweisen. Dies gelingt nur durch systematische Funktions- und Anforderungsanalyse, zusammen mit dem Verständnis der Degradation.

2.1 PEM-Elektrolyse

In diesem Kapitel werden das allgemeine Funktionsprinzip eines Elektrolyseurs sowie Funktion und Eigenschaften der einzelnen Schichtkomponenten beschrieben.

Abbildung 2 zeigt das Funktionsprinzip der PEM-Elektrolyse. In der Zellmitte befindet sich eine protonenleitende Membran. Als protonenleitende Membran wird standardmäßig Nafion, ein perfluoriertes Copolymer, das von Chemours vertrieben wird, eingesetzt. Dieses wird auf beiden Seiten mit Katalysatorschichten, den Elektroden, beschichtet. Für die Anodenseite wird Iridium und für die Kathodenseite Platin als Katalysator verwendet. Die Nafionmembran mit Katalysatorbeschichtung wird *catalyst coated membrane* (CCM) genannt. Im Anschluss an die CCM

befinden sich die PTL, die einerseits elektrische Kontaktierung gewährleisten, andererseits der Verteilung von Wasser und produzierten Gasen dienen. Die äußeren Komponenten einer Zelle bilden die Bipolarplatten mit der Strömungsverteilungsstruktur (*Flowfield*). Einzelzellen können gestapelt und mit Endplatten miteinander verspannt werden, sodass sich ein Elektrolyse-Stack ergibt.

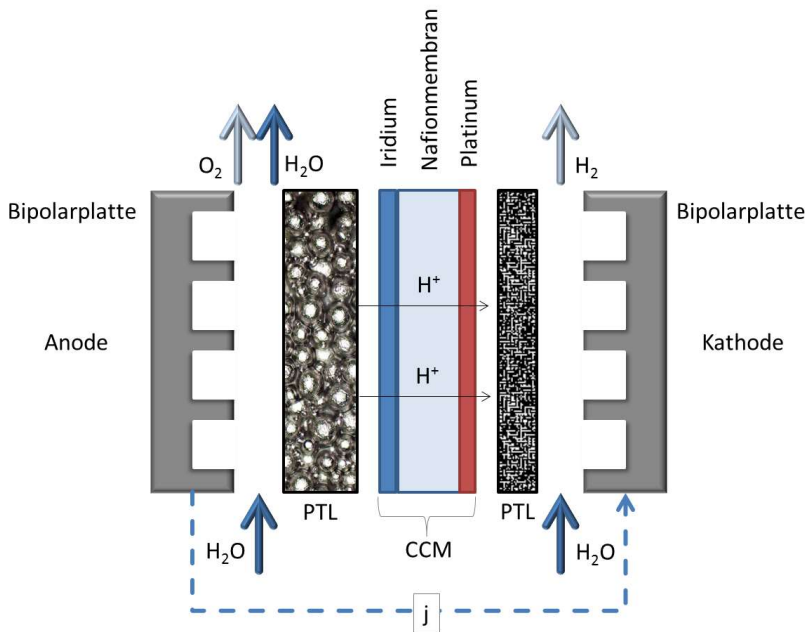
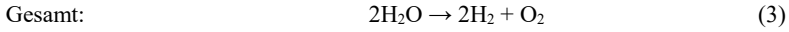
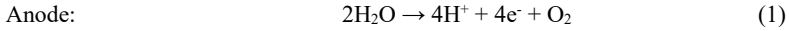


Abbildung 2: Funktionsprinzip und die Komponenten einer PEM-Elektrolysezelle.

Eine PEM-Elektrolysezelle wird typischerweise bei 80 °C betrieben. Das Wasser als Edukt wird kontinuierlich der Anodenseite zugeführt und in der PTL gleichmäßig verteilt. Durch die Membran werden die zwei elektrochemischen Reaktionen räumlich voneinander getrennt. Auf der Anodenseite verläuft die Sauerstoffentwicklungsreaktion (Gleichung 1). Zwei Wasser-Moleküle werden zu molekularem Sauerstoff gespalten. Dabei werden vier Elektronen und vier Protonen freigesetzt. Der Sauerstoff wird mit der Strömung Wasserströmung aus der Zelle ausgetragen. Elektronen werden wegen der angelegten Spannung an dem äußeren Stromkreis zur Kathodenseite transportiert. Die Protonen wandern durch die Nafionmembran zur Kathode. An der Kathodenseite rekombinieren die Protonen mit den Elektronen, wobei molekularer Wasserstoff entsteht. Die Kathodenreaktion ist die Wasserstoffentwicklungsreaktion (Gleichung 2).

Die entsprechenden Reaktionsgleichungen lauten:



Als Anoden-PTL werden meistens gesinterte Strukturen aus Titanpulver verwendet, aber auch Titan-Vliese, -Streckmetalle und -Lochbleche. Titan wird verwendet, da es bei den sauren Bedingungen und den Potentialen auf der Anodenseite noch korrosionsbeständig ist. Um den Kontaktwiderstand zu reduzieren wird in manchen Fällen die PTL-Struktur mit Edelmetallen beschichtet. Die Anoden-Sauerstoffentwicklungsreaktion weist ein reversibles Standardpotential von $E_0 = 1,23 \text{ V}$ gegenüber der Standardwasserstoffelektrode auf. Die Kathoden-Wasserstoffentwicklungsreaktion entspricht bei den Standardbedingungen der Definition einer Standardwasserstoffelektrode und somit $E_0 = 0 \text{ V}$ [10]. Auf der Kathodenseite können aufgrund der Potentiallage kostengünstige Kohlenstofffaser-Schichten als PTL verwendet werden, da diese unter den kathodischen Bedingungen korrosionsstabil sind. Weitverbreitete Kohlenstofffaser-Schichten sind Toray-Paper und Freudenberg-Vlies.

2.1.1 Grundlagen der PEM-Elektrolyse

Der folgende Abschnitt basiert auf der Diskussion von Smolinka et al. [6]. Um Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu zerlegen wird Energie benötigt. Die benötigte Energiemenge ist die Reaktions-Enthalpie ΔH_R . Diese Menge wird allgemein berechnet aus der Differenz der Enthalpie der Produkte und der Enthalpie der Reaktanden:

$$\Delta H_R = \sum_{pdt} v_{pdt} \Delta H_{f,pdt} - \sum_{rkt} v_{rkt} \Delta H_{f,rkt} = -\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

Hierbei ist v_{pdt} der stöchiometrische Faktor für das Produkt der Reaktion (H_2O) und v_{rkt} für die Reaktanden (H_2 , O_2). Der Wasserstoff und der Sauerstoff existieren in der molekularen Form bei Standard-Bedingungen, also ist die Enthalpie per Definition null. Daher reduziert sich die gesamte Enthalpie auf die Wasserspaltungs-Enthalpie. Die Wasserspaltung verläuft bei Hinzuführen von thermischer und elektrischer Energie. ΔH_R kann man ausdrücken durch

$$\Delta H_R = \Delta G_R + T \cdot \Delta S_R \quad (5)$$

Hierbei ist T die Temperatur und ΔS_R die Entropie, also der Unordnungsgrad in einem thermodynamischen System. Die Entropie kann man berechnen als Differenz der Entropie der Produkte und der Entropie der Reaktanden, multipliziert mit Stöchiometrie-Faktoren.

$$\Delta S_R = \sum_{pdt} v_{pdt} \Delta S_{R,pdt} - \sum_{rkt} v_{rkt} \Delta S_{R,rkt} \quad (6)$$

Die Gibbs-Energie ΔG_R in Gleichung 5 ist eine thermodynamische Größe, sie kann als isochore (bei gleichem Volumen) Arbeit des Systems betrachtet werden. Für die Elektrolyse ist $\Delta G_R > 0$, es ist also keine spontane Reaktion, es wird externe (thermische und/oder elektrische) Energie benötigt. Wenn der Elektrolyseprozess unter reversiblen Bedingungen abläuft, wird die Potentialdifferenz an den Elektroden als reversible Zellspannung (V_{rev}) bezeichnet.

$$V_{rev} = \frac{\Delta G_R}{z \cdot F} = 1,229 \text{ V} \quad (7)$$

F ist die Faradaykonstante und z ist die Ladungszahl. Dies ist die minimale elektrische Arbeit, die benötigt wird, um Wasser zu spalten, wenn die notwendige Wärmeenergie vorhanden ist.

Ohne eine externe Wärmequelle muss die gesamte Energie für die Reaktion durch elektrische Energie aufgebracht werden. Daher ist die erforderliche Spannung höher als V_{rev} und wird im Standardzustand als thermoneutrale Spannung V_{th} bezeichnet.

$$V_{th} = \frac{\Delta H_R}{z \cdot F} = 1,481 \text{ V} \quad (8)$$

Aufgrund von auftretenden Überspannungen ist jedoch in der Realität eine höhere Spannung als die thermoneutrale Spannung notwendig.

Die Spannung einer Elektrolysezelle wird durch mehrere Effekte beeinflusst. Der Einfluss einzelner Überspannungen lässt sich durch eine Polarisationskurve (U-I-Kurve) darstellen. Die Polarisationskurve lässt sich grob in drei Bereiche unterteilen (Abbildung 3). Der Bereich bei sehr kleinen Stromdichten ist durch einen starken Spannungsanstieg geprägt, der sich auf die Aktivierungsüberspannung zurückführen lässt. Die Aktivierungsüberspannung beschreibt die nötige Energie, um die elektrochemische Reaktion zu starten, und wird vor allem durch die Trägheit der Reaktion an der Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt bestimmt. Bei weiterem Anstieg der Stromdichte dominieren die ohmschen Verluste. Die Kurve zeichnet sich in dem Bereich durch einen linearen Verlauf aus. Bei weiterer Stromerhöhung ist ein durch die Massentransportlimitierung bedingtes Abknicken der Kurve zu beobachten [11-13].

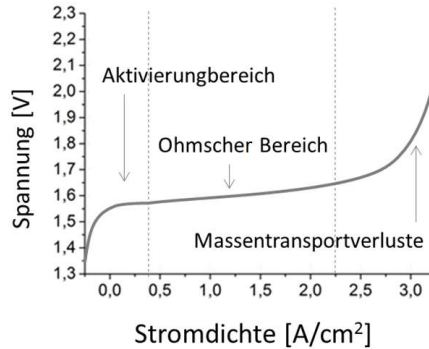


Abbildung 3: Polarisationskurve mit drei typischen Bereichen: Aktivierungsbereich, ohmsche Verluste und Massentransportverluste.

Die Zellspannung setzt sich aus der Nernst-Spannung, sowie drei weiteren Überspannungen zusammen und kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$E_{\text{Zell}} = E_{\text{Nernst}}(T, p) + \eta_{\text{Ohm}} + \eta_{\text{Akt}} + \eta_{\text{ST}} \quad (9)$$

Die Nernst-Spannung $E_{\text{Nernst}}(T, p)$ enthält die reversible Zellspannung als Funktion der Partialdrücke der Edukte und der Produkte. η_{Ohm} ist die durch ohmsche Verluste bedingte Überspannung, η_{Akt} ist die Aktivierungsüberspannung für Anode und Kathode, und η_{ST} ist die Überspannung, die durch den Stofftransport zustande kommt, wobei letzterer im Mittelpunkt dieser Arbeit steht.

2.1.2 Poröse Transportlage (PTL)

Anforderungen an PTL, auch Stromkollektoren genannt, wurden ausführlich von Carmo et al. beschrieben [5]. Die Stromkollektoren für die PEM-Elektrolyse sollten korrosionsstabil, gut elektrisch leitend, sowie mechanisch stabil für einen Differenzdruckbetrieb sein. Darüber hinaus sollen sie den Transport der Reaktanden ungehindert erlauben. Eine Anoden-PTL muss den entstandenen Sauerstoff ungehindert abtransportieren können, damit die Wasserzufuhr zur CCM nicht behindert wird. Einerseits liegt bei der PTL ein großes Kostenreduktionspotential vor, weil die Strömungsverteiler und Separatoren zur Zeit rund 48 % aller Kosten des Elektrolyseur-Stacks verursachen [14], andererseits kann eine geschickte Gestaltung der Stromkollektoren die Effizienz des Elektrolyseurs steigern [15]. Ab einer bestimmten Stromdichte treten, je nach verwendeten Anoden-PTL, Massentransportlimitierungen (MTL) auf. In der Polarisationskennlinie beobachtet

man bei steigender Stromdichte eine schnell ansteigende Spannung. Das bedeutet, die Effizienz wird deutlich herabgesetzt. Deswegen ist es wichtig, den kritischen Bereich, in dem die MTL dominieren, zu untersuchen. Es ist somit notwendig zu verstehen, welche spezifischen Materialeigenschaften von PTL zu Massentransportlimitierungen führen können. Basierend auf diesem Verständnis kann eine PTL so modifiziert werden, dass die Zelleistung erhöht wird. Wissenschaftliche Studien tragen zum besseren Verständnis des Massentransportes in der Elektrolysezelle bei. Suermann et al. [16] beschreiben, wie die PTL-Morphologie und die Betriebsbedingungen den Massentransportverlust beeinflussen. Es wurden drei PTL untersucht, die aus nicht sphärischem Titanpulver gesintert wurden. Die resultierenden Porengrößen betrugen 5, 10 und 20 μm . Bei den Materialien mit größeren Poren wurden größere Massentransportverluste während der elektrochemischen Tests beobachtet. Die höheren Permeabilitäts-Werte hätten das Gegenteil erwarten lassen, sodass keine eindeutige Korrelation zwischen der Struktur der PTL und der Zelleistung erkennbar ist. Untersuchungen von Grigoriev et al. [15] korrelieren die elektrische Leistung mit den Eigenschaften des Stromkollektors wie Porosität, Porengröße, und Hydrophobizität. Es wurde ermittelt, dass die geeignete Porengröße eines Stromkollektors im Bereich von 12-13 μm liegen sollte. Allerdings wurde eine signifikante Korrelation zwischen der Zelleistung und der Porengröße nicht festgestellt.

Als PTL für die Elektrolyse werden oft Titanfasern verwendet. Die Einflüsse von Porosität und Porenform auf die MTL wurden untersucht [17-20]. Ito et al. [17] führten Elektrolyseexperimente mit unterschiedlichen Titanfaser-Stromabnehmern durch. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass wenn der mittlere Porendurchmesser des porösen Stromkollektors größer als 10 μm war, die Elektrolyseleistung sich mit abnehmendem Porendurchmesser verbesserte, unabhängig von der hier untersuchten Art des porösen Stromkollektors. Im Gegensatz dazu hatten Änderungen der Porosität keinen signifikanten Effekt auf die Zelleistung, wenn die Porosität etwa 50 % überschritt. Die Ergebnisse zeigten auch, dass (a) der Porendurchmesser das Fließregime beeinflusst, (b) der Massentransfer von flüssigem Wasser zur Elektrodenoberfläche durch Blasen im Kanal eingeschränkt werden kann und (c) größere Blasen, die aus größeren Poren erzeugt werden, dazu neigen, lange Gasschichten zu bilden und somit die Wasserzufuhr zur Membran behindern.

Mo et al. [21-23] präsentieren die Produktion alternativer poröser Materialien, die als PTL in Elektrolysezellen verwendet werden können. Dünne Titan-Folien wurden unter Verwendung einer Maske geätzt. Diese Technik erlaubt allerdings den Massentransport nur senkrecht zur PTL [23]. In einer anderen Studie vergleichen die Autoren die selbst hergestellte PTL mit einer kommerziellen aus Titangewebe hinsichtlich der Leistung der Zelle [22]. Die selbst hergestellte dünne Titan-PTL mit geätzten Poren hat, wegen der ebenen Oberfläche, eine bessere elektrische Kontaktierung. Der Kontaktwiderstand wurde mit Impedanzspektroskopie nachgewiesen. Die Zelleffizienz mit selbst

hergestellten PTL bei einer Stromdichte von 2 A/cm^2 betrug 87,8 %, und bei konventionellen Titan-Gewebe-PTL nur 78,98 %.

In der hier vorliegenden Arbeit werden aus Titanpulver gesinterte PTL untersucht. Mit unterschiedlicher Sintertemperatur bei der Herstellung wurde ein Porositätsspektrum (8 %-53 %) erreicht. Durch die Verwendung von Sinterpulver mit unterschiedlicher Form (runde und spratzige Partikel) werden beim Sintern unterschiedliche Porenformen erreicht und untersucht. Außerdem wird zum Vergleich der Massentransport in PTL aus Titan-Vlies untersucht.

2.1.3 Mechanische Stabilität des Stromkollektors

Die PTL muss mechanisch stabil sein. Im Differenzdruck-Betrieb wird das System in einer Weise betrieben, dass sich aufgrund der Wasserstoffproduktion ein Druck auf der Kathodenseite aufbaut. Die Anoden-Seite wird hingegen bei Umgebungsdruck betrieben. Zukünftig sollen die CCM und PTL-Materialien bis zu 50 bar Druckdifferenz aushalten, wenn die Zelle im Differenzdruck-Modus betrieben wird. Die CCM hat viskoelastische Eigenschaften und kann ohne Unterstützung dem Druck nicht standhalten. Der Druck wird von der Anoden-PTL aufgenommen, welche von der Bipolarplatte gestützt wird. (Abbildung 4).

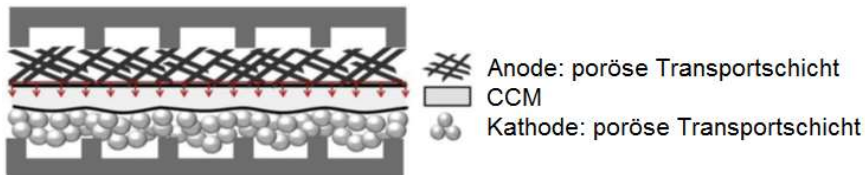


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle und Druckverteilung bei Differenzdruckbetrieb. In Anlehnung an [24].

Da diese Arbeit primär gesinterte PTL untersucht, wird die mechanische Stabilität von Sinterfolien beschrieben. Die Sintertemperatur beeinflusst nicht nur die Porosität, sondern auch die Porenform. Höhere Sintertemperaturen führen zu kleineren Porositäten der gesinterten Materialien. Die Porenform wird hierbei runder, was die Kerbwirkung reduziert. Bei eckigen oder spitzen Porenformen konzentriert sich die Spannung auf einen Punkt, was die Belastbarkeit des Materials reduziert. Ermüdungsversuche an porösen Materialien zeigen, dass sich Risse von eckigen Poren auf der Oberfläche des Materials ausbreiten und zum Versagen führen [25]. Ein Ermüdungsbruch wird selbst bei Belastungen unterhalb der kritischen statischen Belastung festgestellt. In der Literatur werden große Oberflächenporen als Hauptursache für geringe Ermüdungsfestigkeit genannt, weil sie zu Ermüdungsrisen führen [26].

2.2 Massentransport in elektrochemischen Zellen

Das Verständnis von Massentransportphänomenen sowie der Zweiphasenströmung in der Zelle ist von großer Bedeutung, wenn es darum geht, Massentransportverluste in der Zelle zu reduzieren. Deshalb wird in diesem Abschnitt die dazu vorliegende Literatur über den Massentransport in elektrochemischen Zellen diskutiert. Als erstes wird die Stöchiometrie als potentieller Einflussfaktor auf den Massentransport erläutert und auf den Einfluss der Stöchiometrie auf die Wasser/Gas-Verhältnisse in einer Zelle wird eingegangen. Anschließend wird die literaturbekannte Zweiphasenströmung in PTL diskutiert. Als nächstes wird auf den Massentransport in der Katalysatorschicht eingegangen. Als Letztes wird der Einfluss von Massentransportphänomenen auf die volumetrische Änderung von Nafionmembranen beschrieben.

2.2.1 Stöchiometrie

Ein Parameter, welcher den Wasser/Gas-Anteil in einer elektrochemischen Zelle charakterisiert, ist die Stöchiometrie. Sie ist definiert als das Massenverhältnis von zerlegtem Wasser zu hinzugefügtem. Bei einer Stöchiometrie von 1 wird das hinzugefügte Wasser komplett zerlegt.

Im Weiteren folgen die Berechnungen, die in Kapitel 6.1 und 6.2 verwendet werden.

Die Stöchiometrie wird wie folgt definiert:

$$\lambda = \frac{\dot{V}}{\dot{V}_v} \quad (10)$$

Hierbei ist $\dot{V}$ der Wasser-Volumenstrom (Edukt der Reaktion) [ml/min] und $\dot{V}_v$ in der Reaktion umgesetztes Wasser [ml/min].

Die Stöchiometrie lässt sich mit dem Faraday-Gesetz berechnen:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (11)$$

Hierbei ist m die Masse [g], M ist die molare Masse [g/mol], Q ist die Ladung [C], z ist die Ladungszahl und F ist die Faraday-konstante [C/mol].

Der Volumenstrom lässt sich damit formulieren als:

$$\rho \cdot \dot{V}_v \cdot t = \frac{M \cdot A \cdot j \cdot t}{z \cdot F} \quad (12)$$

Hierbei ist ρ die Dichte [kg/l], t ist die Zeit [min], A ist die aktive Zellfläche [cm²] und j ist die Stromdichte [A/cm²].

Daraus folgt für die Stöchiometrie:

$$\lambda = \frac{\dot{V} \cdot z \cdot F \cdot \rho}{M \cdot A \cdot j} \quad (13)$$

Nach der Berechnung der Stöchiometrie für einen bestimmten Volumenstrom lässt sich das Volumen des pro Zeit umgesetzten Wassers $\dot{V}_v$ berechnen. Aus dem Volumen des umgesetzten Wassers berechnet man mit der Reaktionsgleichung das Volumen des produzierten Sauerstoffs. An dieser Stelle ist nur die Sauerstoffmenge interessant, weil hier der Massentransport auf der Anodenseite untersucht wird. Die Masse des umgesetzten Wassers ist

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \dot{V}_v \rho t \quad (14)$$

Die Stoffmenge des umgesetzten Wassers ist

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 1/18 \text{ mol/g} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \quad (15)$$

Mit der Reaktionsgleichung:



ergibt sich die Stoffmenge des produzierten Sauerstoffs:

$$n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O})/2 = 1/36 \text{ mol/g} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \quad (17)$$

Mit $V_m = 22,4 \text{ l/mol}$ (ideales Gas) ist das Volumen des produzierten Sauerstoffs:

$$V_m(\text{O}_2) = 22,4 \text{ l/mol} \cdot 1 / 36 \text{ mol/g} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) = 0,622 \text{ l/g} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \quad (18)$$

Das Volumen des produzierten Sauerstoffs ist unabhängig von der Stöchiometrie und vom Volumenstrom des Wassers, es hängt nur von der Stromdichte ab.

Die Stöchiometrie in der Zelle ist ein potentieller Faktor, der die Massentransportverluste in der Zelle beeinflusst. Trotzdem sind in der Literatur nur wenige Angaben zu der verwendeten Stöchiometrie zu finden. Olesen et al. [27] modellieren den Massentransport, der anhand einer runden Zelle mit *interdigitated* Kanälen untersucht wurde. Die Autoren geben eine verwendete Stöchiometrie von $\lambda = 350$ an. Die Gründe, warum diese Stöchiometrie gewählt wurde, sind nicht genannt. Zwei andere Quellen geben explizit die Stöchiometrien an ($\lambda = 350$ [28] und $\lambda = 1000$ [29]). Die Wahl dieser Stöchiometrie wird ebenfalls nicht begründet. Bei einigen Studien, welche die

Angaben über die Zellfläche, Volumenstrom und Stromdichte geben, lässt sich die verwendete Stöchiometrie berechnen. Bei Seweryn et al. [30] ist die verwendete Stöchiometrie $\lambda = 3573$. Debe et al. [31] beschreiben einen Versuch bei dem die Stöchiometrie $\lambda = 300$ beträgt und bei Ito et al. [32] ist die Stöchiometrie $\lambda = 165$. Diese Beispiele zeigen eine sehr breite Spanne von verwendeten Stöchiometrien.

2.2.2 Massentransport im Kanal

In den Kanälen einer Elektrolysezelle, hier speziell in den anodenseitigen Kanälen, liegt Zweiphasenströmung vor. Durch die Kanäle wird einerseits das zugeführte Wasser verteilt, andererseits wird der produzierte Sauerstoff abgeführt. Das Verteilungskanalsystem wird auch *Flowfield* genannt. Eine Übersicht der möglichen *Flowfields* findet man bei Li et al. [33]. Die durch die Elektrolysereaktion gebildeten Gasblasen können den Kanal versperren und den Wassertransport behindern was zu Transportüberspannungsverlusten in der Zelle führen kann. Somit ist es wichtig, um den Massentransport in einer Elektrolysezelle zu optimieren, die Abhängigkeit zwischen dem Flussregime und der Zelleistung zu verstehen. Aufgrund der Beschreibungen von Flussregimen in der Literatur [17, 34-41], kann das Strömungsverhalten bei der Zweiphasenströmung im Kanal in folgende Kategorien unterteilt werden: „*Dispersed bubbly flow*“ – runde, einzelne Blasen im Kanal. „*Plug flow*“ – die Blasen werden größer als der Kanalquerschnitt, so dass sie eine längliche Form annehmen. „*Slug flow*“ – die Blasenlänge ist um ein vielfaches länger als die Breite. „*Churn flow*“ – längere Blasen wechseln sich mit den kleineren ab. „*Annular flow*“ – eine Strömung, in der die Gasphase eine Monoblase bildet, die nur selten unterbrochen wird.

Folgende Studien leisten einen Beitrag zur Charakterisierung der Zweiphasenströmung im Kanal. Beobachtungen mit optischer Mikroskopie von Gasblasen ermöglichen die Korrelation zwischen Blasendurchmesser und Betriebspunkt [42]. In einer Studie von Ito et al. [32] wird auf das Strömungsmuster der Zweiphasenströmung im Strömungskanal eingegangen und die Beziehung von Strömungsmuster und Elektrolyse-Leistung untersucht. In einer weiteren Studie beschreiben Ito et al. [17] die Strömungsmuster in der Zweiphasenströmung, sowie die Blasengrößenabhängigkeit vom Porendurchmesser der PTL. Es wurde beobachtet, dass sich an großen Poren größere Blasen bilden, welche die Wasserversorgung behindern. Mishima et al. [37] untersuchten das Flussregime in vertikalen kapillaren Röhren mit einem Durchmesser von 1 bis 4 mm. Das Mishima-Ishii-Modell stellt eine Karte der Flussregimes dar, welche die Blasenbildung in Abhängigkeit von den Wasser/Gas-Verhältnissen zeigt. Die mittlere Anstiegsgeschwindigkeit von *slug bubbles* wurde mit dem Driftflussmodell korreliert. Es wurde ein zweiphasiger Reibungsdruckverlust gemessen. Cubaut et al. [43] haben anhand eines optisch zugänglichen Mikrokanals unterschiedliche Wasser/Gas-Verhältnisse und Zweiphasenströmungen getestet, sowie die Blasenbildung untersucht.

2.2.3 Massentransport in der PTL

In dem zweiphasigen Strömungsregime in der Anoden-PTL muss sich das Gas in entgegengesetzter Richtung zur Wasserströmung bewegen, um in den Kanal zu gelangen. Dies soll möglichst ungehindert geschehen, um transportbedingte Überspannungen zu vermeiden. Zur Untersuchung des Massentransports in PTL werden häufig optisch zugängliche Konstruktionen verwendet. Eine Nachbildung der Zweiphasenströmung in einer PTL erlaubt die Visualisierung und Charakterisierung des Massentransportes in modellhaften Strukturen, angelehnt an die realen Zellstrukturen.

In der Literatur werden Blasenwachstum und Bewegung derselben in solchen Zellen beschrieben. Es wurde beobachtet, dass das Volumen einer Gasblase zunächst konstant bleibt, während der Druck im Inneren steigt. Der Druck baut sich auf und die Blase expandiert in den benachbarten Porenhal, der hierfür den geringsten Widerstand bietet. Dieser Prozess ist bekannt als „one-throat-at-a-time“, dt. „ein Porenhal nach dem anderen“ [44]. Arbabi et al. benutzen 2D-Nachbildungen einer PTL, um die Zweiphasenströmung zu untersuchen. In den Arbeiten [45, 46] wird eine 2D mikrofluidische Plattform beschrieben, die unterschiedliche PTL für die PEM-Elektrolyse im Labor simulieren soll. Zweidimensionale poröse Netzwerke aus Metallfasern, gesinterten Plättchen und Metallschaum konnten somit simuliert werden. Die Daten über die Porenform und Struktur wurden aus Computertomographie-Bildern extrahiert. Es wurde festgestellt, dass beim Blasen-transport Kapillarkräfte dominieren, auch bei größeren Volumenströmen [47]. Darüber hinaus konnten Porennetzwerksimulationen mit den experimentellen Daten validiert werden. Eine alternative Methode um den Massentransport in PTL zu untersuchen ist die Radiographie. Das Messprinzip beruht auf den unterschiedlichen Röntgenstrahlungs- beziehungsweise Neutronen-Absorptionseigenschaften der Materialien. Diese Methode erlaubt es, den Wasser/Gas-Transport in PTL mit sehr hoher lateraler und zeitlicher Auflösung *operando* zu verfolgen. Detaillierte Informationen findet man in Kapitel 3.4.

In einer Studie [48] benutzen Selamet et al. *Soft X-Ray Radiographie*, um das Verhalten von Gasblasen zu visualisieren. Die *in-plane* Messung zeigt, wie bei unterschiedlichen Betriebsmodi die Gasblasen zunächst in der PTL entstehen, dann bis zur PTL-Oberfläche wachsen und schließlich ausgetragen werden. In einer weiteren Studie wurde Synchrotronradiographie verwendet und Blasenbildung zwischen dem Steg und Kanal einer Elektrolysezelle beobachtet [49]. Blasengröße und Wachstumszyklus wurden in Abhängigkeit von den Betriebspunkten untersucht.

Selamet et al. [50] haben die Gasblasenbildung und Wasserverteilung in einer Test-Elektrolysezelle mit Neutronen-Radiographie beobachtet. Für die anodische PTL wurden Multilagen-Streckmetalle verwendet. Die Autoren beobachteten in einigen Zonen der PTL ein schnelles Wachstum, Abreißen

und erneutes Wachsen von Blasen. In anderen Zonen war der Prozess ähnlich, aber stark verlangsamt oder sogar eingefroren.

Seweryn et al. [30] beobachteten mit Neutronen-Radiographie die *in-plane* Gas-Wasser-Verteilung in einer PEM-Elektrolysezelle. Es wurde ein steigender Gasanteil mit steigender Stromdichte, aber keine Massentransportlimitierungen beobachtet. Aus den angegebenen Daten (Zellfläche 1 cm^2 , Wasservolumenstrom 50 ml/min , Betriebspunkt $2,5\text{ A/cm}^2$) berechnet sich die Stöchiometrie zu 3573. Es wurde also 3,5 tausend Mal mehr Wasser hinzugefügt, als in der Reaktion gebraucht wurde. Bei diesen Verhältnissen erwartet man keine Massentransportlimitierungen. Während der Messung sah man aber sehr ausgeprägt den *water drag* [30].

Hoeh et al. haben die Wasser-Gas Verteilung *through-plane* (senkrecht zur PTL-Ebene) in einer PEM-Elektrolysezelle mit Mäander *Flowfield* beobachtet und quantifiziert [51]. Auch die Blasenbildung in einer Elektrolysezelle wurde mit Synchrotron-Radiographie untersucht. Hoeh et al. haben eine regelmäßige Blasenbildung am Kanalrand einer Elektrolysezelle beobachtet [49]. *In-Plane* Messungen von de Beer et al. [52] zeigen die Wasser-Gas-Verteilung in Kanälen einer Elektrolysezelle in horizontaler und vertikaler Zellorientierung.

Es wurde beobachtet [48], dass die Blasen sich am Kanalrand bzw. unter dem Steg bilden. Analog verhält es sich für die Wassertropfen bei einer Brennstoffzelle [53, 54]. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Blasen immer an den gleichen Stellen der PTL-Oberfläche bilden und dass das Gas bevorzugte Pfade innerhalb der porösen PTL ausbildet. An der Grenzfläche der PTL zum Strömungskanal wurde beobachtet, dass große Blasen von der Oberfläche abgerissen und abtransportiert werden. In PEM-Brennstoffzellen wurden vergleichbare Effekte für die Wassertropfenbildung und den Wassertransport beobachtet [55, 56].

Nach der klassischen Vorstellung bildet sich die Gasblase direkt am Katalysator (Dreiphasengrenze). Das Gas kann sich aber auch im Wasser lösen und wenn die Gaskonzentration in der Wasserlösung eine kritische Grenze überschreitet, bilden sich Gasblasen in der Flüssigkeit oder an der PTL-Oberfläche [57]. Dabei entscheiden Grenzflächenspannung, Kontaktwinkel und Übersättigung, welche der beiden Blasenbildungsmechanismen effektiver ist. Eine weitere Studie [58] zeigt, dass die Blasenbildung nicht von dem Betriebspunkt (z.B. Stromdichte), sondern nur von der Konzentration des im Wasser gelösten Gases an der Oberfläche eines Katalysator abhängt.

Für einen effizienten Gasaustrag ist nicht nur der Ort der Blasenbildung, sondern auch das Ablösungsverhalten von Gasblasen wichtig. Für die Ablösung der Gasblasen ist der Kontaktwinkel zur Oberfläche ausschlaggebend. Kleine Wasser-Kontaktwinkel (hydrophile Materialien) vereinfachen die Ablösung. Nach dem Hydrophilieren der Oberfläche reduziert sich die Blasengröße um mehr als eine Größenordnung [59, 60]. Kleinere Gasblasen folgen leichter der Strömung. Die

Oberflächenrauheit beeinflusst auch den Prozess des Gasblasenwachstums und der Ablösung. Katalysatoren mit größerer Oberflächenrauheit führen zu einer schnelleren Blasenablösung und reduzieren daher die Blasengröße [61]. Weitere Studien [62, 63] zeigen, dass die Blasenbildung für eine Verbesserung des Stofftransportes sorgt. Blasen im Kanal verursachen eine verstärkte Durchströmung der PTL.

Während des Transports durch die PTL verteilt sich Gas nicht homogen, sondern es entsteht ein Gradient in der Blasengröße. Ähnliche Effekte wurden bei Brennstoffzellen beobachtet. Lee et al. beobachten [64] eine Veränderung der Wasserverteilung in der PTL von der CCM zum Kanal. An der CCM sind eher kleinere Tropfen vorhanden. In Richtung Kanal wachsen einzelne Transportpfade zusammen und es werden eher größere Tropfen beobachtet.

2.2.4 Massentransport und Degradation in der Katalysatorschicht

Auch in der Katalysatorschicht ist ein Massentransport notwendig. Da die elektrochemische Reaktion nur an der Dreiphasengrenze stattfindet, weist die Katalysatorschicht eine feinporige Struktur auf. Wasser diffundiert in die offenporige, mikroporöse Elektrodenstruktur, wo dann die Sauerstoffentwicklungsreaktion stattfindet [65]. Das Produktgas wird teilweise in den Poren der Katalysatorschicht produziert. Außer Wasser- und Gastransport findet in der Katalysatorschicht Ablösung und Bewegung von Katalysatorpartikeln statt. Letztere wird nachfolgend als Degradation bezeichnet.

Die Degradationsprozesse in der Katalysatorschicht einer PEM-Brennstoffzelle werden in den Review-Publikationen [66, 67] ausführlich beschrieben. Bi et al. [68] zeigen Modellierungsansätze zur Degradation der Katalysatorschicht in einer Brennstoffzelle. LaConti et al. [69] liefern einen Überblick über die Untersuchungen zur Membrandegradation in Brennstoffzellen in den letzten 30 Jahren und vergleichen sie mit Elektrolyseuren. Die Autoren unterscheiden zwischen chemischen und mechanischen Einflüssen auf die Membrandegradation. Zu den mechanischen Stressfaktoren gehören die thermische Membranausdehnung, sowie die Beschädigung der Katalysatorschicht durch die PTL-Oberfläche. Chemischer Stress ist durch die Entstehung von Peroxylradikalen bedingt, welche die Membran angreifen. Eine höhere Temperatur beschleunigt die chemischen Degradationsprozesse. Grigoriev et al. [70] beschreiben einen Degradationsmechanismus in der Elektrolysezelle, bei dem das Platin in die Membran diffundiert. Dieses Alterungsphänomen ist in der PEM-Literatur als Platinband bekannt. Debe et al. [31] haben nach 1.500 Stunden Betriebszeit die als Kathodenkatalysator verwendeten Platinpartikel auf der Anodenseite nachgewiesen. Zusätzlich ist Iridium von der Anoden- auf die Kathodenseite diffundiert. Die Anoden-Katalysatorschicht zeigt eine Kristallitvergrößerung um 40 %. Als Schlussfolgerung der Elementaranalyse wurden zwei Wanderungsprozesse vermutet. Der Anodenkatalysator (Ir)

diffundiert auf die Kathodenseite und der Kathodenkatalysator (Pt) diffundiert auf die Anodenseite, d.h. es findet eine Katalysatorwanderung jeweils in die entgegengesetzte Richtung statt. Der Elementnachweis in der Membran (Platinband) wurde allerdings nicht durchgeführt.

Der Kathodenkatalysator besteht in der Regel aus kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln. Die Alterungs- und Degradationsprozesse, die in der Literatur diskutiert werden, weisen auf die Reduktion der zur Verfügung stehenden elektrochemisch aktiven Platinoberfläche hin (*electrochemically active surface area*). Die Platinpartikel wandern und bilden Agglomerate, wodurch die aktive Platinoberfläche reduziert wird [71]. Durch einen weiteren Degradationsprozess, auch als Ostwaldreifung bekannt, werden Agglomerate immer größer, und die kleinen Partikel verschwinden [72]. Partikel lösen sich vom Träger ab und verlieren den elektrischen Kontakt zur Elektrode, in dem Fall steht der Katalysatorpartikel nicht mehr für die Katalyse zur Verfügung. Neben der Degradation ist auch die Katalysatorvergiftung einer der die Lebensdauer limitierenden Faktoren. Kötz et al. [73] beschreiben die Katalysatorvergiftung durch eine vom Potenzial abhängige Abscheidung von Metallen. Die Wasserreinheit ist daher ein wichtiger Punkt.

Mayrhofer et al. [74] haben eine auf Transmissionselektronenmikroskopie basierende, nicht destruktive Methode entwickelt, um die Veränderungen im Katalysator nach der elektrochemischen Behandlung festzustellen. Nur wenn der Katalysator einer korrosiven Behandlung unterliegt, treten verschiedene Veränderungen auf, solche wie zum Beispiel Ablösung der Partikel, Bewegung der Partikel innerhalb der Schicht und Agglomerationsprozesse. Es wurde auch eine vollständige Ablösung des Platinkatalysators vom Substrat beobachtet, ohne dass er sich wieder abscheidet [75], was im Gegensatz zur zuvor diskutierten Ostwaldreifung steht.

Die oben beschriebenen Messungen [74, 75] wurden mit rotierender Scheibenelektrode (*rotating disc electrode*, RDE) durchgeführt. Dabei wird die auf der Elektrode aufgebrachte Katalysatorschicht in einer Elektrolytlösung getestet. In einem realen Zellaufbau ist die Katalysatorschicht zusätzlich einer mechanischen Belastung ausgesetzt. Die Nafion-Membran, die als Unterlage zur Katalysatorbeschichtung dient, dehnt sich stark in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgrad aus. Bei der Katalysatorbeschichtung entstehen dabei Risse und an der Grenze liegende Partikel lösen sich ab. Ein weiterer Einflussfaktor ist die PTL. Die Oberfläche der PTL kommt mit der Katalysatorschicht in direkten Kontakt. Die PTL soll eine möglichst hohe Porosität haben, um besser das entstandene Gas auszutragen. Bei Materialien mit größerer Porosität ist häufig auch die Oberflächenrauigkeit groß, was beim Zusammenbauen die Katalysatorschicht beschädigen kann.

Die numerische Modellierung von Chandesris et al. [76] zeigt, dass die Degradation hauptsächlich an der Kathode auftritt. Eine erhöhte Temperatur begünstigt die chemische Degradation. Der Einfluss der Stromdichte auf die Degradation ist geringer und komplexer und hat ein Maximum im Bereich niedriger Stromdichte.

Im Datenblatt einer kommerziellen CCM wird beschrieben [77], wie am Anfang der Messung die Elektrolysezelle eingefahren werden soll. Dies ist wichtig für die optimale Befeuchtung der einzelnen Zellkomponenten wie z.B. der Nafion-Membran und der PTL. Unter anderem wird beim Einfahren die Katalysatorschicht aktiv.

2.2.5 Massentransport und Degradation im Elektrolyt

Als Elektrolyt wird in PEM-Elektrolyseuren eine Nafionmembran verwendet. Für die Protonenleitfähigkeit ist die Befeuchtung der Membran erforderlich. Bei Wasseraufnahme schwillt die Membran. Dabei werden die Dicke und (wenn der nötige Platz zur Verfügung steht) die Länge verändert. Solche Schwellungen der Nafionmembran können eine mechanische Belastung für die anderen Schichtkomponenten darstellen. Durch die Wasseraufnahme und Schwellung der Membran wird Druck auf die Kathoden-PTL ausgeübt. In der Literatur findet man unterschiedliche Angaben zur Schwellung. Kusoglu et al. [78] berichten von einer Schwellung in Wasser bei 85 °C von 25 % des ursprünglichen Wertes. Eine andere Studie hat eine Schwellung um 40 % bei Befeuchtung der Nafion-N117-Membran gemessen [79]. In einer weiteren Quelle findet man die Angabe zur Nafionmembranschwellung von 54 % bei 100 °C nach 2 Stunden Einlegen in Wasser [80]. Je nach verwendeter Kathoden-PTL und Kanalbreite kann die Membranschwellung zum Bruch der PTL führen. Arlt et al. [81] beschreiben eine Messung am gleichen Membrantyp (Nafion N117) in einer DMFC-Zelle. Eine klare Korrelation zwischen zunehmenden elektrischen Lasten und zunehmenden Dicken und Durchlassgraden der Membran wurden dabei festgestellt. Bei Erhöhung der Stromdichte von 25 mA/cm² auf 300 mA/cm² steigt die Membrandicke von 123,88 µm auf 133,15 µm.

Ein Degradationsprozess, der in der Literatur beschrieben wird, ist die Verringerung der Dicke der als Elektrolyt dienenden Nafion-Membran. Das Ionomer (Nafion) degradiert durch Angriff von Radikalen. Diese bilden sich bevorzugt an der Kathodenseite und führen zur Reduktion der Nafionmenge und der Membrandicke. Grigoriev et al. [70], Stucki et al. [82] und Chandesris et al. [76] beschreiben die Dickenreduktion der Nafionmembran aufgrund der chemischen Degradation von Nafion. Die Verdünnung der Nafionmembran ist allerdings ein sehr langsamer Prozess. Nach den Computer-Simulation von Chandesris et al. [76] ist eine Dickenreduktion von 50 % nach 10.000 Stunden Betrieb zu erwarten.

3 Verwendete Komponenten und Methoden

In der vorliegenden Arbeit werden Massentransportvorgänge in der Elektrolysezelle visualisiert und der Einfluss des Massentransports auf die Zelleistung analysiert. Dazu muss vorab die anodenseitige PTL charakterisiert werden. Deshalb werden in diesem Kapitel die relevanten Methoden zur Charakterisierung der PTL und des Stofftransportes beschrieben. Zuerst wird die Herstellung von PTL und Katalysatorschichten erläutert. Danach werden die Methoden zur Charakterisierung der hergestellten PTL-Struktur beschrieben: Porosität, Porengrößenverteilung und Permeabilität. Anschließend werden die elektrochemischen Tests beschrieben, sowie der Aufbau und die Durchführung von mechanischen Stabilitätstests. Es werden außerdem die konstruierten Zelldesigns, die für die Neutronen- und Synchrotron-Messung verwendet wurden, erklärt.

3.1 Herstellung der porösen Transportlage

Zwei verschiedene Arten von Titanpulver wurden als Ausgangsmaterialien für die Sinterung der PTL verwendet [83]. Gasverdüstete Titanpulver in Kugelform wurden von TLS Technik (Charge 1004591, Bitterfeld, Deutschland) bezogen. Die Partikelfraktion dieses Pulvers ist unter $45\text{ }\mu\text{m}$. Unregelmäßig geformte Titanpulver, hergestellt durch Hydrierungs-Dehydrierung (HDH) mit einer Teilchengrößenverteilung unter $45\text{ }\mu\text{m}$, wurden von Shijiazhuang Runlong Filter Materials (Shijiazhuang, China) erworben. Für das Bandgießen der Pulver wurden Aufschlämmungen auf Alkohobasis hergestellt, die Ethanol als Lösungsmittel sowie eine Kombination aus Bindemittel (Mowital, Kuraray, Japan) und Plastifizierungsmitteln enthielten. Der optimale Feststoffgehalt betrug $85,4\text{ Vol. \%}$ bei den gaszerstäubten Pulvern und $69,2\text{ Vol. \%}$ im Falle des HDH-Pulvers. Der geringere Feststoffgehalt bei HDH-Pulvern wird durch die geringere Schüttdichte der unregelmäßig geformten Partikel verursacht. Der Unterschied des Feststoffgehalts ist mit einem signifikanten Unterschied der Viskosität der Aufschlämmung gekoppelt. Das Bandgießen wurde auf einer automatischen Bandgießanlage (FGA500, SAMA, Deutschland) durchgeführt. Durch Einstellen der Position der Rakel wurde die Dicke der Bänder im ungesinterten Zustand auf 250 und $500\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Zur endgültigen Formgebung wurden die Bänder auf eine Größe von $140 \times 140\text{ mm}^2$ zugeschnitten. Dann wurde das Entbinden und Sintern in einem Ofen von Thermal Technology (12-12-12-WM, Santa Rosa, USA) durchgeführt. Das Bindemittel wurde bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter strömendem Argon (Ar) entfernt, das Sintern erfolgte im Vakuum ($10\text{-}5\text{ mbar}$) bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Heiz- und Kühlrate von 2 K/min . Die Verweilzeit bei maximaler Temperatur betrug jeweils 2 Stunden. Die durchschnittliche Porosität der Bänder nach dem Sintern wurde geometrisch unter Verwendung der theoretischen Dichte des Titans von $4,5\text{ g/cm}^3$ berechnet.

Tabelle 1: Verwendete Materialien (runde Ti45 und spratzige HDH), Dicke und Porosität der Proben [83, 84].

Name	Pulvertyp	Sintertemperatur [°C]	Probendicke [μm]	Porosität [%]
Ti45a	kugelförmig	800	258 ± 5	$32,9 \pm 2,0$
Ti45b	kugelförmig	900	263 ± 2.2	28.6 ± 1.4
Ti45c	kugelförmig	1000	251 ± 7	19.0 ± 3.2
Ti45d	kugelförmig	1200	250 ± 10	12.8 ± 4.5
Ti45e	kugelförmig	800	530 ± 21	31.2 ± 3.3
Ti45f	kugelförmig	900	494 ± 7	25.0 ± 1.8
Ti45g	kugelförmig	1000	500 ± 21	15.8 ± 4.3
Ti45h	kugelförmig	1200	476 ± 6	9.6 ± 2.0
HDHa	HDH	800	275 ± 9	53.5 ± 2.1
HDHb	HDH	900	275 ± 4	49.4 ± 1.3
HDHc	HDH	1000	244 ± 5	31.3 ± 2.3
HDHd	HDH	1200	236 ± 5	17.6 ± 2.9
HDHe	HDH	800	517 ± 1.4	53.0 ± 0.6
HDHf	HDH	900	480 ± 13	43.7 ± 2.0
HDHg	HDH	1000	455 ± 10	29.9 ± 2.3
HDHh	HDH	1200	425 ± 4	14.7 ± 1.8

Tabelle 1 fasst die durchschnittliche Dicke und mittlere Porosität der porösen Titanplatten zusammen, die für die elektrochemische Charakterisierung verwendet wurden. Die Sinterkörper wurden mit Dicken von 250 und 500 μm im ungesinterten Zustand hergestellt. Nach dem Sintern wurde die Dicke der Bänder gemessen. Im Allgemeinen wird die Dicke der Proben mit zunehmender Sintertemperatur verringert, was mit der Schrumpfung zusammenhängt. Nicht unerwartet hatten Bänder aus HDH-Pulver eine signifikant höhere Porosität bei allen Sintertemperaturen. Dies wird hauptsächlich durch die geringere Schüttdichte des HDH-Pulvers und den daher niedrigeren Feststoffgehalt des Bandgusses verursacht.

Für die mikrostrukturelle Untersuchung wurden die porösen Titanbänder in Harz eingebettet und Querschliffe der Bänder wurden hergestellt. Rasterelektronenmikroskopie (TM3000, Hitachi, Japan) wurde verwendet, um die verschiedenen Mikrostrukturen zu vergleichen. Diese sind in Abbildung 5 und Abbildung 6 dargestellt.

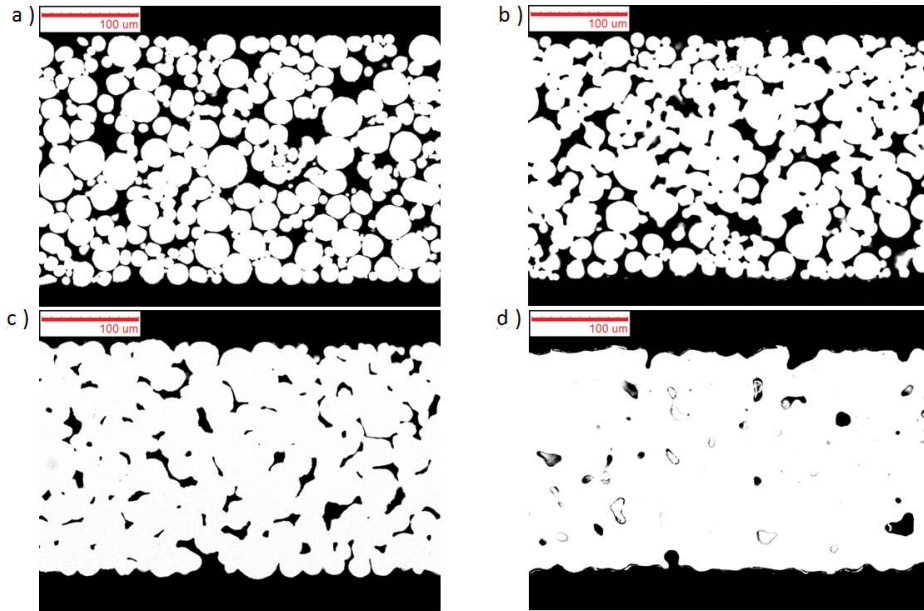


Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Mikrostruktur von poröser Proben aus gaszerstäubten Titanpulvern, die jeweils 2 Stunden lang bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden: a) 800 °C (Ti45a); b) 900 °C (Ti45b); c) 1000 °C (Ti45c); d) 1200 °C (Ti45d). Die Porositäten betragen 32,9 %, 28,6 %, 19,0 % und 12,8 % [83, 84].

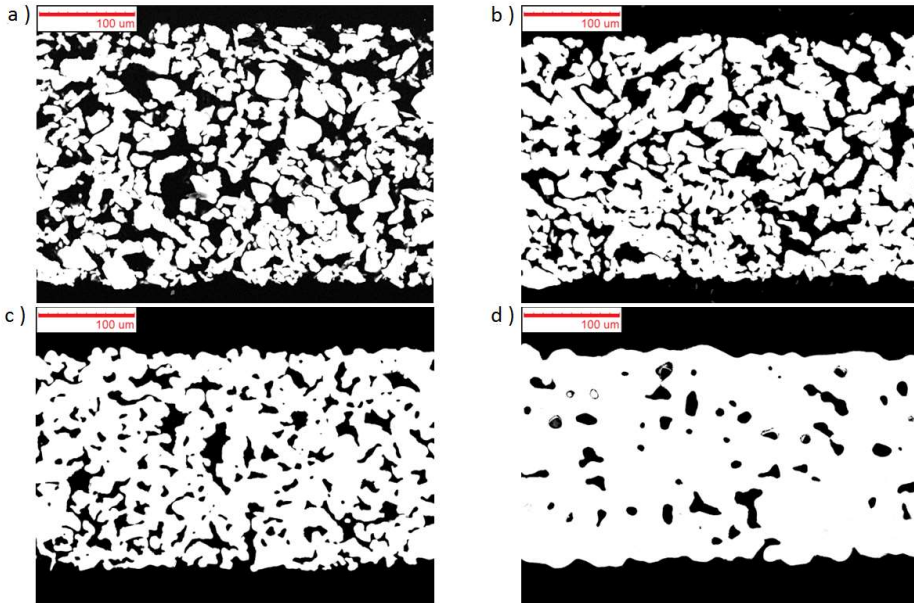


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Mikrostruktur von porösen Proben aus HDH-Titanpulver, die jeweils 2 Stunden lang bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden: a) 800 °C (HDHa); b) 900 °C (HDHb); c) 1000 °C (HDHc); d) 1200 °C (HDHd). Die Porositäten betragen 53,5 %, 49,4 %, 31,3 % und 17,6 % [83, 84].

3.2 Herstellung der katalysatorbeschichteten Membran

Die CCM wird mit dem Decal-Prozess hergestellt [85]. Für die Anodenseite wird Iridium als Katalysator verwendet, für die Kathodenseite Platin. Kathoden- und Anoden-Katalysatoren werden separat eingewogen und mit Wasser befeuchtet, um ein späteres Entzünden von Lösungsmitteln zu vermeiden. Nun wird die Nafionlösung zugesetzt, sodass man bei dem Kathodenkatalysator einen Nafionanteil von 20 %, bei Anoden 25 %, bezogen auf den Feststoffgehalt erreicht. Danach wird das organische Additiv hinzugefügt. Nach jeder neuen Komponente wird die Suspension für die Homogenisierung für 1 min mit Ultraschall behandelt. Die auf diese Weise hergestellte Suspension kann mit dem Rakelverfahren auf ein Elektrodennegativ mit einer Maske aufgetragen werden. Die Elektroden werden ca. 30-45 min an der Luft getrocknet und zum endgültigen Trocknen für 3 Stunden in den Trockenschrank bei 60 °C gelegt.

Zur Herstellung einer CCM wird konditioniertes Nafion N117 verwendet. Dieses wurde zuvor mit H_2O_2 behandelt, um etwaige organische Verunreinigungen zu beseitigen, und anschließend in 80 °C warmem Wasser gereinigt. Es folgt die Behandlung in einem Bad aus H_2SO_4 zur Beseitigung von

metallischen Verunreinigungen. Die so konditionierten Membranen werden dann zum Trocknen für mindestens zwei Tage in einer *Flowbox*-Trocknungskammer aufgehängt. Die getrockneten Nafion N117 Membranen werden anschließend zur Herstellung der CCM verwendet. Hierzu wird eine hydraulische Presse auf ca. 130 °C aufgeheizt. Die Elektroden werden deckungsgleich von beiden Seiten der Membran aufgelegt. Anschließend erfolgt der Heißpressprozess bei ca. 130 °C und einem Druck von 0,5-1 kN/cm² für 3-5 min. Nach erfolgter Presszeit wird das Presswerkzeug samt gefertigter CCM entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die CCM ist dann bereit zum Einsatz im Teststand.

3.3 Charakterisierung der PTL

3.3.1 Porosität und Porengrößenverteilung

Die Quecksilberporosimetrie ist eine Analysemethode um ein poröses Material zu charakterisieren [86-88]. Mit der Quecksilberporosimetrie kann man die offene Porosität und die Porengrößenverteilung bestimmen. Bei dem Messverfahren wird eine nichtbenetzende Flüssigkeit (Quecksilber) in die Poren einer porösen Testprobe gegen die Oberflächenspannung gedrückt. Der dafür benötigte Druck wird aufgezeichnet und liefert Aussagen über die Porengröße. Mit dem steigenden Druck wird das kumulative Porenvolumen gemessen. Die Ableitung der kumulativen Porenvolumenverteilung ergibt die differentielle Porenradienverteilung.

3.3.2 Permeabilität

Um die Gas-Durchströmbarkeit und den effektiven Porendurchmesser zu untersuchen wurde ein Messstand aufgebaut. In der Versuchsanordnung wurde die Probe zwischen zwei zylindrischen Behältern aus Plexiglas eingebaut. Von unten wurde die Luft zugeleitet. Im unteren Behälter wurde ein Drucksensor für die Druckmessung eingebaut. Der Volumenstrom wurde durch einen *mass flow controller* (MFC) kontrolliert. Abbildung 7 zeigt die Versuchsanordnung.

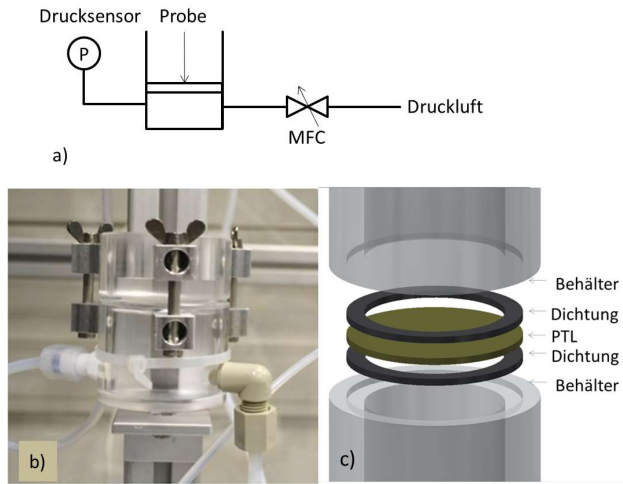


Abbildung 7: a) Schematische Versuchsanordnung des Messstands zur Messung der Gas-Durchströmbarkeit; b) Foto vom Versuchsaufbau; c) Versuchszellkonstruktion.

In der Literatur sind Permeabilitätswerte von PTL-Materialien dargestellt. Bromberger et al. [89] haben die Permeabilität von gesinterten PTL-Folien gemessen, die Werte variieren je nach Probe zwischen $8 \cdot 10^{-13}$ und $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Einige Messungen, die in der Literatur beschrieben sind, wurden bezüglich der Permeabilität von Carbonpapier gemacht, welches man in Brennstoffzellen und auf der Kathodenseite von Elektrolysezellen verwendet. Die Porositätswerte für Carbonpapier liegen zwischen 60-80 %, was viel höher als die Porosität von gesinterten PTL ist. Höhere Porosität bedeutet bessere Permeation. Gostick et al. [90] berichten von einer Gaspermeabilität von $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ und Taira et al. [91] haben $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ gemessen. Ismail et al. [92] nennen in Abhängigkeit von der PTFE-Beladung in Carbonpapier eine Permeabilität von $2 \cdot 10^{-13}$ bis $9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$.

3.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie kann man die Elementzusammensetzung kleinster Probenbereiche charakterisieren. Ein Elektronenstrahl wird fokussiert und zeilenweise über die Oberfläche gefahren. Das Strahlelektron schlägt aus der Probe eines der kernnahen Elektronen in einem Atom heraus. Eines der energiereicheren Elektronen füllt dieses energetisch günstigere Niveau auf, dabei wird die Energiedifferenz als Röntgenquant frei. Der Detektor detektiert die Energie des Röntgenquants, welches charakteristisch für ein chemisches Element ist. Beim Rastern der Oberfläche mit diesen Verfahren kann man die Verteilung von chemischen Elementen nachweisen [93, 94].

3.3.4 Focused Ion Beam (SEM/FIB)

Das Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope, SEM) zusammen mit der Ionenfeinstrahlanlage (Focused Ion Beam) ist ein Gerät oder auch Methode zur Charakterisierung von Strukturen im μm -Bereich. Unter Verwendung der FIB-Technik wird ein Querschnitt senkrecht zur Oberfläche der Probe hergestellt und die Struktur wird unter Verwendung von SEM analysiert. SEM-Bilder von FIB-präparierten Querschnitten zeigen die Katalysator-Struktur und Porengrößenverteilung [95-98].

3.3.5 Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemischen Tests wurden die gesinterten PTL mit unterschiedlicher Dicke und Porosität mit Hilfe eines Lasers auf $42 \times 42 \text{ mm}^2$ geschnitten. Anschließend wurden die porösen Ti-Folien als PTL auf der Anodenseite der Einzelzelle (Zelldesign #1) montiert. CCM (E300 mit Nafion 117, Greenerity GmbH, Deutschland) mit einer Dicke von $177,8 \mu\text{m}$ wurden verwendet. Die aktive Fläche der Zellen betrug $17,64 \text{ cm}^2$. Um den Einfluss der Mikrostruktur und der Dicke der PTL auf die elektrochemische Leistung zu sehen, wurden Stromdichte/Spannungskurven bei einer Temperatur von 80°C aufgenommen. Die Elektrolysezelle arbeitete unter Atmosphärendruck (kein Differenzdruck). Die Anoden- und Kathodenseite wurden mit einem Wasservolumenstrom von 25 ml/min ($1,417 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) beschickt. Die Kurven wurden galvanostatisch mit Schritten von $0,2 \text{ A/cm}^2$ und 5 min Verweilzeit pro Messpunkt bis zu einer Spannung von $2,2 \text{ V}$ aufgezeichnet.

3.3.6 Mechanische Stabilität

In einer Elektrolysezelle wirkt der an der Kathodenseite produzierte Wasserstoff mit seinem Druck auf die CCM. Die Membran mit der Katalysatorschicht ist gegen die poröse Transportschicht gepresst, der Druck überträgt sich auf die Bipolarplatte. Um die elektrischen und die Diffusionswiderstände innerhalb der Elektrolysezelle niedrig zu halten und die Kosten zu senken, sollte die gesinterte PTL so dünn wie möglich sein. Außerdem muss der Sinterkörper eine hohe Porosität aufweisen, um einen optimalen Massenfluss zu gewährleisten. Die Anforderung einer hohen Porosität und dünnen Schichtstruktur des gesinterten Körpers senkt seine mechanische Stabilität. Wenn die mechanische Festigkeit der PTL nicht ausreichend ist und die Komponente versagt, ist die Membran nicht mehr stabilisiert. Das heißt, das mechanische Versagen der Sinterkörper führt zu einem Ausfall der CCM und schließlich zum Ausfall der gesamten Zelle. In der Elektrolysezelle überlagern sich mehrere Kräfte. Daraus ergibt sich ein mehrachsiger Spannungszustand. Das Materialversagen findet statt aufgrund der Maximalspannung.

Ein Strömungsfeld in der Bipolarplatte kann eine Kanalbreite von bis zu 4 mm aufweisen. In einem *Ex-situ*-Test sollen Metallplatten mit einem Schlitzloch die unterschiedlichen Kanalbreiten simulieren. Es werden Schlitzlöcher mit Breiten von 2, 3 und 4 mm und einer Länge von 16 mm eingesetzt (Abbildung 10 a). Der Versuchsaufbau besteht aus einem Flansch für das Experiment, das die Elektrolysezelle mechanisch nachbilden soll, er ist in Abbildung 8b) und c) gezeigt. Der Flansch wird von unten so unter Druck gesetzt, dass die Sinterkörper gegen die Schlitzscheiben gedrückt wurden. Der Druck wird mit einer Wasserpumpe aufgebaut, bis die Probe versagt. Die eingesetzten Proben haben einen Durchmesser von 18 mm. Ein Manometer wurde installiert, das einen Druck bis zu 160 bar mit einer Genauigkeit von $\pm 0,4$ bar aufzeichnet. Drücke zwischen 160 bar und 300 bar werden von der analogen Druckanzeige der Pumpe abgelesen. Die Genauigkeit der manuell gelesenen Ergebnisse liegt bei $\pm 2,5$ bar.

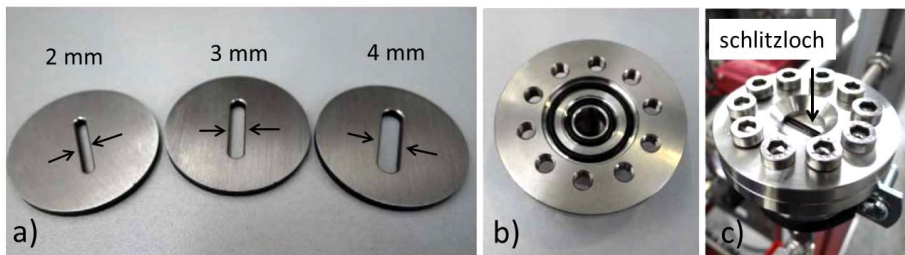


Abbildung 8: a) Getestete Schlitzlochbreiten von 2 mm, 3 mm, und 4 mm; b) Konstruierter Druckflansch; c) Druckzelle – Druck wird von unten aufgebaut, und die eingebaute PTL wird gegen das Schlitzloch gedrückt [24, 112].

Für die Schlitzbreite von 3 mm wurden mindestens drei Teilproben pro Probentyp getestet. Für die Schlitzbreite von 4 mm wurden 10 Teilproben pro Probentyp getestet.

3.4 Charakterisierung des Massentransportes

Massentransport in einer Elektrolysezelle kann man direkt oder indirekt untersuchen. Zu den direkten Untersuchungsmethoden zählt zum Beispiel die optische Beobachtung. In einer transparenten Zelle kann man die Zweiphasenströmung (Wasser/Gas) im Kanal beobachten und quantifizieren, z.B. die Gasblasengröße in Abhängigkeit von der Stöchiometrie untersuchen. Um Zweiphasenströmungen in porösen Medien zu untersuchen ist die optische Methode nicht geeignet. Mit Neutronen- und Synchrotronen-Radiographie dagegen ist es möglich die Massentransporte, wie beispielsweise die Blasenbildung und Propagation, Gasanteil in PTL, Katalysatordegradation und die Schwellung der Membran, zu untersuchen. Zu den indirekten Untersuchungsmethoden zählt die Aufnahme einer Polarisationskurve (U/I-Kennlinie). Durch den Kurvenverlauf und somit über die Zellleistung kann

auf die Massentransportlimitierungen in der Zelle geschlossen werden, wie es in Kapitel 2.1 erläutert ist. Durch die Kombination von direkten und indirekten Untersuchungsmethoden kann man den massentransportbedingten Abfall der Zelleistung registrieren und gleichzeitig beobachten, welche Veränderungen in der Zelle der Massentransport verursacht.

3.4.1 Optische Methode

Die Blasenbildung im Kanal wurde mit einer Panasonic DHC-SD66 Kamera mit einer Videoauflösung von 1080i aufgenommen. Ein Bildverarbeitungsprogramm wurde verwendet, um die aufgezeichneten Videos quantitativ zu analysieren. Insgesamt 10 Bilder wurden für jeden stöchiometrischen Zustand analysiert. Die Kanten der Blasen wurden markiert und ihre Fläche berechnet. In der optisch zugänglichen Zelle wurde Blasenbildung beobachtet und der Gasanteil im Kanal berechnet. Da die anderen Zellkomponenten (PTL und Katalysatorschicht) nicht transparent sind, wurde Neutronen- und Synchrotron-Radiographie für die Visualisierung der Massentransportphänomene in diesen Komponenten verwendet.

3.4.2 Radiographie und Bildverarbeitung

Der Synchrotron- genauso wie der Neutronen-Strahl verliert beim Durchgang durch die Zelle an Intensität, da die Strahlenergie absorbiert wird. Der nicht absorbierte Anteil des Strahls wird als transmittierte Intensität detektiert. Das Messprinzip ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

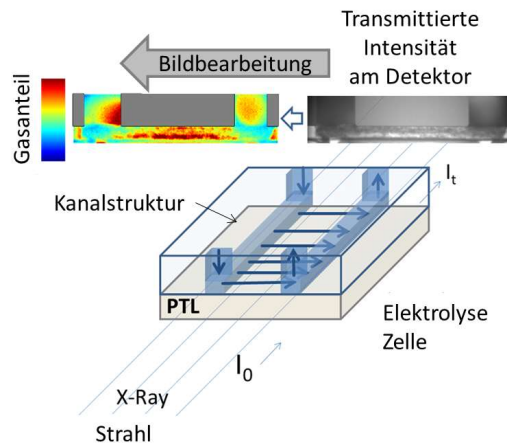


Abbildung 9: Messprinzip der Neutronen- und Synchrotron-Radiographie.

Das Lambert-Beer-Gesetz besagt wie die Strahlintensität bei Transmission durch das Material geschwächt wird. Die Abschwächung hängt exponentiell von dem Materialabsorptionskoeffizienten und der Materialdicke ab:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\Sigma \mu \cdot z} \quad (19)$$

Hierbei ist I_0 die ursprüngliche Strahlintensität, I_t die transmittierte Intensität, μ der Absorptionskoeffizient und z die Materialdicke.

Abbildung 10 zeigt schematisch die Energie des ursprünglichen Strahls und die exponentielle Abschwächung der Strahlintensität durch die unterschiedlichen Materialien in einer Zelle.

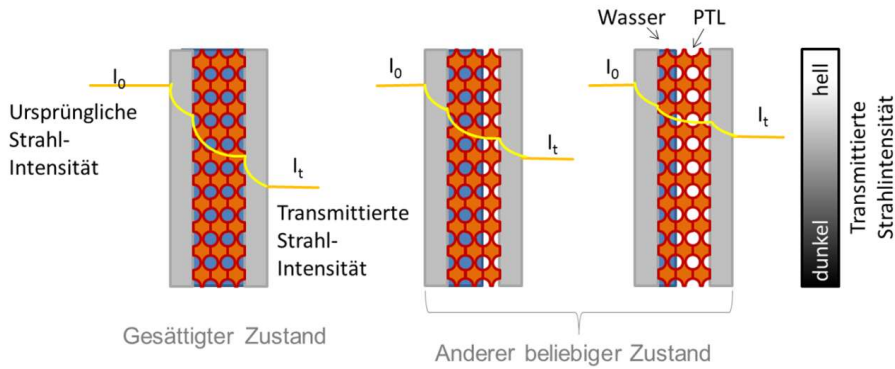


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Energieabsorption durch die Materie.

Für eine komplett befeuchtete beziehungsweise eine teilbefeuchtete Zelle gilt entsprechend dem Lambert-Beer Gesetz:

$$I_w = I_0 \cdot e^{-(\mu_w z_w + \mu_p z_p)} \quad (20)$$

$$I_d = I_0 \cdot e^{-(\mu_w z_d + \mu_p z_p)} \quad (21)$$

I_w ist die transmittierte Strahlintensität beim vollständig nassen Zustand der Zelle. I_d ist die Strahlintensität eines anderen, nicht vollbefeuchteten, Zustands der Zelle. μ_w ist der Abschwächungskoeffizient von Wasser und z_w ist die Wasserdicke. μ_p ist der Abschwächungskoeffizient der Feststoffkomponenten der Zelle, z_p ist deren Dicke, und z_d ist die Wasserdicke bei halbtrockenem Zustand.

Wenn Gleichung (20) durch Gleichung (21) geteilt wird, ergibt sich:

$$I_w / I_d = e^{-\mu_w (z_w - z_d)} \quad (22)$$

$$(z_w - z_d) = -\frac{1}{\mu} \ln(I_w/I_d) \quad (23)$$

$(z_w - z_d)$ beschreibt dann den Gasanteil in der nicht voll befeuchteten Zelle.

In der Praxis wird ein Bild oder eine Bilderserie mit definiertem Zustand benötigt, zum Beispiel eine vollständig befeuchtete oder trockene Zelle. Diese Bilderserie wird zu einem Bild gemittelt, welches als Normierungsbild verwendet wird. Bilder mit unbekanntem Wassersättigungszustand werden durch das Normierungsbild dividiert. Solche normierten Bilder werden logarithmiert. Anschließend werden diese Bilder durch den Absorptionskoeffizienten von Wasser dividiert, der für die Strahlenergie von $E = 16 \text{ keV}$ etwa $\mu = 0,11 \text{ mm}^{-1}$ beträgt [99]. Das Ergebnis gibt die zweidimensionale Information über Gasdicke in Strahlrichtung in einem Elektrolyseur während des Betriebs wieder. Die Bildanalyse und Bildverarbeitung wurden mit ImageJ durchgeführt. ImageJ ist ein in Java geschriebenes freies Bildverarbeitungsprogramm [100, 101].

3.4.1 Neutronen-Radiographie

Die Messung wurde auf der CONRAD (COLD Neutron RADiography) Station in BERII am Helmholtzzentrum Berlin durchgeführt. Es werden ^{235}U Kerne durch den Beschuss von langsamen Neutronen gespalten. Im Laufe dieser Kernreaktion werden weitere drei Neutronen freigesetzt. Die Neutronen werden durch einen Moderator abgebremst und dann zu unterschiedlichen Messstationen geleitet. Der Wellenlängenbereich der Neutronen erstreckt sich von 0,1 bis 1,1 nm, mit einem Maximum bei 0,25 nm [102, 103]. Die Temperatur der Neutronen beträgt ca. 152 K und die Energie 13 meV [104]. Die Neutronenstrahlung hat nur eine begrenzte Eindringtiefe, weil die Strahlenergie beim Durchtritt durch Materie absorbiert wird. Den Absorptionskoeffizienten von einzelnen Materialien kann man beispielsweise im Online-Kalkulator des National Institute of Technology [105] berechnen. Titan hat einen viel kleineren Absorptionskoeffizienten von $0,203 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu Wasser ($10,77 \text{ cm}^{-1}$).

Die Belichtungszeit bei den durchgeführten Versuchen betrug 5 s. Das Sichtfeld des Detektors umfasst $16 \times 13,5 \text{ mm}^2$ mit einer Auflösung von $2562 \times 2160 \text{ Pixel}^2$, was einer lateralen Auflösung von 160 Pixel/mm entspricht. Für die optimale Auflösung muss die Probe beziehungsweise die zu untersuchende Zelle so nah wie möglich an dem Szintillator positioniert werden. Die Zelle wurde auf einem Translationstisch mit Rotationskopf montiert, was eine Justage und Positionierung der Zelle ermöglicht.

3.4.2 Synchrotron-Radiographie

Die radiographischen Messungen wurden an der Synchrotron-Radiographiestation des Helmholtz-Zentrums Berlin (BAMline at BESSY II) durchgeführt. Bei Röntgenstrahlung haben schwere chemische Elemente einen größeren Abschwächungskoeffizienten. Die Abschwächungskoeffizienten für unterschiedliche Materialien und die zugehörige Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Photonenenergie findet man bei Hubbell et al. [99]. Ein monochromatischer Röntgenstrahl mit einer Energie von 25 keV wurde gewählt, um eine ausreichend hohe Transmission durch alle Zellkomponenten zu gewährleisten. Die Eindringtiefe bei der gewählten Energie für Ti ist unter 1 mm, und für H₂O ca. 1 cm. Um einen ausreichenden Kontrast zwischen Ti-Stromkollektoren und Wasser darin zu gewährleisten, sollten möglichst dünne Proben verwendet werden.

4 Verwendete Zellen und Betriebsparameter

In diesem Kapitel werden die vier Zelldesigns beschrieben, die für die Neutron- und Synchrotron-Radiographie-Messkampagnen entwickelt sowie für die elektrochemische Charakterisierung verwendet wurden. Außerdem werden die verwendeten Proben und die Messbedingungen beschrieben.

4.1 Elektrochemische Charakterisierung, Zelldesign #1

Für die elektrochemische Materialcharakterisierung wurde ein etablierter Zellaufbau (Zelldesign #1) verwendet.

Die Zelle weist eine aktive Fläche von $42 \times 42 \text{ mm}^2$ auf, und ist mit ihren einzelnen Komponenten in Abbildung 11 dargestellt.

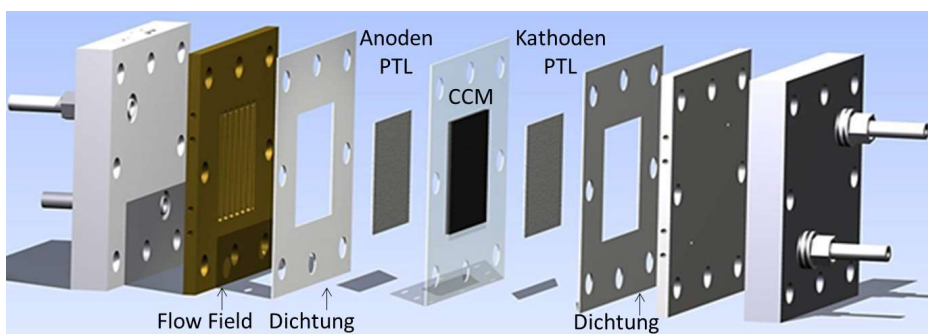


Abbildung 11: Zellkomponente Zelldesign #1, standardisierte elektrochemische Materialcharakterisierung.

Die Zellen wurden in einem Teststand betrieben, der es ermöglicht, gleichzeitig vier Zellen zu betreiben. Jede Zelle hat einen mäanderförmigen Kanal. Dieser ist 1,5 mm tief und 1,5 mm breit. Die Stegbreite variiert zwischen 0,8 und 2,7 mm. Die Gesamtlänge des Kanals beträgt 55 cm. Bei den elektrochemischen Charakterisierungen wurde jede Zelle auf der Anoden- und der Kathodenseite mit Wasser versorgt. Der Wasservolumenstrom betrug 25 ml/min je Seite. Die Zelltemperatur betrug 80°C , die Zellausrichtung war senkrecht. Die Polarisationskurven wurden galvanostatisch aufgenommen. Die Spannung wurde auf maximal 2,2 V begrenzt, d.h. nach Erreichen der limitierenden Spannung wurde die Messung abgebrochen. Für jede Probe wurde die Polarisationskurve 3 Mal aufgenommen.

4.2 Zelle für ex-situ Charakterisierung, Zelldesign #2

Zelldesign #2 ist für Modellexperimente ohne elektrochemische Reaktion konzipiert. Diese minimalistische Modellzelle mit geringen Abmessungen lässt sich besser relativ zum Detektor ausrichten als eine komplette elektrochemische Zelle, wodurch eine hohe räumliche Auflösung bei der Neutronen-Radiographie erreicht werden kann. Der Zellaufbau ist in Abbildung 12 zu sehen. Die Zelle hat zwei gerade Kanäle von je $15 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ Volumen. Diese Kanäle werden getrennt durch einen Sinterkörper aus Titan mit 50 % Porosität und Abmessungen von $17 \times 4 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (HDHe aus Tabelle 1). Der Sinterkörper wurde in eine passende Aussparung in den Bauteilen zwischen den zwei Kanälen platziert. Die Platten und der Rand der Sinterkörper wurden verklebt, um das System zuverlässig abzudichten. Jeder Kanal hat einen Einlass und Auslass zur Versorgung mit Medien. Es wurden zwei Zellen aufgebaut, eine transparente Zelle aus Plexiglas und eine aus Edelstahl mit gleicher Geometrie. Die Plexiglaszelle wurde für optische Beobachtungen, die Metallzelle für Neutronenradiographiemessungen eingesetzt.

4.2.1 Stöchiometrietest in transparenter Zelle

Die Zweiphasenströmungsphänomene sowohl im Kanal als auch in der PTL einer Elektrolysezelle sollen simuliert werden. Die Kanäle können wechselseitig mit Wasser oder Luft beaufschlagt werden. Zur Simulation der Verhältnisse in einer Elektrolysezelle wird der untere Kanal mit Luft beaufschlagt. Durch den oberen Kanal strömt Wasser entsprechend der äquivalenten Stöchiometrie bei einer angenommenen Stromdichte von 2 A/cm^2 . Das Gas des unteren Kanals durchströmt die kanaltrennende PTL und simuliert somit die Gasproduktion in einer realen Zelle. Vor dem Einlass wurde ein Druckmessgerät eingebaut, um den Druckabfall bei Durchströmen der Sinterkörper mit dem jeweiligen Medium zu messen. Mit der optisch zugänglichen Zelle kann die Blasenbildung beobachtet werden und der Gasanteil im Kanal berechnet werden. Es wurden jeweils zehn Bilder für einen Stöchiometrie-Zustand ausgewertet. Der Blasenrand wurde markiert und die Projektion der Blasenfläche berechnet. Da die PTL nicht transparent ist und die Poren der PTL sich nicht mehr im optisch beobachtbaren Bereich befinden, wurde für die Visualisierung der Effekte in der PTL Neutronen-Radiographie verwendet.

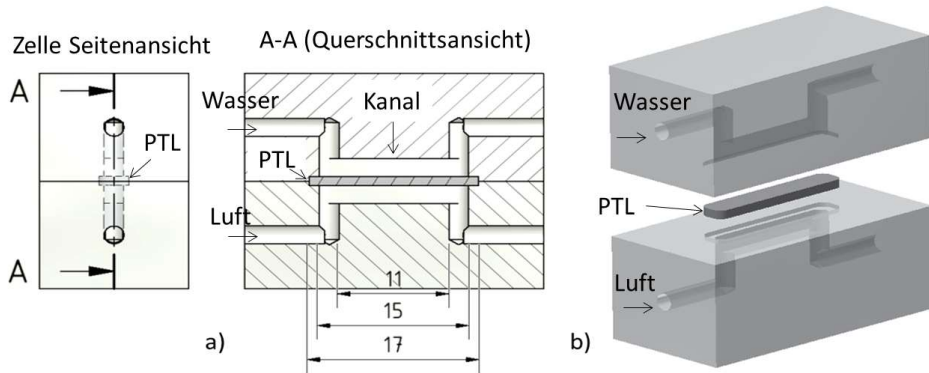


Abbildung 12: Zelldesign #2: a) Elemente der Zellzeichnung; b) 3D-Modell der Zelle für den Stöchiometrietest [114].

4.2.2 Neutronen-Radiographische Untersuchungen

Mit der Neutronen-Radiographie kann die PTL *in situ* untersucht werden und mit einer Auflösung von 100 μm können Veränderungen im Gas/Wasser-Gehalt in den Poren sichtbar gemacht werden.

Die Zelle wurde so platziert, dass der Kanal horizontal verläuft. Der untere Kanalauslass wurde verschlossen. Das Medium, das im unteren Kanal eingespeist wird, ist gezwungen, durch den Sinterkörper hindurch zu propagieren. Der obere Kanalauslass hat eine horizontale Verlängerung, so dass das Wasser dann in einem Behälter abgefangen werden kann. Die Versorgung mit dem Medium erfolgt mit einer Spritzenpumpe, womit die Durchflussrate mit 1 $\mu\text{l/min}$ Genauigkeit eingestellt werden kann.

Am Anfang der Messung ist die Zelle trocken. Nach 10 Minuten wird im zweiten Schritt das Wasser im unteren Kanal mit einer Durchflussrate von 20 $\mu\text{m/min}$ eingelassen. Es wird beobachtet, wie sich das Wasser in der PTL ausbreitet (*Imbibition*). Gleichzeitig wird der Druck gemessen, der notwendig ist, um durch die PTL Wasser durchzuleiten. Im dritten Schritt wird die Tropfenbildung auf der PTL-Oberfläche untersucht. Im vierten Schritt ist die komplette Zelle nass. Es wird einige Zeit lang beobachtet, wie das Wasser die PTL durchdringt, und ob sich dabei der Gasanteil in der PTL ändert. Im fünften Schritt (*Drainage*) wird durch den unteren Kanal Luft eingelassen. Man misst, welcher Druck notwendig ist, um das mit Wasser gefüllte poröse Medium mit Gas zu penetrieren. Es wird gleichzeitig beobachtet, wie sich das Gas in der PTL ausbreitet, sowie die anschließende Blasenbildung auf der PTL-Oberfläche. Im sechsten Schritt wird gleichzeitig von unten Luft und von oben Wasser eingeführt, um die Zelle im Betrieb bei unterschiedlichen Stöchiometrien zu simulieren.

4.3 Design für operando Neutronenradiographie, Zelldesign #3

Zelldesign #3 wurde in der Art ausgelegt, dass es sowohl den Bedingungen der Neutronenradiographie genügt, als auch die elektrochemischen und strömungstechnischen Anforderungen erfüllt (Abbildung 13).

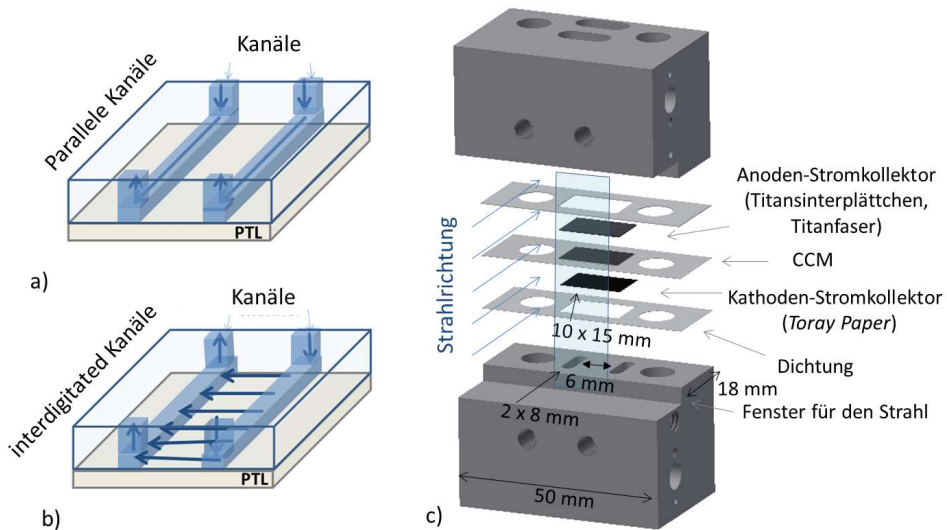


Abbildung 13: Zelldesign #3: a) Strömungsverlauf bei Flowfield mit parallelen Kanälen und b) Interdigitated-Kanälen; c) Explosionszeichnung der Testzelle [113].

Für die Messung wurden zwei PTL verwendet: eine aus formlosen Titanpartikeln gesinterte Probe (HDHe siehe Tabelle 2) und Titanfaser-Proben. Die HDH-Probe wurde bei $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert und hat eine Dicke von $513 \text{ }\mu\text{m}$ und eine Gesamtporosität von $54 \text{ }\%$. Die Titanfaser-Proben (GKN) haben 1 mm Dicke und eine Gesamtporosität von $55 \text{ }\%$.

Für die *in-plane* Messung bestimmt die Zellbreite den Anteil von Material, das im Strahlweg steht. Es wurde eine kleine Zelle entwickelt, damit ein guter Kontrast erreicht wird. Die aktive Fläche beträgt $1,5 \text{ cm}^2$ ($10 \times 15 \text{ mm}^2$). Die Strahlweglänge durch die PTL beträgt 10 mm . Die Zelle erlaubt zwei unterschiedliche Strömungsführungen zu testen: Erstens Strömung in parallelen Kanälen und zweitens erzwungene Strömung durch die porösen Schichten (*interdigitated flowfield*). Die gesinterten Proben wurden in der Parallelkanalzelle getestet. Die Wasserversorgung erfolgt über die 8 mm langen und 2 mm breiten Kanäle auf der Anodenseite. Der Steg ist 6 mm breit. Die Zelle für die Untersuchung der Titanfasern ist baugleich und unterscheidet sich in der Strömungsführung, da diese Zelle parallele Kanäle mit einer erzwungenen Durchströmung der porösen Schicht aufweist.

Auf der Anodenseite beträgt die Stegbreite 9 mm, die beiden Kanäle haben eine Länge von 8 mm und sind 3 mm breit. Aber die Wasserdurchströmung erfolgt nicht entlang des Kanals, sondern von einem Kanal unter dem Steg durch das poröse Medium zu dem anderen Kanal. Bei dieser Kanalstruktur ist die Wasserströmung gezwungen, durch die PTL zu fließen, da keine direkte Verbindung zwischen *inlet* und *outlet* Kanal existiert (Abbildung 13 5b). Für die Wasserversorgung auf der Anodenseite wurde eine Schlauchpumpe verwendet. Die Kathodenseite wurde ohne Wasserversorgung betrieben. Die Stege wurden im Vergleich zu einer realen Zelle wesentlich breiter ausgelegt, um besser zu erkennen, wie der Wasser-Gas-Austausch unter dem Steg funktioniert. Die Zelle wurde konstant auf 80 °C geheizt und dies wurde mit Thermoelementen überwacht. Es wurde eine CCM aus eigener Herstellung auf Basis einer Nafionmembran verwendet. Es handelt sich um Nafion N117 von „The Chemours company“, mit einer Iridium-Beladung von 2,2 mg/cm² und Platin-Beladung von 0,8 mg/cm². Als Gasdiffusionslage (GDL) auf der Kathodenseite kam *Toray carbon paper* (TGP-H-120 by Toray) ohne Polytetrafluorethylen (PTFE)–Beladung zum Einsatz.

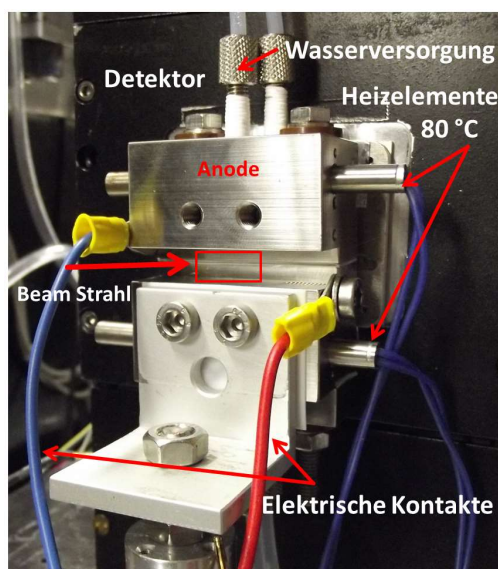


Abbildung 14: Foto einer Zelle (Zelldesign # 3) vor der Messung [113].

In der BER II Messstation wurde die Zelle direkt vor dem Detektor positioniert. Die Zelle wurde mit der Anodenseite nach oben ausgerichtet. Der mittlere Zellbereich zwischen zwei Kanälen wurde mit dem Neutronenstrahl fokussiert und beobachtet. Der rote Bereich in Abbildung 14 zeigt den durchstrahlten Bereich.

Jede Zelle wurde insgesamt 24 Stunden lang betrieben: Es wurde jeweils die Polarisationskurve bei unterschiedlichen Wasser-Volumenströmen (5 ml/min, 3 ml/min und 1 ml/min) untersucht. Um einen stationären Zustand zu gewährleisten, wurde jeder Betriebspunkt 10 min lang gehalten, dabei

wurden die Veränderungen in der Zelle mit Neutronenstrahlung aufgenommen. Die Stromdichte wurde in 0,1 A/cm² Schritten von 0 A/cm² auf 1 A/cm² erhöht und dann wieder reduziert, die sich dabei einstellende Spannung wurde gemessen. Nach dem Faraday-Gesetz wurde die Stöchiometrie für die maximale Stromdichte bestimmt. Bei einem Volumenstrom von 1 ml/min beträgt die Stöchiometrie $\lambda = 119$, für 3 und 5 ml/min ist die Stöchiometrie jeweils $\lambda = 357$ beziehungsweise $\lambda = 596$. Es wurde untersucht, welche Wasser-Gas-Austauschmechanismen sich in unterschiedlichen PTL im stationären Zustand einstellen. Die Zellen wurden zusätzlich bei 1,5 A/cm² und 3 V jeweils 4 Stunden lang betrieben, um zu bestimmen, wie lange es dauert, bis sich ein stationärer Zustand einstellt.

Trotz der Wasserversorgung von der Anodenseite wurde Wasser auch auf der Kathodenseite detektiert, da Wasser durch die Membran transportiert wird. Dieser Effekt wird in der Literatur als *water drag* bezeichnet [106-109].

4.4 Synchrotronradiographie-Zelle, Zelldesign #4

Um den Gas-Wasser-Transport mit hoher räumlicher Auflösung experimentell untersuchen zu können, wurde eine für die Synchrotron-Radiographie geeignete Elektrolysezelle konstruiert. Während des Zellbetriebs wurden die Veränderungen und Vorgänge in Zellinneren mit Hilfe von Synchrotronstrahlung visualisiert. Um die Gasproduktion und den Transport in der PTL zu untersuchen, wurde die *in-plane* Messung verwendet. Aufgrund der begrenzten Eindringtiefe des Synchrotronstrahls und starker Absorption durch das Titan-Material war es das Ziel, so wenig wie möglich an Material in der Durchstrahlungsrichtung zu verwenden. Diese Herausforderung wurde gelöst, indem zwei Sinterkörper eine CCM nicht flächig, sondern mit den Kanten von beiden Seiten kontaktieren. Für diesen Zweck wurden die Sinterkörper mit einem Wasserstrahl zurechtgeschnitten, damit der Schnittbereich während der Bearbeitung nicht thermischer Belastung ausgesetzt wird und durch zu hohen Wärmeeintrag die Poren verschmelzen. Sowohl Anode als auch Kathode wurden mit Wasser gespeist, wodurch sich auf beiden Seiten eine Zweiphasenströmung ausbildet, die mit Synchrotronstrahlung visualisiert werden konnte.

Die Elektrolysezelle wurde mit einer PTL-Probe aus formlosen gesinterten Titanpartikeln aufgebaut, die mit dem Hydrier-Dehydrierverfahren hergestellt sind (HDH). Die Probendicke war 1200 μm , die Porosität ist 45 %. Ein Sinterkörperteil hat die Abmessungen 10 x 4,5 x 1,2 mm³, mit einer aktiven Fläche von 10 x 1,2 mm², also 12 mm². Die Zelle wurde aus Plexiglas gefertigt, wie es in Abbildung 15 dargestellt ist.

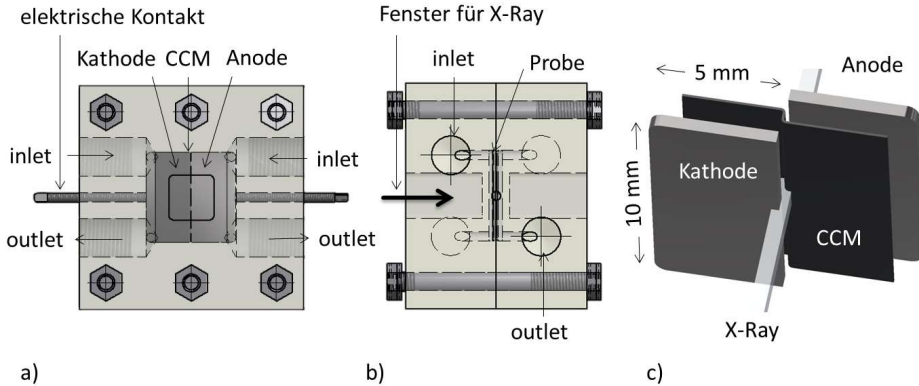


Abbildung 15: Zelldesign #4, schematische Zellkonstruktion: a) Blick auf die Zelle in Strahlrichtung; b) seitliche Ansicht der Zelle; c) zwei PTL werden mit der Kante an eine CCM kontaktiert, mit dem Synchrotronstrahl wird der mittlere Bereich visualisiert.

Jede Zellenhälfte hat zwei Wasseranschlüsse, die sich auf entgegengesetzten Seiten befinden, sowie eine Vertiefung für die PTL und die CCM, zwei Verteilungskanäle, welche das Wasser verteilen sollen, und Löcher, um die Zelle zu verschrauben. Zwei Sinterkörper kontaktieren mit der langen Kante die CCM. Die CCM wurde s-förmig zwischen zwei Sinterkörper eingespannt, um eine Leckage ausschließen zu können. Für die elektrische Kontaktierung wurden Metallstifte verwendet. Um die Dicke des Plexiglas, das im Strahlweg steht, zu minimieren, wurden auch in beiden Platten Vertiefungen mit einer Fläche von jeweils $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ausgefräst. Die Plexiglasdicke der Endplatte beträgt 2,5 mm in Strahlrichtung.

Da die Zellplatten aus Plexiglas gefertigt wurden, bestand keine Möglichkeit, die Zellen zu heizen. Die Zellen wurden somit bei Raumtemperatur betrieben.

Laut den Spezifikationen der Kamera, die während der Messung am Synchrotron verwendet wurde, können Strukturen im Bereich von $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ bei einem Sichtfeld von $1,7 \times 1,2 \text{ mm}^2$ ($4008 \times 2672 \text{ Pixel}$) aufgelöst werden. Es handelt sich um das Kameramodell pco400 und das Szintillatormodell $10 \text{ }\mu\text{m}$ Gadox. Die zeitliche Auflösung lag bei 2 s. Während der Messung beträgt die Strahl-Energie 16 keV.

4.5 Synchrotronradiographie-Zelle, Zelldesign #5

Diese Zelle wurde für die Messungen mit Synchrotron-Radiographie in einer früheren Arbeit entwickelt [110]. Dieses Zelldesign (Abbildung 16) ermöglicht es, den Detektor im Abstand weniger Millimeter von der aktiven Fläche der Zelle zu positionieren und die insgesamt durchstrahlte Dicke möglichst gering zu halten. Diese Zelle hat auf der Kathodenseite einen *dead-end* Kanal. Auf der

Anodenseite ist ein Kanal vorhanden, es gab aber keine Durchströmung, sondern das Wasser wurde über diesen Kanal zugeführt.

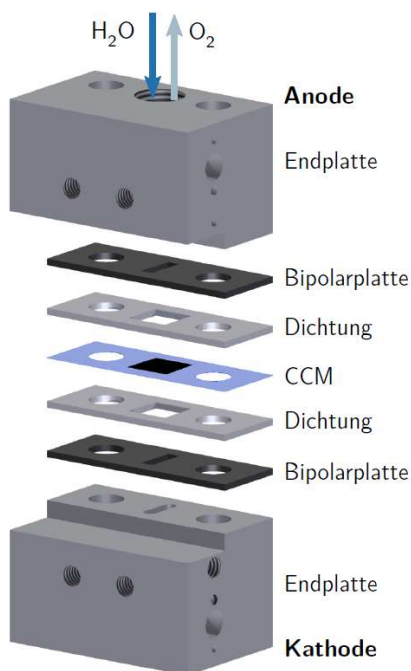


Abbildung 16: Explosionsdarstellung des Zelldesigns #5 mit einer aktiven Fläche von 10 x 10 mm² [110].

Diese Zelle hat eine aktive Fläche von 10 x 10 mm² und einen mittig platzierten Kanal mit einer Breite von 3 mm. Somit ergibt sich ein Stegbereich im linken sowie rechten Teil der Zelle von jeweils 3,5 mm. Es wurden diese Abmessungen gewählt, um die Wassersättigung auch in den vom Kanal weiter entfernten Bereichen zu untersuchen.

Die Zelle wurde aus Kunststoff gefertigt, als PTL wurde auf beiden Seiten *Toray Paper* genutzt. Es wurde eine 1 cm² große CCM mit einer Nafion N117 Membran verwendet. Die Katalysatorbeladung auf Anodenseite lag bei 2,2 mg/cm² Iridium und auf der Kathodenseite lag bei 0,8 mg/cm² Platin. Die aktive Fläche beträgt 1 cm². Wasser als Edukt der Redox-Reaktion wurde auf der Anodenseite zugeführt. Die Kathodenseite wurde nicht aktiv mit Wasser versorgt. Wasser wurde aber aufgrund der Wasserdiffusion auch auf der Kathodenseite detektiert. Der Zellbetrieb wurde mit Hilfe von Synchrotronstrahlung visualisiert, welche an der BAMline am Elektronenspeicherring Bessy II am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt wurde. Es wurde die durch die Zelle transmittierte

Synchrotronstrahlungsintensität mit Hilfe eines geeigneten Detektorsystems (50 μm CdWO₄-Szintillator, pco400 CCD Kamera) detektiert. Die räumliche Auflösung des Detektorsystems liegt bei 0,44 μm . Auf diese Weise wurden die Veränderungen von einzelnen Komponenten dieser Zellstruktur zeitlich und räumlich, als 2D-Projektion, aufgenommen. Die Belichtungszeit wurde auf 3 Sekunden gesetzt, sodass sowohl eine ausreichend hohe zeitliche Auflösung als auch eine gute Bildstatistik gewährleistet wurde.

5 Charakterisierung der porösen Transportlagen

Die zur Charakterisierung der gesinterten porösen Titanfolien genutzten strukturar charakteristischen Parameter, wie Porosität, Porenform und Permeabilität, werden in diesem Kapitel erklärt. Darüber hinaus wird gezeigt, welchen Einfluss diese Materialien in einer elektrochemischen Zelle unter realen Betriebsbedingungen auf die Polarisationskurve haben. Der Einfluss auf den Massentransport wird indirekt, anhand des Verlaufs der Polarisationskurve, untersucht. Ziel ist es, ein vertieftes Verständnis des Einflusses der PTL Materialparameter auf die Zelleistung zu erhalten. Eine Korrelation zwischen Porengröße, Porosität und Zelleistung wird festgestellt. Es wird dargestellt, welche Porosität und Porengröße bei einer PTL zur Minimierung der Massentransport-Überspannung führt. Außerdem werden Empfehlungen bezüglich der mechanischen Stabilität gemacht. Anschließend werden anhand dieser Untersuchungen Material-Parameter für die optimale PTL festgelegt.

5.1 Charakterisierung der Mikro- und Porenstruktur.

Mit dem Sinterverfahren, welches in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, und der Sinter temperaturvariation von 800 °C bis 1200 °C können Proben mit Porositäten von 10 % - 33 % (Ti45) und 15 % - 55 % (HDH) hergestellt werden. Die erreichten PTL-Porositäten in Abhängigkeit von der Sinter temperatur für beide Sinterpartikelarten (Ti45 & HDH) und beide PTL-Dicken sind in Abbildung 17 a) dargestellt. Die Porosität sinkt mit steigender Sinter temperatur fast linear. Rundes Sinterpulver (Ti45) erreicht, aufgrund der höheren Schüttdichte, eine kleinere Porosität bei gleicher Sinter temperatur. Wegen Oberflächeneffekten und unterschiedlichen Volumen/Oberfläche-Verhältnissen weisen die dickeren Proben (500 µm) eine kleinere Porosität auf.

Die Mikrostruktur der untersuchten PTL ist in Abbildung 5 und Abbildung 6 gezeigt. Als Beispiel werden nur die Proben mit einer Dicke von ca. 250 µm dargestellt (Ti45a-d, HDHa-d). Es ist erkennbar, dass die Porosität, die bei 800 °C und 900 °C erreicht wird, fast vollständig verschwindet, wenn die Sinter temperatur auf 1000 °C bzw. 1200 °C erhöht wird. Das Verhältnis von offener zu geschlossener Porosität wird durch einen Vergleich von volumetrisch bestimmter Porosität und Quecksilberporosimetrie bestimmt. Bei der Porositätsmessung mit Quecksilberporosimetrie werden nur die offenen Poren detektiert. Die volumetrische Porosität berechnet sich aus dem Verhältnis der beiden Volumina aus 1) geometrischen Abmessungen und 2) Volumen des verwendeten Materials. Dabei werden beide, sowohl offene als auch geschlossene, Poren berücksichtigt. Die Gesamtporosität der untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Sinter temperatur ist in Abbildung 17 a) dargestellt. Abbildung 17 b) zeigt den Anteil an geschlossenen Poren in Abhängigkeit von der Porosität.

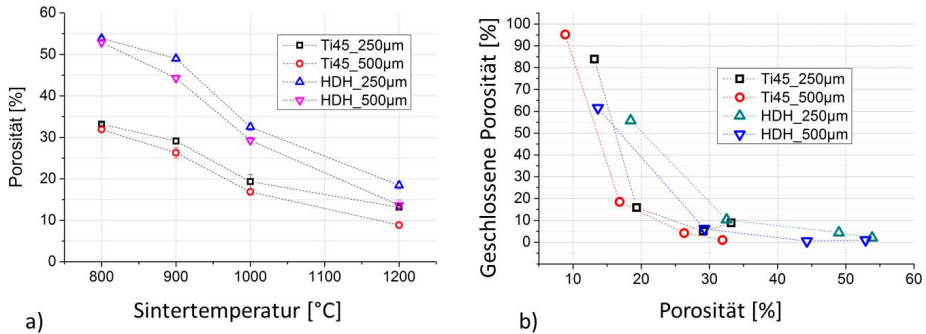


Abbildung 17: a) Gesamtporosität der HDH- und Ti45-Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur (von 800 °C bis 1200 °C); b) Werte für die geschlossene Porosität in Abhängigkeit von der Probenporosität.

Für Proben, die bei Sintertemperaturen von 800 °C und 900 °C hergestellt wurden, mit Porosität von 25 % bis 55 %, liegt die geschlossene Porosität im Bereich unter 10 % der gesamten Porosität. Bei einer Sintertemperatur von 1000 °C steigt die geschlossene Porosität bei Ti45 bis zu 20 %. Bei 1200 °C Sintertemperatur haben Ti45-Proben 9-14 % Gesamtporosität, davon 85-95 % geschlossenen Poren. Für die HDH-Proben liegt der Anteil der geschlossenen Poren bei 1200 °C Sintertemperatur je nach Probe zwischen 60 % und 95 % der Gesamtporosität von 14-17 %. Die Werte für einen Probentyp mit unterschiedlicher Dicke weichen leicht voneinander ab. Diese Abweichung kann durch die statistischen Schwankungen in der Porenverteilung einer Probe erklärt werden. Für die Quecksilberporosimetrie-Messung wurden Proben (11 x 18 mm²) verwendet, die aus einer gesinterten Platte ausgeschnitten waren und nur eine lokale Porengrößenverteilung repräsentieren. Bei kleineren Dicken ist außerdem das Verhältnis zwischen Probenoberfläche und Probenvolumen größer.

Da bei einer Elektrolysezelle nur die offene Porosität zum Wasser- und Gas-Transport beiträgt, ist es substanziell, eine PTL mit möglichst kleinem Anteil an geschlossenen Poren zu nutzen. In Abbildung 18 ist die Verteilung der Porenradien, gemessen mit Quecksilberporosimetrie, dargestellt.

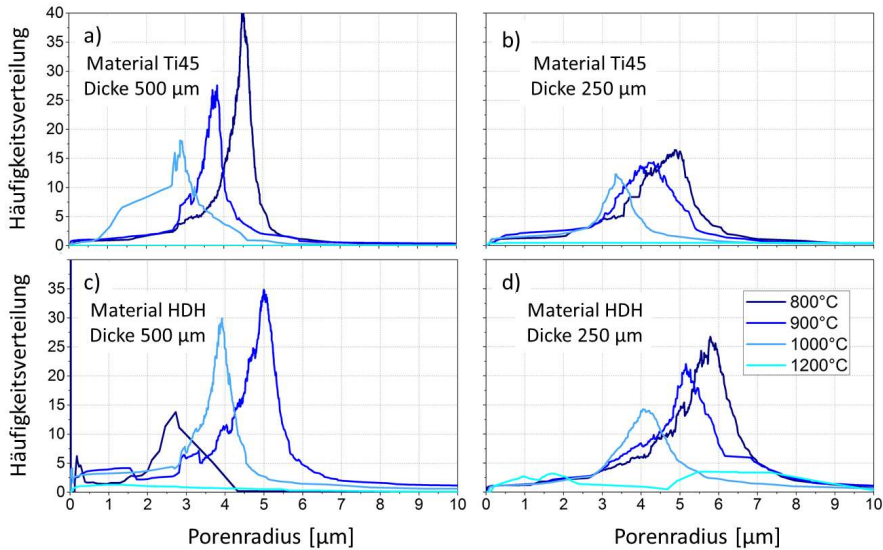


Abbildung 18: Porenradiusverteilung von gesinterten PTL-Proben.

Bei steigender Sintertemperatur wird die Porengrößenverteilung breiter und verschiebt sich zu kleineren Porenradien. Abbildung 19 zeigt die mittleren Porenradien für die 250 µm und 500 µm dicken Proben aus rundem (Ti45) und spratzigem (HDH) Sinterpulver. Proben aus rundem Sinterpulver (Ti45) haben kleinere Porenradien als Proben aus spratzigem Sinterpulver (HDH). Darüber hinaus zeigt sich, dass dickere Proben geringfügig kleinere Porenradien haben.

Bei dieser Arbeit wurde das Sinterpulver mit kleiner Partikelfraktion (Ti45) verwendet. Der Grund liegt darin, dass die Oberfläche der PTL möglichst fein sein soll, um mechanische Beschädigungen der CCM zu minimieren. Ein weiterer Grund für kleine Partikelfraktionen ist, dass man zur Herstellung mechanisch stabiler Sinterplatten ca. 10 Partikellagen braucht. So wird schon bei geringerer Schichtdicke Stabilität erreicht. Eine andere Motivation ist die Kostenreduktion, da für die dünneren Sinterplatten wesentlich weniger Material verbraucht wird. Mit dem Sinterverfahren erreicht man mit der Partikelfraktion $< 45 \mu\text{m}$ eine Porengröße im Bereich von 3 bis 6 µm (Abbildung 19). Der mittlere Porenradius steigt zwar linear mit der Porosität, ein Porenradius größer als 6 µm wird bei dem eingesetzten Sinterverfahren aber nicht erreicht, weil bei Porositäten oberhalb von 55 % die mechanische Stabilität ungenügend ist (siehe Kapitel 5.4).

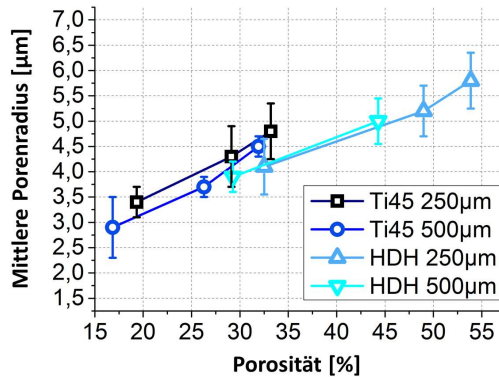


Abbildung 19: Mittlerer Porenradius, experimentell ermittelt (Quecksilberporosimetrie-Messung).

In der Literatur findet man Hinweise, dass die optimale Porengröße im Bereich von 13 µm liegt [15]. Wenn Poren dieser Größe gewünscht sein sollten, muss man zu größeren Partikelfractionen übergehen, was auch zu größeren Schichtdicken führt. Außerdem muss sichergestellt werden, dass die Oberflächenrauheit die CCM nicht schädigt.

5.2 Charakterisierung der Durchströmbarkeit (Permeabilität)

Die Kenngröße Permeabilität gibt einen Hinweis auf die Strömungseigenschaften im Innern der Materialien. Zur Messung der Gaspermeabilitäten wurde der Teststand, beschrieben in Kapitel 3.3.2, verwendet. Abbildung 20 a) zeigt die Druckabhängigkeit vom Volumenstrom. Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom und dem Druckabfall erkennbar. Die berechneten Reynoldszahlen liegen im Bereich von 0,019 bis 0,087 auf und erfüllen somit den Gültigkeitsbereich für die Bestimmung der Permeabilität nach Darcy [111] was auch durch die Linearität des gemessenen Kurvenverlaufs gestützt wird.

Aus der Steigung der Kurvenverläufe berechnet sich die Gaspermeabilität nach dem Darcy-Gesetz:

$$K = \frac{Q \cdot \eta}{A \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)} \quad (24)$$

Die Permeabilität K [m²] wird in Abhängigkeit von der Stoffmenge Q (Durchflussrate in ml/min), der Viskosität des Mediums η [µPa s], der Querschnittsfläche A [mm²] des durchströmten porösen Mediums und dem Druckabfall ($\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)$ [bar/µm]) bei laminarer Durchströmung bestimmt.

Abbildung 20 b) stellt die gemessenen Permeabilitäten in Abhängigkeit der unterschiedlichen Porositäten dar.

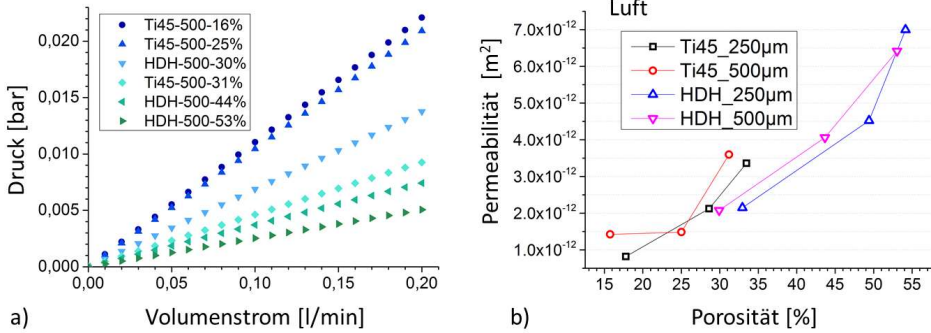


Abbildung 20: a) Druckabfall in Abhängigkeit von Durchflussrate; b) Luftpermeabilität in Abhängigkeit von Porosität [84].

Die Gaspermeabilität für unterschiedliche Proben liegt zwischen $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ und $7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$, was gut mit den Literaturwerten korreliert. Bromberger et al. [89] haben die Permeabilität von gesinterten PTL-Folien gemessen, die Werte variieren je nach Probe von $8 \cdot 10^{-13}$ bis $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Die Ti45 Proben weisen größere Permeabilität als HDH-Proben bei gleicher Porosität auf. Das kann durch die unterschiedliche Porenform erklärt werden. Abbildung 21 zeigt die Porenstruktur für die beiden Proben (Ti45a und HDHc) mit vergleichbarer Porosität (ca. 30 %).

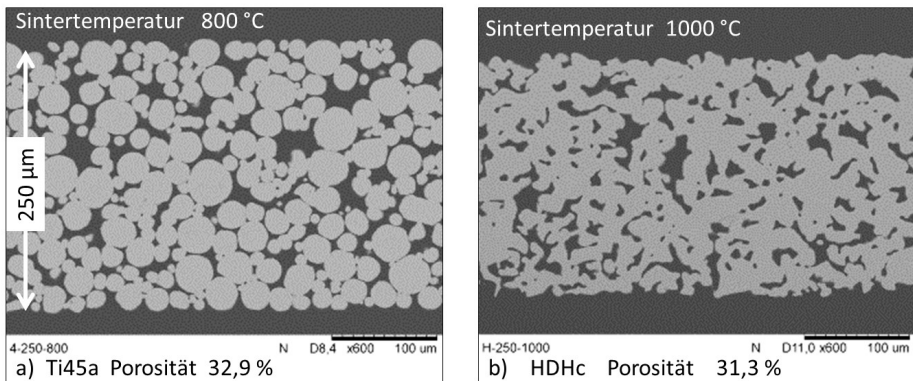


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopie-Bilder der Porenstruktur der PTL: a) Ti45a mit Porosität von 32,9 % gesintert bei 800 °C; b) HDHc mit Porosität von 31,3 % gesintert bei 1000 °C.

Die beide Proben Ti45a und HDHc (Abbildung 21) haben eine vergleichbare Porosität. Die Porenformen unterscheiden sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien. Die eher runden Ausgangsmaterialien von Ti45 (Abbildung 21 a) scheinen, soweit dies durch

zweidimensionale Abbildungen darstellbar ist, weniger verzweigte Porenstrukturen zu ergeben als Proben mit HDH Ausgangsmaterialien (Abbildung 20 b).

5.3 Elektrochemische Charakterisierung

Abbildung 22 fasst die Stromdichte/Spannungskurven aller in Tabelle 1 gezeigten Proben zusammen. Durch Aufnahme einer Polarisationskurve kann auf die Massentransporte in der Zelle geschlossen werden. Bei höheren Stromdichten ist die zunehmende Steigung der Kurven und insbesondere die Abweichung von der Linearität ein deutlicher Hinweis auf die Massentransportlimitierungen und damit verbundenen massentransportbedingten Überspannungen. „Diese Überspannung entsteht, da eine Kopplung zwischen dem Ladungsdurchtritt durch die elektrische Doppelschicht und dem Stofftransport der Reaktanden zur Dreiphasengrenze besteht. Große Stoffmengen werden bei hohen Stromdichten umgesetzt. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten. Im Extremfall können die für die Reaktion benötigten Stoffe nicht schnell genug nachdiffundieren, um einen verlustfreien Prozess aufrecht zu erhalten“ [65]. Eine zweite Möglichkeit ist das Austrocknen der Membran bei hohen Stromdichten aufgrund von einer Limitierung des Wassertransportes zur Membran. Außerdem sinkt beim Austrocknen die Protonenleitfähigkeit der Membran.

Massentransportlimitierungen werden anhand der Polarisationskurven diskutiert. Alle elektrochemischen Tests wurden mit den gleichen CCM und dem gleichen Zelldesign bei identischen Betriebsparametern durchgeführt. Unterschiedlich sind die Anoden-PTL, so geben die Ergebnisse einen Hinweis auf die optimalen PTL-Eigenschaften: Porosität, Porengröße und Dicke der PTL. Für jede Probe wurden drei U/I-Kennlinien aufgenommen. Aufgrund der geringen Abweichungen der drei gemessenen Kennlinien wird auf die Angabe der Fehlerbalken verzichtet.

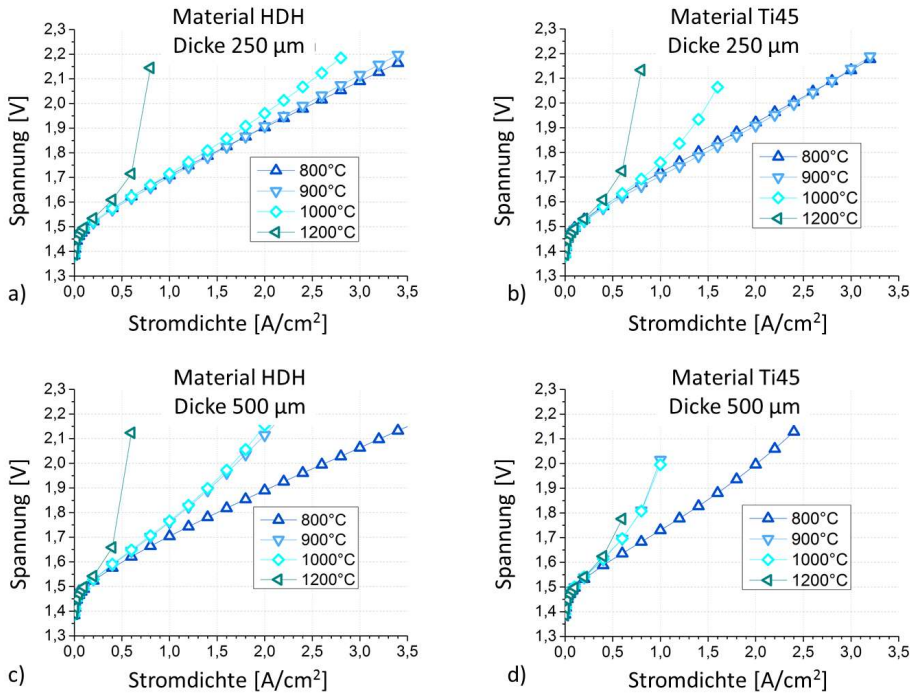


Abbildung 22: Stromdichte/Spannungs-Kurven von PEM-Elektrolysezellen mit porösen Titansinterkörpern als PTL auf der Anodenseite: a) HDH-Pulver, Dicke ca. 250 μm (HDHa-d); b) gaszerstäubtes Pulver, Dicke ca. 250 μm (Ti45a-d); c) HDH-Pulver, Dicke ca. 500 μm (HDHe-g); d) gaszerstäubtes Pulver, Dicke ca. 500 μm (Ti45e-h) [84].

Die beste Zelleistung wird erreicht, wenn PTL mit der höchsten zur Verfügung stehenden Porosität verwendet werden (HDHa, HDHe, Porosität ca. 53 %). Bei niedrigen PTL-Porositäten (Ti45d, Ti45g, Porosität 12,8 % und 15,8 %) zeigen die Stromdichte/Spannungs-Kurven bei höheren Stromdichten einen starken Spannungsanstieg, was auf Massentransportlimitierungen hindeutet. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da erstens eine geringe Gesamtporosität und zweitens ein hoher Anteil geschlossener Poren, die nicht zum Stofftransport beitragen, vorhanden sind (Vergleiche Abbildung 5, Abbildung 6, Abbildung 17). Um die Struktureigenschaften der verwendeten PTL mit der Leistung der Zelle zu korrelieren, wird aus jeder Polarisationskurve im Folgenden nur ein Punkt berücksichtigt. Dieser Punkt entspricht der Stromdichte bei einer Spannung von 2 V. Je höher die bei 2 V erreichte Stromdichte liegt, desto geringer sind die ohmschen und Massentransport-Verluste (Gleichung 9), bei der Annahme, dass immer die gleiche CCM verwendet wird und die Aktivierungsüberspannung bei jeder Zelle gleich ist. Die bei 1200 °C gesinterten Proben werden wegen der schlechten Leistung nicht weiter betrachtet. Abbildung 23 zeigt die Zelleistung in Abhängigkeit von Porosität, Permeabilität und Porengröße der verwendeten PTL.

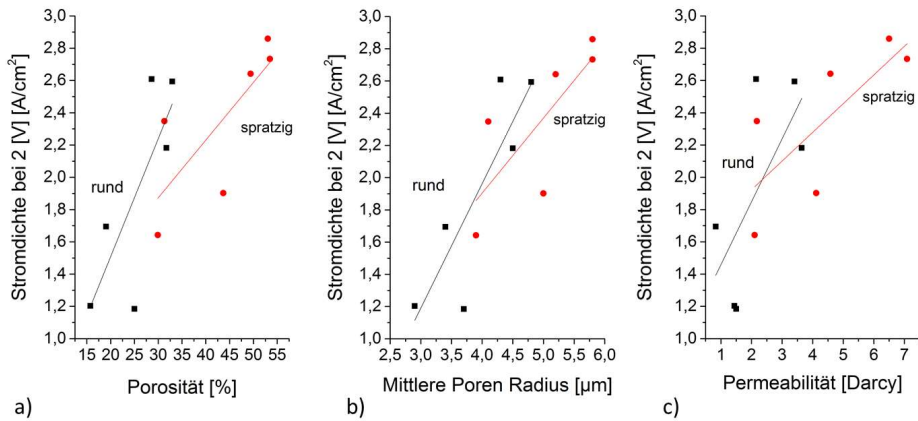


Abbildung 23: Zelleistung in Abhängigkeit von den Eigenschaften der verwendeten PTL: a) Zusammenhang zwischen der Stromdichte einer Zelle (bei 2 V) und der Permeabilität der eingesetzten PTL; b) Zusammenhang zwischen der Stromdichte einer Zelle (bei 2 V) und dem mittleren Poren-Radius der eingesetzten PTL; c) Zusammenhang zwischen der Stromdichte einer Zelle (bei 2 V) und der Porosität der eingesetzten PTL.

Die Korrelationen, die in Abbildung 23 dargestellt sind, zeigen, dass alle drei Materialeigenschaften einen positiven Einfluss auf die Zelleistung haben. Die Elektrolysezelle zeigt eine bessere Leistung, wenn die PTL eine höhere Porosität bei großen Poren aufweist. Die PTL aus Sinterpulver mit runder Form weisen bei gleicher Porosität höhere Permeabilitätswerte auf. Größere und glattere Poren lassen sich besser umströmen.

5.4 Mechanische Stabilität

Da sich in der Elektrolysezelle mehrere Kräfte überlagern, ergibt sich ein mehrachsiger Spannungszustand. Um die mechanischen Eigenschaften zu bewerten wurden *ex-situ*-Drucktests durchgeführt. Es wurden drei Kanaltiefen getestet (2 mm, 3 mm, 4 mm). Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 3.3.6 beschrieben.

Die Abbildung 24 zeigt den maximalen Druck, dem die PTL aus Tabelle 1 widerstanden haben. Die Proben sind in der Abbildung in drei Porositätsklassen eingeteilt (20 %, 30 %, 50 % $\pm$ 3 % jeweils).

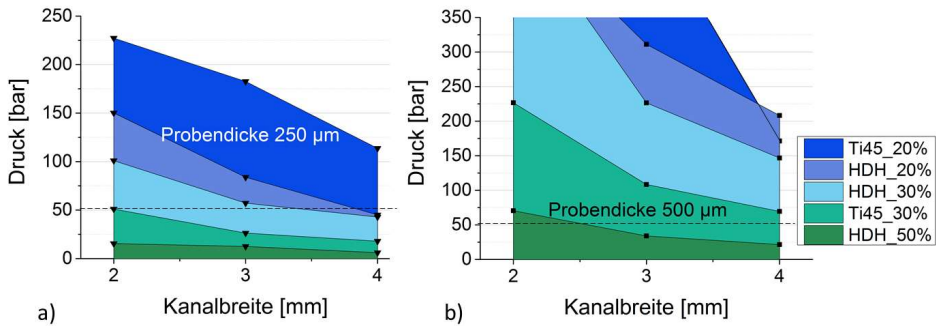


Abbildung 24: Maximaler Druck, dem die Proben im Ex-situ-Druckversuch in Abhängigkeit von der Kanalbreite (2 mm, 3 mm, 4 mm) standhalten konnten: a) Probendicke von 250 µm; b) Probendicke von 500 µm.

Zur Verwendung in der Differenzdruck-Elektrolyse sind Proben, die mindestens einem Differenzdruck von 50 bar plus den jeweiligen Anpressdruck widerstehen können, geeignet. Darüber hinaus muss die Porosität so eingestellt sein, dass ein ausreichender Massenfluss ermöglicht wird. Grigoriew et al. [15] weisen auf eine Porosität von mindestens 30 % hin. Nach der in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrung ist eine minimale Porosität von 25 % erforderlich. Bei der Schlitzbreite von 4 mm (Probendicke von 500 µm) liegen vier Proben in diesem Bereich und haben das Potenzial, in einer Elektrolysezelle verwendet zu werden (T45e, Ti45f, HDHf, HDHg). Durch Reduzierung der maximalen Kanalbreite auf 3 mm oder 2 mm wird auch der Einsatz anderer PTL mit einer Dicke von 250 µm (Ti45a und HDHc) möglich. Aus Abbildung 24 a), b) folgt, je kleiner die Kanalbreite und je dicker der PTL, desto höheren Drücke kann sie standhalten. Dies geschieht aufgrund der kleineren Vergleichsspannungen für eine kleinere Schlitzbreite.

Das HDH-Material zeigt für Sintertemperaturen von 800 °C und 900 °C ein sprödes Verhalten. Ab einer Sintertemperatur von 1000 °C setzt ein plastisches Verhalten ein (vergleichbar mit Ti45-1000-900). Die Ti45-Proben zeigen für jede Sintertemperatur einen anderen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. Ab einer Sintertemperatur von 1000 °C steigt die Duktilität von Ti45 stark an und das Material reagiert auf Spannungen mit starker plastischer Verformung. Die E-Module liegen in einem Bereich zwischen 88-2200 MPa [112].

Der *Ex-situ*-Drucktest zeigt, dass eine hohe Plastizität zu einer hohen Standfestigkeit der Proben in einer Testzelle führt. Die Proben mit hoher Plastizität zeigen jedoch nicht genug Porosität zur Verwendung in der Elektrolyse. Es wurde festgestellt, dass hochporöse Proben (> 30 %) ein sprödes Verhalten zeigen.

Neben der anodischen PTL sind auch die Eigenschaften der kathodischen PTL zu berücksichtigen. Diese können im Betrieb zum Beispiel eine Dickenzunahme der Membran aufgrund der Quellung

auffangen. Als Kathoden-PTL wurden kohlenstoffbasierte poröse Materialien verwendet. Toray Paper ist sehr spröde, und hat daher eine größere Versagens-Wahrscheinlichkeit als biegsames Freudenberg Vlies. Eine Untersuchung des mechanischen Einflusses dieser Materialien geht jedoch über die Zielsetzung der Arbeit hinaus.

5.5 Zusammenfassung

Der Massentransport in einer Elektrolysezelle kann anhand des Verlaufs der Polarisationskurve analysiert werden. Es zeigt sich, dass die PTL-Parameter Porosität, Porengröße und Permeabilität Einfluss auf den Massentransport haben. Die durch einen Sinterprozess aus Ti45- beziehungsweise HDH-Pulver hergestellten Materialien haben eine Dicke im Bereich von 250 bis 500 μm und Porositäten von 8 % bis 53 %, wobei diese Porositätsangabe sich auf die Gesamtporosität bezieht. Mittels Quecksilberporosimetrie kann der Anteil von geschlossenen Poren ermittelt werden. Bei einer Sintertemperatur von 1200 °C beträgt der Anteil von geschlossenen Poren fast 90 % aller Poren für Ti45 und ca. 50 % aller Poren für HDH. Daher sind die Sintertemperatur von 1200 °C oder mehr zu hoch für den Herstellungsprozess der PTL. Mit einer Sinterpulver-Partikelfraktion unter 45 μm und dem hier verwendeten Sinterverfahren ist die Herstellung von Proben mit einem Porenradius im Bereich zwischen 3-6 μm möglich. Für die Sintertemperatur von 800 °C bis 1200 °C erreichen die PTL aus Ti45 eine Porosität zwischen 15 % und 30 % mit entsprechender Porengröße von 3 μm bis 5 μm . Die PTL aus HDH hat eine Porosität zwischen 30 % und 55 % mit entsprechender Porengröße von 4 μm bis 6 μm . Die Luftpermeabilität der PTL liegt zwischen $1 \cdot 10^{-12}$ und $7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Bei dem Sinterverfahren steigen die Porengröße und Permeabilität linear mit steigender Porosität. Die Korrelation zwischen den Materialeigenschaften der PTL und der Zelleistung zeigt, dass die Proben mit größerer Porosität und größeren Poren zu besserer Zelleistung führen.

Dies spricht für den zukünftigen Einsatz von Sinterpulver mit größeren Pulver-Fractionen, wodurch die Gesamtdicke der PTL steigen wird. Wird angenommen, dass mindestens 10 Lagen Pulverpartikel nötig sind, um eine stabile Sinterfolie zu herstellen, muss man von Dicken der PTL von rund 1 mm ausgehen.

Gegenwärtig wurde der beste Kompromiss erzielt, wenn HDH-Pulver als Ausgangsmaterial verwendet wurde, eine PTL-Dicke von 500 μm eingestellt wurde und das Sintern bei 1000 °C durchgeführt wurde, was zu einer offenen Porosität von etwa 30 % führt. Diese Probe hatte die beste elektrochemische Leistung, bei einer Spannung von 2 V wurde eine Stromdichte von 3 A/cm² erreicht. Bei der Porosität von 30 % sind diese PTL mechanisch noch sehr stabil. Der *ex-situ*-Test zeigt, dass sogar bei einer Kanalbreite von 4 mm die Probe einen Druck bis zu 150 bar aushält.

6 Ex-situ Untersuchungen des Massentransports

Das 6. Kapitel befasst sich mit dem Massentransport in einem Kanal und in einer PTL. In Abschnitt 6.1 wird der Einfluss der Stöchiometrie auf das Zweiphasenströmungsverhalten im Kanal mittels einer transparenten Zelle betrachtet. Neutronenradiographische Untersuchungen, die den Einfluss der Stöchiometrie auf die Zweiphasenströmung in einer PTL visualisieren, sind Inhalt von Abschnitt 6.2.

6.1 Stöchiometrie-Einfluss auf Massentransport im Kanal

Die Berechnungen zur Stöchiometrie sind in Kapitel 2.2.1 dargestellt. In Tabelle 2 sind die untersuchten Stöchiometrien und die volumetrischen Wasser/Gas-Verhältnisse dargestellt. Diese Berechnungen sind für eine Zelle mit einer aktiven Fläche von $0,3 \text{ cm}^2$ gültig, die bei einer Stromdichte von 2 A/cm^2 betrieben wird. Der elektrochemisch bedingte Gas-Volumenstrom hängt nur von der Stromdichte ab und beträgt $2,09 \text{ Nml/min}$ bei einer Stromdichte von 2 A/cm^2 .

Tabelle 2: Stöchiometriewerte in Abhängigkeit des Wasservolumenstroms.

Wasser- Volumenstrom [ml/min cm^{-2}]	1,06	1,35	1,47	1,6	1,77	2,11	3,523	6,96	11,6
Stöchio- metrie λ	95	121	134	142	158	188	315	622	1037
Wasser/ Gas-Verhältnis	0,15	0,194	0,212	0,230	0,254	0,302	0,506	1,00	1,66

Es wurde der Massentransport im Kanal anhand einer transparenten Zelle beobachtet. Das Zelldesign und die Betriebsweise sind in Kapitel 4.2 beschrieben.

Der obere Kanal wurde entsprechend der angegebenen Wasservolumenströme in Tabelle 2 mit Wasser durchströmt. Es wurde das Verhältnis von Wasser (im oberen Kanal) und Luft, welche durch den unteren Kanal eingeleitet wird und durch die PTL in den oberen Kanal strömt, variiert.

Die Bilderserie in Abbildung 25 a) zeigt das für die jeweilige Stöchiometrie charakteristische Blasenbild im Kanal.

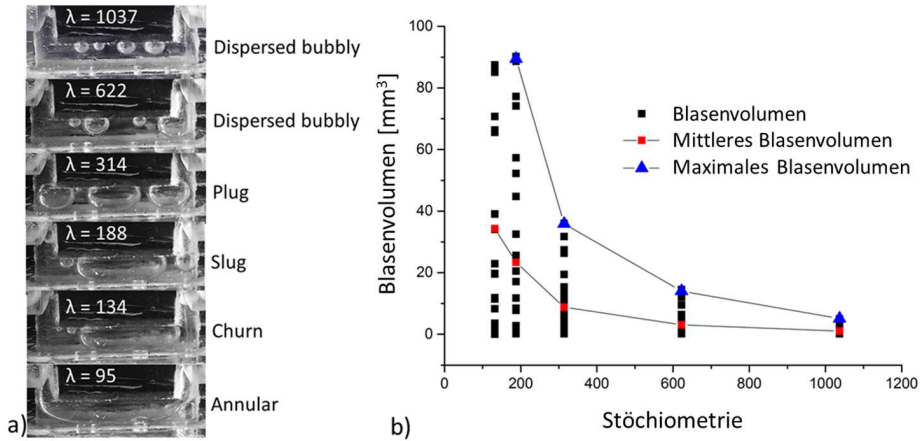


Abbildung 25: a) Für die jeweilige Stöchiometrie charakteristische Blasengröße im Kanal; b) Blasengröße, sowie mittlere und maximale Blasengröße, in Abhängigkeit von der Stöchiometrie [114].

Mit einem Bildverarbeitungsprogramm wurden zehn Bilder für jede Stöchiometrie ausgewertet. Der Blasenrand wurde markiert und die Blasenfläche berechnet. Aus der Querschnittsfläche wurde das Blasenvolumen berechnet. Es wurde zwischen Blasen, die noch an der PTL haften, und sich frei bewegend Blasen unterschieden und separat analysiert. Die Größe der Blasen, die an der PTL haften, ist von der Stöchiometrie unabhängig. Das Volumen dieser Blasen variiert von $0,02$ bis $0,2 \text{ mm}^3$. Die Blasen treten aus der PTL immer an der gleichen Stelle aus. Sobald eine Blase eine kritische Größe überschritten hat, reißt sie von der Oberfläche ab. An dieser Stelle wächst sofort eine neue Blase. Dieser Effekt wird auch in der Literatur beschrieben, außerdem wurde beobachtet, dass aus größeren Poren größere Blasen wachsen. Gleiche Beobachtungen wurden von Ito et al. [17] beschrieben. Kleine Blasen agglomerieren im Kanal zu größeren Blasen. Gleichzeitig werden Blasen im Kanal durch die Wasserströmung fortgetragen. Je schneller die Strömung ist (größere Stöchiometrie), desto schneller werden die Blasen im Kanal bewegt, und haben weniger Zeit zusammenzuwachsen. Die Blasengröße in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ist in Abbildung 25 b) dargestellt. Bei einer Stöchiometrie von 1000 haben Blasen eine mittlere Größe von 1 mm^3 . Bei einer Stöchiometrie von 300 beträgt die mittlere Blasengröße 9 mm^3 . Bei einer Stöchiometrie von 134 ist die mittlere Blasengröße 34 mm^3 , was die Hälfte des gesamten Kanalvolumens beträgt. Blasen bei einer Stöchiometrie von 94 konnten nicht gemessen werden. In diesem Fall handelte es sich um eine durchgängige Blase, und Blasenanfang und -Ende sind nicht gleichzeitig in einem Bild zu sehen. Abbildung 25 b) stellt die Blasenvolumina in Abhängigkeit der Stöchiometrie dar. In schwarz sind die gemessenen Blasenvolumina dargestellt, rot sind die mittleren Werte und blau sind die maximalen Blasenvolumina für die jeweilige Stöchiometrie.

Bei kleinen Stöchiometrien drücken sich einige Blasen gegen die Wasserströmung in den Einströmungsbereich. Es ist auf dem Bild von $\lambda = 188$ beispielhaft zu sehen anhand einer einzelnen Blase im linken Einströmungskanal.

Die Studien von Cubaud et al. [43] und Mishima et al. [37] charakterisieren die unterschiedlichen Flussregimes bei variierenden Wasser/Gas-Verhältnissen. Abbildung 26 vergleicht die hier erzielten Ergebnisse mit dem Mishima-Ishii-Model.

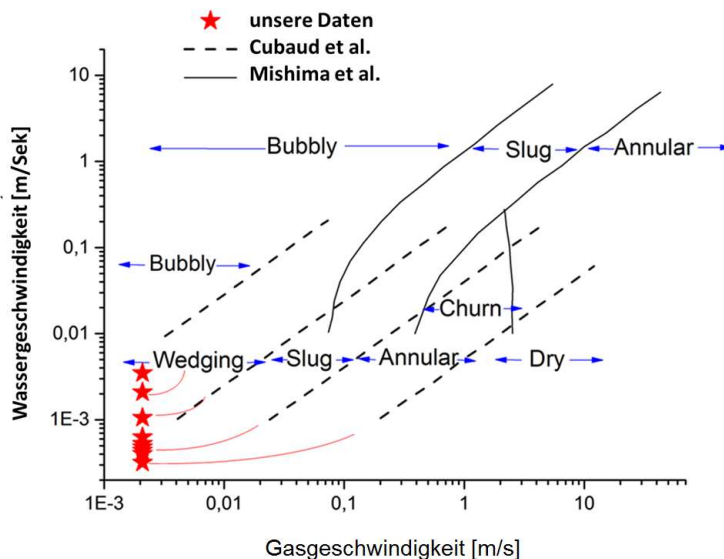


Abbildung 26: Flussregime in der Zweiphasenströmung nach Cubaud et al. (2004) [43] und Mishima et al. (1996) [37] und Vergleich mit den in der Arbeit erzielten Ergebnissen [114].

Bei den Messverfahren zur Untersuchung der Zweiphasenströmung, die in der Literatur beschrieben sind, werden Wasser und Gas mit einem definierten Verhältnis vor dem Kanal vermischt, oder gleichzeitig in den Kanal eingeleitet. Bei der in dieser Arbeit vorgestellten Methode wird das Gas durch die PTL in den oberen Kanal eingeleitet, um das Experiment wie bei einer Elektrolysezelle zu gestalten. Trotz dieses Unterschieds werden ähnliche Effekte bei der Zweiphasenströmung beobachtet wie in der Literatur beschrieben. Abbildung 26 zeigt die Literaturwerte mit den gemessenen Daten zusammen geplottet. Die Daten passen in die Flussregimeeinteilung, und erweitern diese sogar in Richtung kleinerer Volumenströme.

Das Experiment zeigt die Messergebnisse in einer kleinen Zelle mit 11 mm Länge. Bei kleinen Stöchiometrien erstrecken sich die Gasblasen über nahezu die gesamte Kanallänge. Bei der größten

verwendeten Stöchiometrie von $\lambda=1037$ sind die beobachteten Blasen ca. 1 mm im Durchmesser. Kanallänge und Blasendurchmesser unterscheiden sich also etwa um eine Größenordnung.

Bei einer realen Elektrolysezelle können die Kanäle einige hundert mm lang sein. Als Folge können Effekte beobachtet werden, die sich von den hier vorgestellten unterscheiden. Die Veränderung des Flussregimes entlang des Kanals in einer realen Elektrolysezelle ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt, wird hier jedoch nicht weiter betrachtet. Details bezüglich der Gaszunahme in einer Elektrolysezelle sind in der Dissertation von M. Höh [110] dargestellt.



Abbildung 27: Schematische Darstellung: Steigender Gasanteil und Veränderung der Zweiphasenströmung entlang des Kanals.

6.2 Stöchiometrie-Einfluss auf Massentransport der PTL

Die Beobachtung des Stöchiometrieinflusses auf die Gas / Wasserverteilung in der PTL wird mit Neutronenradiographie durchgeführt, da die PTL optisch nicht transparent ist. Die Blasen im Kanal können mit der Methode ebenfalls dargestellt werden, jedoch hat in diesem Fall die Neutronenradiographie eine geringere räumliche und zeitliche Auflösung als die im vorigen Abschnitt beschriebene optische Methode. Der Schwerpunkt in diesem Kapitel liegt somit auf der Visualisierung der Transportprozesse in der PTL. Außer rein qualitativen Beobachtungen können quantitativ mit dem Lambert-Beerschen Gesetz das Wasser- beziehungsweise Gasvolumen sowohl in den Poren als auch in den Kanälen berechnet werden. Abbildung 14 zeigt die Messzelle für den simulierten Elektrolysebetrieb im Teststand in Berlin. Die rote Markierung stellt den durchstrahlten Bereich dar.

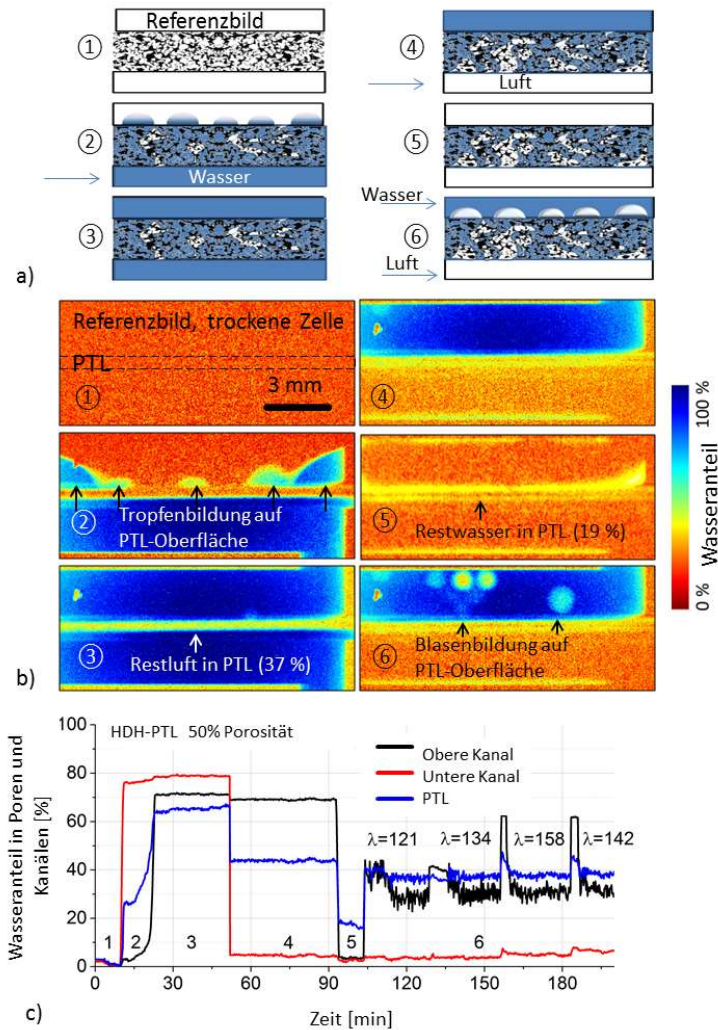


Abbildung 28: a) Schematische Darstellung des Experimentablaufs: 1 – die Zelle ist trocken; 2 – *Imbibition*; 3 – Blasenbildung; 4 – Wasserpenetration durch PTL; 5 – *Drainage*; 6 – Blasenbildung; b) Wasser/Gas-Anteil in der Zelle (Neutronenbilder); c) zeitliche Veränderung des Wasseranteils im unteren und oberen Kanal und in der PTL [114].

Die Bilder 1 bis 6 in Abbildung 28 a) zeigen die schematische Darstellung des Experimentablaufs, b) die Wasserverteilung in einer Zelle bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen.

Abbildung 28 c) zeigt den zugehörigen, über die Zeit aufgetragenen Wasseranteil in der PTL und im oberen und unteren Kanal. In der ersten Phase ist die Zelle trocken und der Wasseranteil liegt bei

null. Die zweite Phase zeigt die Befeuchtung der Zelle. Hierbei ist der obere Kanal offen und der untere Kanal wird als „Dead-end“ Kanal betrieben. Die blaue Kurve in

Abbildung 28 c) zeigt den Wasseranteil in der PTL. Sobald das Wasser den unteren Kanal gefüllt hat, steigt der Wasseranteil in der PTL nahezu sprunghaft auf 26 %. Während dieser Phase füllt das Wasser die ersten zugänglichen Poren der PTL. Die ersten Transportpfade durch die PTL werden gebildet. Auf der Oberfläche bilden sich erste Tropfen. Der Wasseranteil im oberen Kanal steigt ebenfalls. Der Druck im unteren Kanal ist um 0,3 bar auf 1,3 bar gestiegen. Die sich zwischen den Kanälen einstellende Druckdifferenz von 0,3 bar ist charakteristisch für die hier verwendete PTL. Es handelt sich um den Druck, der benötigt wird um einen Volumenstrom von 40 $\mu\text{m}/\text{min}$ durch die PTL zu drücken. Im Verlauf der nächsten 10 Minuten öffnen sich weitere Transportpfade und der Wasseranteil in der PTL steigt bis auf 63 %. Der Wassergehalt in der PTL steigt in den folgenden 30 min während der Durchströmung der PTL mit Wasser um weitere 3 % an.

In Phase 4 wird der untere Kanal mit Luft gefüllt. Luft wird solange angestaut und komprimiert, bis der notwendige Druck erreicht ist, um sie durch die befeuchtete PTL durchzudrücken. Die Titan-PTL ist hydrophil und es muss ein bestimmter Druck aufgebracht werden, um das Wasser aus den Poren zu verdrängen (*Drainage*). Der Wasseranteil in der PTL bleibt unverändert bei 44 % des Porenvolumens bis die ersten wassergefüllten Poren durch die Luft geleert werden. Dieser „bubble-point“ Druck von 150 mbar ist bei dem eingestellten Luftvolumenstrom nach 40 min erreicht. Gasblasen sind daraufhin im oberen Kanal detektierbar.

Wenn das Wasser im oberen Kanal durch Luft verdrängt wird, beginnt Phase 5. Die PTL wird mit Luft durchströmt und der Wassergehalt in der PTL sinkt auf 19 %. Im Verlauf der nächsten 10 Minuten wird Wasser aus weiteren 4 % des Porenvolumens durch Luft verdrängt.

In der Phase 6 wird die Zelle analog zu den Versuchen in der Plexiglaszelle betrieben, jedoch in einem eingeschränkten Stöchiometriebereich, der den mittleren Verhältnissen in einer Zelle nahekommt. Es werden Stöchiometriewerte von 120 bis 160 simuliert. Das Wasser/Gas-Verhältnis in der PTL bleibt in dem betrachteten Stöchiometriebereich und bei der simulierten äquivalenten Stromdichte von 2 A/cm^2 konstant. Wasser nimmt 37 % des Porenvolumens der PTL ein, unabhängig von der Stöchiometrie. In Abbildung 28 c) sind regelmäßige Peaks zu sehen. Diese sind während des Austauschs der Spritzen-Pumpe aufgetreten, und tragen keine zusätzliche Information bei.

6.3 Zusammenfassung

Es wurde die Zweiphasenströmung im Kanal einer Elektrolysezelle anhand einer transparenten Zelle untersucht. Es wurde zum ersten Mal die systematische Untersuchung des Stöchiometrieinflusses

auf Zweiphasenströmungsregime in dem Anodenkanal einer PEM elektrolysezelle beschrieben und mit der Literatur verglichen. Es wurden die Bedingungen in einer Elektrolysezelle mit Stöchiometrie von 95 bis 1037 nachgebildet. Außerdem konnten mit Neutronen-Radiographie der Gas- und Wasseranteil in der PTL bestimmt werden. Anhand der Experimente lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Blasen treten aus der PTL immer an den gleichen Stellen heraus. Es existieren bevorzugte Pfade für den Gastransport durch die PTL.
- Die in der Literatur gemachten Beobachtungen zu Zweiphasenströmungen in einem Rohr können auch in dem Kanal einer Elektrolysezelle beobachtet werden. Das von Mishima et al. vorgestellte Modell wurde für kleinere Volumenströme erweitert.
- Mit Neutronen-Radiographie lässt sich der Wasser/Gas-Anteil in den Poren der PTL ermitteln.
- Während der Imbibition und Penetration des porösen Mediums mit Wasser tritt der Durchbruch (*breakthrough point*) bei der untersuchten PTL bei einem Poren-Wasseranteil von 26 % auf.
- Während des Durchströmens dieser PTL mit Wasser (Imbibition) bleiben 37 % des Porenvolumens mit Gas (Luft) gefüllt und tragen nicht zum Wassertransport bei.
- Während des Durchströmens der PTL mit Luft (Drainage) werden 15 % des Porenvolumens mit Wasser blockiert und tragen nicht zum Lufttransport bei.
- Beim Stöchiometrie-Versuch, mit Nachbildung einer Zweiphasenströmung durch die PTL, beträgt der Wasseranteil in den Poren konstant 37 %.

Die hier ermittelten Werte sind materialspezifisch und charakterisieren die PTL aus HDH-Partikeln mit 50 % Porosität und mit einer mittleren Porengröße von 5 μm (mit Quecksilberporosimetrie bestimmt).

7 *Operando* Untersuchungen zum Massentransport in den porösen Schichtsystemen

Dieses Kapitel widmet sich den operando Untersuchungen zur Visualisierung von Massentransportvorgängen in der PTL einer PEM-Elektrolysezelle. Als Produkt der elektrochemischen Reaktion entsteht an der Anodenseite Sauerstoff und an der Kathodenseite Wasserstoff. Das produzierte Gas bewegt sich durch die PTL zum Kanal und wird aus der Zelle ausgetragen. Gas in der PTL kann teilweise den Katalysator bedecken und den Zugang von Wasser zum Katalysator, und somit die elektrochemische Reaktion, behindern. Solche Gasstauungen werden als Massentransportlimitierungen (MTL) bezeichnet und verursachen Überspannungen. Ziel der operando Untersuchungen ist ein besseres Verständnis der Blasenbildung und deren Bewegung in der PTL bei realem Elektrolysebetrieb. Mit Hilfe von Neutronen-Radiographie wird die Wasser- und Gas-Verteilung in der Elektrolysezelle sichtbar gemacht. Es wurden zwei Proben verglichen: Selbsthergestellte PTL (HDHe) und kommerziell erwerbliche Titanfaser-Proben der Firma GKN.

7.1 Visualisierung der Gasverteilung in der PTL

Die Zelle und der Messstandaufbau sind in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Neutronen-Radiographie-Bilder wurden nach dem Lambert-Beerschen Gesetz bearbeitet und zeigen den Gasanteil in der PTL und im Kanal als prozentuelles Verhältnis des freien Volumens. Abbildung 29 zeigt eine Bilderserie, welche die Gasverteilung in der PTL aus Titanfasern während des Spannungssprungs von 0 V (0 A/cm²) auf 1,5 V (0,03 A/cm²) visualisiert. Die Bilder zeigen die PTL, zwei Kanalbereiche und den Steg. Der Steg ist grau maskiert. Die Bilder wurden mit 5 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen, sodass die dargestellten Bilder zeitlich nacheinander folgen und es sich um zeitliche Mittelwerte handelt (also keine Momentaufnahmen). Es handelt sich um die Zelle mit einer *interdigitated* Kanalanordnung. Die aktive Zellfläche ist sowohl unter dem Steg als auch unter dem Kanal. Die Strömungsrichtung ist vom Kanal rechts, durch die PTL und in den Kanal links hinein.

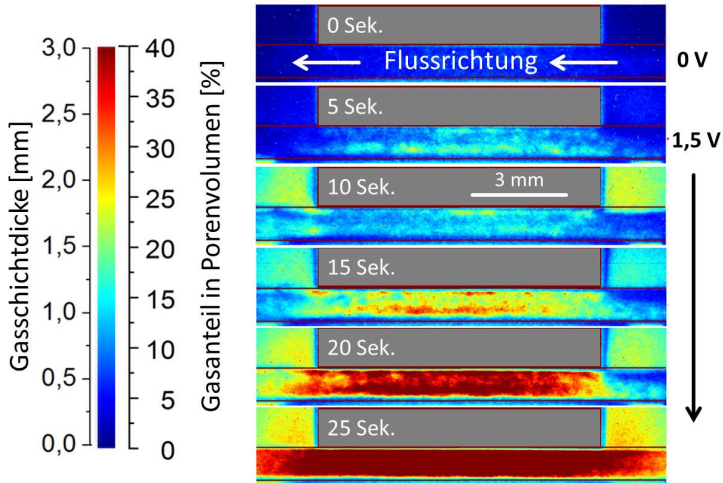


Abbildung 29: Visualisierung der Gasverteilung in der Anoden-PTL während des Einschaltens der Zelle. Zelle mit Titanfaser als PTL [113].

Das erste Bild zeigt die Anoden-PTL und zwei Kanäle bevor eine Elektrolysereaktion stattfindet. Es liegt keine Spannung an. Die Zelle wird mit Wasser durchströmt und die PTL hat eine maximale Wassersättigung. Auf dem zweiten Bild, 5 Sekunden nach dem Einschalten des Stroms, ist Gas unter dem Steg zu erkennen. Das produzierte Gas ist ungleichmäßig verteilt. Auf dem nächsten Bildteil (10 s) ist das Gas gleichmäßig verteilt. Gas wird im Kanal mit der Strömung nach links ausgetragen. Beide Kanäle sind mit Gas gefüllt. Nach 15 Sekunden sind einige Poren und Porenverbindungen mit dem Gas überfüllt. Die restlichen Bilder zeigen die weitere zeitliche Entwicklung der Gasverteilung in der PTL. Nach 25 Sekunden ist das Gas gleichmäßig verteilt und die Gasmenge beträgt $33,2 \text{ mm}^3$, was knapp 40 % des Porenvolumens beträgt. In der PTL unter dem Kanal beobachtet man weniger Gas als unter dem Steg. Dies liegt zum Teil an der besseren Wasserdurchströmung, aber auch an einer möglicherweise fehlenden elektrischen Kontaktierung aufgrund des geringeren Anpressdrucks in dieser Region. Zu beobachten ist, dass der rechte Kanal, durch den das Wasser der Zelle zugeführt wird, einen hohen Gasanteil enthält. Dies ist in Analogie zum vorigen Kapitel der niedrigen Stöchiometrie geschuldet, auch wenn dort eine andere Geometrie verwendet wurde.

7.2 Zellverhalten bei variierenden Betriebsbedingungen

Aufnahmen von Polarisationskurven mit Zelldesign #3 bei unterschiedlichen Stöchiometrien zeigen, dass bei kleineren spezifischen Strömungsraten ($\lambda \approx 100$) periodisch MTL auftreten. Die Wasserdurchströmung ist so gering, dass der Kanalbereich kurzzeitig durch Gasblasen blockiert

wird. Dies führt ebenfalls zu einer kurzzeitigen Steigerung des Gasanteils in der PTL. Dieser Effekt wurde für beide *Flowfields* (*Interdigitated* und mit parallelen Kanälen) beobachtet. Der zeitliche Verlauf des Gasanteils in der Anoden-PTL, zusammen mit der Zellspannung, ist in Abbildung 30 a) für die Zelle mit Titanfaser und in Abbildung 31 a) für Titan-HDHe zu sehen.

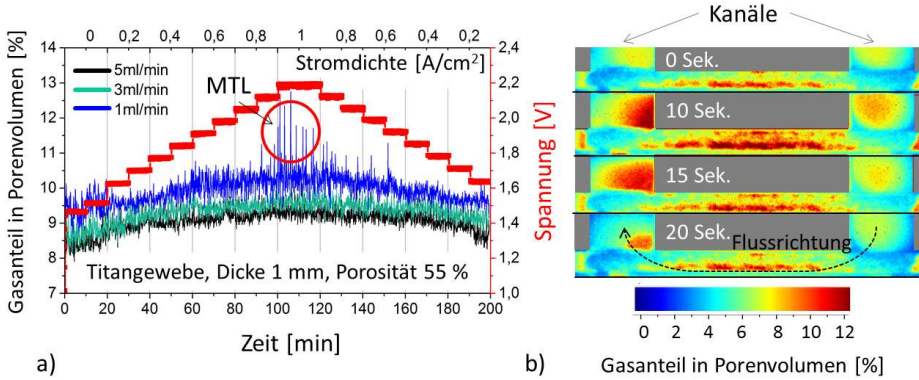


Abbildung 30: a) Gasanteil und Spannung in der Anoden-PTL während der Aufnahme der Polarisationskurve, Volumenstrom 1, 3, 5 ml/min entsprechend Stöchiometrien von 119, 357 und 596, Probe mit Titanfaser; b) Visualisierung der Gasstauungen bei höheren Stromdichten. Die Bilder zeigen die zeitliche Entwicklung der Probe mit Titanfasern [113].

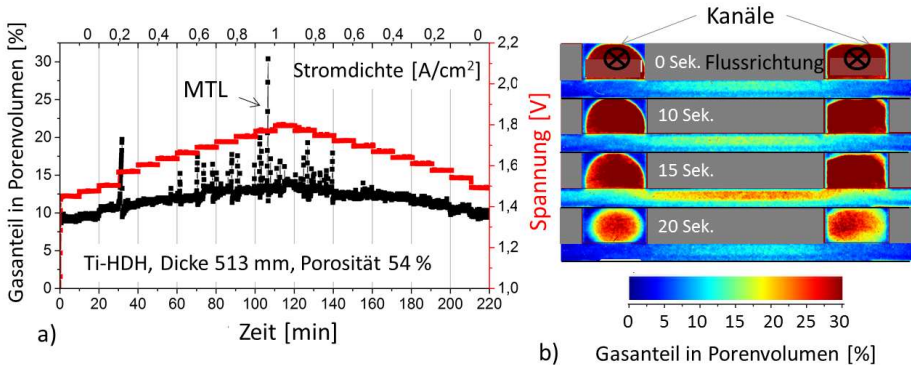


Abbildung 31: a) Gasanteil und Spannung in der Anoden-PTL während der Aufnahme der Polarisationskurve, Volumenstrom 1 ml/min, Probe mit Ti-HDHe; b) Visualisierung der Gasstauung bei höheren Stromdichten. Die Bilder zeigen die zeitliche Entwicklung bei der Probe mit Ti-HDHe [113].

Es sind die kurzzeitigen Zunahmen des Gasanteils in den Poren als Reaktion auf die nicht ausreichende Wasserversorgung zu sehen. Diese Peaks treten im Bereich höherer Spannungen bei Betrieb mit kleinen Wasservolumenströmen auf. Wenn die Zelle mit größeren Volumenströmen von 3 ml/min und 5 ml/min versorgt wurde, wurden keine Peaks beobachtet. In Abbildung 30 b) und

Abbildung 31 b) sind die zugehörigen Bilder von der Anoden-PTL und vom Kanal dargestellt. Diese visualisieren die Gas-Wasser-Verhältnisse in der PTL während des kurzzeitigen Anstieges des Gasvolumens. Es ist erkennbar, wie sich ein Gasstau bildet und wieder löst. Der Effekt dauert 20 s und tritt periodisch alle 2 min auf. D.h. die kleineren Stöchiometrien führen zu kleineren Wasserströmungen in der PTL, welche die produzierte Gasmenge nicht effizient austragen kann. Das produzierte Gas wird nicht schnell genug abtransportiert und erzeugt einen Gasstau. Dieser Massentransporteffekt spiegelt sich in der Leistung der Zelle als Spannungspike wider. Um einen kontinuierlichen Zellbetrieb bei stabiler Spannung zu gewährleisten, ist eine höhere Stöchiometrie notwendig.

Um die MTL zu vermeiden, sollte die Stöchiometrie in der verwendeten Zelle größer als $\lambda = 100$ sein. Bei Betrieb mit $\lambda = 357$ und 596 werden keine periodischen Gasstauungen beobachtet.

Bei dem verwendeten Zelldesign wurde bewusst ein breiterer Steg verwendet, um MTL zu erleichtern und die auftretenden Effekte beobachten zu können. Eine PTL unter schmalen Stegen kann besser versorgt werden. Bei *Flowfield*-Strukturen mit Mäandern hat der Steg an einigen Stellen eine maximale Breite von 4 mm. Bei der verwendeten Testzelle beträgt die Stegbreite dagegen 6 mm.

7.3 Massentransport bei konstantem Zellbetrieb

Zur Korrelation der Zelleistungsschwankungen mit den Schwankungen des Gasanteils in der Zelle (Zelldesign #3) wurde die Zelle 4 Stunden lang bei konstanten Bedingungen betrieben. Die Zelle wurde potentiostatisch bei 3 V betrieben, die Stromdichte passt sich automatisch an. Die Zelle mit Titanfaser als PTL wurde getestet.

Die Ergebnisse zeigen keine konstanten Stromwerte, sondern Peaks (Abbildung 32). Während der ersten Stunde sind die Peaks zeitlich und in der Amplitude unregelmäßig, danach sind die Peaks regelmäßiger.

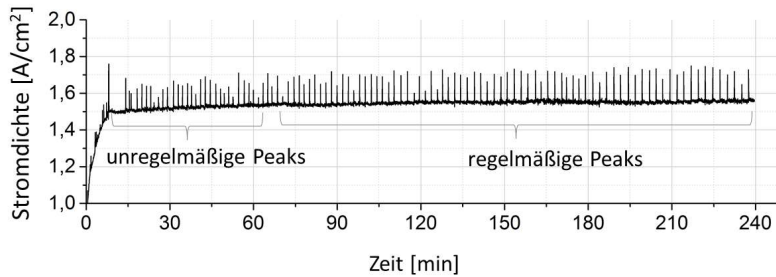


Abbildung 32: Periodische Peaks in der Stromdichte einer Zelle mit Titanfaser als PTL.

Potentiostatische Messung mit 3 V Spannung, Volumenstrom 10 ml/min, dies entspricht einer Stöchiometrie $\lambda = 768$ bezogen auf die mittlere Stromdichte von 1,55 A/cm².

Der mittlere Stromdichtewert bleibt bei 1,55 A/cm². Die Peaks, welche einen kurzzeitigen Stromdichteanstieg auf bis zu 1,7 A/cm² darstellen, dauern 2-4 Sekunden, und sind alle 2 min zu beobachten. Um dieses Zellverhalten zu untersuchen, wurde anhand der Neutronenbilder der Gasanteil in der Zelle bestimmt. Der Gasanteil im *Toray-Paper* (Kathodenseite) verändert sich nicht mit der Zeit (im Folgenden nicht gezeigt). Der Gasanteil in der Anoden-PTL (Titanfaser) zeigt ähnliche Peaks wie die Stromdichte. Um die Massentransportvorgänge, also den Austausch von Gas und Wasser zu klären, wurden drei Zellbereiche separat ausgewertet:

- PTL unter dem Steg;
- PTL unter dem Kanal;
- Kanal.

Abbildung 33 zeigt den Gasanteil in den drei ausgewerteten Zellteilen. Die Farbkodierung und die ausgewerteten Zellenbereiche sind in der Legende erklärt. Die zeitliche Stromdichteentwicklung ist mit der blauen Kurve dargestellt.

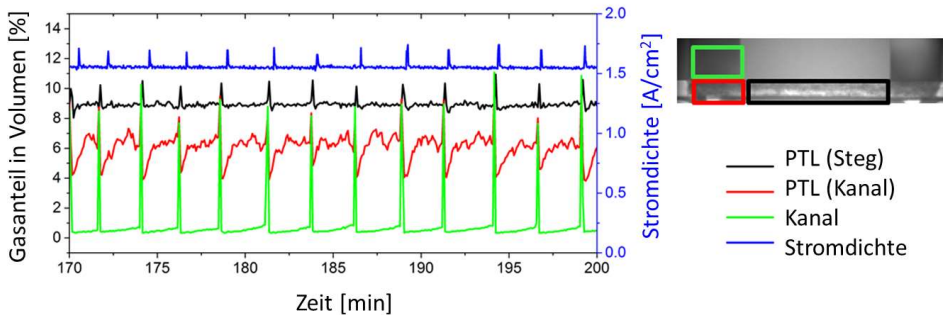


Abbildung 33: Messung bei konstanten Betriebsbedingungen (4 Stunden) der Zelle mit Titanfaser-PTL. Ausschnitt von Strom und Spannungswerten während der Messung und Gasanteil in der Anoden-PTL unter dem Steg (schwarz); Anoden-PTL unter dem Kanal (rot); im Auslass-Kanal (grün) während des Tests [113].

Aus Abbildung 33 wird ersichtlich, dass die Stromdichte-Peaks die gleiche Periode wie die Gaspeaks haben. Die Zelleleistung zeigt somit eine direkte Abhängigkeit von Massentransporteffekten in der Zelle. Die Peaks im Bereich unter dem Steg sind zeitlich um einen Messpunkt (5 Sekunden) gegenüber den Kanalpeaks und der PTL-Peaks unter dem Kanal verschoben. Die Hypothese ist, dass der Kanal und die PTL unter dem Kanal durch die Gas-Blasen blockiert werden, was den Gasaustrag aus der PTL (unter dem Steg) verhindert. Dieser diskontinuierliche Massentransport ruft Peaks in der Stromdichte hervor.

Abbildung 34 visualisiert die Gasverteilung in der PTL und im Auslasskanal während eines Peaks.

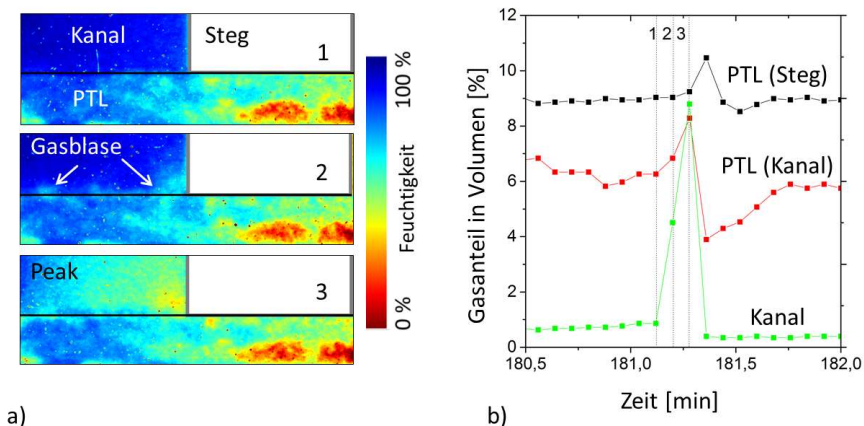


Abbildung 34: a) Bilderserie, die einen Peak im Gasanteil visualisiert; b) zugehörige Messwerte für den Gasanteil.

Der erste Bildteil zeigt die Zelle vor dem Peak, der Kanal ist vollständig mit Wasser gefüllt. Auf dem zweiten Bild sieht man, wie die Gasblase von der PTL in den Kanal austritt und anschließend (Bild 3 in Abbildung 34), wie der Kanalbereich mit dem Gas gefüllt ist. Nach dem Gasaustrag aus dem Kanal ist dieser wieder gasfrei, und das Porenvolumen füllt sich mit Wasser. Als Resultat läuft die elektrochemische Reaktion besser ab, was zu einer kurzzeitigen Stromerhöhung und damit auch zur Steigerung der Gasproduktion führt. Die Poren der PTL füllen sich langsam wieder mit Gas an, bis das Gas den Kanal blockiert. So beginnt der Prozess von neuem. Der Gas-Wasser-Austausch erfolgt nicht kontinuierlich, sondern periodisch.

7.4 Blasenbildung und Transport in porösen Transportschichten

Die Beobachtung der räumlichen Verteilung der Gasblasen in der PTL erfolgt mit Hilfe der Synchrotronradiographie. Sie erlaubt räumliche Auflösungen kleiner als 1 μm , jedoch ist der Bildausschnitt auf wenige mm im Durchmesser begrenzt. Die folgenden Ergebnisse wurden bei der Messung mit Zelldesign #4 erzielt. Die Zellkonstruktion und die Erläuterungen zu der Messung sind in Kapitel 4.3 beschrieben. Die Bilder zeigen die Gasentwicklung und visualisieren den Massentransport. Abbildung 35 zeigt einen typischen Zellausschnitt in unterschiedlichen Vergrößerungen und mit verschiedenen Kontrastvariationen.

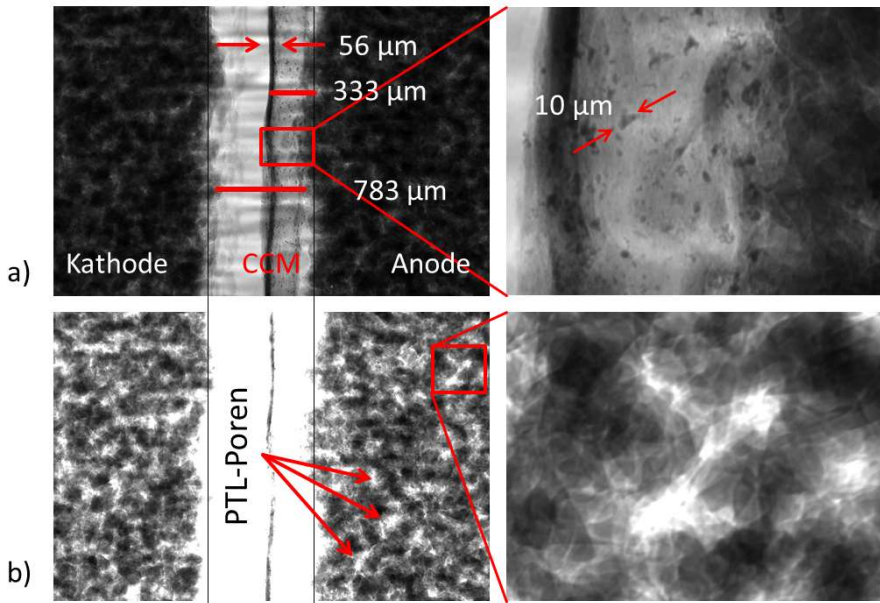


Abbildung 35: Beispiel von Bildverarbeitung: a) Originalbild; b) Originalbild mit verändertem Kontrast, CCM-Bereich ist überbelichtet, dafür sind die Materialstruktur, vor allem die Poren, sehr gut sichtbar.

Abbildung 35 a) zeigt ein Bild von der Zelle *operando*. Im mittleren Bildbereich ist die CCM, und auf beiden Seiten sind die Anoden- und Kathoden-PTL zu sehen. Der PTL-Bereich ist dunkler, weil Titan mehr Strahlintensität absorbiert als die CCM. Die Synchrotron-Radiographie-Bilder zeigen eine Auflösung, die es erlaubt, Strukturen von einigen μm zu unterscheiden. Ein vergrößerter Ausschnitt der Abbildung 35 a) zeigt die CCM. Schwere Metalle absorbieren mehr Strahlung und erscheinen dadurch dunkler. Kleine dunkle Stellen, von bis zu $10\ \mu\text{m}$ Länge, sind vermutlich Agglomerate aus Katalysatorpartikeln. Abbildung 35 b) links zeigt den gleich Ausschnitt wie auf der linken Seite von Abbildung 35 a). Der Kontrast wurde mittels Bildbearbeitung erhöht. Die CCM ist hierbei überbelichtet, dafür sind die Porenstrukturen in den PTL-Bereichen erkennbar. Die Vergrößerung im rechten Teil der Abbildung zeigt die Poren und gibt gleichzeitig einen Eindruck über die Grenzen der räumlichen Auflösung. Abbildung 36 zeigt eine Serie von Radiographieaufnahmen.

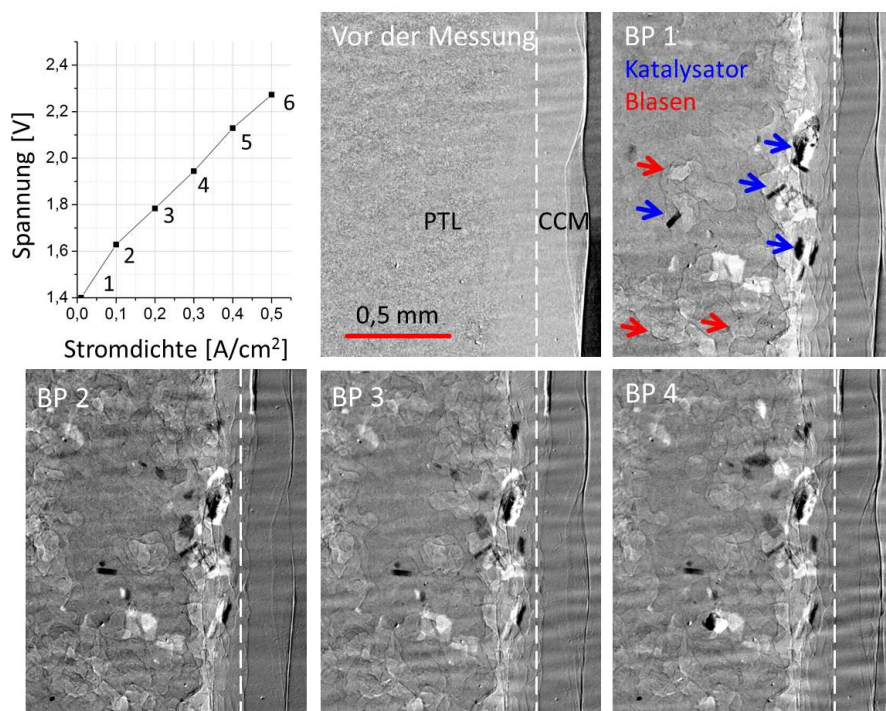


Abbildung 36: Probe mit HDH-PTL. Die Bilder sind nach Lambert-Beer Gesetz bearbeitet, sodass die Veränderungen in der Wasserdicke und die Bewegung von Katalysatorpartikeln sichtbar werden. Die Bilderserie zeigt eine fortschreitende Katalysatordegradation und einen steigenden Anteil von Gasblasen.

Die Bilder zeigen Veränderungen in der Kathoden-PTL während der Aufnahme einer Polarisationskurve. Es sind der Zellzustand vor der Messung und die ersten 4 Betriebspunkte (BP) visualisiert. Mit steigender Stromdichte lösen sich Katalysatorpartikel ab und die Zahl der Wasserstoffblasen nimmt zu. Die Katalysatordegradation wird in Abschnitt 8.1 behandelt. Die Bewegung der Blasen durch das Porennetzwerk wird mit steigender Stromdichte beschleunigt. Die Blasen folgen dem gleichen Pfad. Da die Veränderung der Blasenpropagation ein dynamischer Prozess ist, lässt sie sich nicht in einem Bild darstellen.

Die folgende Bildsequenz (Abbildung 37) zeigt einen Ausschnitt der in Abbildung 36 vorgestellten Messung. Das Blasenwachstum und der Transport in der HDH-Probe bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ sind erkennbar. Es ist ein Ausschnitt der PTL auf der Kathodenseite dargestellt. Das bedeutet, Gas wird rechts produziert und nach links mit der Strömung abtransportiert. Man beobachtet außerdem längliche, rechteckige Partikel, die viel Strahlung absorbieren und daher dunkel erscheinen. Es handelt sich um Kathodenkatalysatormaterial (Platin).

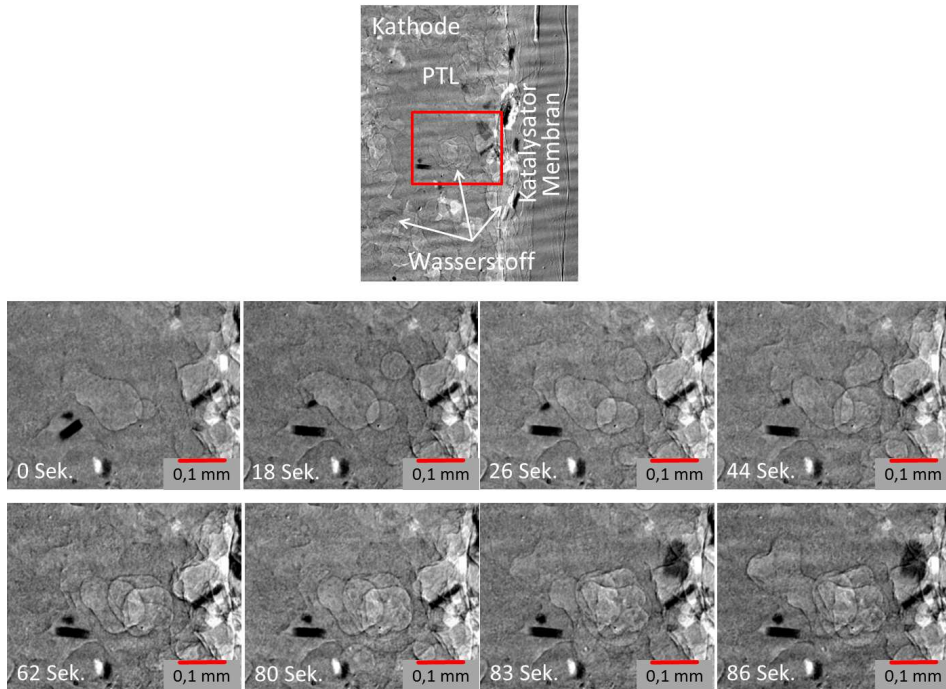


Abbildung 37: Die Radiographie-Bilderserie zeigt das Wasserstoffblasen-Wachstum und die Propagation in den Poren der HDH-PTL. Helle Stellen und Konturen repräsentieren die Glasblasen und dunkle Stellen zeigen abgelöste Katalysatorteilchen.

Die Bilderserie zeigt, wie die Blasen wachsen und langsam die Poren füllen, sodass die Porenform und -konfiguration zum Vorschein kommt. In der Abbildung nach 62 Sekunden sieht man drei Blasen, welche benachbarte Poren in Strahlrichtung füllen. Überlagerte Blasenkonturen zeigen ein Porennetzwerk. Es handelt sich um den Gas-Transport im Volumen, und nicht um Oberflächeneffekte.

Auf dem ersten Bild der Serie (0 Sekunden) ist sichtbar, wie die Blase in der PTL-Struktur entfernt vom Katalysator wächst. Es ist der von Lubetkin [57] beschriebene Effekt, dass Gasblasen sich an der Oberfläche der PTL bilden, nachdem die Löslichkeitssgrenze überschritten wird.

Bei dieser Messung wurde, wie oben erwähnt, beobachtet, dass die Blasen sich immer den gleichen Porennetzwerk-Pfad aussuchen. Es kann beobachtet werden, dass die Blasenbewegung durch die verbundenen Poren sich mit einem zeitlichen Intervall wiederholt. Wenn die Blasen wachsen, werden gleichzeitig Konturen von einigen Verbindungen zu benachbarten Poren sichtbar. Es werden alternative Wege für die weitere Blasenpropagation sichtbar. Abbildung 37 zeigt wie die Blasen wachsen und sich ausbreiten. Schwach erkennbar sind Porenhälse zu benachbarten Poren. Innerhalb

der drei Sekunden zwischen den Aufnahmen nach 83 Sekunden und 86 Sekunden zeigt sich die Ausbreitung der Blase durch einen Porenals in eine benachbarte Pore. Ein weiterer schwach sichtbarer Porenals wird nicht für die Blasenausbreitung verwendet. Die Blase wandert entlang des Weges mit dem geringsten Widerstand.

7.5 Blasenbildung an der Katalysatorgrenze

Neben den Transportmechanismen in den porösen Transportschichten ist die Visualisierung der Blasen an den Grenzschichten von besonderem Interesse, da sich dort die Strukturen und die Materialien der Schichtsysteme ändern. Die Porenstrukturen der Elektroden liegen im nm-Bereich, die der PTL im μm -Bereich. Die hierzu notwendigen Messungen wurden mit dem Zelldesign #5 durchgeführt. Zellkonstruktion und die Erläuterungen zu der Messung sind in Kapitel 4.5 beschrieben. Die zeitliche Auflösung der in Abbildung 38 dargestellten Ergebnisse ist 2 Sekunden. In der Abbildung sind unterschiedliche Betriebspunkte beispielhaft dargestellt. Abbildung 38 b) zeigt den Ausgangszustand der Zelle vor Strombelastung. Es sind keine Blasen erkennbar. Im Teilbild c) wird die Zelle mit einem Strom von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ betrieben. Auf der Anodenseite sind Blasen hauptsächlich in der Nähe der Grenze zwischen der Elektrode und PTL sichtbar. Die Blasen scheinen hauptsächlich an dieser Grenzfläche zu entstehen. Der größte Anteil der Blasen befindet sich in der PTL. Im Gegensatz hierzu sind die Blasen auf der Kathodenseite an der Grenzfläche von Elektrode und Membran sichtbar, wobei die horizontale Ausrichtung der Zelle während des Experiments diesen Effekt begünstigt. Auf dem letzten Teilbild ist die Situation nach Abschalten des Stromes erkennbar. Die Gase auf der Kathodenseite sind bei dieser Aufnahme verschwunden. Nur auf der Anodenseite sind Blasen erkennbar. Parallel zur Verringerung der kathodenseitigen Blasen konnte eine Abnahme der offenen Zellspannung beobachtet werden (hier nicht gezeigt). Dies lässt die Hypothese zu, dass der Wasserstoff durch die Membran wandert, was zu Mischpotentialen und einer daraus resultierenden Abnahme der gemessenen offenen Zellspannung führt.

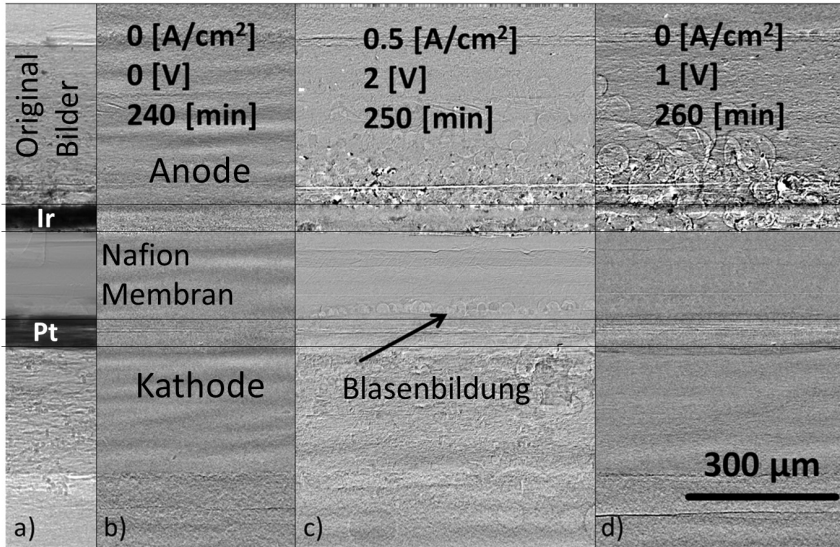


Abbildung 38: Bilder, welche die Gasverteilung während der drei Betriebspunkte zeigen; a) als Referenz ist ein unbearbeitetes Bild gezeigt; b) Betrieb ohne Strom (es werden keine Gasblasen beobachtet); c) Gasblasenverteilung bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$; d) Blasenverteilung nach dem Stromabschalten, Spannung klingt langsam ab. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf Abbildung 42 b).

Ohne Strom beobachtet man keine Blasenbildung. Beim Einschalten des Stroms beobachtet man Blasenbildung und Bewegung von Katalysatorpartikeln.

- Auf der Anodenseite beobachtet man die Blasenbildung zwischen der Katalysatoroberfläche und der PTL. Das Edukt der Reaktion, Wasser, wird zerlegt, sobald es die Katalysatorschicht erreicht, deswegen sind viele kleine Blasen am Katalysator zu sehen. Die Blasen wandern durch die PTL zum Kanal nach oben und agglomerieren zu größeren Blasen. Deswegen weist die Blasenverteilung in der PTL einen Gradienten auf. Es sind viele kleine Gasblasen direkt am Katalysator sichtbar, aber beim Wandern durch die PTL agglomerieren kleine Blasen zu großen Blasen im PTL-Bereich nahe am Kanal. Mit wachsender Blasengröße wächst auch der mittlere Abstand der Blasen zueinander. Die Gasverteilung weist breite Pfade an der Grenzfläche der PTL zum Kanal auf, sowie eine zunehmende Verästelung in Richtung der Membran. Die gleiche Gasverteilung wurde von Lee et al. beobachtet [64].
- Auf der Kathodenseite beobachtet man Blasenbildung zwischen der Nafionmembran und der Katalysatorschicht. Also können die Blasen nicht sofort durch die PTL in den Kanal ausgetragen werden (wie auf der Anodenseite), sondern müssen erst die Katalysatorschicht passieren. Wasserstoffblasen bewegen sich und wachsen, aber nicht größer, als es der Spalt

zwischen Katalysatorbeschichtung und Nafionmembran erlaubt. Da die Wasserstoffblasen keinen Platz zum Wachsen haben, sind sie gezwungen, durch die poröse Katalysatorbeschichtung zu propagieren. Dies bedeutet eine mechanische Belastung für die Katalysatorschicht. Trotz der stärkeren mechanischen Belastung durch die Blasen, beobachtet man nur minimale Veränderungen in der Kathoden-Katalysatorschicht. Obwohl das gleiche Verfahren angewendet wurde um Anoden- und Kathoden-Katalysatorschicht herzustellen, weist Platin (Kathodenseite) eine viel bessere Schichthaftung und Stabilität auf als das Iridium (Anodenseite).

Nach dem Abschalten des Stroms fällt die Spannung langsam ab. Sauerstoff-Blasen bleiben an einer Stelle und bewegen sich nicht mehr, aber werden kleiner.

7.6 Zusammenfassung

In Kapitel 7 wurde der Massentransport in den porösen Schichtsystemen untersucht. Es wurde *operando* die Gas-Wasser-Verteilung in der PTL einer Elektrolysezelle, aber auch in den Elektroden während der Aufnahme von Polarisationskurven bei unterschiedlichen Stöchiometrien visualisiert. Es wurde die Zelleistung mit der Gas-Wasser-Verteilung verglichen, was unter anderem Rückschlüsse auf den Ursprung der MTL und ihrer Auswirkung auf die Zelleistung erlaubt. Aus den Untersuchungen ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

- In der PTL unter dem Steg befindet sich mehr Gas als unter dem Kanalbereich.
- Bei stationären Betriebsbedingungen und längeren Betriebszeiten (>1 h) stellt sich ein kontinuierlicher Gas-Wasser-Austauschmechanismus ein. Der Wasser-Gas-Transport erfolgt nicht kontinuierlich, sondern stoßartig. Infolgedessen wird die CCM dynamisch mit Wasser versorgt, was eine verstärkte Gasproduktion hervorruft.
- Die Auswirkung von solchen Massentransportmechanismen spiegelt sich in der Zelleistung wider (Leistungspeaks).
- Die Stöchiometrie sollte größer als $\lambda = 100$ sein. Bei Stöchiometrien von $\lambda = 100$ wurden Gasstauungen in der PTL beobachtet, die zu Unstetigkeiten im Zellbetrieb führen. Bei $\lambda = 350$ und 600 verläuft der Gas/Wasser-Transport stetig.

Einzelne Blasen, die die Poren füllen und durch die PTL propagieren, konnten mit Synchrotron-Radiographie visualisiert werden.

- Die Gasblasen bilden sich nicht nur direkt am Katalysator, sondern auch in einem gewissen Abstand. Dies könnte eine Bestätigung des von Lubetkin et al. beschriebenen Effekts sein [57]. Entstehendes Gas wird in Wasser gelöst, bis die Gaskonzentration die kritische Grenze überschreitet, dann bilden sich Gasblasen in der Flüssigkeit oder an der PTL-Oberfläche.

- Bei der Propagation in der PTL benutzen Blasen bevorzugte Pfade.
- Der Druck baut sich auf und die Blase expandiert in den Porenhals mit kleineren Strömungswiderstand in ihrem Umfang. Dieser Prozess ist bekannt als „One-Throat-at-a-Time“ (ein Porenhals nach dem anderen) [47]. Die limitierenden Porenhälse haben einen entscheidenden Einfluss auf den Gashaushalt und Druckgradienten in der PTL.
- Mit steigender Stromdichte sind mehr Blasen in der PTL zu sehen, und neue Transportwege werden aktiviert.
- Die *in-plane*-Messung zeigt, dass sich auf der Anodenseite Blasen zwischen der Katalysatorschicht und der PTL-Schicht bilden, und auf der Kathodenseite zwischen der Katalysatorschicht und der Nafionmembran. Dabei spielt die Zellposition (Anode oben) für den Blasenauftrieb eine entscheidende Rolle. Es zeigt auch, dass die Oxidations-Reaktion sehr schnell verläuft und die nahegelegene Katalysatorschicht an der Reaktion teilnimmt.

8 Massentransport in der Katalysatorschicht

Die Katalysatorschichtdicke liegt bei ca. 50 μm und die Schicht weist eine poröse Struktur mit Porengrößen von 10 nm bis 300 nm auf. In dieser Schicht kann, abgesehen von dem erwünschten Transport von Wasser und produziertem Gas, auch Bewegung von Katalysatorpartikeln stattfinden. Mit Synchrotron-Radiographie wurde die Veränderung im Wasser/Gasanteil in der Katalysatorstruktur, sowie die Ablösung und Bewegung von Katalysatorpartikeln, aufgelöst. Als Erstes werden die Massentransporte in der Katalysatorschicht *operando* vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse von *Post mortem* FIB/SEM und SEM-Messungen, die Struktur und die Elementen-Verteilung in der CCM vorgestellt.

8.1 Degradation der Katalysatorschicht

Während des Einfahrprozesses wurde eine starke Ablösung der Katalysatorschicht bei einem Test mit dem Zelldesign #4 beobachtet. Vor der Messung wurde die Zelle zuerst 30 min lang mit Wasser befeuchtet. Während der stromlosen Befeuchtung wurden keine Veränderungen in der Katalysatorschicht beobachtet. Bei Strombelastung konnte jedoch ein Wandern der Katalysatorpartikel beobachtet werden.

Abbildung 39 zeigt die Bildfolge, welche die Katalysatordegradation darstellt. In der Bildmitte vertikal ist die CCM zu sehen, die von beiden Seiten mit der PTL kontaktiert ist. Bei dem ersten Betriebspunkt ohne Strom wurde keine Katalysatordegradation beobachtet (Abbildung 39 a). Mit dem Einschalten des Stromes bewegen sich einige Partikel in der Katalysatorschicht (Abbildung 39 b). Weitere Bilder (c-f) zeigen, wie nach und nach sowohl kleine Partikel, als auch größere, bis zu 100 μm lange Partikelagglomerate von der Katalysatorschicht ablösen und in Richtung der anodischen Strömungskanäle fortbewegen. Dieser Degradationsprozess hängt nicht vom Einbringen der Synchrotron-Strahlung und auch nicht von der Strömung ab, da er sonst bereits in der Phase der Befeuchtung einsetzen müsste. Diese Ablösung ist von den elektrochemischen Prozessen abhängig und betrifft vorzugsweise den Anodenkatalysator. Auf der Kathodenseite beobachtet man eine minimale Veränderung in der Katalysatorschicht, aber im Vergleich zur Anodenseite ist diese vernachlässigbar. Dies dürfte der Potentiallage geschuldet sein. Die Degradation und der Ablösungsprozess finden innerhalb der ersten Betriebsstunde statt, danach registriert man keine weiteren Veränderungen in der Katalysator-Schicht.

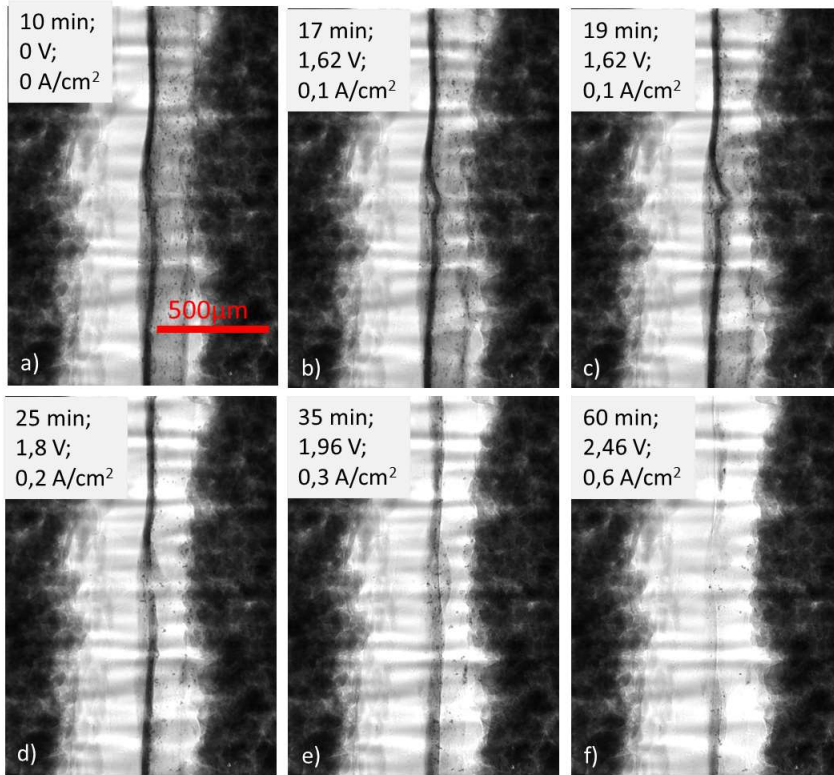


Abbildung 39: Katalysatordegradation während der ersten Messung bei einer Zelle mit HDH-PTL. Die zugehörigen Strom- und Spannungswerte in der aufgenommenen Polarisationskurve sind in Abbildung 40 a) markiert.

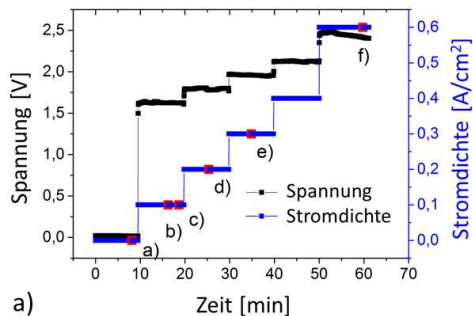


Abbildung 40: Strom- und Spannungs-Werte während der Aufnahme einer Polarisationskurve. Zelle mit HDH-PTL, Wasservolumenstrom 5 ml/min. Mit rot markierte Punkte von a) bis f) entsprechen der Bilderserie in Abbildung 39.

Für eine detaillierte Analyse der Partikelwanderung innerhalb der Zelle wurde ein Experiment mit dem Zelldesign #5 durchgeführt.

Die Einzelheiten über die Zellkonstruktion und Versuchsaufbau sind in Kapitel 4.5 beschrieben. Die Zelle hat eine aktive Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Als PTL wird Toray Paper statt Titan verwendet, um so die Absorption des Synchrotron-X-Ray-Strahles zu reduzieren. Durch den Einsatz dieser Karbon-PTL wird eine *in-plane* Messung möglich.

Die Zelle wurde 12 Stunden lang getestet, um *operando* die Veränderungen in der Zelle zu visualisieren. Abbildung 41 zeigt eine Bilderserie, welche die Veränderung in der Zelle verdeutlicht. Ungefähr nach einer Stunde Betriebszeit sieht man erste Ablösungen von Katalysatorpartikeln. Es entspricht der zweiten Stunde der Messung, während der ersten Stunde wurde die Zelle ohne Strom befeuchtet.

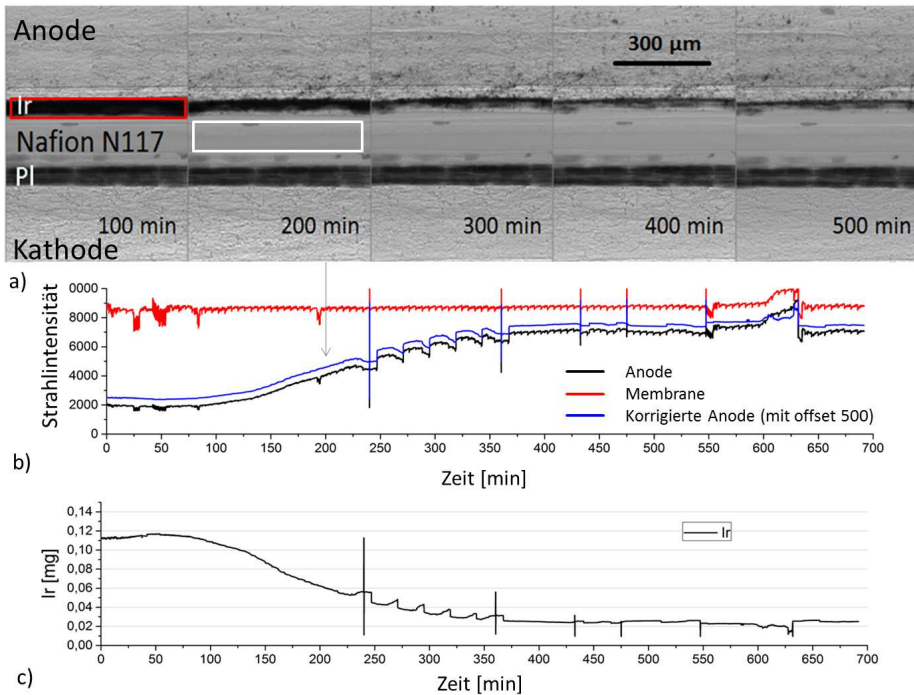


Abbildung 41: a) Radiografische Bilderserie der zeitlichen Entwicklung in der CCM, rote Markierung: Anode, weiße Markierung: Membran; b) die zeitliche Entwicklung der mittleren transmittierten Strahlintensität im Bereich des Anoden-Katalysators und der Nafionmembran; c) die zeitliche Entwicklung der durchstrahlten Iridiummasse im Anoden-Katalysator.

Um diesen Effekt zu quantifizieren, wird der Bildbereich des Anodenkatalysators markiert und die zeitliche Veränderung der mittleren transmittierten Strahlintensität bestimmt. Iridium hat ein hohes

Absorptionsverhalten. Aus diesem Grunde ist am Anfang der Messung die mittlere transmittierte Strahlintensität niedrig, mit einem Grauwert der einer Strahlintensität von 2000 entspricht. Mit zunehmender Betriebszeit werden einzelne Iridium-Partikel von der Katalysatorschicht abgelöst und mit der Wasser-Gas-Strömung fortbewegt. Wegen des fehlenden Materials im rot markierten Bereich steigt die transmittierte Intensität.

Die transmittierte Intensität (I) hängt nicht nur vom Material, das im Strahlweg steht, sondern auch von der ursprünglichen Strahlintensität (I_0) ab. Um Intensitätsfluktuationen der ursprünglichen Strahlintensität zu eliminieren, wurde die mittlere Transmissionsintensität im Bereich der Membran bestimmt. Der mittlere Bereich der Nafionmembran bleibt während der kompletten Messung unverändert, sodass Fluktuationen der Strahlintensität auf die Intensitätsmessungen in der Membran einen Einfluss haben.

Im Folgenden wird erläutert, wie die Fluktuationen aus der Intensität herausgemittelt wurden. Es gelten folgende mathematische Zusammenhänge: $I_1(t)$ ist die transmittierte Strahlintensität im Membranbereich. $I_{1,0}$ ist die transmittierte Strahlintensität zu Beginn der Messung und $c(t)$ ist ein zeitabhängiges Rauschen, welches durch die Fluktuationen in der ursprünglichen Strahlintensität zustande kommt:

$$I_1(t) = I_{1,0}(1 + c(t)) \quad (25)$$

$I_2(t)$ ist die transmittierte Strahlintensität im Elektrodenbereich. Die transmittierte Strahlintensität hängt in dem Fall auch von der ursprünglichen Strahlintensität $I_{2,0}$ und dem zeitabhängigen Rauschen $c(t)$ ab:

$$I_2(t) = I_{2,0}(1 + c(t)) \quad (26)$$

Da im Fall der Membran $I_{1,0}$ der räumliche und zeitliche Mittelwert von $I_{1(t)}$ ist, lässt sich einfach $c(t)$ bestimmen:

$$c(t) = \frac{I_1(t) - I_{1,0}}{I_{1,0}} \quad (27)$$

$c(t)$ ist im gesamten Bildbereich konstant, dies gilt insbesondere auch für den Bereich mit dem Anodenkatalysator. Mit diesen Überlegungen lassen sich Fluktuationen in der ursprünglichen Strahlintensität aus der Intensität des im Anodenbereich transmittierten Strahls herausfiltern:

$$I_{2,0}(t) = \frac{I_2(t)}{1 + c(t)} \quad (28)$$

Die blaue Kurve in Abbildung 41 b) zeigt die mit Gleichung 28 gefilterte Messung. Es wurde ein Offset zur besseren optischen Darstellung verwendet, sonst liegen die beiden Kurven nahezu übereinander und sind schwer zu unterscheiden. Große vertikale Striche im Strahlintensitätsverlauf

sind durch den Testprogrammwechsel bedingt. Während der ersten Stunde des Zellbetriebs bleibt die Katalysatorschicht unverändert. Danach beginnt eine langsame Reduktion der Katalysatorschichtdicke. Nach ungefähr 6 Stunden Betriebszeit sind keine weiteren Veränderungen zu sehen.

Das Iridium ist ein schweres Element und spielt eine entscheidende Rolle bei der Energieabsorption im Katalysator. Der Absorptionskoeffizient von Iridium bei einer Strahlenergie von 25 keV beträgt 888 cm^{-1} , der von Kohlenstoff $0,23 \text{ cm}^{-1}$. Entsprechend der CCM Herstellparameter beträgt die Katalysatorbeladung (Ir) im Neuzustand ca. $2,2 \text{ mg/cm}^2$. Im beobachteten Bereich (rote Markierung) ergibt sich hieraus eine Gesamtmasse von 0,11 mg. Eine Berechnung der Iridium-Beladung über die Absorptionskoeffizienten liefert eine anfängliche Iridium-Beladung von knapp 0,12 mg (Abbildung 41 c). Die beiden Werte zur Ir-Beladung liefern somit vergleichbare Ergebnisse.

Nach sechs Stunden Betrieb sind nur noch 0,025 mg Iridium im relevanten Bereich vorhanden, wie aus der geänderten Strahlintensität berechnet wurde. Nach Einfahren der Zelle gehen, unter den gegebenen Betriebsparametern, mehr als 60 % des Katalysators durch Degradationsprozesse verloren. Dieses Experiment zeigt anschaulich, wie viel Katalysatormaterial nach der Einfahrprozedur noch an der CCM vorhanden ist. Ein großer Anteil der Katalysatorbeschichtung hat sich von der Schicht gelöst und ist nicht mehr in die elektrochemische Reaktion involviert.

8.1.1 Einfluss der Katalysatordegradation auf die Zelleistung

Die Zelle wurde insgesamt 12 Stunden lang getestet. Die Polarisationskurven zeigen, dass die Zellspannung bei gegebener Stromdichte mit der Zeit wegen der Ablösung der Katalysatorschicht steigt. In Abbildung 42 a) sind die U/I-Kennlinien der ersten 4 Test-Programme aufgetragen. Es sind nacheinander aufgenommene Polarisationskurven mit unterschiedlichen Verweilzeiten pro Messpunkt, oder mit Abschalten der Spannung zwischen den Messpunkten, wie in Abbildung 42 b). Die Veränderung der Kurvensteigung deutet außerdem auf eine Vergrößerung des Membranwiderstands hin. Veränderungen in der Katalysatorschicht spiegeln sich im Aktivierungsbereich der Kurve wider, der allerdings nicht so hoch aufgelöst wird. Nach 7 Stunden sinkt die Leistung der Zelle um 30 %.

Bei der Standard-Einfahrprozedur im Labor, wenn eine Zelle oder ein Stack das erste Mal in Betrieb genommen wird, beobachtet man den gleichen Effekt, nämlich einen kontinuierlichen Leistungsabfall in den ersten Stunden. Bei der Anleitung zur Inbetriebnahme von kommerziellen CCM wird empfohlen, die Zelle acht Stunden bei einer vorgegebenen Stromdichte zu betreiben, bis sich eine stabile Leistung einstellt [77]. Eine ähnliche Inbetriebnahmedauer wurde auch für die im Rahmen der Arbeit hergestellten CCM festgestellt.

Bei dynamischem Zellbetrieb wurde der Strom alle 10 Minuten ein- und ausgeschaltet, die Spannung wurde aufgenommen (Abbildung 42 b).

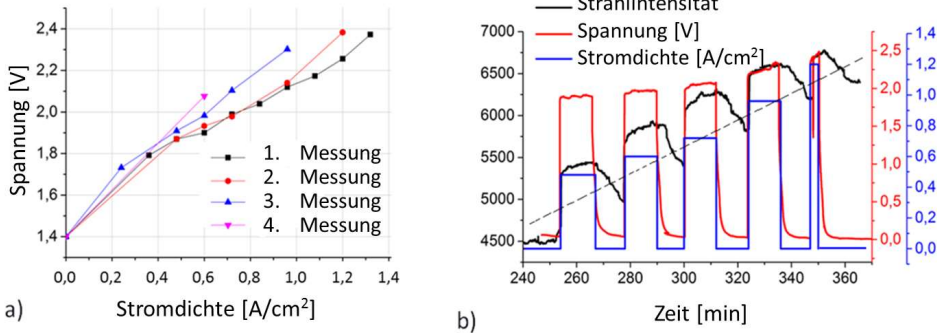


Abbildung 42: a) Kennlinien, die während der ersten vier Messprogramme aufgenommen wurden; b) zweites Messprogramm mit dynamischem Stromwechsel. Die Transmissionsintensität zeigt den Einfluss von Wasser in der Katalysatorschicht und die Degradation, die an Steigung der Intensität erkennbar ist.

Die schwarze Kurve zeigt die Strahlintensität in dem in Abbildung 41 b) rot markierten Anoden-Bereich. Der Kurvenverlauf zeigt zwei unterschiedliche Effekte, die sich überlagern: Einerseits zeigt die Kurve Veränderungen im Wasser- und Gas-Gehalt im markierten Bereich, andererseits Katalysatordegradation. Mit dem Einschalten des Stroms produziert die Zelle Gas, was das Wasser aus dem beobachteten Bereich verdrängt. Gas absorbiert wesentlich weniger Strahlung als Wasser, deswegen steigt die transmittierte Strahlintensität. Nach dem Abschalten des Stroms fällt die Spannung langsam ab. Es wird kein Gas mehr produziert, und vorher entstandenes Gas wird wieder durch die Wasserströmung abtransportiert. Wasser absorbiert mehr Strahlintensität als Gas, deswegen verringert sich die transmittierte Strahlintensität wieder. Dieser 10-Minuten-Takt von Steigungen und Abfällen der transmittierten Strahlintensität spiegelt die Veränderungen im Gas-Wasser-Haushalt der Katalysatorschicht wieder.

Ein anderer Effekt, der in der Grafik sichtbar ist, dass die mittlere transmittierte Strahlintensität steigt. In der Grafik ist diese Steigung durch eine gestrichelte Hilfslinie hervorgehoben. Das ist der Einfluss der Ablösung der Katalysatorschicht. Wenn die Iridium-Partikel aus dem beobachteten Bereich herausdiffundieren, befindet sich weniger Material im Strahlweg und die transmittierte Strahlintensität steigt.

8.1.2 Katalysatorpartikel-Charakterisierung

Das als PTL verwendete *Toray Carbon Paper* hat eine Porosität von ca. 75 %. Abgelöste Katalysatorpartikel können sich durch die Poren frei bewegen. Wenn man die Trajektorien von

einzelnen Partikeln anschaut, kann man zwei Bewegungsarten unterscheiden. Die erste typische Bewegungsart ist das Taumeln auf einer Stelle, mit minimaler Bewegung um einen Punkt. Diese Partikel bewegen sich innerhalb einer Pore. Die zweite Bewegungsart sind schnelle Sprünge, meistens in Form von geradlinigen Bewegungen von einer Stelle zur anderen. Mit der Strömung oder einer Gasblase wandern die Partikel von einer Pore zur anderen. Die Bewegungsrichtung ist in dem Fall zufällig. Katalysatorpartikel bewegen sich am Rand zwischen Gas- und Wasserphase, somit ist die Blasenbewegung eine treibende Kraft für die Katalysatorpartikelbewegung.

Die Iridium-Partikel absorbieren mehr Intensität als *Carbon Paper*, deswegen erscheinen sie dunkler im Bild (Abbildung 41). Für diese Auswertung wurde aus einer Bildsequenz von 6 Bildern, was einem 12-Sekunden-Zeitintervall entspricht, ein Mittelwert gebildet, um das Bildrauschen zu reduzieren. Für die dunklen Partikel, die als Katalysatorpartikel identifiziert wurden, wurde Fläche und Anzahl der einzelnen Partikel bestimmt. Hier muss vermerkt werden, dass es auch mehrere Partikel in Strahlrichtung hintereinander sein können, welche als ein Partikel bewertet werden. Die zweidimensionale Aufnahme erlaubt nicht das Verfolgen mehrerer, sich teilweise oder gänzlich überschneidender Partikel. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich mehr Partikel von der Schicht ablösen als der Graph (Abbildung 43 a) zeigt. Die ermittelten Werte in der Partikelzahl stellen somit eine Abschätzung nach unten dar. Um die zeitliche Entwicklung der Katalysatorablösung zu verfolgen, wurde die Auswertung für die Bilder im Intervall von 50 Minuten durchgeführt.

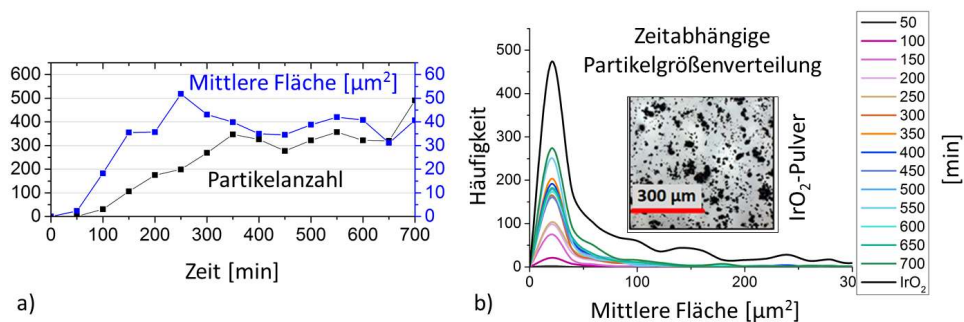


Abbildung 43: a) Zeitliche Entwicklung von Anzahl und Größe der abgelösten Katalysatorpartikel; b) zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung von gelösten Katalysatorpartikeln und Katalysatorpulver, das zur Herstellung der Katalysatorschicht verwendet wurde.

Die Partikelanzahl steigt ab der ersten Betriebsstunde linear, bis nach sechs Stunden der Wert von 350 Partikeln (pro betrachtete Fläche von $0,014 \text{ cm}^2$) erreicht wird, oder anders ausgedrückt $25.000 \text{ Partikel/cm}^2$. Nach 6 Stunden sind nur kleine Fluktuationen in der Partikelanzahl zu beobachten. Die mittlere Fläche der Partikel steigt ebenfalls und liegt nach sechs Stunden zwischen 30 und $50 \mu\text{m}^2$. Die Ablösungsrate in den ersten 10 Stunden beträgt 68 Partikel pro Stunde,

entsprechend $19 \mu\text{m}^2$ pro Stunde. Die zeitliche Entwicklung in der Partikelgrößenverteilung zeigt einen deutlichen Peak im Bereich von $20 \mu\text{m}^2$ (Abbildung 43 b). Das Iridium-Pulver, das man zur Katalysatorherstellung verwendet, zeigt eine identische Partikelgrößenverteilung, mit einem Peak bei $20 \mu\text{m}^2$ (Abbildung 43 b), schwarze Kurve). Es deutet darauf hin, dass sich einzelne Partikel des Katalysators von der restlichen Schicht trennen.

8.2 *Post-mortem*-Analyse: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), FIB & SEM

Um die Verteilung der chemischen Elemente in der PTL nach dem Test festzustellen, wurde die Zelle auseinandergenommen und ein Schliff angefertigt, der mit EDX *post mortem* analysiert wurde.

Post-mortem-Analyse: SEM & EDX

Für die SEM-Untersuchung wurde eine Zellhälfte eingebettet und geschliffen, anschließend wurde die Elementen-Verteilung aufgenommen. In Abbildung 44 a) sieht man die Mikroskopaufnahme dieses Bereichs. Der mittlere Teil des Kanals hatte keine mechanische Stütze und wurde deswegen beim Schneiden der Zelle abgebrochen. Man kann nichtdestotrotz den Zellaufbau gut erkennen. Die mit dem Katalysator beschichtete Nafionmembran liegt zwischen den *Toray-Paper*- und *Sigraflex*-Schichten. Abbildung 44 b) zeigt die Verteilung der chemischen Elemente.

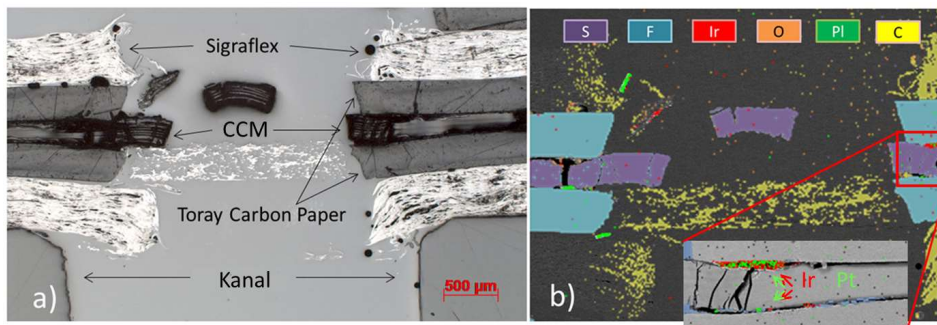


Abbildung 44: a) Mikroskop-Aufnahme des Zellquerschnitts; b) TEM – Elementverteilungsanalyse.

In grün sind die Platin-Partikel dargestellt. Es sind einige stäbchenförmige Platin-Partikel mit einer Länge von ca. $200 \mu\text{m}$ zu erkennen. Sogar nach dem Ablösen der Schicht bleiben agglomerierte Platinpartikel zusammen. Die Iridium-Partikel bilden keine großen Agglomerate und sind deswegen bei kleiner Auflösung schwer zu erkennen. Bei einer Aufnahme mit höherer Auflösung (Abbildung 44 b) ist zu erkennen, dass die beiden Katalysatoren an beiden Elektroden vorzufinden sind. Es wurde kein Katalysator (Ir oder Pt) innerhalb der Nafionmembran nachgewiesen, wie es in der Literatur beschrieben wird (Platinband).

Post-mortem-Analyse: FIB & SEM

Nach der Messung mit der Synchrotron-Strahlung wurde die ganze Zelle (Zelldesign #5) im zusammengebauten Zustand in der Mitte geschnitten. Eine Hälfte wurde auseinandergebaut und die CCM mit FIB-SEM (*Focused Ion Beam*) analysiert.

Mit dem FIB-Verfahren wurde ein Mikroschnitt senkrecht zur Oberfläche gemacht und die Katalysatorstruktur analysiert. Vier SEM-Bilder von der FIB-präparierten Probe sind in Abbildung 45 dargestellt.

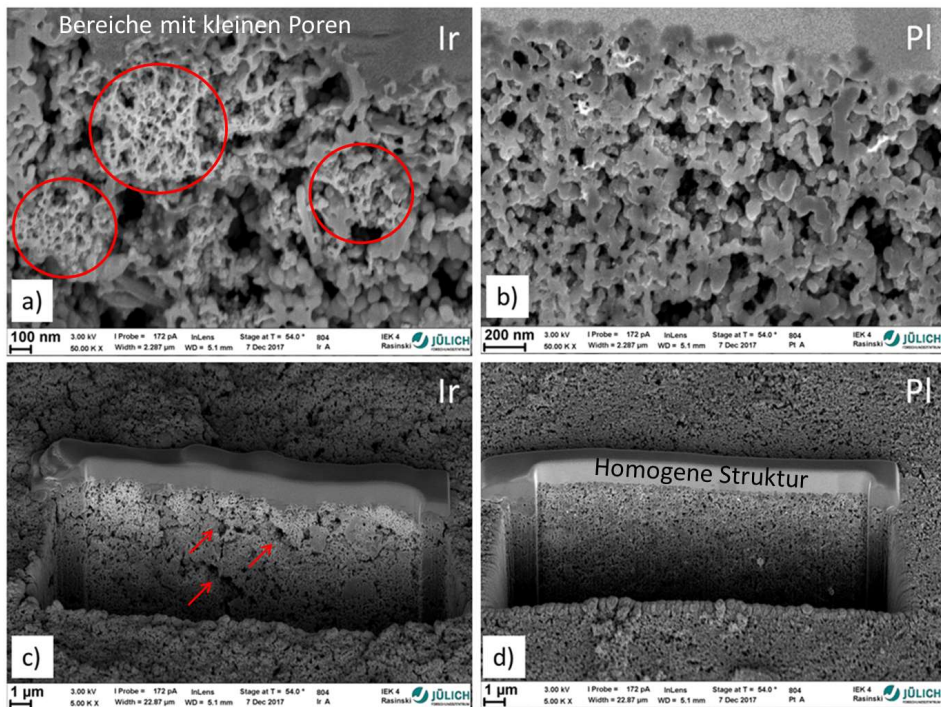


Abbildung 45: FIB-Analyse der Katalysatorbeschichtung: a), c) Iridium-Schicht als Anodenkatalysator; b), d) Platin-Schicht als Kathoden-Katalysator.

Die Partikelstruktur und die Poren sind deutlich erkennbar. Bemerkenswert ist, dass der Platin-Katalysator eine homogenere Porenverteilung hat. Die Partikel selbst haben eine längliche Form und eine Länge von ca. 200 nm. Der Anodenkatalysator mit Iridium hat eine eher inhomogene Porenverteilung. Sehr feinporige Bereiche wechseln sich mit größeren Strukturen ab, welche große Poren aufweisen.

8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Massentransport in einer Katalysatorbeschichtung einer PEM-Elektrolysezelle visualisiert. Es konnten eine Veränderung des Wasser/Gas-Anteils in der porösen Katalysatorstruktur, sowie die Bewegung der Katalysatorpartikel, mit Synchrotron-Radiographie nachgewiesen werden. Die Ablösung und Bewegung einzelner Katalysatorpartikel wird als Degradationsmechanismus in der gesamten Schicht gesehen. Sobald sich ein Iridium-Partikel von der Schicht ablöst, ist die Drei-Phasen-Grenze nicht mehr gewährleistet. Deswegen kann der beobachtete Prozess der Katalysatorschichtverdünnung auch als Degradation betrachtet werden.

Während der Befeuchtung der Zelle bleibt (ohne elektrochemische Reaktion) die Katalysatorschicht unverändert. Mit dem Betrieb beginnt die Ablösung einzelner Partikel. Die Degradation (Zellendesign #5) findet innerhalb der ersten 6 Betriebsstunden statt, danach wird die Katalysatorschicht nicht mehr nennenswert verändert. Die Leistung der Zelle wird in dieser Zeit schlechter. Bei Zelle #5 sinkt die Leistung um 30 % in den ersten 7 Stunden. Eine Verbesserung der Schichthaftung könnte den Katalysatorverlust während des Einfahrprozesses beziehungsweise während der ersten Betriebsstunden verringern, was die Stackkosten erheblich reduziert würde.

Partikel, die sich von der Katalysatorschicht ablösen, absorbieren stark die Strahlenergie und erscheinen dunkel. Solche starke Absorption weist darauf hin, dass es sich um die Metallpartikel handelt. Die Teilchen haben unterschiedliche Größen von wenigen μm bis 100 μm . Sie bewegen sich in Richtung des anodischen Kanals, also handelt es sich um Iridium-Partikel, die als Anodenkatalysator verwendet wurden. Die Kathodenkatalysatorpartikel können sich, wegen der räumliche Absperrung durch die Membran, nicht in Richtung Anode bewegen. Die Bilder zeigen, wie die Katalysatorpartikel sich durch das Anoden-Porennetzwerk fortbewegen. Die Katalysatorpartikel bewegen sich entweder minimal um einen Platz (innerhalb eine Pore), oder legen sehr schnell, sprunghaft eine größere Distanz zurück (von einer Pore zur anderen). Die durch die PTL diffundierenden Partikel haben die gleiche Größenverteilung wie das Iridiumpulver, das für die Katalysatorschichtherstellung verwendet wurde.

Beide Katalysatorschichten, auf Anode und Kathode, wurden mit dem gleichen Verfahren hergestellt und mit der gleichen Methode beobachtet, dennoch registriert man eine starke Degradation nur auf der Anodenseite. Die Kathodenseite bleibt fast unverändert. Es widerspricht den Beobachtungen von Chandesris et al. [76], welche die Degradation hauptsächlich auf der Kathodenseite beobachtet haben. Dies kann jedoch auch daran liegen, dass nur die Anode mit Wasser versorgt wurde, sodass mechanische Verspannungen auf der Kathode geringer ausfielen als in der Referenz angegeben.

Mit FIB wurde die Katalysator-Struktur analysiert, der Platin-Katalysator hat eine homogenere Porenstruktur und Porenform als der Iridiumkatalysator. Die örtliche Auflösung von chemischen

Elementen zeigt, dass sowohl Platin als auch Iridium auf beiden Elektroden vorzufinden sind. Es liegt eine gegenseitige Katalysatormigration vor. Es wurde kein Platinband in der Membran nachgewiesen.

9 Massentransport und Quellverhalten der Nafion-Membran

9.1 Veränderung der Membrandicke durch Wasser- Aufnahme

Die Veränderung in der Membran während des Betriebs wurde untersucht. Die Zelle mit Design #5 kann zum Einsatz. Die Messung der Membrandicke wurde mit Hilfe einer Profillinie in der Radiographieaufnahme durchgeführt. Die Intensitätswerte wurden in der y-Achse gemittelt, und die zeitliche Veränderung wurde verfolgt. Die Entwicklung und Veränderung in der Nafionmembran werden während der Messung mit 3-stündigem Intervall verfolgt.

In der Literatur findet man Hinweise, dass die Degradation der Nafionmembran viel langsamer verläuft, als die Degradation der Katalysatorschicht. Nach Simulationen von Chandesris et al. reduziert die Membran ihre Dicke um 50 % erst nach 10.000 Stunden Betrieb [76]. In dem im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuch wurde die Zelle 9 Stunden betrieben. Die vier Intensitätsprofilinien wurden mit dreistündigen Abständen geplottet. Die Graustufenbilder und Intensitätsprofile zeigen die Veränderungen in der Zelle (Abbildung 46).

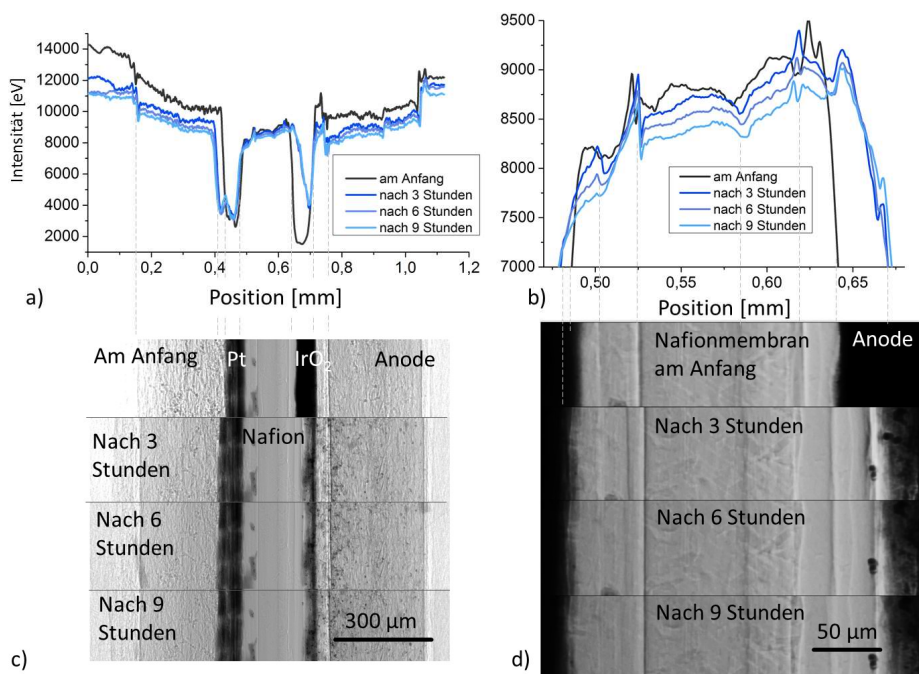


Abbildung 46: a) Profillinien, welche die Veränderungen in der Zelle zeigen (am Anfang der Messung, nach 3 Stunden, nach 6 Stunden und nach 9 Stunden); b) Profillinien, die Veränderungen in der Nafionmembran zeigen (am Anfang der Messung, nach 3 Stunden, nach 6 Stunden und nach 9 Stunden); c) Bilder zu den Profilen in a); d) Bilder zu den Profilen in b).

In Abbildung 46 a), c) sind die Intensitätsverteilungen und die dazugehörigen Graustufenbilder dargestellt. Diese zeigen die Veränderungen in der Katalysatorschicht. Die Kurven für 3-, 6- und 9-stündigen Zustand sind sehr ähnlich und unterscheiden sich vom Anfangszustand. Die Kathodenkatalysatorschicht ist breiter geworden, degradiert aber viel weniger als die Anodenkatalysatorschicht. Abbildung 46 b) und d) zeigen in der Ausschnittsvergrößerung die Veränderungen der Nafionmembran. Wegen der starken Degradation des Anodenkatalysators in den ersten Betriebsstunden ist der Membranbereich breiter geworden. Die Intensitätsprofilinien liegen mit zunehmender Betriebsdauer immer tiefer, d.h. die Nafionmembran lässt mit der Zeit weniger Strahlintensität durch. Es kann am steigenden Wassergehalt liegen, oder an den Katalysatormolekülen, die sich in der Membran ablagern. Eine detaillierte Analyse lieferte keine belastbaren Ergebnisse in Bezug auf die Änderung des Membranabsorptionsverhaltens. Ein vergleichbares Verhalten wurde am gleichen Membrantyp auch *operando* in einer DMFC gefunden [81].

9.2 Massentransportlimitierung durch Austrocknung der Membran

Bei der ersten Aufnahme der Polarisationskurve mit Zelldesign # 3 und der Probe HDHe (53 % Porosität, 517 μm Dicke) wurde eine Massentransportlimitierung beobachtet. Während der Messung wurde die Stromdichte in Schritten von 60 mA/cm^2 bis auf 600 mA/cm^2 erhöht. Jeder Betriebspunkt wurde 2 min lang gehalten. Während der Aufnahme der restlichen Polarisationskurven und bei anderen Proben wurde diese MTL nicht mehr beobachtet (Abbildung 47).

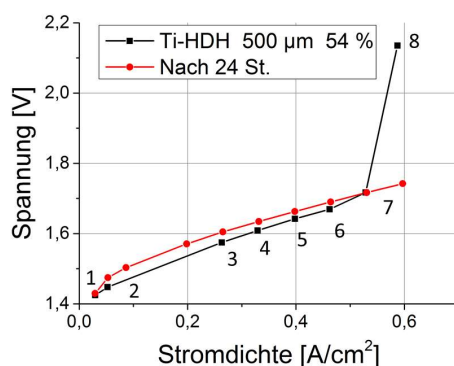


Abbildung 47: Erste und letzte Polarisationskurve für die Zelle mit HDHe als PTL. Die erste Polarisationskurve weist einen Massentransportlimitierungs-Knick auf (Betriebspunkt 7 - 8).

Bei der Auswertung der Neutronenbilder konnte sichtbar gemacht werden, was zum Abknicken der Polarisationskurve geführt hat. In Abbildung 48 sind die Bilder dargestellt, welche die relevanten Zustände darstellen.

sich die Gasfront von den Kanälen in der Zellmitte unter dem Steg aus. Gas wird nur mangelhaft abtransportiert. Die Anoden-PTL trocknet langsam aus. Die Membran wird von der Anodenseite schlecht mit Wasser versorgt, deswegen absorbiert die Membran Wasser von der Kathodenseite. Das beobachtet man ab 2,25 Minuten. Die Kathodenkanäle trocknen langsam aus. Ab 11 Minuten (BP 5) beobachtet man auch, wie die trockene Membran sich zusammenzieht bzw. schrumpft. Die trockene Membran leitet die Protonen schlechter und ab 14 Minuten (BP 7) sieht man einen Knick in der Polarisationskurve. Diese Beobachtung zeigt, dass *water drag* und der sich dadurch bildende „Wasservorrat“ auf der Kathodenseite bei ausschließlich anodischer Versorgung eine Feuchtereserve für die Membran darstellen. Um die MTL zu vermeiden, könnte man auch eine Wasserversorgung von beide Seiten, Anode und Kathode, einführen.

9.3 Veränderung der Membranlänge durch Wasser-Aufnahme

Ein weiteres Phänomen konnte während der Messung beobachtet werden. In Abbildung 48 sieht man, dass das kathodenseitige Toray-Papier wegen der Membranschwellung gebrochen ist. Wegen der gebrochenen Kathoden-PTL konnte man die Membranlängenveränderung in Abhängigkeit vom Wasseranteil gut beobachten. Abbildung 49 zeigt hierzu die Veränderung der CCM-Länge. In Bild c) sind zwei Bilder übereinander gelegt, um den CCM-Längenunterschied zu zeigen. Zwischen diesen zwei Bildern liegen ~10 Minuten. Das erste Bild entspricht 1,58 V und 0,26 A/cm² und das zweite Bild entspricht 2,14 V und 0,58 A/cm². Bei höheren Stromdichten bildet sich ein Mangel an Wasser und die CCM schrumpft, aber nicht bis zum ursprünglichen trockenen Zustand, in dem sie eingebaut wurde.

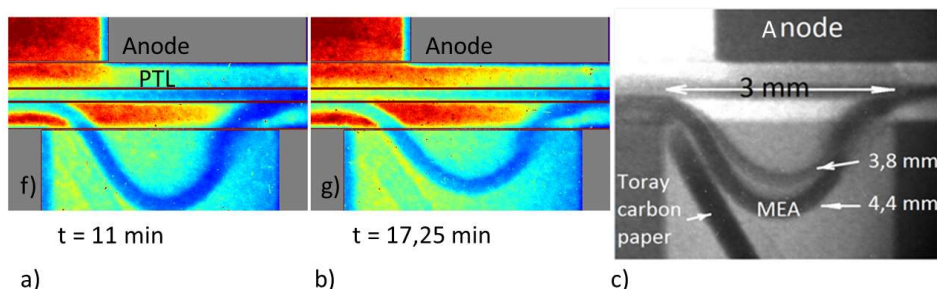


Abbildung 49: Ausdehnung der Membran in Abhängigkeit von der Menge des absorbierten Wassers für die Probe HDHe: a) aus Abbildung 47 f); b) aus Abbildung 48 g); c) zwei Intensitätsbilder übereinandergelegt. Die kürzere Membran erscheint heller, weil sie weniger Wasser enthält [113].

An diesem Beispiel wird deutlich, dass bei Befeuchtung die Membran um ca. 46 % anschwillt. Bei Trocknung reduziert sich die Länge wieder, aber dennoch bleibt die Membran 26 % länger im Vergleich zum ursprünglichen Zustand. In der Literatur findet man die Angaben zur Schwellung in Wasser bei 85 °C von 25 % des ursprünglichen Wertes [78]. Eine andere Studie hat eine Schwellung um 40 % bei Befeuchtung der Nafion N117 Membran gemessen [79]. In einer weiteren Quelle findet man die Angabe zur Nafionmembranschwellung um 54 % bei 100 °C nach 2 Stunden Einlegen in Wasser [80].

9.4 Zusammenfassung

Mit den Profillinien lässt sich die Veränderung in der Membran visualisieren. Die Verdünnung der Nafionmembran durch Radikale läuft auf einer längeren Zeitskala ab und konnte deswegen nicht nachgewiesen werden. Die von Chandesris [76] durchgeführten Simulationen zeigen eine Verringerung der Nafionmembrandicke um 50 % erst nach 10.000 Stunden Betrieb. Die Nafionmembran zeigt keine Veränderungen innerhalb der ersten Stunden. Wenn man aber Veränderungen auf einer größeren Zeitskala beobachtet (9 Stunden), wird die Membran breiter und dunkler. Dies kann durch die Wasseraufnahme oder das Eindringen von Katalysatorpartikeln hervorgerufen werden. Es wurde mit der TEM-Analyse kein Platin oder Iridiumband nachgewiesen. Der Massentransportlimitierungsknick in einer Polarisationskurve wird durch die unzureichende Befeuchtung der Membran hervorgerufen. Bei höheren Stromdichten wird das produzierte Gas nicht vollständig ausgetragen und bildet eine Sperrschicht, welche die Wasserversorgung der CCM behindert. In diesem Fall absorbiert die Membran Wasser, das auf der Kathodenseite wegen des *water drags* vorhanden war. Wenn das restliche Wasser verbraucht ist, trocknet die Membran aus und zieht sich zusammen. Wegen der mangelhaften Protonenleitung der trockenen Membran und dem Mangel am Edukt für die elektrochemische Reaktion bricht die Zellleistung zusammen.

10 Diskussion

Bei dieser Arbeit wurde Sinterpulver mit Partikel-Fractionen unter $45\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Die Wahl einer möglichst kleinen Partikel-Fraktion hat folgende Vorteile:

- Geringere Oberflächenrauheit. Eine glatte Oberfläche der PTL beugt Beschädigungen an der Katalysatorschicht vor.
- Kostenreduktion. Da für die Herstellung einer stabilen Sinterplatte mindestens 10 Partikellagen erforderlich sind, wird bei Verwendung von kleineren Sinterpartikeln Material gespart (dünnere Platten).
- Baugröße. Eine dünne PTL reduziert die gesamte Stackdicke.

Bei Verwendung von kleineren Sinterpartikeln werden nur kleinere Poren in der hergestellten PTL erreicht ($3\text{ bis }6\text{ }\mu\text{m}$). In der Literatur findet man Hinweise, dass die optimale Porengröße im Bereich von $13\text{ }\mu\text{m}$ liegt [15]. Auch die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Messungen zeigen, dass die Permeabilitätswerte mit steigender Porengröße der PTL ansteigen. Außerdem zeigen die Zellen bei Verwendung von PTL mit größeren Poren eine bessere Leistung. Suermann et al. [16] berichten dagegen über MTL bei großporigen PTL, obwohl die Permeabilitätswerte höher als bei kleinporigen Proben sind. Was genau zur MTL führte, wurde von den Autoren nicht festgestellt. Alles deutet darauf hin, dass die optimale Porengröße außerhalb des getesteten Bereichs liegt, und dass es ein Maximum gibt, nach dem die Erhöhung der Porengröße wieder zur Senkung der Zelleffizienz führt. Für die zukünftige Forschung bietet sich der Einsatz von Sinterpartikeln mit größerer Partikelfraktion an. Es muss aber sichergestellt werden, dass die Oberflächenrauheit nicht die CCM schädigt.

Bei der Sinterung aus runden Partikeln (Ti45) weisen die PTL rundere, regelmäßige und größere Poren auf im Gegensatz zu spratzigen HDH-Sinterpartikeln. Außerdem liegen die Permeabilitätswerte bei Proben mit gleicher Porosität bei Ti45 höher als bei HDH.

Es wurden zwei Dicken von PTL getestet ($250\text{ }\mu\text{m}$ und $500\text{ }\mu\text{m}$). Die dünneren Proben weisen größere Porosität und größere Poren auf, was zur besseren Zelleistung führt. Der Massentransport in den Schichtsystemen eines Elektrolyseurs wurde einerseits optisch, durch Beobachtung der Flussregime im Kanal einer transparenten Zelle, und andererseits mit Neutronen und Synchrotronen-Radiographie durchgeführt. Die Radiographie-Methode macht die Visualisierung von Massentransportvorgängen in der porösen Schicht möglich.

Der Massentransport im Kanal hängt stark von der Stöchiometrie ab, d.h. von dem Wasservolumenstrom und der Stromdichte, bei denen die Zelle betrieben wird. Je höher der Wasservolumenstrom ist, desto schneller und effektiver wird das produzierte Gas ausgetragen. Für

höhere Volumenströme ist eine leistungsfähige Pumpe nötig, was den gesamten Wirkungsgrad der Zelle sinken lässt. Es muss ein Kompromiss zwischen dem Wasserhaushalt in der Zelle und der Pumpenleistung gefunden werden. Das Wichtigste ist, die Austrocknung von PTL, Katalysator und Membran zu vermeiden, sonst bricht die Leistung der Zelle zusammen. Bei einer Stöchiometrie von 100 wurden Unregelmäßigkeiten im Zellbetrieb beobachtet, deswegen wird eine Mindest-Stöchiometrie von 200 empfohlen. In der Literatur findet man eine breite Spanne der verwendeten Stöchiometrie: $\lambda = 165$ [32], $\lambda = 300$ [31], $\lambda = 350$ [27], $\lambda = 350$ [28], $\lambda = 1000$ [29], $\lambda = 3573$ [30].

Einige Ergebnisse über den Massentransport in der PTL, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, korrelieren sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen Beobachtungen. Bei den Massentransport in PTL wurden bevorzugte Pfade beobachtet. Kleine Blasen im Katalysator wachsen zusammen beim Durchgang durch die PTL. Die Gasverteilung weist breite Pfade an der Grenzfläche von der PTL zum Kanal auf, sowie eine zunehmende Verästelung in Membranrichtung. Die gleiche Gasverteilung wurde von Lee et al. beobachtet [64]. Außerdem wandern die Blasen entlang des Weges mit dem geringsten Widerstand. Der Druck baut sich auf und die Blasen expandieren durch in ihrem Umfang geweitete Porenhälse. Dieser Prozess ist bekannt als „one-throat-at-a-time“, dt. „ein Porenhals nach dem anderen“ [47]. Es wurde beobachtet, dass die Blasen in der PTL-Struktur in einer gewissen Entfernung vom Katalysator wachsen. Es handelt sich um den von Lubetkin [57] beschriebenen Effekt, dass die Gasblasen sich an der Oberfläche der PTL bilden, nachdem die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Ein anderer Effekt konnte zum ersten Mal visualisiert und beschrieben werden. Es handelt sich um das Blasenwachstum an der Grenze zwischen Nafionmembran und Katalysatorschicht. Dies ist ein unerwartetes Phänomen und muss noch weiter erforscht werden. Man sollte Messungen mit einer Zell-Positionierung der Kathodenseite nach oben wiederholen, um den Einfluss der Erdanziehungskraft zu verstehen.

In der Katalysatorschicht gehört zum Massentransport, abgesehen vom Wasser/Gas-Haushalt, auch die Bewegung der Katalysatorpartikel selbst. Die Ablösung und Bewegung von Katalysatorpartikeln wird als Katalysatordegradation bezeichnet. Es wurde eine starke Degradation des Anodenkatalysators festgestellt.

Die numerische Modellierung von Chandesris et al. [76] zeigt, dass die Degradation hauptsächlich an der Kathode auftritt. Das Membrandegradationsmodell beschreibt den Sauerstoffübergang von der Anode zur Kathodenseite, sowie die Bildung von Wasserstoffperoxid an der Kathodenseite an denen Metallionenverunreinigungen beteiligt sind, und die Membrandegradation.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Anodenschicht-Degradation wurde in zwei unterschiedlichen Zelldesigns (#4 und #5) festgestellt. Also liegt es nicht am Zelldesign. Es wurde in beiden Fällen Synchrotron-Radiographie verwendet, denn es ist die einzige Methode, bei der die laterale Auflösung zur Visualisierung der Katalysatordegradation ausreicht. Die Kathodenkatalysatorschicht verhält

sich ganz anders, obwohl die gesamte Zelle (Anode und Kathode) mit dem Synchrotron-Strahl untersucht wurde. Dieser Degradationsprozess hängt nicht von der Strahlung ab, sonst würde er schon bei Beginn der Messung einsetzen. Diese Ablösung ist definitiv von den elektrochemischen Prozessen abhängig und betrifft vorzugsweise den Anodenkatalysator. Auf der Kathodenseite beobachtet man eine minimale Veränderung in der Katalysatorschicht, aber im Vergleich zur Anodenseite ist diese vernachlässigbar. Deswegen kann es auch nicht an der Beobachtungs-Methode (Synchrotron-Strahlung) liegen. In beiden Fällen wurde eine im Institut hergestellte CCM verwendet. Die Schicht-Degradation scheint von der CCM-Art und vom Herstellungsprozess abhängig zu sein. Nach Einfahren der Zelle war mehr als 60 % des Anodenkatalysators durch Degradationsprozesse verloren gegangen. In der Literatur wurde auch eine vollständige Ablösung des Platinkatalysators vom Substrat beobachtet, ohne dass er sich wieder abscheidet [75].

Der Massentransport in der Katalysatorschicht beinhaltet Wasser/Gas-Austausch und Bewegung von Katalysatorpartikeln. Der Gasanteil ändert sich in Abhängigkeit des Betriebspunktes; steigt bei höheren Stromdichten und sinkt beim Abschalten des Stroms. Die Katalysatorschichtdegradation ist unabhängig vom Betriebspunkt und findet während der ersten 6 Stunden bei Stromfluss statt. Danach gibt es fast keine Degradation in der Katalysatorschicht mehr.

Die Anzahl der abgelösten Katalysator-Partikeln steigt ab der ersten Betriebsstunde linear, bis nach sechs Stunden der Wert von 25.000 Partikeln pro cm^2 erreicht wird. Danach sind nur kleine Fluktuationen in der Partikelanzahl zu sehen. Die mittlere Fläche der Partikel steigt gleichfalls und liegt nach sechs Stunden bei 30 bis 50 μm^2 . Die Ablösungsrate in den ersten 10 Stunden beträgt 68 Partikel pro Stunde, oder 19 μm^2 pro Stunde. Die Steigung der Partikelfläche deutet auf die Agglomeration von abgelösten Partikeln hin (Ostwaldreifung [72]), oder dass sich mit der Zeit immer größere Partikel ablösen.

Nach den Messungen mit Zelldesign #4 und #5 wurde anschließend EDX durchgeführt, um die Verteilung von chemischen Elementen in Schichten der CCM festzustellen. Es wurden beide Katalysatormaterialien an beiden Elektroden vorgefunden. Ähnliche gegenseitige Migration von Katalysatormaterial wurde von Debe et al. [31] beschrieben. Es wurde kein Katalysatormaterial (Ir oder Pt) innerhalb der Nafionmembran nachgewiesen, wie es in der Literatur beschrieben wird (Platinband). Grigoriev et al. [70] beschreiben dagegen einen Degradationsmechanismus in der Elektrolysezelle, bei dem das Platin in die Membran diffundiert (Platinband).

Anschließend wurde der Massentransport in der Nafionmembran untersucht. Im Folgenden werden 3 Prozesse diskutiert:

a) Veränderung der Dicke

Bei der Wasseraufnahme schwillt die Membran. Wenn die Membran zwischen zwei PTL verpresst wird und keine Ausdehnungsmöglichkeiten in der Ebene hat, wird die Membrandicke verändert (Zelldesign # 5). In der Messung mit Zelldesign # 5 wurde die Veränderung der Membrandicke und Struktur während des Betriebs visualisiert. Während der ersten Betriebsstunde verändert sich die Membrandicke nicht. Während der ersten 9 Stunden des Zellbetriebs steigt die Membrandicke von 149 μm auf 183 μm an. Arlt et al. beschreiben, dass die Membran aus Nafion N117 bei steigender Stromdichte dicker wird [81].

b) Veränderung der Länge

Wenn freier Platz zur Verfügung steht, wird die Membran in der Länge ausgedehnt. Im Zelldesign # 2 wurden bei der Membranausdehnung enorme Kräfte ausgeübt, was zum Versagen des Toray Paper führte. Es wurde visualisiert, wie die Nafionmembran sich je nach Wassergehalt ausdehnt oder zusammenzieht. Die Dicke der Nafionmembran verändert sich auch mit der Wasseraufnahme, was für die Protonenleitung erforderlich ist. Diese Veränderung ist sehr schnell. Bei der Befeuchtung und Wasseraufnahme dehnt sich die Membran und wird bis zu 46 % länger. Wegen der mangelhaften Wasserversorgung und höheren Stromdichten, wurde nach einiger Zeit das vorhandene Wasser verbraucht, und die Membran zieht sich, wegen Wassermangels, wieder zusammen. Die Schwellung nimmt nach dem Trocknen ab, beträgt aber immer noch 26 %. Die beobachtete Schwellung der Nafionmembran stimmt gut überein mit den Literaturangaben. In einer Quelle findet man die Angabe zur Nafionmembranschwellung um 54 % bei 100 °C nach 2 Stunden Einlegen in Wasser [80].

c) Dickenreduktion durch Degradation

Einige Autoren [70, 76, 82] beschreiben die Dickenreduktion der Nafionmembran aufgrund der chemischen Degradation von Nafion. Dieser Prozess ist allerdings sehr langsam und wurde während der Messungen nicht beobachtet. Die längste Zeit, bei der eine Zelle mit Neutronen und Synchrotron-Radiographie beobachtet wurde, beträgt 24 Stunden.

11 Zusammenfassung

Poröse gesinterte Titanfolien mit einer definierten Dicke im Bereich von 250 bis 500 μm und Porositäten im Bereich von 8 bis 53 % wurden als PTL für die Elektrolyse getestet. Bei einer Sintertemperatur von 1200 $^{\circ}\text{C}$ beträgt der Anteil an geschlossenen Poren fast 90 % aller Poren für Ti45 und ca. 50 % aller Poren für HDH. Die elektrochemische Charakterisierung zeigt, dass die Sintertemperatur von 1200 $^{\circ}\text{C}$ zu hoch und für den Herstellungsprozess der PTL nicht geeignet ist. Die Proben mit hoher Porosität haben sich als mechanisch nicht stabil erwiesen. Die mechanische Stabilität der Proben hängt von internen Faktoren ab (Probendicke und Porosität), aber auch von externen Faktoren (Kanalbreite im *Flowfield*). Die Kanalbreite sollte 4 mm nicht überschreiten, deshalb werden die Proben mit Porosität von 30 % und Dicke von 500 μm aus HDH-Titanpulver eingesetzt. Diese Probe weist die höchste Permeabilität auf. Somit ergeben sich als geeignete Parameter:

- Probendicke - 500 μm
- Sintertemperatur zwischen 900 $^{\circ}\text{C}$ und 1000 $^{\circ}\text{C}$

Mit diesen Sinterpulver und Sintereinstellungen werden Folien mit einer Porengröße von 4 bis 5 μm erreicht. Die Luftpermeabilität beträgt $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Massentransport in Elektrolysezellen untersucht, und zwar in vier folgenden Bereichen: Kanal, PTL, Katalysatorschicht und Nafionmembran. Für diese Zwecke wurden Messkampagnen am HZB durchgeführt und der Massentransport mit Neutron- und Synchrotron-Radiographie untersucht. Für jede neue Messkampagne wurde ein Zelldesign entwickelt, das an die Anforderungen angepasst war.

Massentransport im Kanal

Es wurde zum ersten Mal das Zweiphasenströmungsregime in Abhängigkeit von der Stöchiometrie untersucht und mit der Literatur verglichen. Das von Mishima et al. vorgestellte Modell [37] wurde verifiziert und für die kleinen Volumenströme vervollständigt. Es wurde die Zweiphasenströmung im Kanal während des Betriebs mit einer Stöchiometrie von 95 bis 1037 untersucht. Bei einer Stöchiometrie von 100 bildet sich im Kanal eine Monoblase, und damit eine stark ausgeprägte annulare Strömung. Der Gasanteil im Kanal steigt mit der steigenden Kanallänge (Zellfläche). Im Kanalsegment am Ausgang befindet sich nicht nur das dort produzierte Gas, sondern dort wird auch das im vorderen Teil der Zelle entstandene Gas ausgetragen. Das Wasser/Gas-Verhältniss verändert sich entlang des Kanals. Bei größerer Zellfläche kann es zu großen Gasansammlungen und als Folge

MTL führen. Man sollte die optimale Stöchiometrie für jede Zelle im Einzelnen berechnen, und für die Zellgröße anpassen. Es empfiehlt sich mindestens $\lambda \approx 200$.

Es wurde beobachtet, dass bei stationären Betriebsbedingungen und längeren Betriebszeiten (>1 h) sich ein kontinuierlicher Gas-Wasser-Austauschmechanismus einstellt. Der Wasser-Gas-Transport erfolgt nicht kontinuierlich, sondern stoßartig. Infolgedessen wird die CCM dynamisch mit Wasser versorgt, was eine verstärkte Gasproduktion hervorruft. Die Auswirkung von solchen Massentransportmechanismen spiegelt sich in der Zelleistung wider (Leistungspeaks).

Massentransport in PTL

Die Synchrotron-Radiographie-Bilder zeigen, dass die Gasblasen sich nicht nur direkt am Katalysator bilden, sondern auch im gewissen Abstand. Das durch die elektrochemische Reaktion entstehende Gas wird in Wasser gelöst, bis die Gaskonzentration eine kritische Grenze überschreitet. Dann bilden sich Gasblasen in der Flüssigkeit oder an der PTL-Oberfläche. Nicht nur die Entstehung der Gasblasen, sondern auch das Bewegungsmuster wurde beschrieben. Die Blase expandiert durch den am wenigsten widerstandsfähigen Porenhal in ihrer Umgebung. Bilderserien zeigen, wie die Blasen wachsen und durch die PTL propagieren. Bei einer konstanten Stromdichte benutzen die Blasen immer die gleichen Transportpfade, mit steigender Stromdichte werden neue Pfade „aktiviert“.

Wegen der Zellausrichtung (Anode oben) entstehen die Wasserstoff-Blasen an der Kathoden-Seite zwischen der Nafionmembran und der Katalysatorschicht. Es bedeutet eine zusätzliche mechanische Belastung für die Kathoden-Katalysatorschicht.

Massentransport in der Katalysatorschicht

Es wurde eine starke Ablösung der Katalysatorschicht beobachtet. Katalysatorpartikel lösten sich von der Schicht ab und bewegten sich in Richtung Anodenkanal. Daraus schließt man, dass es sich um den Anodenkatalysator handelt. Am Anfang wurde die Zelle nur befeuchtet und durch den Synchrotron-Strahl beobachtet, es wurde keine Degradation festgestellt. Degradation beginnt ab dem Zeitpunkt, in dem die Zelle eingeschaltet wird. Also hängt die Katalysatorablösung nicht von der Beobachtungsmethode (Synchrotron-Radiographie) ab.

Um diesen Effekt zu verifizieren, wurde eine weitere Messkampagne, ebenfalls mit Synchrotron-Radiographie, durchgeführt. Eine Zelle wurde bei einer *in-plane* Messung, *operando* 12 Stunden lang beobachtet. Es wurde ebenfalls eine starke Anodenkatalysatordegradation beobachtet. Die Degradation beginnt nach einer Stunde Betrieb und nach 6 Stunden waren 60 % der

Anodenkatalysatorbeschichtung nicht mehr vorhanden. Dank der guten Auflösung wurde eine Messung der Partikelgrößenverteilung von abgelösten Partikeln durchgeführt. Diese stimmte mit der des Ir-Pulvers, das für die Katalysatorschicht-Herstellung verwendet wurde, überein. Daraus schließt man, dass es sich um die einzelnen IrO_2 -Partikeln handelt.

Massentransport in der Nafionmembran

Der Massentransportlimitierungsknick in einer Polarisationskurve wird durch die unzureichende Befeuchtung der Membran hervorgerufen. Bei höheren Stromdichten wird das produzierte Gas nicht vollständig ausgetragen und bildet eine Sperrschicht, welche die Wasserversorgung der CCM behindert. In diesem Fall absorbiert die CCM Wasser, das auf der Kathodenseite wegen dem *water drag* vorhanden war. Wenn das restliche Wasser verbraucht ist, trocknet die Membran aus und zieht sich zusammen. Wegen der mangelhaften Protonenleitung der trockenen Membran und dem Mangel am Edukt für die elektrochemische Reaktion bricht die Zelleistung zusammen. Bei einer anderen Messung wurde gezeigt, dass die Membran sich im Laufe des Betriebs ausdehnt und Wasser aufnimmt.

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: BEREICHE IN EINER ELEKTROLYSEZELLE, IN DENEN DER MASSENTRANSPORT UNTERSUCHT WURDE: KAPITEL 6: MASSENTRANSPORT IN KANÄLEN; KAPITEL 7: MASSENTRANSPORT IN PTL; KAPITEL 8: MASSENTRANSPORT IN KATALYSATORSCHICHT; KAPITEL 9: MASSENTRANSPORT IN DER NAFIONMEMBRAN.	2
ABBILDUNG 2: FUNKTIONSPRINZIP UND DIE KOMPONENTEN EINER PEM-ELEKTROLYSEZELLE.	4
ABBILDUNG 3: POLARISATIONSKURVE MIT DREI TYPISCHEN BEREICHEN: AKTIVIERUNGSBEREICH, OHMSCHE VERLUSTE UND MASSENTRANSPORTVERLUSTE.	7
ABBILDUNG 4: SCHEMATISCHER AUFBAU EINER ELEKTROLYSEZELLE UND DRUCKVERTEILUNG BEI DIFFERENZDRUCKBETRIEB. IN ANLEHNUNG AN [24].	9
ABBILDUNG 5: RASTERELEKTRONENMIKROSKOP-AUFNAHME DER MIKROSTRUKTUR VON PORÖSER PROBEN AUS GASZERSTÄUBTEN TITANPULVERN, DIE JEWEILS 2 STUNDEN LANG BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN GESINTERT WURDEN: A) 800 °C (Ti45A); B) 900 °C (Ti45B); C) 1000 °C (Ti45C); D) 1200 °C (Ti45D). DIE POROSITÄTEN BETRAGEN 32,9 %, 28,6 %, 19,0 % UND 12,8 % [83, 84].	20
ABBILDUNG 6: RASTERELEKTRONENMIKROSKOP-AUFNAHME DER MIKROSTRUKTUR VON PORÖSEN PROBEN AUS HDH-TITANPULVER, DIE JEWEILS 2 STUNDEN LANG BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN GESINTERT WURDEN: A) 800 °C (HDHA); B) 900 °C (HDHB); C) 1000 °C (HDHC); D) 1200 °C (HDHD). DIE POROSITÄTEN BETRAGEN 53,5 %, 49,4 %, 31,3 % UND 17,6 % [83, 84].	21
ABBILDUNG 7: A) SCHEMATISCHE VERSUCHSANORDNUNG DES MESSSTANDS ZUR MESSUNG DER GAS-DURCHSTRÖMBARKEIT; B) FOTO VOM VERSUCHSAUFBAU; C) VERSUCHSZELLKONSTRUKTION.	23
ABBILDUNG 8: A) GETESTETE SCHLITZLOCHBREITEN VON 2 MM, 3 MM, UND 4 MM; B) KONSTRUIERTER DRUCKFLANSCH; C) DRUCKZELLE – DRUCK WIRD VON UNTEN AUFGEBAUT, UND DIE EINGEBAUTE PTL WIRD GEGEN DAS SCHLITZLOCH GEDRÜCKT [24, 112].	25
ABBILDUNG 9: MESSPRINZIP DER NEUTRONEN- UND SYNCHROTRON-RADIOGRAPHIE.	26
ABBILDUNG 10: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER ENERGIEABSORPTION DURCH DIE MATERIE.	27
ABBILDUNG 11: ZELLKOMPONENTE ZELLDISEIGN #1, STANDARDISIERTE ELEKTROCHEMISCHE MATERIALCHARAKTERISIERUNG.	30
ABBILDUNG 12: ZELLDISEIGN #2: A) ELEMENTE DER ZELLZEICHNUNG; B) 3D-MODELL DER ZELLE FÜR DEN STÖCHIOMETRIETEST [114].	32
ABBILDUNG 13: ZELLDISEIGN #3: A) STRÖMUNGSVERLAUF BEI <i>FLOWFIELD</i> MIT PARALLELEN KANÄLEN UND B) <i>INTERDIGITATED</i> -KANÄLEN; C) EXPLOSIONSZEICHNUNG DER TESTZELLE [113].	33
ABBILDUNG 14: FOTO EINER ZELLE (ZELLDISEIGN # 3) VOR DER MESSUNG [113].	34
ABBILDUNG 15: ZELLDISEIGN #4, SCHEMATISCHE ZELLKONSTRUKTION: A) BLICK AUF DIE ZELLE IN STRAHLRICHTUNG; B) SEITLICHE ANSICHT DER ZELLE; C) ZWEI PTL WERDEN MIT DER KANTE AN EINE CCM KONTAKTIERT, MIT DEM SYNCHROTRONSTRAHL WIRD DER MITTLERE BEREICH VISUALISIERT...	36

ABBILDUNG 16: EXPLOSIONSDARSTELLUNG DES ZELLDISIGNS #5 MIT EINER AKTIVEN FLÄCHE VON 10 X 10 MM ² [110].....	37
ABBILDUNG 17: A) GESAMTPOROSITÄT DER HDH- UND TI45-PROBEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SINTERTEMPERATUR (VON 800 °C BIS 1200 °C); B) WERTE FÜR DIE GESCHLOSSENE POROSITÄT IN ABHÄNGIGKEIT VON DER PROBENPOROSITÄT.....	40
ABBILDUNG 18: PORENRADIUSVERTEILUNG VON GESINTERTEN PTL-PROBEN.....	41
ABBILDUNG 19: MITTLERER PORENRADIUS, EXPERIMENTELL ERMITTELT (QUECKSILBERPOROSIMETRIE-MESSUNG).	42
ABBILDUNG 20: A) DRUCKABFALL IN ABHÄNGIGKEIT VON DURCHFLUSSRATE; B) LUFTPERMEABILITÄT IN ABHÄNGIGKEIT VON POROSITÄT [84].	43
ABBILDUNG 21: RASTERELEKTRONMIKROSKOPIE-BILDER DER PORENSTRUKTUR DER PTL: A) TI45A MIT POROSITÄT VON 32,9 % GESINTERT BEI 800 °C; B) HDHC MIT POROSITÄT VON 31,3 % GESINTERT BEI 1000 °C.....	43
ABBILDUNG 22: STROMDICHTÉ/SPANNUNGS-KURVEN VON PEM-ELEKTROLYSEZELLEN MIT PORÖSEN TITANSINTERKÖRPERN ALS PTL AUF DER ANODENSEITE: A) HDH-PULVER, DICKE CA. 250 MM (HDHA-D); B) GASZERSTÄUBTES PULVER, DICKE CA. 250 MM (TI45A-D); C) HDH-PULVER, DICKE CA. 500 MM (HDHE-G); D) GASZERSTÄUBTES PULVER, DICKE CA. 500 MM (TI45E-H) [84].	45
ABBILDUNG 23: ZELLEISTUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN PTL: A) ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STROMDICHTÉ EINER ZELLE (BEI 2 V) UND DER PERMEABILITÄT DER EINGESETZTEN PTL; B) ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STROMDICHTÉ EINER ZELLE (BEI 2 V) UND DEM MITTLEREN POREN-RADIUS DER EINGESETZTEN PTL; C) ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STROMDICHTÉ EINER ZELLE (BEI 2 V) UND DER POROSITÄT DER EINGESETZTEN PTL.	46
ABBILDUNG 24: MAXIMALER DRUCK, DEM DIE PROBEN IM EX-SITU-DRUCKVERSUCH IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KANALBREITE (2 MM, 3 MM, 4 MM) STANDHALTEN KONNTEN: A) PROBENDICKE VON 250 µM; B) PROBENDICKE VON 500 µM.	47
ABBILDUNG 25: A) FÜR DIE JEWEILIGE STÖCHIOMETRIE CHARAKTERISTISCHE BLASENGRÖÖE IM KANAL; B) BLASENGRÖÖE, SOWIE MITTLERE UND MAXIMALE BLASENGRÖÖE, IN ABHÄNGIGKEIT VON DER STÖCHIOMETRIE [114].....	50
ABBILDUNG 26: FLUSSREGIME IN DER ZWEIFHASENSTRÖMUNG NACH CUBAUD ET AL. (2004) [43] UND MISHIMA ET AL. (1996) [37] UND VERGLEICH MIT DEN IN DER ARBEIT ERZIELTEN ERGEBNISSEN [114].	51
ABBILDUNG 27: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG: STEIGENDER GASANTEIL UND VERÄNDERUNG DER ZWEIFHASENSTRÖMUNG ENTLANG DES KANALS.	52
ABBILDUNG 28: A) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES EXPERIMENTABLAUFS: 1 – DIE ZELLE IST TROCKEN; 2 – IMBIBITION; 3 – BLASENBILDUNG; 4 – WASSERPENETRATION DURCH PTL; 5 – DRAINAGE; 6 – BLASENBILDUNG; B) WASSER/GAS-ANTEIL IN DER ZELLE (NEUTRONENBILDER); C) ZEITLICHE VERÄNDERUNG DES WASSERANTEILS IM UNTEREN UND OBEREN KANAL UND IN DER PTL [114].	53

ABBILDUNG 29: VISUALISIERUNG DER GASVERTEILUNG IN DER ANODEN-PTL WÄHREND DES EINSCHALTENS DER ZELLE. ZELLE MIT TITANFASER ALS PTL [113].	57
ABBILDUNG 30: A) GASANTEIL UND SPANNUNG IN DER ANODEN-PTL WÄHREND DER AUFNAHME DER POLARISATIONSKURVE, VOLUMENSTROM 1, 3, 5 ML/MIN ENTSPRECHEND STÖCHIOMETRIEN VON 119, 357 UND 596, PROBE MIT TITANFASER; B) VISUALISIERUNG DER GASSTAUUNGEN BEI HÖHEREN STROMDICHTEN. DIE BILDER ZEIGEN DIE ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER PROBE MIT TITANFASERN [113].	58
ABBILDUNG 31: A) GASANTEIL UND SPANNUNG IN DER ANODEN-PTL WÄHREND DER AUFNAHME DER POLARISATIONSKURVE, VOLUMENSTROM 1 ML/MIN, PROBE MIT TI-HDHE; B) VISUALISIERUNG DER GASSTAUUNG BEI HÖHEREN STROMDICHTEN. DIE BILDER ZEIGEN DIE ZEITLICHE ENTWICKLUNG BEI DER PROBE MIT TI-HDHE [113].	58
ABBILDUNG 32: PERIODISCHE PEAKS IN DER STROMDICHT EINE ZELLE MIT TITANFASER ALS PTL. POTENTIOSTATISCHE MESSUNG MIT 3 V SPANNUNG, VOLUMENSTROM 10 ML/MIN, DIES ENTSPRICHT EINER STÖCHIOMETRIE $\lambda = 768$ BEZOGEN AUF DIE MITTLERE STROMDICHT VON $1,55 \text{ A/CM}^2$.	60
ABBILDUNG 33: MESSUNG BEI KONSTANTEN BETRIEBSBEDINGUNGEN (4 STUNDEN) DER ZELLE MIT TITANFASER-PTL. AUSSCHNITT VON STROM UND SPANNUNGSWERTEN WÄHREND DER MESSUNG UND GASANTEIL IN DER ANODEN-PTL UNTER DEM STEG (SCHWARZ); ANODEN-PTL UNTER DEM KANAL (ROT); IM AUSLASS-KANAL (GRÜN) WÄHREND DES TESTS [113].	61
ABBILDUNG 34: A) BILDERSERIE, DIE EINEN PEAK IM GASANTEIL VISUALISIERT; B) ZUGEHÖRIGE MESSWERTE FÜR DEN GASANTEIL.	61
ABBILDUNG 35: BEISPIEL VON BILDVERARBEITUNG: A) ORIGINALBILD; B) ORIGINALBILD MIT VERÄNDERTEM KONTRAST, CCM-BEREICH IST ÜBERBELICHTET, DAFÜR SIND DIE MATERIALSTRUKTUR, VOR ALLEM DIE POREN, SEHR GUT SICHTBAR.	63
ABBILDUNG 36: PROBE MIT HDH-PTL. DIE BILDER SIND NACH LAMBERT-BEER GESETZ BEARBEITET, SODASS DIE VERÄNDERUNGEN IN DER WASSERDICKE UND DIE BEWEGUNG VON KATALYSATORPARTIKELN SICHTBAR WERDEN. DIE BILDERSERIE ZEIGT EINE FORTSCHREITENDE KATALYSATORDEGRADATION UND EINEN STEIGENDEN ANTEIL VON GASBLASEN.	64
ABBILDUNG 37: DIE RADIOGRAPHIE-BILDERSERIE ZEIGT DAS WASSERSTOFFBLASEN-WACHSTUM UND DIE PROPAGATION IN DEN POREN DER HDH-PTL. HELLE STELLEN UND KONTUREN REPRÄSENTIEREN DIE GLASBLASEN UND DUNKLE STELLEN ZEIGEN ABGELÖSTE KATALYSATORTEILCHEN.	65
ABBILDUNG 38: BILDER, WELCHE DIE GASVERTEILUNG WÄHREND DER DREI BETRIEBSPUNKTE ZEIGEN; A) ALS REFERENZ IST EIN UNBEARBEITETES BILD GEZEIGT; B) BETRIEB OHNE STROM (ES WERDEN KEINE GASBLASEN BEOBACHTET); C) GASBLASENVERTEILUNG BEI EINER STROMDICHT VON $0,5 \text{ A/CM}^2$; D) BLASENVERTEILUNG NACH DEM STROMABSCHALTEN, SPANNUNG KLINGT LANGSAM AB. DIE ANGEGEBENEN ZEITEN BEZIEHEN SICH AUF ABBILDUNG 42 B).	67

ABBILDUNG 39: KATALYSATORDEGRADATION WÄHREND DER ERSTEN MESSUNG BEI EINER ZELLE MIT HDH-PTL. DIE ZUGEHÖRIGEN STROM- UND SPANNUNGSWERTE IN DER AUFGENOMMENEN POLARISATIONSKURVE SIND IN ABBILDUNG 40 A) MARKIERT.....	71
ABBILDUNG 40: STROM- UND SPANNUNGS-WERTE WÄHREND DER AUFNAHME EINER POLARISATIONSKURVE. ZELLE MIT HDH-PTL, WASSERVOLUMENSTROM 5 ML/MIN. MIT ROT MARKIERTE PUNKTE VON A) BIS F) ENTSPRECHEN DER BILDERSERIE IN ABBILDUNG 39.	71
ABBILDUNG 41: A) RADIOGRAFISCHE BILDERSERIE DER ZEITLICHEN ENTWICKLUNG IN DER CCM, ROTE MARKIERUNG: ANODE, WEIßE MARKIERUNG: MEMBRAN; B) DIE ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER MITTLEREN TRANSMITTIERTEN STRAHLENTENSITÄT IM BEREICH DES ANODEN-KATALYSATORS UND DER NAFIONMEMBRAN; C) DIE ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER DURCHSTRAHLTEN IRIIDIUMMASSE IM ANODEN-KATALYSATOR.	72
ABBILDUNG 42: A) KENNLINIEN, DIE WÄHREND DER ERSTEN VIER MESSPROGRAMME AUFGENOMMEN WURDEN; B) ZWEITES MESSPROGRAMM MIT DYNAMISCHEM STROMWECHSEL. DIE TRANSMISSIONSINTENSITÄT ZEIGT DEN EINFLUSS VON WASSER IN DER KATALYSATORSCHICHT UND DIE DEGRADATION, DIE AN STEIGUNG DER INTENSITÄT ERKENNBAR IST.	75
ABBILDUNG 43: A) ZEITLICHE ENTWICKLUNG VON ANZAHL UND GRÖßE DER ABGELÖSTEN KATALYSATORPARTIKEL; B) ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER PARTIKELGRÖßENVERTEILUNG VON GELÖSTEN KATALYSATORPARTIKELN UND KATALYSATORPULVER, DAS ZUR HERSTELLUNG DER KATALYSATORSCHICHT VERWENDET WURDE.	76
ABBILDUNG 44: A) MIKROSKOP-AUFNAHME DES ZELLQUERSCHNITTS; B) TEM – ELEMENTVERTEILUNGSANALYSE	77
ABBILDUNG 45: FIB-ANALYSE DER KATALYSATORBESCHICHTUNG: A), C) IRIIDIUM-SCHICHT ALS ANODENKATALYSATOR; B), D) PLATIN-SCHICHT ALS KATHODEN-KATALYSATOR.	78
ABBILDUNG 46: A) PROFILLINIEN, WELCHE DIE VERÄNDERUNGEN IN DER ZELLE ZEIGEN (AM ANFANG DER MESSUNG, NACH 3 STUNDEN, NACH 6 STUNDEN UND NACH 9 STUNDEN); B) PROFILLINIEN, DIE VERÄNDERUNGEN IN DER NAFIONMEMBRAN ZEIGEN (AM ANFANG DER MESSUNG, NACH 3 STUNDEN, NACH 6 STUNDEN UND NACH 9 STUNDEN); C) BILDER ZU DEN PROFILEN IN A); D) BILDER ZU DEN PROFILEN IN B).	82
ABBILDUNG 47: ERSTE UND LETZTE POLARISATIONSKURVE FÜR DIE ZELLE MIT HDHE ALS PTL. DIE ERSTE POLARISATIONSKURVE WEIST EINEN MASSENTRANSPORTLIMITIERUNGS-KNICK AUF (BETRIEBSPUNKT 7 - 8).....	83
ABBILDUNG 48: ZELLE MIT HDHE ALS PTL. VISUALISIERUNG VON GAS-WASSER-VERTEILUNG IN EINER ZELLE WÄHREND DER AUFNAHME DER POLARISATIONSKURVE [113].	84
ABBILDUNG 49: AUSDEHNUNG DER MEMBRAN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MENGE DES ABSORBIERTEN WASSERS FÜR DIE PROBE HDHE: A) AUS ABBILDUNG 47 F); B) AUS ABBILDUNG 48 G); C) ZWEI INTENSITÄTSBILDER ÜBEREINANDERGELEGT. DIE KÜRZERE MEMBRAN ERSCHEINT HELLER, WEIL SIE WENIGER WASSER ENTHÄLT [113].	85

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
MTL	Massentransportlimitierung(en)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
PTL	poröse Transportlage(n)
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran (auch proton exchange membrane)
CCM	katalysatorbeschichtete Membran
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle
RDE	rotierende Scheibenelektrode (<i>rotating disc electrode</i>)
MFC	<i>mass flow controller</i>
ESB	Ersatzschaltbild
GDL	Gasdiffusionslage
PTFE	Polytetrafluorethylen
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (Focused Ion Beam)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
C	Kohlenstoff
H	Wasserstoff
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
Fe	Eisen

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	$[\text{m}^2]$	Flächeninhalt
m	$[\text{g}]$	Masse
M	$[\text{g/mol}]$	molare Masse
λ		Stöchiometrie
$\dot{V}$	$[\text{ml/min}]$	Edukt der Reaktion
z		Ladungszahl
n	$[\text{Mol}]$	Stoffmenge
F	$[\text{C/mol}]$	Faradaykonstante
j	$[\text{A/cm}^2]$	Stromdichte
η_{ohm}	$[\text{V}]$	Ohmsche Überspannung
η_{Akt}	$[\text{V}]$	Aktivierungs-Überspannung
η_{ST}	$[\text{V}]$	Masstransportverluste
U	$[\text{V}]$	Spannung
I	$[\text{A}]$	Strom
R	$[\Omega]$	Widerstand
ρ	$[\text{kg/l}]$	Dichte
t	$[\text{min}]$	Zeit
I_t		transmittierte Strahlintensität
I_0		ursprüngliche Strahlintensität
μ	$[\text{cm}^{-1}]$	Absorptionskoeffizient
η	$[\mu\text{Pa s}]$	Viskosität des Mediums
σ	$[\text{N/mm}^2]$	Zugfestigkeit

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Lehnert danken, die mich richtungsweisend und mit viel Engagement während meiner Arbeit begleitet hat.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Stolten für die Möglichkeit, diese Arbeit am IEK-3 anzufertigen.

Herrn Vita Prof. Dr. Lorenz Singheiser gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. pol. habil. Michael Lauster vom Fraunhofer-Institut für Naturwissenschaftlich-Technische Trendanalysen INT danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Des Weiteren gebührt mein Dank besonders Dr.-Ing. Martin Müller, Walter Zwaygardt, Norbert Commerscheidt, Richard Wegner, Michael Hehemann, Andreas Schulze Lohoff, Daniel Holtz, Stefanie Fischer, Dr. Marcelo Carmo, Birgit Schumacher, Thomas Pütz, Dr. Holger Janßen, Dr. Markus Stähler sowie Dieter Froning.

Auch meinen Doktorandenkollegen aus dem Bereich Elektrolyse möchte ich danken, besonders Elena Borgardt, Sayed Saba und Deepjyoti Borah.

Für Kooperation und Probenherstellung danke ich den Kollegen vom Institut für Energie- und Klimaforschung - Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) Dr.-Ing. Martin Bram, Franz Josef Hackemüller und Unoaku Unije.

Für meine am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführten Arbeiten danke ich Dr. Tobias Arlt, Dr. Nikolaj Kardjilov, Dr. Henning Markötter, Dr. Ingo Manke.

Bei unseren Kooperationspartnern aus der Industrie danke ich Alexander Spies (Siemens) sowie Dr. Harald Balzer (GKN Sinter Metals) für die spannenden Diskussionen.

Der größte Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie.

Literatur

- [1] H. Wendt, G.H. Vogel, Die Bedeutung der Wasserelektrolyse in Zeiten der Energiewende, *Chemie Ingenieur Technik*, 86 (2014) 144-148.
- [2] B. Paul, J. Andrews, Optimal coupling of PV arrays to PEM electrolyzers in solar-hydrogen systems for remote area power supply, *International journal of hydrogen energy*, 33 (2008) 490-498.
- [3] R. Clarke, S. Giddey, F. Ciacchi, S. Badwal, B. Paul, J. Andrews, Direct coupling of an electrolyser to a solar PV system for generating hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2531-2542.
- [4] N. Briguglio, V. Antonucci, Overview of PEM Electrolysis for Hydrogen Production, *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL (USA), (2015) 1-9.
- [5] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4901-4934.
- [6] T. Smolinka, E.T. Ojong, T. Lickert, Fundamentals of PEM water electrolysis, *PEM Electrolysis Hydrog. Prod.*, (2015) 11-33.
- [7] S. Grigoriev, V. Porembsky, V. Fateev, Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 171-175.
- [8] M. Yamaguchi, M. Horiguchi, T. Nakanori, T. Shinohara, K. Nagayama, J. Yasuda, Development of large-scale water electrolyzer using solid polymer electrolyte in WE-NET, in: *Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference*, 2000, pp. 274-281.
- [9] A. Hashimoto, K. Hashizaki, K. Shimizu, Development of PEM water electrolysis type hydrogen production system for WE-NET, in: *Proceedings of the 14th World Hydrogen Energy Conference on CD*, 2002.
- [10] R. García-Valverde, N. Espinosa, A. Urbina, Optimized method for photovoltaic-water electrolyser direct coupling, *international journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 10574-10586.
- [11] A. Bendzulla, Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klassen, *Forschungszentrum Jülich*, 2010.
- [12] F. Barbir, PEM fuel cells, in: *Fuel Cell Technology*, Springer, 2006, pp. 27-51.
- [13] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2000.
- [14] K.E. Ayers, E.B. Anderson, C. Capuano, B. Carter, L. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, M. Niedzwiecki, Research advances towards low cost, high efficiency PEM electrolysis, *ECS Transactions*, 33 (2010) 3-15.
- [15] S.A. Grigoriev, P. Millet, S.A. Volobuev, V.N. Fateev, Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4968-4973.
- [16] M. Suermann, K. Takanohashi, A. Lamibrac, T.J. Schmidt, F.N. Büchi, Influence of Operating Conditions and Material Properties on the Mass Transport Losses of Polymer Electrolyte Water Electrolysis, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) F973-F980.
- [17] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, C.M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, T. Yoshida, Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7418-7428.
- [18] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, C.M. Hwang, M. Ishida, N. Yokoi, Y. Hasegawa, A. Kato, T. Yoshida, Influence of different gas diffusion layers on the water management of polymer electrolyte unitized reversible fuel cell, *ECS Transactions*, 33 (2010) 945-954.
- [19] C.M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, Y. Hasegawa, N. Yokoi, A. Kato, T. Yoshida, Influence of properties of gas diffusion layers on the performance of polymer

- electrolyte-based unitized reversible fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 1740-1753.
- [20] C.M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, T. Yoshida, Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell, *Journal of Power sources*, 202 (2012) 108-113.
- [21] J. Mo, R.R. Dehoff, W.H. Peter, T.J. Toops, J.B. Green, F.-Y. Zhang, Additive manufacturing of liquid/gas diffusion layers for low-cost and high-efficiency hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 3128-3135.
- [22] J. Mo, Z. Kang, G. Yang, S.T. Retterer, D.A. Cullen, T.J. Toops, J.B. Green, F.-Y. Zhang, Thin liquid/gas diffusion layers for high-efficiency hydrogen production from water splitting, *Applied energy*, 177 (2016) 817-822.
- [23] J. Mo, S.M. Steen, S. Retterer, D.A. Cullen, A. Terekhov, F.-Y. Zhang, Mask-patterned wet etching of thin titanium liquid/gas diffusion layers for a PEMEC, *ECS Transactions*, 66 (2015) 3-10.
- [24] E. Borgardt, O. Panchenko, F.J. Hackemüller, J. Giffin, M. Bram, M. Müller, W. Lehnert, D. Stolten, Mechanical characterization and durability of sintered porous transport layers for polymer electrolyte membrane electrolysis, *Journal of Power Sources*, 374 (2018) 84-91.
- [25] S. Pearson, Initiation of fatigue cracks in commercial aluminium alloys and the subsequent propagation of very short cracks, *Engineering Fracture Mechanics*, 7 (1975) 235-247.
- [26] S. Polasik, J. Williams, N. Chawla, K. Narasimhan, Fatigue crack initiation and propagation in ferrous powder metallurgy alloys, *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, (2001) 10-172.
- [27] A.C. Olesen, C. Romer, S.K. Kaer, A numerical study of the gas-liquid, two-phase flow maldistribution in the anode of a high pressure PEM water electrolysis cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 52-68.
- [28] A.C. Olesen, S.K. Kær, Flow field design for high-pressure PEM electrolysis cells, in: 1st International Conference on Electrolysis, 2017.
- [29] S. Rau, S. Vierrath, J. Ohlmann, A. Fallisch, D. Lackner, F. Dimroth, T. Smolinka, Highly Efficient Solar Hydrogen Generation—An Integrated Concept Joining III–V Solar Cells with PEM Electrolysis Cells, *Energy Technology*, 2 (2014) 43-53.
- [30] J. Seweryn, J. Biesdorf, T.J. Schmidt, P. Boillat, Communication—Neutron Radiography of the Water/Gas Distribution in the Porous Layers of an Operating Electrolyser, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2016) F3009-F3011.
- [31] M. Debe, S. Hendricks, G. Vernstrom, M. Meyers, M. Brostrom, M. Stephens, Q. Chan, J. Willey, M. Hamden, C.K. Mittelsteadt, Initial performance and durability of ultra-low loaded NSTF electrodes for PEM electrolyzers, *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (2012) K165-K176.
- [32] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, Y. Hasegawa, N. Yokoi, C. Hwang, M. Ishida, A. Kato, T. Yoshida, Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer, *International journal of hydrogen energy*, 35 (2010) 9550-9560.
- [33] X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *International journal of hydrogen energy*, 30 (2005) 359-371.
- [34] T. Zhao, Q. Bi, Co-current air–water two-phase flow patterns in vertical triangular microchannels, *International Journal of Multiphase Flow*, 27 (2001) 765-782.
- [35] J. Xu, P. Cheng, T. Zhao, Gas–liquid two-phase flow regimes in rectangular channels with mini/micro gaps, *International Journal of Multiphase Flow*, 25 (1999) 411-432.
- [36] H. Ide, A. Kariyasaki, T. Fukano, Fundamental data on the gas–liquid two-phase flow in minichannels☆, *International Journal of Thermal Sciences*, 46 (2007) 519-530.
- [37] K. Mishima, T. Hibiki, Some characteristics of air-water two-phase flow in small diameter vertical tubes, *International journal of multiphase flow*, 22 (1996) 703-712.

- [38] T. Fukano, A. Kariyasaki, Characteristics of gas-liquid two-phase flow in a capillary tube, *Nuclear Engineering and Design*, 141 (1993) 59-68.
- [39] L. Chen, Y. Tian, T. Karayiannis, The effect of tube diameter on vertical two-phase flow regimes in small tubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49 (2006) 4220-4230.
- [40] J.W. Coleman, S. Garimella, Two-phase flow regimes in round, square and rectangular tubes during condensation of refrigerant R134a, *International Journal of Refrigeration*, 26 (2003) 117-128.
- [41] K. Triplett, S. Ghiaasiaan, S. Abdel-Khalik, D. Sadowski, Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part I: two-phase flow patterns, *International Journal of Multiphase Flow*, 25 (1999) 377-394.
- [42] P. Chandran, S. Bakshi, D. Chatterjee, Study on the characteristics of hydrogen bubble formation and its transport during electrolysis of water, *Chemical Engineering Science*, 138 (2015) 99-109.
- [43] T. Cubaud, C.-M. Ho, Transport of bubbles in square microchannels, *Physics of fluids*, 16 (2004) 4575-4585.
- [44] X. Li, Y. Yortsos, Visualization and simulation of bubble growth in pore networks, *AIChE Journal*, 41 (1995) 214-222.
- [45] F. Arbabi, A. Kalantarian, R. Abouatallah, R. Wang, J.S. Wallace, A. Bazylak, Feasibility study of using microfluidic platforms for visualizing bubble flows in electrolyzer gas diffusion layers, *Journal of Power Sources*, 258 (2014) 142-149.
- [46] F. Arbabi, H. Montazeri, R. Abouatallah, R. Wang, A. Bazylak, Three-Dimensional Computational Fluid Dynamics Modelling of Oxygen Bubble Transport in Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzer Porous Transport Layers, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2016) F3062-F3069.
- [47] S.S. Lafmejani, A.C. Olesen, S.K. Kær, Analysing Gas-Liquid Flow in PEM Electrolyser Micro-Channels, *ECS Transactions*, 75 (2016) 1121-1127.
- [48] O.F. Selamet, P. Deevanhxay, S. Tsushima, S. Hirai, Visualization of Gas Bubble Behavior of a Regenerative Fuel Cell in Electrolysis Mode By Soft X-Ray Radiography, *ECS Transactions*, 58 (2013) 353-360.
- [49] M.A. Hoeh, T. Arlt, I. Manke, J. Banhart, D.L. Fritz, W. Maier, W. Lehnert, In operando synchrotron X-ray radiography studies of polymer electrolyte membrane water electrolyzers, *Electrochemistry Communications*, 55 (2015) 55-59.
- [50] O.F. Selamet, U. Pasaogullari, D. Spornjak, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M.D. Mat, Two-phase flow in a proton exchange membrane electrolyzer visualized in situ by simultaneous neutron radiography and optical imaging, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 5823-5835.
- [51] M.A. Hoeh, T. Arlt, N. Kardjilov, I. Manke, J. Banhart, D.L. Fritz, J. Ehlert, W. Lüke, W. Lehnert, In-operando neutron radiography studies of polymer electrolyte membrane water electrolyzers, *ECS transactions*, 69 (2015) 1135-1140.
- [52] F. de Beer, J.-H. van der Merwe, D. Bessarabov, PEM Water Electrolysis: Preliminary Investigations Using Neutron Radiography, *Physics Procedia*, 88 (2017) 19-26.
- [53] P. Boillat, D. Kramer, B.C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G.G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinohara, In situ observation of the water distribution across a PEFC using high resolution neutron radiography, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 546-550.
- [54] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau, J. Goebbels, J. Banhart, High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 188 (2009) 468-474.
- [55] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier, Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 174105.

- [56] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, N. Kardjilov, J. Banhart, W. Lehnert, Cross-sectional insight in the water evolution and transport in polymer electrolyte fuel cells, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 134106.
- [57] S. Lubetkin, The fundamentals of bubble evolution, *Chemical Society Reviews*, 24 (1995) 243-250.
- [58] Q. Chen, L. Luo, H.S. White, Electrochemical generation of a hydrogen bubble at a recessed platinum nanopore electrode, *Langmuir*, 31 (2015) 4573-4581.
- [59] J. St-Pierre, A.A. Wragg, Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells—Part I. Experimental, *Electrochimica acta*, 38 (1993) 1381-1390.
- [60] J. St-Pierre, A.A. Wragg, Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells—part II. Application in chlorine production, *Electrochimica acta*, 38 (1993) 1705-1710.
- [61] S.H. Ahn, I. Choi, H.-Y. Park, S.J. Hwang, S.J. Yoo, E. Cho, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, S.W. Nam, S.-K. Kim, Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis, *Chemical communications*, 49 (2013) 9323-9325.
- [62] G.M. Whitney, C.W. Tobias, Mass-transfer effects of bubble streams rising near vertical electrodes, *AIChE journal*, 34 (1988) 1981-1995.
- [63] S. Burgmann, M. Blank, O. Panchenko, J. Wartmann, μ PIV measurements of two-phase flows of an operated direct methanol fuel cell, *Experiments in fluids*, 54 (2013) 1513.
- [64] J. Lee, J. Hinebaugh, A. Bazylak, Synchrotron X-ray radiographic investigations of liquid water transport behavior in a PEMFC with MPL-coated GDLs, *Journal of power sources*, 227 (2013) 123-130.
- [65] R. Kaiser, *Bipolarplatten für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen aus thermisch und elektrisch hochleitfähigen thermoplastischen Kunststoffen: Rezeptierung, Herstellung, Charakterisierung und Anwendung*, Logos Verlag Berlin GmbH, 2008.
- [66] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 130-145.
- [67] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze, A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 588-600.
- [68] W. Bi, T.F. Fuller, Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 188-196.
- [69] A. Laconti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R. McDonald, Polymer electrolyte membrane degradation mechanisms in fuel cells—findings over the past 30 years and comparison with electrolyzers, *ECS Transactions*, 1 (2006) 199-219.
- [70] S. Grigoriev, K. Dzhus, D. Bessarabov, P. Millet, Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 20440-20446.
- [71] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chemical reviews*, 107 (2007) 3904-3951.
- [72] S. Cherevko, A.A. Topalov, A.R. Zeradjanin, G.P. Keeley, K.J. Mayrhofer, Temperature-dependent dissolution of polycrystalline platinum in sulfuric acid electrolyte, *Electrocatalysis*, 5 (2014) 235-240.
- [73] E. Kötzt, S. Stucki, Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode, *Journal of applied electrochemistry*, 17 (1987) 1190-1197.
- [74] K.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 734-739.

- [75] K.J. Mayrhofer, J.C. Meier, S.J. Ashton, G.K. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1144-1147.
- [76] M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, F. Fouda-Onana, Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 1353-1366.
- [77] S.B. Markus Holzmann, (Greenerity GmbH), Greenerity E400 product information sheet, Technical Data Sheet, (2017).
- [78] A. Kusoglu, Y. Tang, M. Lugo, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, Constitutive response and mechanical properties of PFSA membranes in liquid water, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 483-492.
- [79] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 1493-1498.
- [80] M. Doyle, S.K. Choi, G. Proulx, High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 34-37.
- [81] T. Arlt, A. Schroeder, K. Heyne, H. Riesemeier, K. Wippermann, W. Lehnert, I. Manke, In-operando investigation of the humidity condition and the swelling of a Nafion-based membrane in a DMFC with synchrotron X-ray imaging, *Journal of Power Sources*, 297 (2015) 83-89.
- [82] S. Stucki, G. Scherer, S. Schlagowski, E. Fischer, PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants, *Journal of applied electrochemistry*, 28 (1998) 1041-1049.
- [83] F.J. Hackemüller, M. Bram, E. Borgardt, O. Panchenko, M. Müller: Porous titanium current collectors for water electrolysis made by tape casting, EURO PM 2017, Milano, Italy, 1 Oct 2017 - 4 Oct 2017, (2017).
- [84] F.J. Hackemüller, E. Borgardt, O. Panchenko, M. Müller, M. Bram, Manufacturing of Large-Scale Titanium-Based Porous Transport Layers for Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis by Tape Casting, *Advanced Engineering Materials*, (2019) 1801201.
- [85] K. Frölich, Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen, KIT Scientific Publishing, 2015.
- [86] S. Diamond, Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and concrete research*, 30 (2000) 1517-1525.
- [87] C.A.L. y Leon, New perspectives in mercury porosimetry, *Advances in colloid and interface science*, 76 (1998) 341-372.
- [88] B. Zhang, S. Li, Determination of the surface fractal dimension for porous media by mercury porosimetry, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 1383-1386.
- [89] K. Bromberger, J. Ghinaiya, T. Lickert, A. Fallisch, T. Smolinka, Hydraulic ex situ through-plane characterization of porous transport layers in PEM water electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2018).
- [90] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, M.A. Ioannidis, L.M. Behra, In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 228-238.
- [91] H. Taira, H. Liu, In-situ measurements of GDL effective permeability and under-land cross-flow in a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 13725-13730.
- [92] M.S. Ismail, D. Borman, T. Damjanovic, D.B. Ingham, M. Pourkashanian, On the through-plane permeability of microporous layer-coated gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 10392-10402.

- [93] K. Rokosz, T. Hryniewicz, Comparative SEM and EDX analysis of surface coatings created on niobium and titanium alloys after Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), *Tehnički vjesnik-Technical Gazette*, 24 (2017) 465-472.
- [94] V. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 63-68.
- [95] L.A. Giannuzzi, Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice, Springer Science & Business Media, 2004.
- [96] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation, *Micron*, 30 (1999) 197-204.
- [97] S. Reyntjens, R. Puers, A review of focused ion beam applications in microsystem technology, *Journal of micromechanics and microengineering*, 11 (2001) 287.
- [98] C.A. Volkert, A.M. Minor, Focused ion beam microscopy and micromachining, *MRS bulletin*, 32 (2007) 389-399.
- [99] J. Hubbell, X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1keV to 20 MeV for Elements Z= 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, *NSTIR 5632*, (1995).
- [100] M.D. Abràmoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram, Image processing with ImageJ, *Biophotonics international*, 11 (2004) 36-42.
- [101] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature methods*, 9 (2012) 671.
- [102] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, M. Strobl, M. Dawson, J. Banhart, New trends in neutron imaging, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605 (2009) 13-15.
- [103] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, M. Strobl, M. Dawson, S. Williams, J. Banhart, Neutron tomography instrument CONRAD at HZB, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 651 (2011) 47-52.
- [104] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, R. Woracek, J. Banhart, CONRAD-2: the new neutron imaging instrument at the Helmholtz-Zentrum Berlin, *Journal of Applied Crystallography*, 49 (2016) 195-202.
- [105] N.I.o.T.N.A.a. Activation, verfügbar: <https://www.ncnr.nist.gov/cgi-bin/neutcalc>, (Online, abgerufen 08.08.2018).
- [106] X. Ren, S. Gottesfeld, Electro-osmotic drag of water in poly (perfluorosulfonic acid) membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001) A87-A93.
- [107] M. Watanabe, Y. Satoh, C. Shimura, Management of the water content in polymer electrolyte membranes with porous fiber wicks, *Journal of The Electrochemical Society*, 140 (1993) 3190-3193.
- [108] M. Schalenbach, M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 14921-14933.
- [109] D. Weng, J. Wainright, U. Landau, R. Savinell, Electro-osmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperatures, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 1260-1263.
- [110] M.A. Höh, Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse. Dissertation (2017).
- [111] S. Jeschke, R. Eggers, Experimentelle Ermittlung von Permeabilitäten für die Durchströmung von salinen Aquiferen mit CO₂, *Chemie Ingenieur Technik*, 10 (2013) 1605-1611.
- [112] E. Borgardt, Mechanische Charakterisierung von Sinterkörpern für die PEM-Elektrolyse, Masterarbeit, (2016).
- [113] O. Panchenko, E. Borgardt, W. Zwaygardt, F.J. Hackemüller, M. Bram, N. Kardjilov, T. Arlt, I. Manke, M. Müller, D. Stolten, W. Lehnert, In-situ two-phase flow investigation of

different porous transport layer for a polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer with neutron spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 390 (2018) 108-115.

[114] O. Panchenko, L. Giesenberg, E. Borgardt, W. Zwaygardt, N. Kardjilov, H. Marköter, T. Arlt, I. Manke, M. Müller, D. Stolten, W. Lehnert, Influence of Stoichiometry on the Two-Phase Flow Behavior of Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *Energies*, 12 (2019) 3.

Band / Volume 463

Simulation of Transport Processes through an Asymmetric Gas Separation Membrane

U. V. Unije (2019), xiv, 101 pp

ISBN: 978-3-95806-403-4

Band / Volume 464

Development, calibration and deployment of an airborne chemical ionization mass spectrometer for trace gas measurements

T. Khattatov (2019), 14, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-404-1

Band / Volume 465

IEK-3 Report 2019

Maßgeschneiderte Energieumwandlung für nachhaltige Kraftstoffe

D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2019), 171 pp

ISBN: 978-3-95806-410-2

Band / Volume 466

Initialinfrastruktur für Wasserstoffmobilität auf Basis von Flotten

F. Grüger (2019), V, 209 pp

ISBN: 978-3-95806-413-3

Band / Volume 467

Techno-ökonomische Analyse alternativer Wasserstoffinfrastruktur

M. E. Reuß (2019), 205 pp

ISBN: 978-3-95806-414-0

Band / Volume 468

Study on a miniaturized satellite payload for atmospheric temperature measurements

J. Liu (2019), 153 pp

ISBN: 978-3-95806-415-7

Band / Volume 469

Partitioning Water Vapor Fluxes by the Use of Their Water Stable Isotopologues: From the Lab to the Field

M. E. Quade (2019), XVI, 113 pp

ISBN: 978-3-95806-417-1

Band / Volume 470

Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen mittels thermischer Spritzverfahren

T. Kalfhaus (2019), VI, 126, XXX pp

ISBN: 978-3-95806-418-8

Band / Volume 471

Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische Faserverbundwerkstoffe

C. S. Gatzert (2019), II, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-422-5

Band / Volume 472

Coatings for Metallic Bipolar Plates in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells

R. Li (2019), II, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-425-6

Band / Volume 473

Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der Biomassevergasung

M. Ma (2019), VII, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-426-3

Band / Volume 474

Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle

B. Wienk-Borgert (2019), IV, 141 pp

ISBN: 978-3-95806-428-7

Band / Volume 475

Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

M. H. Frank (2019), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-430-0

Band / Volume 476

Partitioning of carbon dioxide exchange in rapidly and slowly changing ecosystems

P. Ney (2019), xvi, 95 pp

ISBN: 978-3-95806-431-7

Band / Volume 477

Massentransportphänomene in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs

U. Panchenko (2019), 107 pp

ISBN: 978-3-95806-433-1

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 477
ISBN 978-3-95806-433-1