Einfluss der Struktur der mikroporösen Schicht auf die Leistung einer PEM-Brennstoffzelle

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

Vorgelegt von

Dena Kartouzian

aus Teheran

2021

Die Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von September 2016 bis Mai 2021 am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung durchgeführt.

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Thorsten Bernhardt

Erster Gutachter: Prof. Dr. Werner Tillmetz

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Mika Lindén

Tag der Promotion: 30.07.2021

„Es geht nicht nur um die Fragestellung, sondern auch um
die Art und Weise, wie man versucht, sie zu lösen.“

Maryam Mirzakhani

Danksagung

Diese Arbeit fertigzustellen, wäre ohne die Unterstützung von mehreren Personen nicht möglich gewesen. Daher möchte ich an dieser Stelle allen beteiligten Personen meinen größten Dank aussprechen, die mich bei der Anfertigung meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Ich danke Herrn Professor Dr. Tillmetz für die Möglichkeit bei ihm zu promovieren, und für die ständige Unterstützung während der Promotion.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Joachim Scholta für die Betreuung sowie für seine stets klugen Ideen, die mir immer wieder den Tag retten konnten. Es war eine Ehre in seiner Abteilung arbeiten und promovieren zu dürfen. Diese Arbeit wäre ohne die hervorragende Hilfe, Unterstützung und Betreuung, die ich von Herrn Dr. Florian Wilhelm bekommen habe nicht möglich gewesen, daher einen besonderen Dank an ihn. Ich habe viel von ihm sowohl bei der Betreuung meiner Arbeit als auch bei der Zusammenarbeit gelernt.

Ich möchte mich bei den Kollegen am ZSW, Dr. Arezou Mohseninia, Jürgen Kaczerowski, Michael Liebert, Benjamin Wiedemann, Rainer Bittner, Robert Schlumberger und Tuan Anh Dao für die große geleistete Hilfe bei der Durchführung von Neutronenbildgebungs-Messkampagnen bedanken. Auch möchte ich Dr. Henning Marköter und Dr. Nikolay Kardjilov vom Institut Angewandte Materialforschung des Helmholtz Zentrums Berlin für die große Hilfe bei der Visualisierung des Wassers innerhalb der Brennstoffzelle meinen Dank aussprechen.

Mein Dank geht an die Studenten, die ich sowohl im Rahmen meiner Arbeit als auch außerhalb meiner Doktorarbeit betreuen durfte. Einen lieben Dank an Kerstin Fischinger für die viele gelungene Porositätsmessungen. Einen besonderen Dank an Claudia Pfeifer für die REM Aufnahmen, insbesondre bei der Hilfe zur Entwicklung einer Probevorbereitungsmethode für die Querschnittsbilder.

Meinen lieben ECB Kollegen danke ich für die netten Gespräche, Kaffeepausen, Unterstützungen und die Arbeitsatmosphäre, die sie geschaffen haben. Mein lieber Dank an meine Freunde, Nina, Zeynep, Markus, Oliver, Miriam und Michael, für das tagelange Korrekturlesen dieser Arbeit. Ich hatte Glück sie an meiner Seite zu haben.

Ich möchte meinen besonderen Dank meinen liebsten Geschwistern Annet und Aras aussprechen. Ohne euch, Euer Lachen, Euer Dasein wäre ich verloren. Nur durch Eure offenen Ohren während meiner Doktorarbeit und Eure kontinuierliche Hilfe ist mir diese Arbeit gelungen.

Liebster Baba, ich wünschte Du wärst da und ich konnte hier ruhig schreiben: „Danke an meine Eltern“. Es ist noch unglaublich für mich, dass Du vor ein paar Monaten von uns gegangen bist. Ich wünschte Dich beim Abschließen dieses Lebensschrittes an meiner Seite zu haben. Ich weiß, dass Du stolz auf mich wärst, wie Du es immer warst. Baba alles was ich habe und alles was ich bin ist wegen Dir und Mama. Dankeschön ist ein kleines Wort für die Wertschätzung, die ich für Dich habe.

Mama, wie kann ich mich überhaupt bei Dir bedanken! Du bist mein Idol. Ich konnte nur wegen deiner ununterbrochenen Unterstützung nach jedem Misserfolg, jeder Enttäuschung und jedem Verlust wieder aufstehen. Ich möchte diese Arbeit von meinem ganzen Herzen Dir widmen. Diese Arbeit wäre ohne Dich, ohne deine Ermutigungen und ohne deine Geduld nicht möglich. Danke.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung VII

Abbildungsverzeichnis I

Tabellenverzeichnis XI

Abkürzungsverzeichnis XIII

Formelsymbole XVI

Zusammenfassung XIX

Abstract XXIII

1. Einleitung 1

1.1 Motivation 1

1.1 Zielsetzung 2

2. Grundlagen der Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle (PEMFC) 5

2.1 Aufbau der Brennstoffzelle 6

2.1.1 Membran Elektrodeneinheit 10

2.1.1 Gasdiffusionslage 11

2.2 Thermodynamik 13

2.3 Strom-Spannungs-Charakteristik 16

2.3.1 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie 19

3. Grundlagen und Stand zum Wassertransport in der PEM Brennstoffzelle 21

3.1 Grundlage des Wassertransports in der PEMFC 21

3.2 Benetzbarkeit 24

3.2.1 Hydrophobe MPLs: 25

3.2.2 Hydrophile MPLs: 26

3.2.3 Multi-Schicht MPLs: 27

3.3 Porosität 28

4. Grundlagen und Stand zum Neutronen Bildgebung zur Analyse des Wasserhaushalts 31

4.1 Physikalische Grundlagen der Neutronen Bildgebung 32
4.2 State of the Art in Neutronen Bildgebung von PEM Brennstoffzellen..... 36
4.1 Aufbau der Neutronen Bildgebung 38
5. Untersuchung zum Einfluss der Benetzbarkeit der MPL**Fehler! Textmarke nicht definiert.**
5.1 Membran-Elektroden-Einheit..... 41
5.1.1 Kontaktwinkelmessungen 42
5.2 Herstellung und Modifikation der MPL..... 44
5.2.1 Aufbau der Tinte 44
5.2.1 Mischen..... 46
5.2.2 Beschichten..... 47
5.2.3 Wärmebehandlung 49
5.3 Ex-situ Charakterisierung der MPL 50
5.3.1 Rasterelektronenmikroskop 50
5.3.2 Permeabilitäts-Messungen..... 53
5.3.3 Porositäts-Messungen..... 54
5.4 Brennstoffzellentest 62
5.4.1 Kommerzielle MEAs..... 63
5.4.2 Hausgemachte MEAs 70
5.1 Wasserhaushalt 74
5.1.1 Neutronen-Radiographie 76
5.1.2 Neutronentomographie..... 87
6. Untersuchung zum Einfluss der Porosität der MPL..... 99
6.1 Modifikation der Porosität..... 99
6.2 Ex-situ Charakterisierung der GDL 103
6.2.1 Rasterelektronenmikroskop 103
6.2.2 Permeabilitätsmessungen 106
6.2.3 Porositätsmessungen 108

6.3 Brennstoffzellentest 113
6.4 Wasserhaushalt 119
6.4.1 Neutronen Radiographie 120
6.4.2 Neutronen-Tomographie 128
6.4.3 Polarisationskurve 136
7. Diskussion 139
7.1 Einfluss der Benetzbarkeit der MPL auf Leistung und Wasserhaushalt bezüglich der MEA 141
7.2 Einfluss der Porosität der MPL auf Leistung und Wasserhaushalt bezüglich der MEA 145
8. Ausblick 151
9. Literaturverzeichnis 153
Lebenslauf 169
Publikationen 171

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau der Dissertation 3

Abbildung 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Protonenaustauschmembran Brennstoffzelle. Luft und Wasserstoff erreichen die Elektroden durch die Kanäle des Flow Fields und die Gasdiffusionslagen an der Kathode bzw. Anode. Als Ergebnis der elektrochemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Luft wird Wasser produziert, das durch die Gasdiffusionslage und die Kanäle die Zelle verlässt. ..... **Fehler! Textmarke nicht definiert.**

Abbildung 3: Explosionszeichnung eines Brennstoffzellen Stacks mit 5 Zellen. Trennung der Komponenten der Zelle 1 zur Verschaffung eines Bildes einer PEM Brennstoffzelle.. 8

Abbildung 4: Beispiel Strom-Spanungs-Kennlinie einer PEM Brennstoffzelle mit den Spannungsverlusten in drei charakteristischen Bereiche: I) der Aktivierung Polarisation Bereich, II) der Ohm'sche Polarisation Bereich und III) der Konzentration Polarisation Bereich. 18

Abbildung 5: Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer PEM Brennstoffzelle mit linearisiertem Ionenaustauschwiderstand. 19

Abbildung 6: Schematischer Darstellung der Wassertransport Mechanismen innerhalb einzelnen Komponenten einer PEM Brennstoffzelle. Komponenten: Flow Field (FF), Gasdiffusionslage (GDL), Mikroporöse Schicht (MPL), Katalyse-Schicht (KS) und Protonen Austausch Membran (PEM) 22

Abbildung 7: Vergleich der Massenschwächungskoeffizienten der Elemente für thermische Neutronen und Röntgenstrahl (100 keV) in Abhängigkeit zu den Ordnungszahl der Elementen [129]. 34

Abbildung 8: Aufbau des Neutronen-Bildgebungs-Instruments ConRad (V7) am Helmholtz Zentrum Berlin [151] 39

Abbildung 9: Kameraaufnahmen von Wassertropfenplatzierung auf der Oberfläche der Gore MEA (oben) und Greenerity MEA (unten) zur Messung der Kontaktwinkel der Kathodenelektrode (links) und Anodenelektrode (rechts) 43

Abbildung 10: Messprinzip der SpeedMixer™ [155] 47

Abbildung 11: Darstellung der beschichteten MPLs mit unterschiedlichen Benetzbarkeiten. MPL I, MPL II und MPL III (Doppelschicht) sind entsprechend in GDL I, GDL II und GDL II beschichtet worden. 47

Abbildung 12: Lichtmikroskop-Bilder aufgenommen von der Oberfläche der einlagig beschichteten MPL (links) und zweilagig beschichteten MPL (rechts) mit identischer Tinte und identischem Trocken- und Wärmebehandlung-Vorgang. Die Bilder sind mit Keyence VHX-5000 Digitalmikroskop aufgenommen worden. 48

Abbildung 13: Temperaturverlauf des Wärmebehandlungsprozesses der MPL 49

Abbildung 14: REM Aufnahmen der drei untersuchten MPLs mit 500-facher Vergrößerung (Oben) und 10 k-Fach Vergrößerung (Unten). 50

Abbildung 15: REM Aufnahmen von MPL III (Doppelschicht MPL) mit steigender Vergrößerung 51

Abbildung 16: REM Querschnittsaufnahmen von MPL I beschichtet auf SGL 29BA..... 52

Abbildung 17: Das XRD Verhaltensmuster von SGL 29 BA Substratmaterial von der vorderen und hinteren Seite. Das XRD Verhaltensmuster des Probenhalters ist auch als Vergleichspunkt dargestellt. 53

Abbildung 18: Porenvolumenverteilung und kumuliertes Porenvolumen in Abhängigkeit vom gemessenen Porenradius für MPL I, MPL II und MPL III beschichtet auf ein 29BA GDL Substrat. Der Porenradius wurde mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. 56

Abbildung 19: Porenvolumenverteilung und kumuliertes Porenvolumen in Abhängigkeit vom gemessenen Porenradius für 29BA GDL Substrat und kommerzielle GDL 29 BC. Der Porenradius wurde mit Quecksilberporosimetrie bestimmt. 57

Abbildung 20: Gemessene Kompression unter dem Flow Field von einer zur Durchführung der Neutronen-Tomographie entwickelten Spezial-Zelle (King-Zelle) mit einem LLLW Fuji-Papier 58

Abbildung 21: μCT Bildausschnitt eines GDL Stapels basierend auf GDL I mit 20% PTFE, GDL II mit 40% PTFE und Doppelschicht GDL III unter 1 MPa Verpressung. 60

Abbildung 22: μCT 2D Graustufen-Abbildung einer Ebene innerhalb der MPL und der GDL Substrat und die entsprechenden segmentierten Bilder von 29BA-MPL IV mit 30 μm beabsichtigten Poren. Die Bilder sind in DataViewer erzeugt. 61

Abbildung 23: Mittels Skyscan 1172 μCT gemessene Dickenänderung (Schwarze Linien) und die aus den Bildern gerechnete Porositätsänderung unter steigender Verpressung (Rote Linien) für GDL-Substrate (linkes Diagramm) und MPL Schichten (rechtes Diagramm) 62

Abbildung 24: 25 *cm*2Fuel Cell Technologies Brennstoffzelle-Hardware eingesetzt für Stromspannungs-kennlinienaufnahme 62

Abbildung 25: Anfahrprozedur für 25 cm² Fuel Cell Technologies Brennstoffzellen betrieben am G20 Greenlight Teststand bei 80°C, 150 kPag und 100% relative Feuchte in drei Phasen; i) Zyklieren der Stromstärke zwischen 6 A und 14 A. ii) erste Polarisationskurve. iii) zweite Polarisationskurve. 65

Abbildung 26: Polarisationskurven und entsprechende Hochfrequenz-Widerstände gemessen unter Betriebsbedingung I (RH=70%, T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa_g, s_A= 1,3, s_C=3) für variierte Kathoden MPLs kombiniert mit Gore™ MEA oder Greenerity® MEA (Diagramm A). Aktivierungsbereich der Polarisationskurve in Diagramm B und Näheres Vergleich der HFR der Gore™ MEA beinhaltende Zellen in Diagramm C. 66

Abbildung 27: Polarisationskurven und entsprechender Hochfrequenz-Widerstand gemessen unter Betriebsbedingung II (RH=100%, T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa_g, s_A= 1,3, s_C=3) für unterschiedliche Kathoden-MPLs kombiniert mit der Gore™ MEA oder der Greenerity® MEA (Diagramm A). Der Aktivierungsbereich der Polarisationskurve ist in Diagramm B und der Vergleich der HFR Gore™ MEA beinhaltenden Zellen ist vergrößert in Diagramm C dargestellt. 68

Abbildung 28: Polarisationskurven und entsprechender Hochfrequenz-Widerstand gemessen unter Betriebsbedingung III (RH=120%, T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa_g, s_A= 1,3, s_C=3) für variierte Kathoden-MPLs kombiniert mit Gore™ MEA oder Greenerity® MEA (Diagramm A). Der Aktivierungsbereich der Polarisationskurve ist in Diagramm B und ein vergrößerter Vergleich des HFR der Gore™ MEA beinhaltenden Zellen ist in Diagramm C zu sehen 69

Abbildung 29: Strom-Spannungs-Kurven gemessen in der 25 cm² Fuel Cell Technologies-Zelle unter T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa_g, s_A= 1,3, s_C=3 mit drei unterschiedlichen relativen Feuchten von RH=70%, RH=100% und RH=120% auf der Anode und der Kathode. 71

Abbildung 30: Einfluss der Hydrophobizität der Kathoden-GDL auf der Strom-Spannungs-Kennlinie für Hausgemachte Referenz MEA I-I (Linkes Diagramm) und hydrophobierte MEA I-II (Rechtes Diagramm). Die Kennlinien sind in einer 25 cm² Fuel Cell Technologies-Zelle unter T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa_g, s_A= 1,3, s_C=3 und drei unterschiedlichen relativen Feuchten von RH=70%, RH=100% und RH=120% auf der Anode und der Kathode gemessen worden. 72

Abbildung 31: Einfluss der Hydrophobizität der Elektrodenschicht auf der Strom-Spannungs-Kennlinie für Hausgemachte Referent GDL I (Linkes Diagramm) und mehr hydrophobierte GDL II (Rechtes Diagramm). Die Kennlinien sind in 25 cm² Fuel Cell Technologies-Zelle unter T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa_g, s_A= 1,3, s_C=3 und drei unterschiedlichen relative Feuchten von RH=70%, RH=100% und RH=120% auf der Anode und der Kathode gemessen worden. 73

Abbildung 32: Explosionsdarstellung der zur Neutronen-Bildgebung ausgestellte Miniatur-Zelle 75

Abbildung 33: Der Neutronenbildgebungsaufbau der Miniaturbrennstoffzelle in der ConRad Anlage der HZB. 76

Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf der Wasserdickenbilder berechnet aus Neutronenradiographie-Aufnahmen im stationären Zustand für die Zelle 1-1 mit Referenz-MEA I-I und Referenz Kathoden-GDL I-I. Die Zelle ist unter 120% relativer Feuchte und der Stromdichte $i = 1Acm2$ gefahren worden. 77

Abbildung 35: Aufteilung der Neutronenradiographie-Bilder in verschiedene Bereiche (schwarz eingerahmt) zur Berechnung der Wasserakkumulationsdynamik der Zelle: a) Anodenkanäle, b) Kathodenkanäle, c) innerhalb GDLs und der MEA, d) Anodenhälfte der GDLs und MEA und e) Kathodenhälfte der GDLs und MEA. 78

Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der **Wasserdicke in den** separierten Bereichen innerhalb der Zelle. Abgebildet in dem linken Diagramm sind alle Bereiche der Zelle. Die Wasserdickenaufteilung in die Kanäle der Anode und in die Hälfte der GDLs und

MEA an der Anode und dementsprechend in die gesamte Anode im mittleren Diagramm. Ein analoges Diagramm für die Kathode ist rechts zu sehen. 79

Abbildung 37: Zeitliche Entwicklung diverser Messparameter der Zelle 1-1 gegenübergestellt mit der Entwicklung der Wasserdicke innerhalb der Anode. Die Zelle hat eine Referenz MEA I-I und Referenz Kathoden GDL I und wurde bei stationärem Betrieb mit 120% relativer Feuchte und 1 A/cm² Stromdichte untersucht. 80

Abbildung 38: Temporäre Entwicklung der Wasserakkumulation in Zelle 1-1 mit Referenz MEA I-I und Referenz Kathode GDL I unter 120% relativer Feuchte und 1 A/cm² Stromdichte, quantitativ betrachtet in den Kanälen und Aktivschichten innerhalb der Kathode und der Anode in den linken Diagrammen. Die entsprechenden aufgenommenen Wasserbilder mittels Neutronen-Radiographie sind für 8 unterschiedlichen Zeitpunkte während eines Peak-Entwicklung rechts wiedergegeben. 82

Abbildung 39: Einfluss der Kathoden-GDL-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit der Referenz MEA I-I; Zelle 1-1 mit Referenz Kathoden GDL I (Magenta) und Zelle 1-2 mit der hydrophoben GDL II (Blau). 83

Abbildung 40: Einfluss der Kathoden-GDL-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit der hydrophoben MEA I-II; Zelle 1-3 mit Referenz Kathoden GDL I (dunkelgrün), Zelle 1-4 mit hydrophoben Kathoden GDL II (orange) und Zelle 1-5 mit Doppelschicht GDL III (hellgrün) 85

Abbildung 41: Einfluss der MEA-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit dem Referenz Kathoden-GDL I; Zelle 1-1 mit Referenz MEA I-I (Magenta), und Zelle 1-3 mit hydrophoben MEA I- II (dunkelgrün) 86

Abbildung 42: Einfluss der MEA-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit dem hydrophoben Kathoden GDL II; Zelle 1-2 mit Referenz MEA I-I (hellblau), und Zelle 1-4 mit hydrophoben MEA I- II (Orange) 87

Abbildung 43: Bildausschnitte einer Tomographieaufnahme der Zelle 1-4 (Hydrophobe MEA I-II und hydrophobe Kathoden GDL II). I) Bildausschnitt innerhalb Kathoden-GDL und II) Bildausschnitt innerhalb den Kathodenkanälen; a) Trockene Zelle, b) Betriebene Zelle, c) Wasserverteilung. III) 3D Rendern der Wasserverteilung innerhalb der Zelle .. 89

Abbildung 44: Auswahl der Region of Interest (ROI) zur Untersuchung der Wasserverteilung innerhalb der Neutronen Tomographie Bilderstapel, so dass die Kanalbiegungen eliminiert werden (Linkes Bild). Schnittdarstellung A-A der ROI (Oberes rechte Bild), sodass die Wasserverteilung in-plane unter Kanal (gelbe Kasten) und unter Steg (rote Kasten) untersucht werden kann. Entsprechend gewonnene Wasserdichteverteilung in unteres Diagramm. Erklärung anhand Tomogramm der Zelle 1-4. 90

Abbildung 45: Aus Tomographie Bilderstapel gewonnene Wasserdichte, Porosität und Sättigungsgrad in den MEA und GDLs unter den Kanälen oder unter den Stegen der Flow Field für Zelle 1-2, 1-3, 1-4 und 1-5. Die vollen Linien in Rot (unter Steg) und Blau (unter Kanal) zeigen die auf volle Flow Field Material normalisierte Grauwert der Schichten. 92

Abbildung 46: Wasserdichteverteilung in in-plane Richtung gemittelt unter den **Kanälen** (**Linkes Diagramm**) für die Zellen 1-2 (blaue Linie) mit Referenz MEA I-I und hydrophobe Kathoden GDL II, Zelle 1-3 (schwarze Linie), Zelle 1-4 (grüne Linie) und Zelle 1-5 (rote Linie) mit hydrophobe MEA I-II und entsprechen mit Referenz Kathoden GDL I, hydrophoben Kathoden GDL II und Doppelschicht Kathoden GDL III. Wassersättigungsverteilung binnen aktiv Schichten innerhalb derselben Region (**Rechtes Diagramm**) für die benannten Zellen. 93

Abbildung 47: Wasserdichteverteilung in in-plane Richtung gemittelt unter den **Stegen** (**Linkes Diagramm**) für die Zellen 1-2 (blaue Linie) mit Referenz MEA I-I und hydrophobe Kathoden GDL II, Zelle 1-3 (schwarze Linie), Zelle 1-4 (grüne Linie) und

Zelle 1-5 (rote Linie) mit hydrophober MEA I-II und entsprechend mit Referenz Kathoden- GDL I, hydrophober Kathoden-GDL II und Doppelschicht Kathoden-GDL III. **Wassersättigungsverteilung innerhalb der Aktivschichten (Rechtes Diagramm).** 95

Abbildung 48: Polarisationskurven gemessen unter 50°C, 70 kPag auf der Anode, 60 kPag auf der Kathode und 120% relativer Feuchte für die Zellen, die für die bildgebenden Neutronen-Messungen eingesetzt worden sind. Einfluss der Benetzbarkeit der Kathoden GDL für Zellen mit Referenz MEA I-I in Diagramm **A**; Einfluss der Benetzbarkeit der Kathoden-GDL für Zellen mit hydrophober MEA I-II in Diagramm **B**; Einfluss der Benetzbarkeit der MEA für Zellen mir Referenz Kathoden-GDL I in Diagramm **C** und Einfluss der Benetzbarkeit der MEA für Zellen mit hydrophoben GDL II in Diagramm **D**. 97

Abbildung 49: Schematische Darstellung der zwei zu untersuchenden unterschiedlich perforierten Beschichtungen 102

Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von GDLs beim Einsatz von 30 µm PMMA Partikeln (Chemisnow® MX-3000); A) GDL IV beschichtet auf SGL 29 BA Substrat; B) GDL VII beschichtet auf Freudenberg Substrat. 104

Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von GDLs beschichtet auf Freudenberg-Substrat; A) GDL VI ohne Porenbildner; B) Doppelschicht GDL VIII mit 30 µm PMMA (Chemisnow® MX-3000) Partikeln innerhalb der ersten Schichtlage und 1,5 µm PMMA Partikel (Chemisnow® MX-150) innerhalb der zweite Schichtlage 105

Abbildung 52: Permeabilität der GDL gemessen mittels Gurley Densometer. Gruppierte Darstellung der GDLs beschichtet auf SGL 29 BA und GDLs beschichtet auf Freudenberg Substrat 108

Abbildung 53: Porenvolumenverteilung und kumulierte Porenvolumen in Abhängigkeit von Porenradius gemessen mit Quecksilberporosimetrie für GDLs mit absichtlicher Porositätsvariation in der MPL Schicht beschichtet auf GDL-Substrat SGL 29BA 109

Abbildung 54: Porenvolumenverteilung und kumulierte Porenvolumen in Abhängigkeit von Porenradius gemessen mit Quecksilberporosimetrie für GDLs mit absichtliche Porositätsvariation in der MPL-Schicht beschichtet auf GDL-Substrat SGL 29BA..... 110

Abbildung 55: Mittels Skyscan 1172 μCT gemessene Dickenänderung (Schwarze Linien für GDLs mit einem 29BA Substrat, blaue Linien für GDLs mit ein Freudenberg Substrat) und die aus den Bildern gerechneten Porositätsänderung unter steigender Verpressung (Rote Linien für GDLs mit ein 29BA Substrat, orange Linien für GDLs mit ein Freudenberg Substrat) für GDL-Substrate (linkes Diagramm) und MPL-Schichten (rechtes Diagramm). 111

Abbildung 56: Polarisationskurven aufgenommen bei drei unterschiedlichen relativen Feuchten, rot) trockener Betrieb RH = 70%; hellblau) feuchter Betrieb RH = 100%, dunkelblau) überfeuchter Betrieb RH = 120 %; für die sechs Zellen mit sechs unterschiedlichen Kathoden-GDLs. 115

Abbildung 57: Strom-Spannungskurven aufgenommen in 25 cm² Zelle für sechs unterschiedlich poröse Kathoden-GDLs bei 70% relativer Feuchte (A), 100% relativer Feuchte (B) und 120% relativer Feuchte (C) 118

Abbildung 58: Eingestellter Stromverlauf an Zellen bei einer Radiographie-Aufnahme in Strichlinie und währenddessen jeweils gemessene Spannungsverläufe in durchgängigen Linien 121

Abbildung 59: Mittels Neutronen-Radiographie gemessene Wasserdickenverteilung innerhalb Zelle 2-III (MEA mit 5 Gew.% PS Partikeln und Kathoden-GDL mit 10 Vol.% 30 μm PMMA-Partikeln) in through-plane Richtung; A) Bei 0,25 $Acm-2$, B) Bei 0,5 $Acm-2$, C) 0,75 $Acm-2$ und D) Bei 1 $Acm-2$ 122

Abbildung 60: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der GDLs und der MEA Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet. 123

Abbildung 61: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Anodenhälfte der GDLs und der MEA-Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet. 124

Abbildung 62: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Kathodenhälfte der GDLs und der MEA-Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet. 125

Abbildung 63: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Anoden Kanälen Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet. 126

Abbildung 64: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Kathoden Kanälen Bereich abgebildet in (B). Zu Grunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet. 127

Abbildung 65: Bildausschnitte einer Tomographieaufnahme der Zelle 2-III (MEA II-II mit 5 Gew.% PS Partikeln und Kathoden GDL IV mit 10 Vol.% 30 μm PMMA Partikeln). A) Bildausschnitt innerhalb Kathoden-GDL und B) Bildausschnitt innerhalb der Kathodenkanäle; i) trockene Zelle, ii) betriebene Zelle, iii) Wasserverteilung. 129

Abbildung 66: Verteilung der Wasserdichte innerhalb der Zelle (durchgängige Linien) dargestellt für unter dem Steg (grün) und unter dem Kanal (blau). Verteilung der Porosität innerhalb der aktiven Schichten (gepunktete Linien) dargestellt für unter dem Steg (grün) und unter dem Kanal (blau). Verteilung der Sättigung innerhalb der aktiven Schichten (gestrichelte Linien) dargestellt für unter dem Steg (grün) und unter dem Kanal (blau). 131

Abbildung 67: Anhand Neutronen-Tomographie gemessene Verteilung der Wasserdichte (A) innerhalb der Zelle und entsprechend die Wassersättigung (B) innerhalb der aktiven Schichten für die fünf Brennstoffzellen mit variierender Porosität der Schichten im Bereich unter dem Kanal..... 132

Abbildung 68: Anhand Neutronen-Tomographie gemessene Verteilung der Wasserdichte (A) innerhalb der Zelle und entsprechend die Wassersättigung (B) innerhalb der aktiven Schichten für die fünf Brennstoffzellen mit variierender Porosität der Schichten im Bereich unter dem Steg. 134

Abbildung 69: Polarisationskurven von den fünf für Neutronen-Bildgebung vorbereiteten Miniaturzellen. Kennlinien aufgenommen bei 50°C, 60 kPa Überdruck auf der Anode und 70 kPa Überdruck auf der Kathode und 120% relativer Feuchte. 136

Abbildung 70: Für Zellen mit der Gore MEA und modifizierte GDL I, II und III gemessene Zellspannung in 25 cm² Zell-Hardware bei höchsten Stromdichte, die alle drei Zellen erreichen konnten unter drei unterschiedlichen Betriebsbedingungen;

Trockener Betrieb mit RH=70% (RH≡ relative Feuchte); Feuchter Betrieb mit RH=100% und Überfeuchter Betrieb mit RH=120%. 143

Abbildung 71: Für Zellen mit der hydrophoben MEA I-II und modifizierter GDL I, II und III gemessene Zellspannung in 25 cm² Zell-Hardware bei der höchsten Stromdichte, die alle drei Zellen erreichen konnten unter drei unterschiedlichen Betriebsbedingungen; Trockener Betrieb mit RH=70% (RH≡ relative Feuchte); Feuchter Betrieb mit RH=100% und Überfeuchter Betrieb mit RH=120%. 144

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften der ausgewählten kommerziellen Membran Elektroden Einheiten. 42

Tabelle 2: Eigenschaften der Im Hause hergestellten unterschiedlich hydrophoben Membran Elektroden Einheiten 42

Tabelle 3: Kontaktwinkel vom Wassertropfen auf der Elektrodenoberfläche gemessen mit einem Goniometer. 43

Tabelle 4: Eigenschaften der 3M™ Dyneon™ PTFE Dispersion TF 5035GZ 45

Tabelle 5: Zusammensetzung und Eigenschaften der hergestellten mikroporösen Schichten 46

Tabelle 6: Luft-Permeabilitätszahl der drei GDLs berechnet über die Dicke der GDLs ... 54

Tabelle 7: Porosität der Variation der GDLs gemessen mit Pyknometer mithilfe der gemessenen Dichten unter 20 °C und Quecksilberporosimetrie 56

Tabelle 8: Zusammensetzung der Brennstoffzelle zur Charakterisierung der Leistung mit dem Einsatz der zwei unterschiedlich benetzbaren kommerziellen MEAs (Greenerity™ (H500) und Gore™ (Primea® Exp. Mesga)) und die drei unterschiedlich benetzbaren selbsthergestellten Kathoden MPLs 63

Tabelle 9: Betriebsbedingungen der Brennstoffzellentests unter Verwendung der 25 cm² Fuel Cell Technologies Zelle 64

Tabelle 10: Zusammensetzung der Brennstoffzelle zur Charakterisierung der Leistung mit dem Einsatz der zwei unterschiedlich benetzbaren, hausgemachten MEA und den drei unterschiedlich benetzbaren, selbsthergestellten Kathoden-MPLs. 70

Tabelle 11: Betriebsbedingung bei der Operation der Zelle für die Neutronenbildgebung. 76

Tabelle 12: Zusammensetzung der MPL-Tinten 100

Tabelle 13: Eigenschaften der eingesetzten kommerziellen GDL-Substrate zur Beschichtung der Kathoden-MPLs 101

Tabelle 14: Zusammensetzung der MPL Schicht mit Modifikation der Porosität mittels Einsatzes von monodispersen PMMA Partikeln 102

Tabelle 15: Luft-Permeabilitätszahl der GDLs berechnet über die Dicke der GDLs mittels Gurley Densometer. Auf SGL 29 BA Substrat beschichtete GDLs sind grau hinterlegt. 107

Tabelle 16: Zusammensetzung der Brennstoffzellen zur Charakterisierung der Leistung beim Einsatz der unterschiedlich porösen selbsthergestellten Kathoden-MPLs 113

Tabelle 17: Zusammensetzung der Brennstoffzellen mit unterschiedlich porösen selbsthergestellten Kathoden-MPLs und MEAs zur Charakterisierung des Wasserhaushalts mittels Neutronenbildgebung 119

Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional
Al	Aluminum
BD	Back diffusion
BER II	Berliner Experimentier-Reaktor (Neutronen-Reaktor)
BPP	Bipolar Platte
bzw.	Beziehungsweise
C	Kohlenstoff
CCD	Charged Coupled Device
CCM	Catalyst coated Membrane (katalysatorbeschichteten Membran)
Cd	Cadmium
CL	Catalyst Layer
Co	Kobalt
CONRAD	Beamline für Neutronenmessung (Cold Neutron Radiography)
COR	Carbon Oxidation Reaction
Cu	Kupfer
D_2O	Schweres Wasser (Deuteriumoxid)
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
e^-	Elektron
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrochemische Impedanz Spektroskopie)
EOD	Electro-osmotic drag
Fa.	Firma
FEP	Ethylen-Propylen
FF	Flow Field
Gd	Gadolinium
Gd_2O_2S	Gadolinium oxysulfide (Gadox)
GDL	Gas Diffusion Layer (Gas Diffusionslage)
Gew.	Gewichtsanteil
H^+	Wasserstoff Ion
H_2	Wasserstoff Moleküle
H_2O	Wasser Moleküle
H_3O^+	Oxonium Ion
HFR	High Frequency Resistance
Hg	Quecksilber

HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
KS	Katalysator Schicht
Li	Lithium
Li_2CO_3	Lithiumcarbonat
µCT	Micro Computer Tomography
Mag	Vergrößerung in REM Bilder
MC	Methylcellulose
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrode Assembly (Membran-Elektroden-Einheit)
MPL	Micro porous layer (mikroporöse Schicht)
MRI	Magnetic resonance imaging
NCNR	NIST Center for Neutron Research
NEUTRA	NEUtron Transmission RAdiography
Ni	Nickel
^{58}Ni	Nickelisotop
NIP II	Nationales Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (II)
NIST	National Institute of Standard
NMR	Nuclear magnetic resonance
0_2	Sauerstoff Moleküle
OCV	Open Circuit Voltage
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PCFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PDMS	Polydimethylsiloxane
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PFSA	PerFluoroSulfonic Acid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PSI	Paul-Scherer-Institut
Pt	Platin
PTFE	PolyTetraFluoroEthylene
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RH	relative humidity (relative Feuchte)
ROI	Region of Interest (Region von Interesse)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TiO_2	Titandioxid
VOI	Volume of Interest (Volumen von Interesse)
Vol.	Volumenanteil
XRD	X-Ray Diffractometer (Röntgendiffraktometer)
ZnS	Zinksulfid
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Formelsymbole

Lateinische Buchstaben

a_t	Mittlere Grauwert der Pixel in Neutronen-Bildgebung	[-]
D	Breite der Apertur auf dem Neutronen-Strahlengang	[m]
d	Auflösung eines projizierten Punkt in Neutronen-Bildgebung	[m]
d_{Pore}	Porendurchmesser in Washburn-Gleichung	[m]
$E_{Cell,rev}$	reversible Zellspannung	[V]
F	Faraday'sche Konstante	[A · s/mol]
h	Tintenspalt zu dem Substrat (Nassfilmdicke)	[m]
I	Strom	[A]
	Strahlintensität	[W/m²]
i	Stromdichte	[A/cm²]
L	Länge des Neutronen-Strahlengangs	[m]
l	Abstand der Probe zu dem Detektor bei Neutronen-Bildgebung	[m]
N	Molanzahl	[-]
p	Druck	[Pa]
R	Gaskonstante	[J/(mol·K)]
T	Temperatur	[K]/[°C]
V	Volumen	[m³]
v	Beschichtungsgeschwindigkeit	[m/s]
W_{el}	elektrische Arbeit	[J]
W_{Voxel}	Wasserdichte eines Voxels eines Neutronen-Tomographie-Bildes	[g/cm³]
x	Mittlere Grauwert in den Kanälen in Neutronen-Bildgebung	[-]
z	Wertigkeit eines Ions	[-]
Z	Impedanz	[Ω]

Griechische Buchstaben

γ	Oberflächenenergie	[J/m²]
∂E	Änderung der Spannung	[V]
ΔG	Änderung der Gibbs'sche freie Energie	[J]

ΔH	Änderung der Enthalpie	[J]
ΔS	Änderung der Entropie	[J/K]
Δv	Änderung der Molzahlen	[mol]
ε	Porosität	[%]
θ	Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene	
	in XRD Messung (Braggwinkel)	[°]
	Innere Kontaktwinkel des Quecksilbers in Washburn-Gleichung	[°]
θ_Y	Young-Kontaktwinkel	[°]
κ	Permeabilität	[m²]
μ	lineare Massenschwächungskoeffizient	[cm²/g]
ρ	Dichte	[g/cm³]
τ	Schergeschwindigkeit	$[s^{-1}]$
ϕ_{PMMA}	Volumenanteil an PMMA in MPL-Schicht	[%]

INDIZES

0	Thermodynamische Referenzzustand Austauschstromdichte Ausgangsstrahlintensität ohne Abschwächung
akt	Aktivierungsbereich
An	Anode
diff	Diffusionslimitierender Bereich
g	Gas
Ka	Kathode
l	Flüssig (liquid)
lim	Limitierende Stromdichte
mem	Membran
ohm	Ohm'scher Bereich
p	Konstanter Druck
rev	reversible Teil der Zellspannung
s	Solid (Feststoff)
u	unten (Heizwert)
v	Vapor (Dampf)
über	Übergangs- (Crossover) Spannung

Zusammenfassung

Brennstoffzellen gewinnen in nachhaltigen Energiesystemen immer mehr an Bedeutung. Die Niedertemperatur Protonenaustauschmembran (PEM, aus dem Englischen: *Proton Exchange Membrane*) -Brennstoffzellen erweisen sich als eine erfolgreiche und vielversprechende Technologie als Energiewandler in Transportanwendungen. Um die Funktion und die Lebensdauer der PEM Brennstoffzelle gewährleisten zu können, ist ein funktionierender Wasserhaushalt in den beiden Elektroden – Kathode und Anode - der Zelle entscheidend. In dieser Arbeit werden verschiedene Eigenschaften der gas- und wasserführenden kathodenseitigen mikroporösen Schicht (MPL, aus dem Englischen: *Micro Porous Layer*) an die Eigenschaften der angrenzenden Elektrodenschicht angepasst, um die Leistung der Zelle zu optimieren. Dies wird mittels Brennstoffzellen–Tests und Bildgebungstechniken untersucht.

Im Gegensatz zum bisher aus der Literatur bekannten Vorgehen wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals die funktionalen Schichten Elektrode und MPL simultan miteinander optimiert. Im Gegensatz zum für gewöhnlich verwendeten Ansatz, jede Komponente einzeln gegen Referenzmaterialien bei den übrigen Komponenten zu optimieren, berücksichtigt dieser Ansatz in besonderem Maße das Zusammenwirken der Komponenten. Dies wurde durch praktische Erfahrungen mit verschiedenen Materialkombinationen und insbesondere auch durch Modellierungsergebnisse [Pournemat[1]] motiviert, die zeigen, dass insbesondere die Grenzschicht zwischen Elektrode und MPL kritisch für den Wasserhaushalt ist.

Durch die Bildgebungstechniken Neutronenradiographie und -tomographie werden Analysen des Wassergehalts auf mikroskopischer Ebene innerhalb der Schichten der Zelle möglich. Mit diesen Techniken wird der Einfluss der Modifikationen auf den Wasserhaushalt der Zelle untersucht, welche die gemessenen Änderungen in der Leistung erklären können. Zur Neutronenbildgebung wird eine speziell entwickelte Zelle verwendet, die eine gute Durchstrahlbarkeit bei gleichzeitig realistischen lokalen Betriebsbedingungen im abgebildeten Bereich ermöglicht. So lässt sich mit dieser Technik z.B. zeigen, warum der Einsatz einer besonders hydrophoben MPL in Kombination mit einer nicht-hydrophobierten Elektrode keine optimale Leistung ergibt. Es ergibt sich eine Erhöhung des Wassergehalts in den Elektroden und den Gasdiffusionslagen (GDL) der Zelle. Diese verminderte Wasserentfernung aus der Zelle führt dementsprechend dazu, dass die Leistung dieser Zelle unter höheren Stromdichten niedriger ist als die Leistung

der Zelle, in der beide Elektroden und GDL die geringste Hydrophobierung haben. Die zum Zweck dieser Arbeit erzeugten Schichten wurden weiterhin mit unterschiedlichen ex-situ Methoden (Rasterelektronenmikroskopie, Quecksilber-Porosimetrie, Micro Computertomographie, Luft-Permeabilität) charakterisiert.

Für diese Arbeit wurde zunächst durch Variation des Polytetrafluoroethylen (PTFE)-Gehalts der MPL zwischen 20- 40 Gew. %, die Benetzbarkeit dieser Schicht modifiziert. Die modifizierten MPLs wurden an MEA[1] (Membran Elektroden Einheit)-Schichten mit Elektroden unterschiedlicher Hydrophobizitäten auf ihre Leistungsfähigkeit getestet. Unter feuchten Bedingungen zeigt eine Zelle mit hydrophober Elektrode eine höhere Leistung, wenn die eingesetzte MPL auch hydrophob gewählt ist. So zeigt eine Brennstoffzelle mit Elektroden, die mittels 5 Gew.% PTFE Gehalt hydrophobiert sind, zusammen mit einer Kathoden-MPL mit erhöhtem PTFE-Gehalt von 40 Gewichts-% PTFE im Vergleich zu einer Zelle mit Referenz-MPL (20 Gew.-% PTFE) eine um 0,2 V höhere Spannung bei einer Stromdichte von 1 A/cm².

Weiterhin wurde die Porosität der MPL durch die Zugabe von zwei Sorten monodispersen kugelförmigen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Partikeln mit 1,5 µm bzw. mit 30 µm Durchmesser modifiziert. Bereits der Einsatz von 10 Vol.% 1,5 µm PMMA Partikeln in eine MPL-Lage, die direkt an die Elektrode angrenzt, erhöht die Spannung der Zelle unter feuchten Bedingungen und bei einer Stromdichte von 3 A/cm² um 0,05 V. Die miteinander vernetzten Makroporen innerhalb der MPL verbessern gleichzeitig den Wasserhaushalt und den Gastransport in der Zelle.

Als beste Kombination hat sich eine Elektrode mit erhöhter Porosität kombiniert mit einer doppellagigen Kathoden-MPL erwiesen. Für letztere wurde die Porosität für die zur Elektrode bzw. für die zum GDL-Substrat weisende Schicht unterschiedlich angepasst. Die an die Elektrode angrenzende Lage besitzt zusätzlich erzeugte Poren mit 1,5 µm Durchmesser, die an das GDL-Substrat angrenzende Lage Poren mit 30 µm Durchmesser. Bei der mit diesen Komponenten aufgebauten Zelle konnte mittels Neutronen-

[1] Mit MEA (englische Abkürzung für Membran-Elektroden-Einheit: *Membrane Electrode Assembly*) wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Einheit aus Membran und den beiden Elektrodenschichten bezeichnet. Dies entspricht der Definition von z.B. Lit. [173]. Davon abweichend existieren auch Definitionen, bei denen mit MEA die gesamte Einheit aus Gasdiffusionslagen und CCM (engl. *Catalyst Coated Membrane*) bezeichnet wird.

Tomographie eine deutliche Erhöhung der Wassersättigung innerhalb der Membran und gleichzeitig ein steiler Sättigungsverlust von der Elektrode bis oberhalb der Kanäle beobachtet werden. Dieser optimierte Wasserhaushalt führt zu einer Verminderung des Membranwiderstands bei gleichzeitiger Erleichterung des Gastransports zu den Elektroden und damit zu einer Verbesserung der Leistung bereits bei Stromdichten oberhalb von 0,5 A/cm^2.

Durch die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse konnte aufgezeigt werden, wie durch eine *aufeinander abgestimmte* Optimierung der Eigenschaften von MPL und Katalysatorschicht mit der Unterstützung hochentwickelter Bildgebungsverfahren eine systematische Materialentwicklung für noch leistungsfähigere und in Folge auch kostengünstigere Brennstoffzellen möglich ist.

Abstract

For sustainable energy supply, fuel cells are gaining more and more importance. The low temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cells prove to be a successful and promising type of fuel cells as an energy source especially in transportation applications. In order to ensure the function and lifetime of the PEM fuel cell, a functioning water balance in the two electrodes - cathode and anode - of the cell is crucial. In this work, different properties of the gas and water carrying microporous layer (MPL) on the cathode side are adapted to the properties of the adjacent electrode layer in order to optimize the performance of the cell. This is investigated using fuel cell tests and imaging techniques.

In contrast to the approach previously known from the literature, in this work the functional layers electrode and MPL are optimized for the first time simultaneously. In contrast to the usually used approach, optimizing each component individually against reference materials for the other components, this approach takes particularly the interaction of the components in account. This was motivated by practical experience with different material combinations and especially also by modeling results [Pournemat[1]], which show that especially the boundary layer between electrode and MPL is critical for the water balance.

Neutron radiography and tomography imaging techniques will allow analyses of water content at the microscopic level within the layers of the cell. These techniques are used to investigate the influence of modifications on the water balance of the cell, which may explain the measured changes in performance. For neutron imaging, a specially designed cell is used that allows good transmittance while maintaining realistic local operating conditions in the imaged region. For instance, this technique can be used to show why the use of a particularly hydrophobic MPL in combination with a non-hydrophobic electrode does not result to an optimal performance. The water content is increased in the electrodes and the gas diffusion layers (GDL) of this cell. Accordingly, this decreased water removal from the cell results in the lower performance of this cell under higher current densities compared to the performance of the cell in which both electrodes and GDL have the lowest hydrophobicity. The layers manufactured for the purpose of this work are further characterized by different ex-situ methods (scanning electron microscopy, mercury porosimetry, micro computed tomography, air permeability).

For this work, we first modified the wettability of the MPL by varying the polytetrafluoroethylene (PTFE) content between 20-40 wt%. The modified MPLs are tested

for their performance combined with MEA[2] (membrane electrode assembly) layers containing electrodes of different hydrophobicities. Under humid conditions, a cell with a hydrophobic electrode shows higher performance when the MPL used is also selected to be hydrophobic. Thus, a fuel cell with hydrophobized electrodes by 5 wt% PTFE content combined with a cathode MPL with increased PTFE content (40 wt% PTFE) shows 0.2 V higher voltage compared to a cell with reference MPL (20 wt% PTFE) at a current density of 1 A/cm².

Furthermore, the porosity of the MPL is modified by adding two types of monodisperse spherical poly methyl methacrylate (PMMA) particles with 1.5 µm and with 30 µm diameter, respectively. Even the addition of 10 vol% 1.5 µm PMMA particles to an MPL layer directly adjacent to the electrode increases the voltage of the cell by 0.05 V under humid conditions and at a current density of 3 A/cm². The interconnected macro pores within the MPL simultaneously improve the water balance and gas transport in the cell.

An electrode with increased porosity combined with a double-layer cathode MPL proved to be the best combination. For the latter, the porosity was adjusted differently for the layer facing the electrode and for the layer facing the GDL substrate, respectively. The layer adjacent to the electrode has additionally generated pores with 1.5 µm diameter, while the layer adjacent to the GDL substrate has pores with 30 µm diameter. In the cell constructed with these components, a significant increase in water saturation within the membrane and, at the same time, a steep loss of saturation from the electrode to above the channels could be observed by neutron tomography. This optimized water balance leads to a reduction in membrane resistance while facilitating gas transport to the electrodes, thus improving performance already at current densities above 0.5 A/cm².

The results presented in this work demonstrate how a synchronized optimization of the properties of MPL and catalyst layer with the support of advanced imaging techniques

[2] The term MEA (Membrane Electrode Assembly) is used in this work to refer exclusively to the unit consisting of the membrane and the two electrode layers. This corresponds to the definition of e.g. Lit. [172]. Deviating from this, there are also definitions in which MEA refers to the entire unit consisting of gas diffusion layers and CCM (*Catalyst Coated Membrane*).

can enable a systematic material development for even more efficient and, as a consequence, more cost-effective fuel cells.

1. Einleitung

1.1 Motivation

Aufgrund der Ressourcenknappheit der fossilen Energieträger und den mit dem Verbrauch dieser Energiequellen verbundenen Treibgasemissionen, soll künftig trotz des immer weiter steigenden Energiebedarfs der Welt auf den Verbrauch von fossilen Energieträgern vollständig verzichtet werden. Bundesweit wurde schon seit 1991 durch das Stromeinspeisungsgesetz [2] und seit dem Jahr 2000 durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz [3] versucht, eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung umzusetzen. Weltweit haben sich die Länder im Pariser Abkommen vom Dezember 2015 auf eine Klimaneutralität in der zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts geeinigt [4], [5]. Deutschland hat sich dafür verpflichtet, die Treibhausgasemissionen gegenüber dem Basis-Jahr 1990 bis zum Jahr 2030 um mindestens 55% und bis zum Jahr 2050 zwischen 80 bis 95% zu reduzieren [6].

Um dieses Ziel erreichen zu können, soll künftig der Straßenverkehr auch wie alle andere Energieverbrauchsektoren unabhängig von fossilen Brennstoffen werden. Effizientere Kraftstoffe und Antriebsformen sollen die konventionellen Verbrennungsmotoren ersetzen. Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien spielen eine wichtige Rolle in der Umgestaltung des Energiesystems, insbesondere im Verkehrssektor [7]. In Deutschland wird durch das Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NIP II) versucht, Wasserstoff als Energieträger und die Brennstoffzellen als effiziente Energiewandler wettbewerbsfähig im Markt zu etablieren. Dementsprechend sind in Deutschland aktuell 92 Wasserstofftankstellen verfügbar und es sollen bis 2023 über 300 weitere in Deutschland verfügbar werden [8], [9].

Die Niedertemperatur Protonenaustauschmembran (PEM, aus dem Englischem: *Proton exchange membrane*)-Brennstoffzelle bietet aufgrund ihrer hohen Leistungsdichte, des hohen Wirkungsgerades und der sicheren Handhabung eine vielversprechende Perspektive für die Energieversorgung in vielen Bereichen, insbesondere für die Automobilindustrie [10].

Mit den schon erreichten Fortschritten in der Forschung und Entwicklung der PEM-Brennstoffzellentechnologie bieten immer weitere Hersteller Brennstoffzellenautos an. Dennoch sind noch weitere Optimierungen vor allem der Kosten, aber auch der Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der PEM-Brennstoffzelle notwendig. Ein optimierter Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle ist ein Schlüssel zur Erhöhung von Leistung und

Lebensdauer von Niedertemperatur PEM-Brennstoffzellen. Ein Mindestwassergehalt in der Zelle ist für die Leitfähigkeit der Protonenaustausch-Membran notwendig. Andererseits verursacht zu viel Wasser in der Zelle eine Blockade der Diffusionswege der Gase zu den Reaktionsstellen und somit zu einer Unterversorgung der elektrochemisch aktiven Fläche mit den Reaktanden. Dieses führt zu einer Reduzierung der Zellleistung bis hin zu dem vollständigen Versagen der Zelle. Der Wasserhaushalt der Zelle ist von mehreren Faktoren abhängig, dazu gehören die Betriebsbedingungen und auch die strukturellen Eigenschaften der einzelnen Komponenten der Zelle. Das erzeugte Wasser an der Katalysatorschicht soll durch die Porenstruktur der Gasdiffusionslage (GDL) aus der Zelle abtransportiert werden. Die Benetzbarkeit, die Porosität und die Porenverteilung der GDL und der Katalysatorschicht können den Wasserhaushalt der Zelle signifikant beeinflussen.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist die Analyse des Zusammenwirkens der zwei porösen Medien GDL und MEA auf den Wasserhaushalt der Zelle. Diese Schichten sollen gezielt modifiziert werden, um eine optimale Kombination dieser Schichten zur Erhöhung der Leistung und Verbesserung des Wasserhaushalts zu erreichen. In dieser Arbeit wird der Fokus insbesondere auf die Modifikation der Struktur-Eigenschaften der Mikroporösen-Schicht (MPL) gelegt. Diese Arbeit wurde am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) durchgeführt. Das ZSW wurde als gemeinnützige Stiftung des bürgerlichen Rechts im Jahr 1988 gegründet und arbeitet seitdem für ökonomisch, ökologisch und gesellschaftlich tragfähige Energiekonzepte [11]. Dafür forscht das ZSW unter anderem im Bereich von Speicher- und Wandlertechnologien für regenerativ gewonnene Energie wie Brennstoffzellen. Schwerpunktmäßig wird an PEM-Brennstoffzellen geforscht. Am ZSW werden sowohl die Materialforschung für die einzelnen Komponenten, als auch die Konstruktion, die Entwicklung und der Bau von Zellen und Stacks sowie deren Charakterisierung vorangetrieben. Außerdem werden am ZSW Simulationen mit verschiedenen Techniken von Zell-Komponenten bis System-Ebene durchgeführt.

1.1 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Optimierung des Wasserhauhalts von PEM-Brennstoffzellen durch die Modifikation der Herstellungsparameter der Mikroporösen Schicht. Eine optimierte Paarung dieser Schicht mit ihren Nachbarschichten, insbesondere der Katalysatorschicht und auch dem Substrat der Gasdiffusionslage, ist angestrebt.

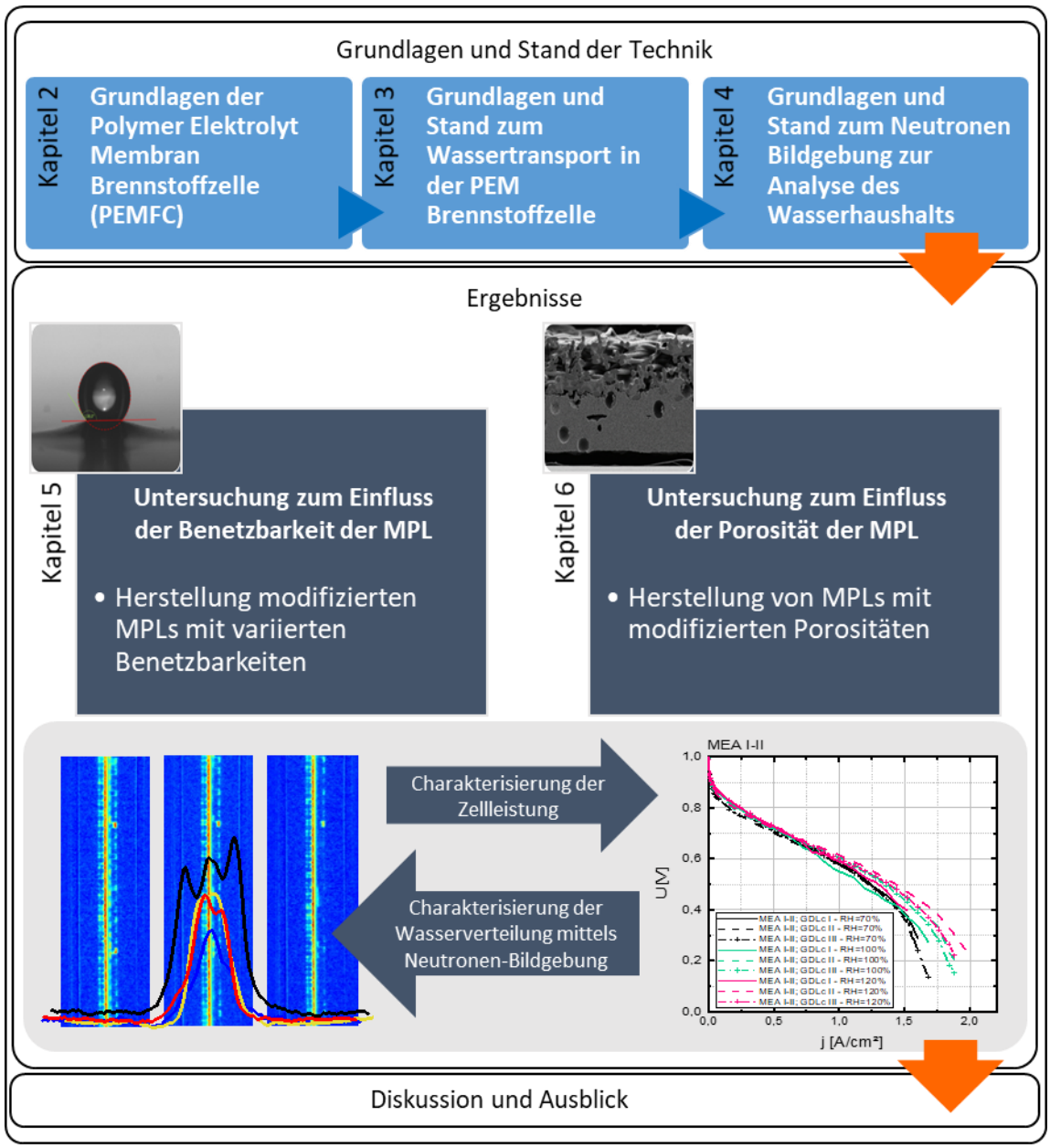

Abbildung 1: Aufbau der Dissertation

Innerhalb dieser Arbeit werden zwei Variationen der MPL-Schicht untersucht. Eine Variation ist die Modifikation der Benetzbarkeit der MPL-Schicht durch die Änderung des PTFE-Gehalts der Schicht. Die zweite Variation ist die Modifikation der Porenstruktur der MPL-Schicht durch Hinzugabe von kugelförmigen Porenbildnern bei der Herstellung. Abbildung 1 stellt die Struktur der vorliegenden Arbeit dar. Die Grundlagen und Stand der PEM- Brennstoffzelle und dem Wasserhauhalt innerhalb der Zelle sowie die schon in der Literatur beschriebenen Einflüsse der Modifikation der MPL-Schicht sind in Kapitel 2 und Kapitel 3 beschrieben. Zur Untersuchung der zeitlich und örtlichen Wasserverteilung innerhalb der Zelle hat sich die Neutronen-Radiographie und Tomographie als eine

zielführende Methode bewiesen. Dadurch, dass die Zellkomponenten für Neutronenstrahlung fast transparent sind und gleichzeitig Wasserstoff sehr stark die Neutronenintensität schwächt, kann das Wasser in der Struktur der Zellschichten und in der Kanalgeometrie der Zelle sehr gut lokalisiert werden. In Kapitel 4 werden die Grundlagen dieser Technik und die in Vorarbeiten anderer Wissenschaftler dafür entwickelten Zell-Designs und Testaufbauten erklärt.

In Kapitel 5 wird das Zusammenwirken von MPL-Schicht und MEA unter Variation der Hydrophobizität dieser Schichten untersucht. Drei unterschiedlich benetzbare MPL-Schichten wurden für diese Arbeit entwickelt und mit zwei kommerziellen sowie drei hausgemachten MEAs kombiniert und deren Einfluss auf die Zellleistung und den Wasserhaushalt der Zelle untersucht. Die durch Neutronen-Radiographie und Tomographie gemessene Sättigung der Schichten kann zur Bestimmung der mikroskopischen Wasserverteilung in der Zelle eingesetzt und somit deren Einfluss auf die Zellleistung untersucht werden. Ziel dieses Abschnitts ist es, eine optimierte Kombination von MPL und MEA für eine Hochleistungszelle unter unterschiedlichen Befeuchtungsbedingungen zu finden.

In Kapitel 6 wird das Zusammenwirken von sowohl MPL-Schicht und MEA als auch MPL-Schicht und GDL-Substrat mit Variation der Porenstruktur dieser Schichten untersucht. Drei unterschiedlich poröse MPLs wurden dafür hergestellt. Alle drei MPLs wurden auf zwei unterschiedliche Substrate beschichtet. Diese Variationen werden anhand mehrerer ex-situ Messungen (Rasterelektronenmikroskopie, Porosimetrie, Mikro Computertomographie und Permeabilitätsmessung) und Brennstoffzellentests charakterisiert. Außerdem wird die Wasserverteilung und die Sättigung der Porenstruktur dieser Schichten in Kombination mit drei unterschiedlich porösen hausgemachten MEAs mittels Neutronen-Radiographie und -Tomographie untersucht. Ziel dieses Abschnitts ist es, eine optimale Kombination von GDL-Substrat, MPL und Katalysatorschicht zu finden.

Die erzielten Ergebnisse werden danach in Kapitel 7 abschließend diskutiert. Der sich aus dieser Arbeit ergebende Ausblick wird in Kapitel 8 beschrieben.

2. Grundlagen der Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle (PEMFC)

Brennstoffzellen sind galvanische Zellen, die chemische Energie in elektrische Energie und in thermische Energie umwandeln [12], [13]. Trotz der Vorstellung, Brennstoffzellen seien moderne technologische Geräte, haben sich verschiedenste Wissenschaftler schon seit Mitte des 18ten Jahrhunderts mit dem Gedanken auseinandergesetzt [14], [15]. Schon im Jahr 1839 hatte der walisische Physiko-Chemiker William Robert Grove die erste Gas-Volta'sche-Batterie erfunden, in der eine elektrochemische Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff einen elektrischen Strom erzeugte [16], [17]. Seitdem sind die Brennstoffzellen ein interessantes Forschungsthema geblieben.

Es existieren verschiedene Brennstoffzellen, die alle aus einer Anode (Oxidation, elektrisch negative Elektrode), einer Kathode (Reduktion, elektrisch positive Elektrode) und einem Elektrolyten bestehen. Die Elektroden und die an ihnen reagierenden Gase werden mittels des Elektrolyten voneinander getrennt. Die unterschiedlichen Typen der Brennstoffzellen unterscheiden sich je nach Elektrolyten, Brennstoffart und Betriebstemperatur voneinander [12]. Die verschiedenen Typen werden in unterschiedlichen Gebieten eingesetzt. Die am weitest verbreiteten Brennstoffzellen-Technologien sind wie folgt:

1- SOFC: Solid Oxide Fuel Cell (Deutsch: Festoxid-Brennstoffzelle)
2- MCFC: Molten Carbonate FC (Deutsch: Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle)
3- PCFC: Phosphoric Acid FC (Deutsch: Phosphorsäure Brennstoffzelle)
4- PEMFC: Proton Exchange Membrane FC
   (Deutsch: Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle)
5- DMFC: Direct Methanol FC (Deutsch: Direktmethanol Brennstoffzelle)
6- Alkaline FC (Deutsch: Alkalische Brennstoffzelle)

Eine ausführliche Beschreibung dieser Brennstoffzellen-Technologien sind zum Beispiel in [12], [18], [19] aufgeführt.

Die Niedertemperatur Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzellen gelten aufgrund ihrer hohen Leistungsdichten, der schnellen Startzeiten, der hohen Wirkungsgrade, der niedrigen Betriebstemperaturen und der einfachen und sicheren

Handhabung als ein vielversprechender Energiewandler und eine der vielversprechendsten Kandidaten für Transportanwendungen [10].

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Wasserhaushalts der Niedertemperatur PEM Brennstoffzellen. Daher werden in diesem Kapitel die Theorie, der Aufbau solcher Brennstoffzellen und die Funktionsweisen ihrer Komponenten beschrieben.

Die Brennstoffzelle wandelt die in einer chemischen Reaktion enthaltene Energie, d.h. die Änderung der Gibbs'schen freien Energie (ΔG) in elektrische Energie und Wärme um [20]. Die dafür relevanten thermodynamischen Zusammenhänge werden in Abschnitt 2.2 diskutiert. Die PEM Brennstoffzelle erreicht nicht die theoretische, durch die Thermodynamik erwartbare Spannung. Um die auftretenden Verluste zu verstehen, wird der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie der PEMFC in Abschnitt 2.3 erklärt.

2.1 Aufbau der Brennstoffzelle

Der Brennstoff einer Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzelle ist Wasserstoff. In der PEM Brennstoffzelle wird an der Anode Wasserstoff oxidiert und an der Kathode der Sauerstoff reduziert. Die an der Anode entstehenden Protonen werden durch die Elektrolytmembran zur Kathode transportiert, die bei der Reaktion freigesetzten Elektronen werden über einen externen Stromkreis transportiert. Anschließend reagiert der Sauerstoff mit den H^+ Ionen und den Elektronen zu Wasser. Diese Reaktion ist exotherm und gibt daher Wärme ab. Ohne Katalysatoren sind die beschriebenen Reaktionen kinetisch gehemmt. Als einziges für praktisch nutzbare Anwendungen geeignetes Katalysatorsystem sind bislang Katalysatoren auf Basis vom Platin etabliert. Die Halbreaktionen Wasserstoffoxidation (HOR) und Sauerstoffreduktion (ORR) und die Redoxreaktion der Zelle sind in Formeln *(1)*, (2) und (3) zu sehen.

Halbreaktion Anode
$$H_2 \xrightarrow{Pt} 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

Halbreaktion Kathode
$$2H^+ + e^- + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Pt} H_2O \quad (2)$$

Reaktion Zelle
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Pt} H_2O \quad (3)$$

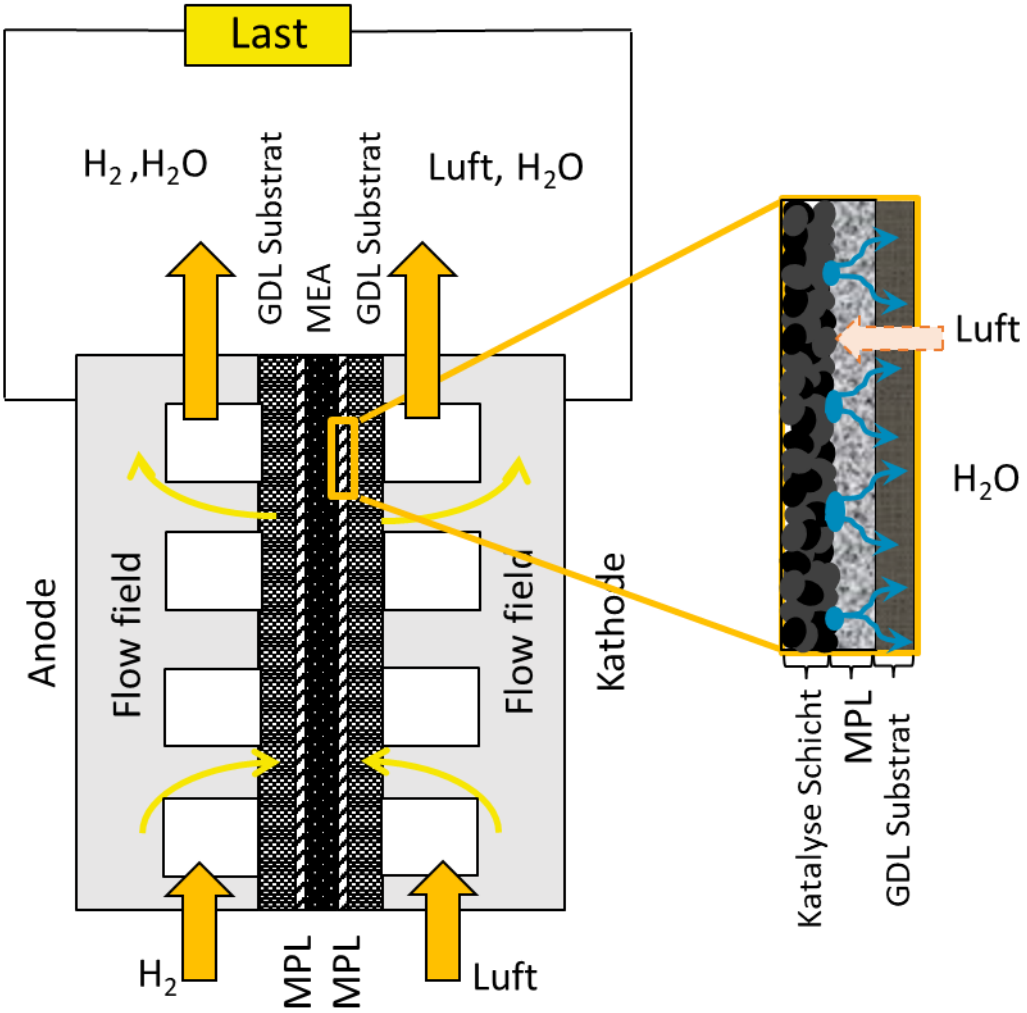

Abbildung 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Protonenaustauschmembran Brennstoffzelle. Luft und Wasserstoff erreichen die Elektroden durch die Kanäle des Flow Fields und die Gasdiffusionslagen an der Kathode bzw. Anode. Als Ergebnis der elektrochemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Luft wird Wasser produziert, das durch die Gasdiffusionslage und die Kanäle die Zelle verlässt.

Der schematische Aufbau der PEM Brennstoffzelle ist in Abbildung 2 dargestellt. Auf der Kathodenseite wird Luft eingeleitet, auf der Anodenseite der Wasserstoff. Die gasförmigen Edukte fließen durch eine Kanalstruktur, die Flow Field genannt wird, in die Brennstoffzelle. Die Gase werden anschließend durch eine Gasdiffusionslage homogen zu den reaktiven Plätzen auf der jeweiligen Elektrode verteilt. An der Anode oxidiert der Wasserstoff zu Elektronen (e^-) und Protonen. Die Elektronen werden durch den externen Stromkreis, der die Anode und Kathode verbindet, zur Kathode transportiert. Die Protonen wandern durch die hydrierte Polymermembran von der Anode zur Kathode. An den Katalysatorpartikeln der Kathode reagiert der Luftsauerstoff mit den Protonen und Elektronen zu Wasser. Das produzierte Wasser verlässt die Zelle entweder durch die

kathodenseitige Gasdiffusionslage und anschließend das Flow Field oder diffundiert zur Anode und verlässt die Zelle an der Anode.

In Abbildung 3 ist eine Explosionszeichnung eines Brennstoffzellen Stacks dargestellt. Dieses Stack beinhaltet 5 identische Brennstoffzellen, die aneinander in Reihe geschaltet sind. Zur Erhöhung der Leistung werden mehrere Brennstoffzellen in Serie geschaltet. Diese in Reihe geschalteten Zellen werden ein Brennstoffzellen Stack genannt.

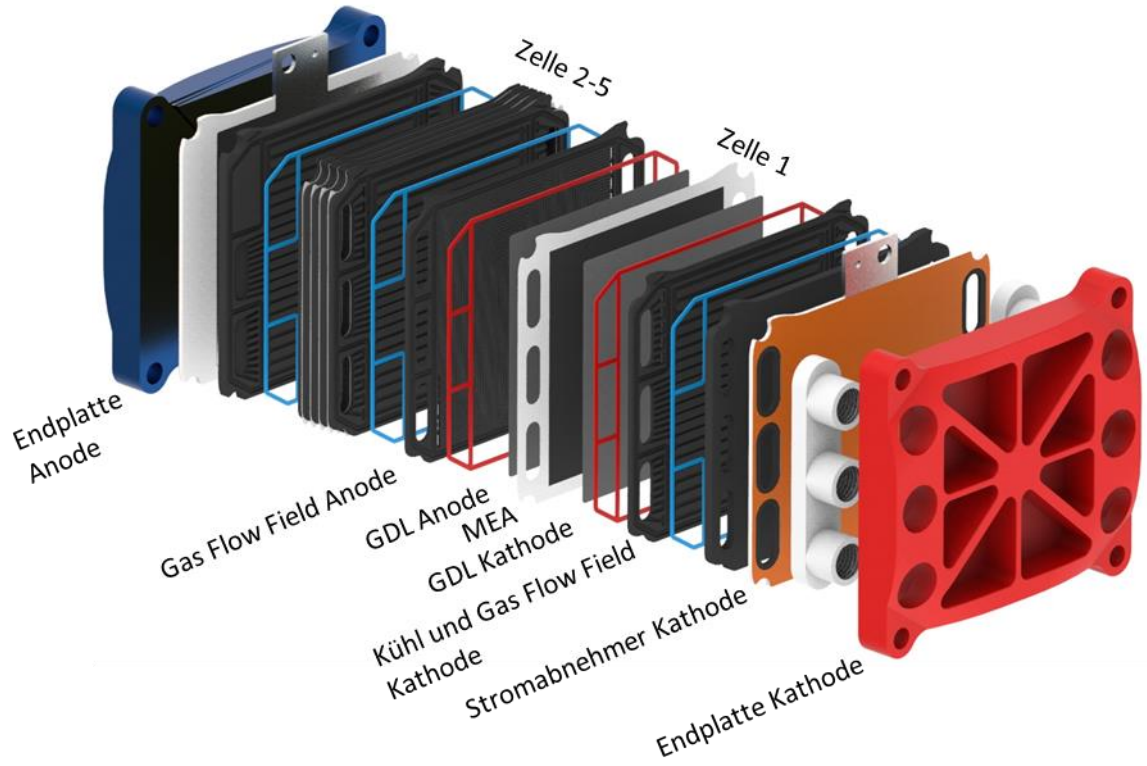

Abbildung 3: Explosionszeichnung eines Brennstoffzellen Stacks mit 5 Zellen. Trennung der Komponenten der Zelle 1 zur Verschaffung eines Bildes einer PEM Brennstoffzelle.

Die Komponenten eines Brennstoffzellen-Stacks sind in Abbildung 3 einzeln bezeichnet. Auf der Kathode tritt die Luft durch die Verteilerstruktur (Flow Field) in der Zelle. Diese auch Bipolarplatten genannten Teile werden entweder metallisch oder aus Graphit gefertigt. Die Kanalstruktur wird dann entsprechend entweder in der Platte eingeprägt oder eingefräst.

Zur Kontrolle der Temperatur der Zellen in einem Brennstoffzellen Stack werden normalerweise Kühlkreisläufe zwischen den Zellen eingebaut. In diesem vorgestellten Stack fließt Wasser zur Kühlung durch die Kühlwasserkanäle. Diese Kanäle sind an der Kathode, auf der Rückseite der Bipolarplatte integriert. Ein Kühlwasser Flow Field dient

zur Kühlung der Kathode derselben Zelle und der Anode der nächsten Zelle. Zwischen den Bipolarplatten jeder Zelle liegen die Gasdiffusionslagen (GDLs) und die Membran Elektroden Einheit (MEA). Die MEA besteht aus den Elektroden, die auf der Polymermembran beschichtet sind.

Die Membran trennt zum einen die Edukt Gase voneinander, zum anderen isoliert sie die Elektroden elektrisch voneinander. Dagegen ist sie in feuchtem Zustand für Protonen leitfähig und transportiert diese von der Anode zur Kathode. Bei den meisten PEMFCs basieren derzeit die Protonenaustauschmembranen auf Perfluorsulfonsäure (PFSA)-Polymeren wie z.B. Nafion™ (Chemours™). Diese Membrane können nur unter vollhydrierten Bedingungen effektiv arbeiten. Die Polymermembrane entstehen aus perfluorierten Rückgratgruppen und sulfonierten Seitengruppen. Diese sulfonierten Seitengruppen sorgen für die hydrophile und leicht saure Funktionalität innerhalb der Membran. Protonen diffundieren in wässrigen Medien wesentlich schneller als jedes andere positiv geladene Ion, auch von ähnlicher Größe. Dies kann durch den sogenannten Grotthuss-Mechanismus erklärt werden. Laut diesem Grotthuss-Mechanismus werden die H^+ Protonen durch das entstandene Wasserbrückennetzwerk von der Anode zur Kathode transportiert [10], [21]. Ein zweiter Mechanismus, der Vehikel-Mechanismus ist von Kreuer et al. [22] vorgestellt worden. Laut diesem bewegen sich die H^+ Protonen nur mittels eines Vehikels (H_20) innerhalb der Membran, so dass der Protonaustausch durch den Transport der H_30^+ Ionen stattfindet.

Der externe Stromkreislauf, dem ein dauerhafter Transport von Elektronen zwischen den Anoden und Kathoden zur Grunde liegt, wird mittels zwei Stromabnehmerplatten sichergestellt. Die fünf Zellen sind zwischen diese zwei Stromabnehmerplatten platziert. Die Anodenplatte ist hinter der Anoden-Bipolarplatte der fünften Zelle und die Kathodenplatte ist vor der Kathoden-Bipolarplatte der ersten Zelle platziert.

Der gesamte Stapel der Zellen wird zwischen zwei Endplatten gepresst. Eine möglichst homogene Verpressung der Stapel sorgt zum einen für die Dichtigkeit des Stacks und gewährleistet zum anderen den elektrischen Kontakt der Schichten.

Im Folgenden werden die für die Funktion einer Zelle wichtigen Komponenten ausführlicher beschrieben.

2.1.1 Membran Elektrodeneinheit

Das Herzstück einer PEM Brennstoffzelle ist die Membran Elektrodeneinheit. Die MEA hat eine dreischichtige Struktur mit der Protonenaustauschmembran in der Mitte zwischen zwei Katalysatorschichten (CLs) für die Anode und Kathode. An der Katalysatorschicht der Anode oxidiert Wasserstoff zu Elektronen und positiv geladenen Wasserstoffradikalen. Die Membran ermöglicht den Transport der Protonen von der Anode zur Kathode. Die PEM ist aber für Elektronen undurchlässig und daher sind die Elektronen gezwungen, sich durch einen externen Stromkreislauf zu bewegen [23]. Der Sauerstoff wird anschließend mit dem ausgetauschten Wasserstoffproton und der vom externen Kreislauf angekommenen Elektronen zu Wasser reduziert.

Derzeit basieren die Protonaustauschmembranen der PEM Brennstoffzellen meistens auf Perfluorsulfonsäure (PFSA)-Polymeren [10], [21], [24]. PFSA-Membranen bestehen aus Kohlenstoff-Fluor-Rückgratketten mit Perfluor-Seitenketten, die Sulfonsäuregruppen enthalten [25]. Das meist verbreitete PFSA-Polymer ist das Nafion der Firma Chemours™. Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, fungiert Nafion nur unter stark hydrierten Bedingungen, wodurch die Betriebstemperatur der PEM Brennstoffzelle auf unter 100 °C limitiert wird. Diese Limitierung verhindert den Betrieb bei höheren Temperaturen welche durch Studien belegbar in zu einer verbesserten Leistung führen [26]–[28].

Das Wassermanagement von PEM Brennstoffzellen stellt eine der wichtigsten Herausforderungen der Entwicklung dieser Technologie dar. Außerdem ist das Wassermanagement der Fokus dieser Arbeit. Um eine optimale Leistung zu erreichen, soll die Membran ausreichend hydriert sein, ohne die Anode zu dehydrieren oder die Kathode zu fluten. Der Wassergehalt der Membran wird durch das Gleichgewicht zwischen der Wasserproduktion und zwei Wassertransportprozessen bestimmt. Zum einen der elektroosmotischen Zug des Wassers (Electro-osmotic drag: EOD), der mit dem Transport der Oxonium Ionen (H_30^+) durch die Membran verbunden ist und zum anderen der Rückdiffusion des Wassers von der Kathode zur Anode [29]. Der Wassertransport innerhalb der PEM wird in Kapitel 4 näher betrachtet.

Die Elektrode besteht aus dem Katalysator, dem Trägermaterial und einem Bindermittel. Platin ist derzeit als der Katalysator in der PEM Brennstoffzellen-Technologie etabliert. Üblicherweise dient Kohlenstoff als Träger für das Platin, so dass die kleinen Platinpartikel auf der Oberfläche von etwas größeren Kohlenstoffpartikeln liegen [30]. Kohlenstoff ist wegen der trägen Kinetik der Kohlenstoffoxidationsreaktion (COR)

unterhalb 0,9 V, innerhalb des typischen Brennstoffzellenbetriebsbereichs stabil [31]. Trotzdem korrodiert der Kohlenstoffträger aufgrund von hohen Spannungen während zum Beispiel der Start-up und Shut-down Prozeduren. Dies führt zu Verlust der Hohlräume in der Elektrode und zu Verjüngung der Elektrode. Die Hohlräume in der Elektrode spielen eine wichtige Rolle im Transport von Sauerstoff zu den Katalysatorpartikeln [32].

Die Ionomer-Filme sind ein wesentlicher Bestandteil von Katalysatorschicht, da sie den Transport der Protonen von der Membran zu den Katalysatorschnittstellen gewährleisten. Es kann daher erwartet werden, dass eine Erhöhung des Ionomeranteils in der Elektrode zur Erhöhung der Leistung der Zelle führt. An der anderen Seite wird die Erhöhung des Ionomeranteils in der Elektrode die Hohlräume der Elektrode befüllen und dadurch den Zugang von Sauerstoff zu den Katalysatorschnittstellen verhindern, so dass der Widerstand des Sauerstofftransports in der Zelle erhöht wird [33]. Dementsprechend sind immer optimierte Ionomeranteile in der Elektrode zu suchen.

Die platinbasierten Katalysatoren rufen hohe Kosten in der Produktion der Brennstoffzellen hervor. Aufgrund der schnellen HOR-Kinetik an der Anode sind die Platinbeladungen dort auf bis zu 0,05 mg_{Pt}/cm^2 reduziert. An der Kathode konnte aufgrund der langsamen Kinetik der ORR die Platinbeladung nicht unter 0,1-0,3 mg_{Pt}/cm^2 gewählt werden [34]. Außerdem sind bei einer weiteren Reduzierung der Platinbeladung an der Kathode bei hohen Stromdichten zusätzliche Spannungsverluste zu beobachten [35], [36].

Eine Reduzierung der Platinbeladung an der Kathode, ohne die Aktivität und Lebensdauer der Elektrode zu reduzieren, wurde mittels mehreren Herangehensweisen versucht. Eine Strategie ist die Entwicklung von Platin-basierten Legierungen wie zum Beispiel Legierungen von Platin mit Kobalt (Co) [37], Kupfer (Cu) [38] oder Nickel (Ni) [39]–[41]. Dadurch kann die ORR-Aktivität pro Masse von Platin um einen Faktor von 3-4 erhöht werden [42]. Kommerziell werden aber immer noch pure Platin Partikel eingesetzt und daher sind keine ausreichenden Daten über die Haltbarkeit dieser Legierungen vorhanden [43].

2.1.1 Gasdiffusionslage

Außer der MEA ist die GDL auch eine Schlüsselkomponente der PEM Brennstoffzelle. Die Gasdiffusionslage befindet sich zwischen dem Flow Field und der Elektrode, sowohl an

der Anode als auch an der Kathode. Die Funktion der GDL ist zum einen, die Elektroden homogen mit den Reaktionsgasen zu versorgen und zum anderen, das zusätzliche Produktwasser von den Elektroden zu entfernen. Außerdem werden die thermische und elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Zelle anhand dieser Lage gewährleistet [44], [45].

Üblicherweise bestehen die GDLs aus Kohlenstoffpapier aus Kohlefasern. Die Fasern sind mit einem hydrophoben Mittel, normalerweise PTFE, behandelt. Das bei hohen Stromdichten produzierte Wasser an der Kathode kann zwischen der groben Struktur der GDL und der Oberfläche der Elektrode auskondensieren. An diesem Stellen blockiert das Wasser den Sauerstoffzugang zu den Katalysatorschnittstellen und dementsprechend fällt die Leistung der Zelle signifikant [46][47]. Außerdem kann die Faserstruktur der GDL zum einen mechanische Schäden in der Oberfläche der Elektroden und zum anderen eine ungleichmäßige Verteilung des thermischen und elektrischen Kontakts zwischen der MEA und den Bipolarplatten bewirken. Um diesen Problemstellen entgegenzuwirken, werden mittlerweile die GDLs mit einer feineren, auf Kohlenstoffpartikeln basierten Lage, der sogenannten Mikroporösen Schicht (microporous layer: MPL), beschichtet. Die MPL ist dann den Elektroden zugewandt.

Die Lage ohne MPL Beschichtung wird in dieser Arbeit stets als GDL Substrat beschrieben. Anhand der MPL wird die Auskondensation des Wassers zwischen GDL und Elektrode wesentlich reduziert. Die MPL gewährleistet zudem einen gleichmäßigeren Kontakt, sowohl zwischen der MPL und der Elektrode, als auch zwischen MPL und GDL Substrat. Dadurch soll die thermische und elektrische Leitfähigkeit der Zelle erhöht werden [48]. Außerdem dient die MPL mit ihrer glatten Oberfläche als eine mechanische Schutzschicht mit homogenerer Druckverteilung auf die Elektrode.

Die MPLs sind wie die GDL Substrate üblicherweise hydrophob präpariert. Das üblichste Hydrophobierungsmittel ist PTFE. Kommerzielle MPLs beinhalten typischerweise 20-25% PTFE [49]. Durch die Hydrophobierung soll das Wasser von dieser Schicht, dem GDL-Substrat und dem Flow Field abgestoßen werden. Laut einiger Studien kann auch eine hydrophile MPL-Schicht die Entfernung des Wassers von der Elektrode begünstigen. Der Einfluss der Benetzbarkeit dieser Schicht auf den Wasserhaushalt der Zelle wird im Abschnitt 3.2 tiefer diskutiert.

Der Transport des Wassers von der Elektrode erfolgt vorzugsweise über eher gröbere offene Pfade in der MPL, wie zum Beispiel Risse. Dadurch kann der Sauerstoff, ohne auf

dem Weg behindert zu werden, durch die kleinere Porenstruktur der MPL zur Katalysatorschicht gelangen [50]. Der Einfluss von groben Strukturmodifikationen innerhalb der MPL, wie etwa Risse oder unterschiedliche absichtlich erzeugte Großporen, werden in Abschnitt 3.3 erklärt.

Um einen besseren Kontakt zwischen den Schichten gewährleisten zu können, werden die MEA und GDLs der Brennstoffzellen üblicherweise zwischen den Bipolarplatten zusammengepresst. Zum einen wird bei der Erhöhung der Verpressung die Kontaktfläche zwischen den Schichten erhöht, so dass die elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten erhöht und die Kontaktwiderstände reduziert werden [51]. Zum anderen wird durch die erhöhte Verpressung die Porosität der GDL reduziert, so dass die Diffusion durch die Schicht reduziert und der Massentransportwiderstand der Lage erhöht ist [52], [53]. Dementsprechend werden die GDLs nur um bis zu einem optimalen Punkt von etwa 20 % der Ausgangsdicke komprimiert [54], [55]. Es ist noch zu beachten, dass die Kompression der Schichten ungleichmäßig unterhalb der Stegstruktur oder der Kanalstruktur des Flow Fields durchgeführt wird, so dass die GDLs unterhalb der Stege höher komprimiert sind und unter den Kanälen weniger. Die nicht vollständig komprimierten GDLs unter den Kanälen dringen dann in die Kanalstruktur des Flow Field ein und verursachen zusätzliche Druckabfälle entlang den Kanälen [56].

Innerhalb dieser Arbeit wird der gleichzeitige Einfluss der Modifikation der Elektrode und der Kathoden MPL auf den Wasserhaushalt der Zelle und anschließend der Leistung der Zelle untersucht. In den Abschnitten **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und 6 werden die Modifikation der Benetzbarkeit dieser Schichten und die Modifikation der Porosität dieser Schichten analysiert.

2.2 Thermodynamik

Die PEM Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, der die in einer chemischen Redoxreaktion gebundene Energie in elektrischer Energie umwandelt. Bei dieser Umwandlung werden Wasser und Hitze als Nebenprodukte erzeugt. Diese Umwandlung der Energien basiert sowohl auf chemischen als auch auf thermodynamischen Prozessen [57]. Somit herrschen die Gesetzte der Thermodynamik in einer Brennstoffzelle. Die maximale umwandelbare Energie in einer PEM Brennstoffzelle ist die Gibbs'sche freie Energie der Redoxreaktion (ΔG). Nach dem ersten Gesetz der Thermodynamik kann diese Energie nicht vernichtet werden und kann nur in andere Energiearten umgewandelt werden [58].

$$W_{el} = \Delta G \tag{4}$$

Wobei W_{el} die elektrische Arbeit der Brennstoffzelle und ΔG die Gibbs'sche freie Energie der Redoxreaktion ist. Die elektrische Arbeit errechnet sich wie in Formel (5):

$$W_{el} = E_{Cell,rev} \times I \tag{5}$$

Mit der reversiblen Spannung $E_{\mathrm{Cell,rev}}$ und I dem Strom zwischen der Anode und Kathode der Brennstoffzelle. Nach dem Faraday'schen Gesetzt ist der Strom I wie folgt zu berechnen:

$$I = N \cdot z \cdot F \tag{6}$$

In dem N die Molanzahl der von der Anode zu der Kathode der Brennstoffzelle transportieren z-wertigen Elektronen ist und F die Faraday'sche Konstante ($\mathrm{F} = 96485{,}332\ \mathrm{A \cdot s/mol}$) [59]. Unter der Annahme, dass die Reaktion keine thermische Energie freisetzt, ist ΔG gleich der Enthalpieänderung der Redoxreaktion. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik müssen aber die Entropieänderungen der Redoxreaktion noch in Betracht gezogen werden, so dass bei konstanter Temperatur und Druck die Gibbs'sche freie Energie sich aus Formel (7) ergibt [60]:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{7}$$

Dabei ist ΔH die gesamte Enthalpieänderung in der Reaktion, T die Temperatur und ΔS die Entropieänderung in der Reaktion. Im isobaren und isothermen Zustand unter Standardbedingungen und mit der Annahme, dass in dem üblichen Temperaturbereich einer PEM Brennstoffzelle das produzierte Wasser im flüssigen Zustand vorliegt, beträgt die Reaktionsenthalpie ΔH_{u} pro gebildetem Mol Wasser -285,83 kJ/mol [20]. Wegen der thermischen Verluste eines thermodynamischen Systems verringert sich die aus der Enthalpieänderung in der Redoxreaktion maximal erreichbare Energie auf die Gibbs'sche freie Energie ΔG [20] (siehe Formel (8):

$$\Delta G^0_{\mathrm{H_2O}(l)} = \Delta G_{\mathrm{H_2O}(l)} - \left(\Delta G^0_{\mathrm{O_2}(g)} + \Delta G^0_{\mathrm{H_2}(g)}\right) = -237{,}4\ \mathrm{kJ/mol} \tag{8}$$

Daraus kann die theoretisch maximal erreichbare Spannung einer PEM Brennstoffzelle mit Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsgas $E^0_{\mathrm{Cell,rev}}$= 1,23 V errechnet werden (siehe Formel (9).

$$E^0_{\mathrm{Cell,rev}} = \frac{W_{\mathrm{el}}}{2 \cdot F} = \frac{-\Delta G^0_{\mathrm{H_2O}(l)}}{2 \cdot F} = 1{,}23\ \mathrm{V} \tag{9}$$

Die $E^0_{\mathrm{Cell,rev}}$ ist die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung unter thermodynamischen Standardbedingungen. Bei den Standardbedingungen werden Raumtemperatur 298,15 K und Atmosphärendruck von 1 atm = 101,325 kPa angenommen [61]. Der Einfluss der Temperatur auf der Zellspannung wird durch

$$E_{\mathrm{rev},T} = E^0_{\mathrm{Cell,rev}} + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p . (T - T_0) = E^0_{\mathrm{Cell,rev}} + \frac{\Delta S}{z \cdot F} \cdot (T - T_0) \tag{10}$$

berechnet. $E_{\mathrm{rev},T}$ ist die reversible Zellspannung bei der Temperatur T. In der PEMFC wird die reversible Zellspannung durch die Erhöhung der Temperatur reduziert.

Die reversible Zellspannung ist auch von der Konzentration der Reaktanzen abhängig. Diese Abhängigkeit wird für die Reaktion

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Wie folgt berechnet:

$$E_{\mathrm{rev},c} = E^0_{\mathrm{Cell,rev}} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}\right) \tag{11}$$

a_i ist die Aktivität des Stoffes i. Diese sogenannte Nernst- Gleichung berechnet sich für eine PEM Brennstoffzelle dann wie folgt:

$$E_{\mathrm{rev},c} = E^0_{\mathrm{Cell,rev}} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{\mathrm{H_2O}}}{a_{\mathrm{H_2}} a_{\mathrm{O_2}}^{1/2}}\right) \tag{12}$$

Durch Ersatz der Aktivitäten der Stoffe durch deren Partialdrücke und unter der Annahme, dass das ideale Gasgesetz gilt, wird der Einfluss des Drucks auf die reversible Zellspannung wie folgt berechnet:

$$E_{\mathrm{rev},p} = E^0_{\mathrm{Cell,rev}} - \frac{\Delta v \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln p \tag{13}$$

$E_{\mathrm{rev},p}$ ist die reversible Zellspannung unter Druck p und Δv die Änderung der Molzahlen durch die Reaktion. Eine Erhöhung des Drucks wird bei einer PEMFC nur zu geringfügiger Erhöhung der Zellspannung führen.

Eine reversible Spannung stellt sich in der Brennstoffzelle für einen Gleichgewichtszustand ein. Sobald von der Brennstoffzelle Strom gezogen wird, geht der Gleichgewichtszustand verloren. Die Spannung einer operierenden Brennstoffzelle wird durch mehrere Ursachen verringert. Im nächsten Abschnitt wird der übliche Strom-Spannungs-Verlauf einer PEMFC und die unterschiedlichen Spannungsverluste sowie deren Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kurve diskutiert.

2.3 Strom-Spannungs-Charakteristik

Die im Abschnitt 2.2 diskutierte reversible Spannung wird in Wirklichkeit nicht erreicht. Schon beim Leerlauf treten Verluste auf. Die Spannung der Zelle im Leerlaufzustand wird als OCV (Open Circuit Voltage) bezeichnet. Zu bekanntesten Spannungsverlusten, die in einer Brennstoffzelle zu beobachten sind, zählen (siehe (14)):

- η_{Misch} bestehend aus: Mischpotenzialen, dem Übergang der Wasserstoffmoleküle von der Anode zur Kathode und dem Übergang der Elektronen durch die Membran von der Kathode zur Anode
- η_{akt} die Verluste durch die Aktivierung der Reaktionen
- η_{Ohm} die Ohm'schen Widerstände innerhalb der Brennstoffzelle
- η_{diff} die Limitierungen des Massentransports der Reaktanden.

$$E_{\mathrm{Zelle}} = E^0_{\mathrm{Cell,rev}} - \eta_{\mathrm{Misch}} - \eta_{\mathrm{akt}} - \eta_{\mathrm{Ohm}} - \eta_{\mathrm{diff}} \tag{14}$$

Eine ideale PEM ist nur für Protonen durchlässig. In der Realität sind die Membrane aber nicht vollständig undurchlässig für Wasserstoffmoleküle und besitzen eine kleine Leitfähigkeit für Elektronen. Der zur Kathode diffundierte Wasserstoff kann direkt mit

Sauerstoff reagieren, ohne Strom zu erzeugen. Außerdem reduziert der geringe interne Strom die Zellspannung. Diese Diffusion von Stoffen von einer Zellhälfte zur anderen wird als Crossover bezeichnet. In einer PEMFC treten bis zu 0,3 V Spannungsverluste der OCV auf [62].

In Abbildung 4 ist schematisch die Strom-Spannungs-Kennlinie einer PEM Brennstoffzelle dargestellt. Bei Erhöhung der Stromdichte dominieren immer unterschiedliche Verluste den Spannungsverlauf der Zelle. In Abhängigkeit zum dominierenden Verlust unterteilt sich die Polarisationskurve einer PEM Brennstoffzelle in drei Bereiche. Bei niedriger Stromdichte im Aktivierungsbereich (I) limitieren am stärksten die Eigenschaften des Katalysators die Spannung der Zelle. Bei Erhöhen der Stromdichte im (Pseudo) Ohm'schen Bereich (II) sinkt die Spannung mit einer Steigung, die von dem Widerstand der Komponente der Brennstoffzelle abhängt. Bei hohen Stromdichten im Stofftransportbereich (III) bzw. im massentransportlimitierenden Bereich wird die Spannung der Zelle maßgeblich vom Transportwiderstand der Reaktanten bestimmt.

Die Sauerstoff Reduktionsreaktion und die Wasserstoff Oxidationsreaktion kann nur am Dreiphasengebiet zwischen Platin, Ionomer und Gas stattfinden [63]. Ein Teil der freien Energie der Reaktion wird benötigt, um den Durchtritt der Reaktanten durch die Doppelschichtgrenzen in diesem Gebiet zu ermöglichen. Während des Leerlaufs der Brennstoffzelle reagieren die Reaktanten in einem Equilibrium hin zu den Produkten und wieder zurück zu den Reaktanten. Die Stromdichte in einer Richtung dieser Reaktion ergibt die Austauschstromdichte i_0. Diese ist ein Maß für die Aktivität eines Katalysators. Je höher die Austauschstromdichte, desto aktiver der Katalysator. Je aktiver der Katalysator ist, umso niedriger ist die benötigte Aktivierungsenergie und daher sind die Aktivierungsverluste niedriger.

Der Zusammenhang zwischen der Austauschstromdichte und der Spannung ist, wenn logarithmisch dargestellt, linear [64]. Die Aktivierungsverluste dominieren zwar nur in niedrigen Stromdichten den Betrieb der Brennstoffzelle, beeinflussen aber durch den ganzen Betrieb die Spannung der Zelle.

Bei Erhöhung der Stromdichte ändert sich die logarithmische Form der Kennlinie in einen linearen Verlauf. Im Pseudoohm'schen Bereich (II in Abbildung 4) dominieren die Verluste, die wegen ohmscher Widerstände in der Zelle auftreten. Der ohmsche Widerstand der Zelle setzt sich aus den Widerständen aller Schichten, den Bipolarplatten

und den Stromabnehmer zusammen. Der Widerstand der Membran hat einen bedeutenden Einfluss auf die auftretenden Verluste. Die ausreichende Befeuchtung der Membran erhöht zwar die Leitfähigkeit der Membran, der elektrische Widerstand dieser Schicht ist aber immer noch hoch. Um den Ohm'schen Widerstand der Membran zu reduzieren, werden immer dünnere Membrane eingesetzt. Die Steigung dieses linearen Teils der Kennlinie entspricht weitgehend dem Ohm'schen Widerstand der Zelle.

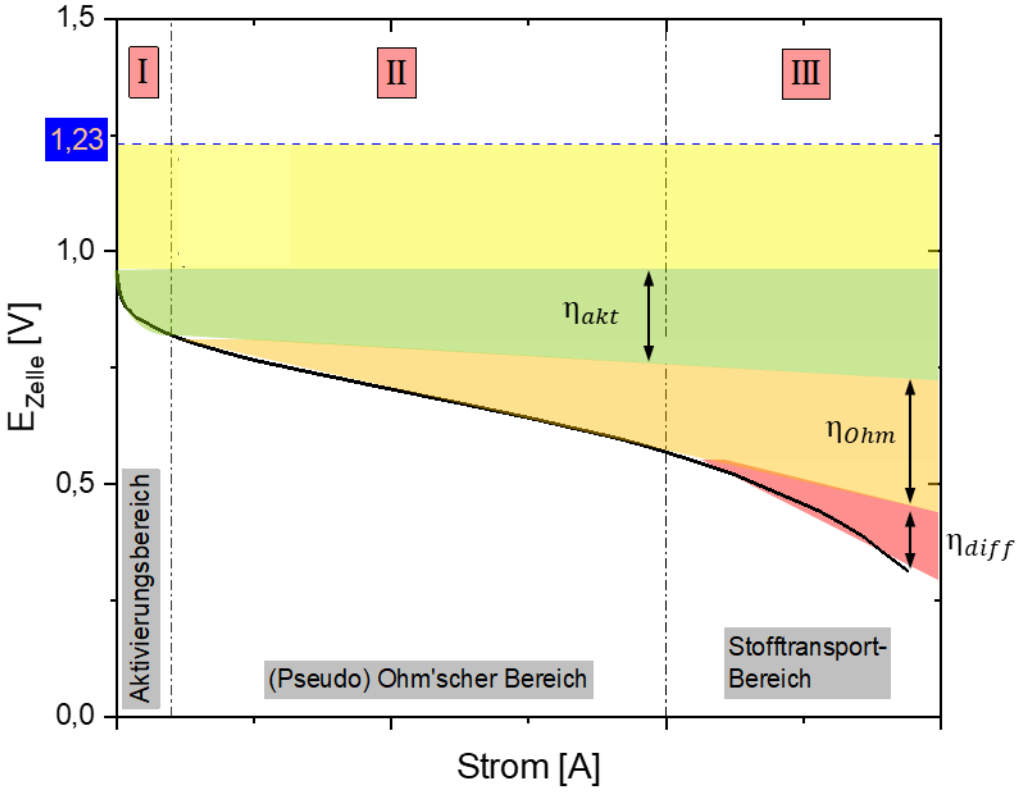

Abbildung 4: Beispiel Strom-Spanungs-Kennlinie einer PEM Brennstoffzelle mit den Spannungsverlusten in drei charakteristischen Bereiche: I) der Aktivierung Polarisation Bereich, II) der Ohm'sche Polarisation Bereich und III) der Konzentration Polarisation Bereich.

Bei hohen Stromdichten verläuft die Kennlinie nicht mehr linear. Im Stofftransportbereich (III in Abbildung 4) fällt die Spannung der Zelle mit zusteigender Stromdichte steiler ab. Bei höheren Stromdichten reagieren mehr Reaktanten, daher wird mehr Wasser an der Kathode produziert. Dieses produzierte Wasser kann zum einen die Diffusionspfade für Gase zu den Elektroden durch die GDLs und zum anderen die Reaktionsstellen für die Gase blockieren. Dementsprechend spielen bei hohen Stromdichten die Massentransportwiderstände die Hauptrolle.

Ab einem Grenzwert der Stromdichte reagieren die Gase mit einer Rate, die der Eintrittsrate der Gase entspricht. Die Stromdichte kann nicht weiter erhöht werden und die limitierende Stromdichte (i_{lim}) ist erreicht [62].

2.3.1 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Eine experimentelle Methode zur Charakterisierung eines elektrochemischen Systems ist die Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS). Durch diese Methode kann das Verhalten der Brennstoffzelle evaluiert und die Spannungsverluste bewertet und lokalisiert werden. Dabei wird die Reaktion des Systems auf ein meist sinusförmiges Klein-Signal analysiert. Der Nennwert des Stroms oder der Spannung wird mit einer kleinen Amplitude überlagert. Die Frequenz des Signals ändert sich von einem kleinen Wert wie zum Beispiel 0,1 Hz zu einem hohen Wert wie zum Beispiel 1 kHz. Das Verhältnis der Antwort des Systems auf dieses sinusförmige Signal ergibt die Impedanz (Z). Dieses kann weiter zur Analyse des Systems verwendet werden [65].

Es ist möglich, elektrische Ersatzschaltbilder an die durch EIS Messung gewonnenen Kurven anzupassen. Diese bestehen aus einzelnen Widerständen, Kondensatoren, induktiven Teilen und auch nichtlinearen Elementen. In Abbildung 5 ist ein sehr vereinfachtes Ersatzschaltbild einer PEM Brennstoffzelle dargestellt [66].

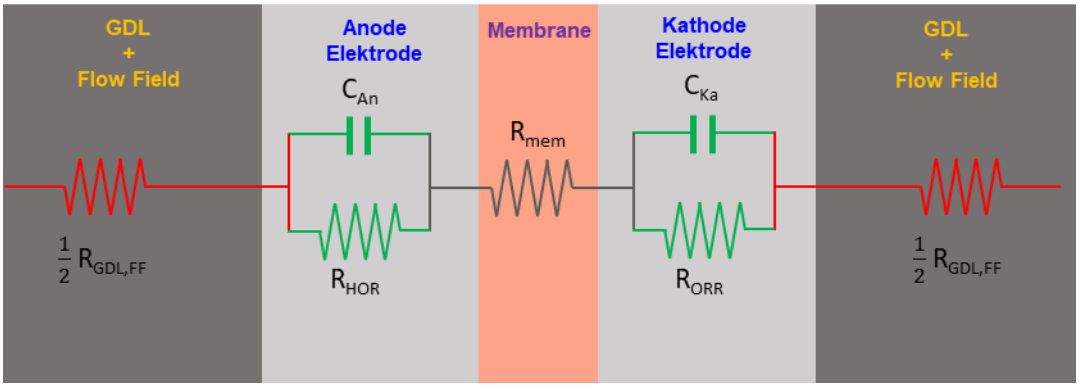

Abbildung 5: Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer PEM Brennstoffzelle mit linearisiertem Ionenaustauschwiderstand.

Unterhalb einer Frequenz, bei der der Imaginärteil der Impedanz der Brennstoffzelle Null ist, verhält sich die Zelle rein ohm'sch. Bei hoher Frequenz geht der Widerstand der Kondensatoren gegen Null und somit beeinflussen nur die $R_{GDL,FF}$ und R_{mem} das Verhalten des Zellsystems. Der Realteil der Impedanz unter dieser Bedingung entspricht dem ohm'schen Widerstand der Zelle bzw. der HFR (high frequency resistance) [67]. In

dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Performance der Brennstoffzellen sowohl die Strom-Spannung-Kennlinien der Brennstoffzelle als auch die HFR der Zelle untersucht.

3. Grundlagen und Stand zum Wassertransport in der PEM Brennstoffzelle

Ein wichtiger Aspekt, der die Funktion und auch die Lebensdauer der PEM Brennstoffzelle beträchtlich beeinflusst, ist das Wassermanagement. Eine ungünstige Wasserbilanz kann die Operation der Zelle auf zwei unterschiedliche Arten einschränken. Ein nicht ausreichender Abtransport des Wassers aus der Brennstoffzelle führt zur Überflutung der Zelle. Diese führt wiederum zu einer Limitierung der Konzentration, bis hin zu einer Reaktandenverarmung an der Katalysatorschicht, was einen Zellspannungsverlust zur Folge hat. Im Gegensatz dazu führt der Mangel an Wasser in der PEM Brennstoffzelle zur Austrocknung der Membran. Dadurch nimmt die protonische Leitfähigkeit der Membran ab und verursacht ebenfalls einen Zellspannungsverlust. [68].

Für eine gleichmäßige Protonenleitfähigkeit durch die Membran muss eine gleichmäßige Befeuchtung der Membran gewährleistet sein. Diese in der Praxis zu erreichen, kann schwerfallen. Tritt die Luft zum Beispiel mit zu wenig Befeuchtung in die Zelle ein, kann es am Einlass der Zelle zu einer Austrocknung der Membran kommen. Strömt die Luft weiter durch die Zelle, wird sie durch das produzierte Wasser immer weiter befeuchtet. Der Luftstrom kann möglicherweise die optimale Befeuchtung erreichen oder aber auch soweit gesättigt sein, dass er den Überfluss des Produktwassers nicht mehr von der Zelle entfernen kann. Somit herrscht ein inhomogenes und ungeeignetes Wasserregime in der Brennstoffzelle [62].

Um diese Problematik besser verstehen zu können, diskutieren wir in diesem Abschnitt die Grundlagen des Wassertransports in der PEM Brennstoffzelle. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den Eigenschaften des MPL-Elektrode-Paars und dessen Einfluss auf die Leistung und den Wasserhaushalt der Zelle. In diesem Abschnitt werden die möglichen Modifikationen an diesen Schichten und die erreichten Ergebnisse in der Literatur diskutiert.

3.1 Grundlage des Wassertransports in der PEMFC

Um den Wasserhaushalt einer PEM Brennstoffzelle untersuchen zu können, bedarf es, die Transportmechanismen innerhalb der PEM und die Diffusionsmedien zu verstehen. Abbildung 6 veranschaulicht die Transportwege des Wassers in der PEM Brennstoffzelle.

Innerhalb der Membran gibt es nach Pasaogullari et al. [69] drei Arten des Wassertransports, die im Folgenden vorgestellt werden.

Als erster Transportweg wird die Permeation des Wassers aufgrund des hydraulischen Druckgradienten zwischen Anode und Kathode durch die PEM vorgestellt. Der zweite Transportweg ist die Rückdiffusion des Wassers aufgrund des Wasserkonzentrations-gradienten zwischen Anode und Kathode. Der dritte Transportmöglichkeit ist der in 2.1.1 beschriebene EOD der Wassermoleküle aufgrund des Protonenflusses von der Anode zu der Kathode.

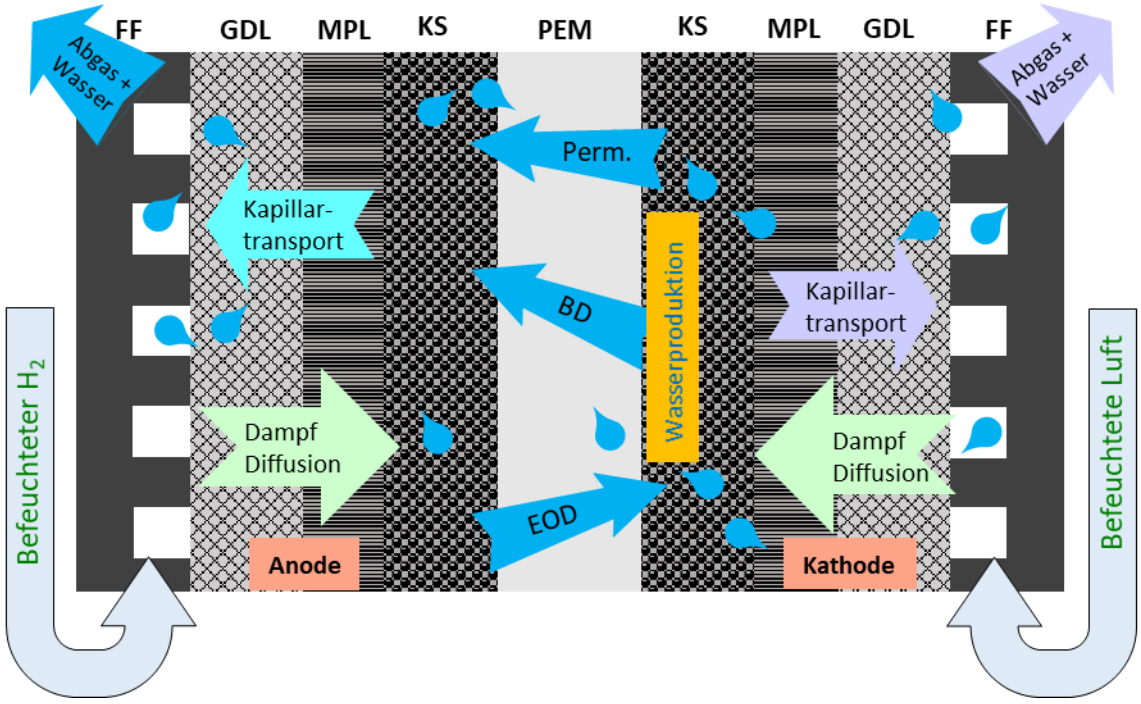

Abbildung 6: Schematischer Darstellung der Wassertransport-Mechanismen (BD: Back Diffusion, EOD: Electro Osmotic Drag, Perm.: Permeation) innerhalb einzelnen Komponenten einer PEM Brennstoffzelle. Komponenten: Flow Field (FF), Gasdiffusionslage (GDL), Mikroporöse Schicht (MPL), Katalyse-Schicht (KS) und Protonen Austausch Membran (PEM).

Bei niedrigen Betriebstemperaturen und fehlendem Druckgradienten ist die druckgetriebene hydraulische Permeation im Vergleich zum EOD und der Rückdiffusion vernachlässigbar. Ist die Betriebstemperatur hoch (>80°C) oder liegt ein Gegendruck vor, kann der Beitrag der Permeation auf den Wasserhaushalt der Zelle nicht mehr vernachlässigt werden [70].

Eine der wichtigsten Transportkräfte in der Protonenaustauschmembran ist der EOD. Die Wasserstoffprotonen bewegen sich üblicherweise mit den Wassermolekülen von der Anode zu der Kathode. Selten werden sich die Protonen ohne das Mitschleppen von

Wasser durch die Membran bewegen. Die H^+-Ionen bilden mit den nahegelegenen Wassermolekülen H_30^+ Ionen und dringen durch die Membran. Die Anzahl der Wassermoleküle, die durchschnittlich mit einem Wasserstoffproton mitgeschleppt wird, sind für unterschiedliche Membranen verschieden. Diese Zahl wird als EOD-Koeffizient bezeichnet und ist ein Maß, um den Einfluss der EOD in der PEM Brennstoffzelle zu untersuchen [70]–[72]. Sellin et al. [73] haben für eine breite Spanne der relativen Feuchte (RH = 20 - 95%), Temperatur (T = 50 - 80°C) und Stromdichte (bis i = 1 A/cm²) die EOD-Koeffizienten von reinen Nafion™ Membranen (115,117 & 1100) gemessen. Die EOD-Koeffizienten sind für diese Membranen stets geringer als 1 gewesen und durchschnittlich höher als 0,8. die gemessenen EOD-Koeffizienten sind weder von der Stromdichte noch von der relativen Feuchte abhängig, sondern verhalten sich proportional zur Temperatur.

Aufgrund des EOD von Wasser von der Anode zur Kathode und der Wasserproduktion an der Kathode entsteht ein ungleichmäßiges Wasserkonzentrationsprofil durch die Membran. Dieser Konzentrationsgradient führt zur Rückdiffusion des Wassers von der Kathode zur Anode. Das kann zu einer ausgeglichenen Wasserverteilung an beiden Seiten der Membran beitragen. Die Kenntnis über den Wasserdiffusionskoeffizienten ermöglicht es, die Wasserverteilung in der Membran besser zu verstehen und untersuchen zu können [74].

Im Fall von hohen Stromdichten oder niedrigen Stromdichten bei niedrigen Temperaturen überschreitet der Wasserdampfdruck die Sättigungsgrenze und somit fängt die Kondensation des Wassers an. Das produzierte Wasser an der Kathode und das rückdiffundierte Wasser zur Anode sollen die Zelle durch das Porennetzwerk der GDL verlassen.

Das Wasser in der Gasphase (Dampf) verlässt die Zelle durch zwei Diffusionsmechanismen durch die porösen Schichten der Brennstoffzelle, die Molekulare und die Knudsen Diffusion. Ye et al. [75] berichten, dass der Transportprozess des Wassers zum Großteil durch die molekulare Diffusion dominiert wird, während die Knudsen-Diffusion eher eine kleine Rolle spielt. Das flüssige Wasser wird durch die Kapillarwirkung aus der GDL transportiert. Mehrere Studien befassten sich mit dem Zwei-Phasen-Transport innerhalb der porösen Medien der Zelle [76]–[79]. Springer et al. [76] schlagen einen Model vor, in dem das an der Elektrode verdampfte Wasser durch die GDL diffundiert, im Kanalbereich kondensiert und die Zelle in flüssiger Form verlässt. Das Modell wurde durch Experimentelle Ergebnisse verfiziert

Weitere Studien zeigen, dass das kondensierte Wasser ein baumartiges Flüssigwassernetzwerk in der GDL bildet. Erreicht das Flüssigwasser die Grenzfläche zwischen GDL und Kanälen, bilden sich Wassertröpfchen [80], [81]. Gößling et al. [82] konnten diesen Effekt mittels Neutronen-Bildgebung nachweisen. Die Studie schlägt darauf aufbauend ein Transportmodell innerhalb der GDL vor, bei dem das Wasser in flüssiger Form von der Katalysatorschicht zu den Kanälen diffundiert. In einer früheren Studie haben Owejan et al. [83] dagegen behauptet, dass das Wasser nicht an der Grenzfläche der Katalysatorschicht, sondern erst innerhalb des GDL Substrats auskondensiert.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Modifikationen von MPL-Elektrode bzw. MPL-GDL-Substrat untersucht. Dabei werden die beiden Eigenschaften Porosität und Benetzbarkeit der jeweiligen Schichten variiert und deren Einfluss auf den Wasserhaushalt der Zelle betrachtet. Zu diesem Zweck werden mehrere Neutronen-Bildgebungen durchgeführt, die die Existenz von Flüssigwasser innerhalb der Schichten der Zelle zeigen sollen. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden in den Kapiteln 5 und 6 diskutiert.

Im Folgenden werden die oben genannten Modifikationen basierend auf in der Literatur bereits bekannten Ergebnissen erklärt.

3.2 Benetzbarkeit

Bei größeren Stromdichten wird die Kinetik der elektrochemischen Reaktion erhöht, so dass die Reaktion überwiegend durch die Reaktandenzufuhr begrenzt ist. Werden zusätzlich Poren des Diffusionsmediums (GDL Substrat und MPL) durch Flüssigwasser blockiert, wird der Transport der Reaktanden weiter eingeschränkt. Um das Entfernen des Wassers aus der Porenstruktur der Diffusionsmedien zu ermöglichen, werden diese üblicherweise hydrophobiert [69].

Die Benetzbarkeit einer GDL hängt von ihrer Oberflächenspannung ab. Ist die Oberflächenspannung niedrig, bildet das Wasser eine Tropfenform auf der GDL aus. Das heißt, dass die Oberfläche hydrophob ist. Zum Verständnis der Benetzbarkeit der GDL soll die Oberflächenspannung innerhalb der Porenstruktur der GDL und über der Faserstruktur des Substrats gemessen werden. Die Oberflächenspannung wird anhand indirekten Ansätze gemessen. Eine simple indirekte Lösung zur Messung der

Oberflächenspannung ist die Messung des Kontaktwinkels zwischen dem Wassertropfen und der GDL- Oberfläche.

Der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche ist durch das mechanische Gleichgewicht des Tropfens unter der Einwirkung von drei Grenzflächenspannungen (Fest-Dampf (γ_{sv}), Fest-Flüssig (γ_{sl}) und Flüssigkeit-Dampf (γ_{lv})) definiert. Diese Gleichgewichtsbeziehung ist als Young'sche Gleichung bekannt (siehe Formel (15)) [84].

$$\gamma_{lv}.\cos\theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \tag{15}$$

Hierbei ist θ_Y der Young-Kontaktwinkel, d.h. der Winkel, den eine Flüssigkeit an der Dreiphasengrenze bildet, an der sich eine Flüssigkeit, ein Gas und ein Festkörper treffen. Ein hoher Kontaktwinkel zeigt an, dass die Oberfläche eine niedrige Benetzung aufweist und der Wassertropfen seine Form besser behalten kann. Ist der Kontaktwinkel über 90°, ist die Oberfläche hydrophob. Ist der Kontaktwinkel unter 90°, ist die Oberfläche dahingegen hydrophil.

Die Wasserkontaktwinkel innerhalb der GDL-Poren liegen unterhalb der Werte, die typischerweise mit der Sessile-Drop-Methode (liegender Tropfen Methode) ermittelt werden. Dieser Unterschied demonstriert die kombinierten Effekte des Kapillardrucks, der Porenstruktur und der Oberflächenheterogenität auf den Wasserkontaktwinkel innerhalb der GDL und MPL [85].

Die Benetzbarkeit der MPL bzw. der GDL beeinflusst die Transportwege innerhalb dieser Schicht für das Wasser und damit den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle. In diesem Abschnitt werden einige durch Studien bereits bekannte Einflüsse diskutiert.

3.2.1 Hydrophobe MPLs:

Velayutham et al. [86] untersuchten den Einfluss des PTFE-Gehalts des GDL-Substrats und der MPL auf die Performance der PEM Brennstoffzelle. Brennstoffzellentests in dieser Studie haben gezeigt, dass die Erhöhung des PTFE-Gehalts die Spannung der Zelle reduziert. Der Einfluss des PTFE-Gehalts im GDL-Substrat war größer als der Einfluss des PTFE-Gehalts der MPL. Ein PTFE-Gehalt von 20 Gew.% wurden als optimal für die MPL festgestellt.

Yan et al. [87] haben das übliche PTFE durch fluoriertes Ethylen-Propylen (FEP) als hydrophobes Mittel in der MPL ersetzt. Es konnte eine Reduzierung der Gaspermeabilität und des Kontaktwiderstandes durch die Erhöhung des FEP-Gehalts erreicht werden. In dieser Studie wurden 30 Gew.% FEP in der MPL als optimal festgestellt.

Ong et al. [88] erachten es ebenso als wichtig, dass die MPL hydrophob ist, haben aber die PTFE durch eine PVDF (Polyvinylidenfluorid)-Lösung ersetzt. Das PTFE ist wegen seiner thermischen Stabilität und seines Widerstandes gegenüber chemischer Degradation bis jetzt die üblichste Wahl als Binder und hydrophobes Mittel innerhalb der MPL. Es muss wegen seiner niedrigen Löslichkeit in jeglichen Lösemitteln bei hohen Temperaturen von über 350°C gesintert werden.

Auch andere Studien berücksichtigen Hydrophizität als eine wichtige Eigenschaft der MPL für den Wassertransport. Es wird aber immer weiter nach alternativen hydrophoben Mitteln gesucht. Latorrata et al [89] haben unterschiedliche fluorierte Polymere in der MPL eingesetzt und konnten feststellen, dass FEP-basierte MPLs zur Verbesserung des Wasserhaushalts und der Performance der Zelle führen können. Yu et al. [90] haben eine wässrige Lösung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) in der MPL eingesetzt und konnten Verbesserungen in der Homogenität der Schicht, der Gaspermeabilität und der Performance der Zelle sehen. Öztürk et al. [91] haben ebenfalls unterschiedliche Polymere als Hydrophobiermittel in der MPL miteinander verglichen und fanden den Einsatz von Polydimethylsiloxane (PDMS) mit einem niedrigen Molekulargewicht vorteilhafter für die Performance der Zelle.

3.2.2 Hydrophile MPLs:

Obwohl viele Studien zeigen konnten, dass eine hydrophobe MPL für den Wasserhaushalt hilfreich sein kann, sind mehrere Forschungsgruppen der Meinung, dass das Vorhandensein von hydrophilen Stellen innerhalb der MPL den Transport des Wassers aus der Zelle unterstützen kann.

Ahn et al. [92] haben zur Herstellung der Kathoden-MPL, das PTFE durch Nafion ersetzt. Das Rückgrat des Nafions hat eine ähnliche Struktur wie PTFE und ist somit sehr hydrophob, während die sulfonierten Gruppen ein eher hydrophiles Verhalten zeigen. Es konnte festgestellt werden, dass unter niedrigen Stromdichten, und damit verbundener geringer Wasserproduktion, diese hydrophilen Gruppen zur Verbesserung des

Wasserhaushalts beitragen. Grund dafür ist die Aufrechterhaltung der Feuchtigkeit innerhalb der Membran.

Schweiss et al. [93] haben die MPL durch den Einsatz von 23 Gew.% PTFE zwar hydrophob gehalten, aber durch die Hinzugabe von Aluminosilicatfasern, hydrophile Fasergeflechte in der MPL erzeugt. Sie berichten, dass diese Fasern die Wasserpermeabilität der GDL und auch die Performance der Brennstoffzelle bei höheren Stromdichten und hohen relativen Feuchten verbessern konnten. In einer weiteren Studie haben Mukundan et al. [94] den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle mit dem Einsatz dieser Fasern in der MPL mittels Neutronen Tomographie untersucht. Sie haben festgestellt, dass diese hydrophilen Fasern Wassertransportpfade bereitstellen und dadurch Pfade zum Transport des Sauerstoffs zu der Katalysatorschicht freilassen. Der Massentransportwiderstand der Zelle reduziert sich und die Zelle kann eine höhere Performance erreichen.

3.2.3 Multi-Schicht MPLs:

In den diskutierten Studien in 3.2.1 und 3.2.2 ist stets der Einfluss von entweder hydrophoben oder hydrophilen MPLs auf den Wasserhaushalt und die Performance einer PEM Brennstoffzelle untersucht worden. Verschiedenste Studien haben sich darüber hinaus mit den Multi-Schicht MPLs befasst.

Kitahara et al. [95]–[98] beschichteten die MPL mit einer dünnen hydrophilen Schicht. Das Bindemittel dieser Schicht war TiO_2. Zuerst wurde diese hydrophile Schicht auf einer einlagigen hydrophoben MPL aufgebracht. Es konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Stromdichten, oder bei trockenem Betrieb, die hydrophile Schicht die notwendige Feuchte in der Zelle aufrechterhält. Bei hohen Stromdichten oder hohen relativen Feuchten konnte die hydrophobe Schicht dagegen das Austragen des Wassers aus der Zelle gewährleisten [95], [96].

In darauffolgenden Studien wurde die einlagige hydrophobe Schicht durch eine zweilagige ersetzt. Damit sollte das Entfernen des Wassers von der hydrophilen Schicht bei höheren Stromdichten und bei höheren relativen Feuchten unterstützt werden. Sie berichten, dass der Einsatz dieser neuartigen MPL eine Verbesserung des Wasserhaushalts und der Performance bewirkt [97], [98].

Im Gegensatz zu den Studien von Kitahara et al., haben Hirakata et al. [99] die hydrophile MPL- Schicht direkt auf das GDL-Substrat aufgebracht und diese Schicht mit einer

konventionellen hydrophoben MPL beschichtet. Diese Studie konnte ebenfalls zeigen, dass die hydrophile Schicht den Wassermangel der Membran bei niedrigen Stromdichten und bei niedriger relativer Feuchte verhindern kann. Außerdem sorgt die hydrophobe Schicht für ein einfacheres Entfernen des Wassers aus der Zelle unter feuchteren Bedingungen.

In einer Studie von Chun et al. [100] wurden drei Arten von MPLs hergestellt. Die erste MPL besteht aus einer einlagigen hydrophoben Schicht. Die zwei anderen MPLs bestehen jeweils aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Schicht. In der einen Variante wurde das GDL-Substrat zuerst mit der hydrophoben und anschließend mit der hydrophilen Lage beschichtet, in der anderen Variante anders herum. Die letztere Variante zeigte bei sowohl hoher als auch niedriger relativer Feuchte eine Steigerung der Zellperformance. Der Einsatz der hydrophilen Schicht auf der hydrophoben MPL-Schicht ist aber nur unter trockenen Bedingungen hilfreich. Dadurch kann der Spannungsabfall, der wegen des Wassermangels vorkommt, verhindert werden.

Weitere wichtige Eigenschaften einer MPL sind die Porosität und die Porenradienverteilung. Im nächsten Abschnitt wird deren Einflüsse näher betrachtet.

3.3 Porosität

Für den Wassertransport von der Katalysator-Schicht zu den Kanälen müssen die Kapillardrücke des Porennetzwerkes der GDL überwunden werden. Die Modifikation der Beschaffenheit dieser Schicht kann den Kapillardruck weiter erhöhen oder reduzieren und somit den Wassertransport erschweren beziehungsweise vereinfachen.

Im Abschnitt 3.2 wurde die Modifikation der Benetzbarkeit der GDL diskutiert. Zur Optimierung des Wasserhaushalts in den PEM Brennstoffzellen sind die Porenverteilung und die Porosität der GDL weitere wichtige Eigenschaften, die näher betrachtet werden sollten.

Die hydrophoben kleinen Poren in der MPL führen zu hohen Kapillardrücken, weswegen Risse oder Großporen innerhalb der MPL-Struktur für den Wassertransport bevorzugt werden. Diese können entweder im Herstellungsprozess in der MPL zufällig entstehen oder sie werden gezielt erzeugt. Großporen bieten den Vorteil, dass das Wasser bevorzugt durch diese transportiert wird, was die Kleinporen wiederrum für den Gastransport freihält. Ein weiterer Vorteil ist die Erhöhung der Porosität und ein damit verbundener

niedrigerer Füllungsgrad mit Wasser. Dieser wird auch als Sättigung der GDL oder MPL bezeichnet. Eine durch Großporen reduzierte Sättigung der GDL, führt zu einer Verbesserung der Sauerstoffdiffusion , was ein Überfluten der Zelle verhindert[101]–[103]. Zur Optimierung der PEM Brennstoffzelle soll eine optimierte Porenstruktur der MPL unter Berücksichtigung der Sauerstoffdiffusion und des Wassertransports angestrebt werden [104].

In einem von Pasaogullari et al. [105] entwickelten Modell wird gezeigt, dass eine Reduzierung der Porengröße der Kathoden-MPL zur einer Erhöhung des Kapillardrucks innerhalb der MPL führt. Dadurch wird die Permeabilität der Schicht reduziert und somit der Wasserfluss von der Kathode zur Anode gesteigert. Weiterhin reduziert sich der Wassertransportkoeffizient an der Kathode. Dieser Effekt wirkt sich auf den Wassertransport ähnlich aus wie die Kleinporen in der MPL. Laut dieser Studie ist der Einfluss der Porenverteilung und Porosität bei niedrigen Stromdichten größer als bei hohen. Grund dafür ist der elektroosmotische Zug des Wassers von der Anode zur Kathode, der bei hohen Stromdichten dominiert.

Der Einsatz von verschiedenen Kohlenstoffen in der MPL führt wegen ihrer unterschiedlichen Partikelgrößen und Formen zur Änderung der Porenstruktur. Das dadurch geänderte Porennetzwerk beeinflusst den Wasserhaushalt und die Diffusionseigenschaften der GDL. Typischerweise wird Acetylen Black in der MPL-Tinte eingesetzt. Weitere zur Herstellung genutzte Materialien sind Carbon Nano-tubes, amorpher oder synthetischer. Zur Optimierung der Porenverteilung der MPL soll eine optimierte Auswahl des Kohlenstoffs auch berücksichtigt werden [106]–[108].

Es konnte in mehreren Studien festgestellt werden, dass die durch Laser-Perforation absichtlich erzeugten Poren in der GDL zur Verbesserung des Wasserhaushalts und zur Reduzierung des Sauerstofftransportwiderstandes führen können [109], [110]. Die Hitze des Laserstrahls erzeugt jedoch hydrophile Stellen an den Porenwänden, welche das Wasser stärker binden. Das kann bei höheren Stromdichten zu einer Blockade dieser Poren führen. [111], [112].

Kong et al [113] modifizierten die Porosität und Porenverteilung der MPL durch die Hinzugabe von Li_2CO_3 als Porenbildner. Sie konnten feststellen, dass der Einfluss der Porosität auf den Wasserhaushalt der Zelle weniger signifikant ist als der Einfluss der Porengrößenverteilung.

Als Porenbildner haben Simon et al. [106] kugelförmige PMMA (Polymethylmethacrylat) Partikel in der MPL Tinte eingesetzt. Das Erzeugen von Großporen innerhalb der MPL hat die Performance der Zelle verbessert. Der Einfluss konnte unter feuchten Betriebsbedingungen am deutlichsten beobachtet werden. Durch den Einsatz dieser gezielt erzeugten Poren konnte der Sauerstofftransportwiderstand reduziert und somit die limitierende Stromdichte in der Zelle erhöht werden.

Chun et al. [114] stellten in ihrer Studie fest, dass die Hinzugabe von Extra-Poren in der MPL-Schicht die Leistung der Zelle steigert. Die Wahl der optimalen Porengröße ist dabei durch die Betriebsfeuchte bestimmt. Bei niedrigen Stromdichten unterstützen die gezielt erzeugten Großporen den Gasfluss von den Kanälen zu der Elektrode, während bei den höheren Stromdichten die MPL mit kleineren Poren zur Verbesserung des Wassertransports führt.

In verschiedenen Studien wurden unterschiedliche Porenbildner in der MPL eingesetzt. Mehrlagige MPLs mit unterschiedlichen Porositäten wurden aufeinander beschichtet, um den Wasserhaushalt der Zelle bei sowohl niedrigen als auch hohen Stromdichten stabil zu halten und somit die Performance der Zelle zu verbessern [115]–[117].

Alle diese Studien modifizierten lediglich die MPL-Eigenschaften und untersuchten den Einfluss auf die PEMFC. Im Rahmen dieser Arbeit wird ergänzend zur MPL auch die Elektrode modifiziert, um ein aufeinander abgestimmtes MPL-Elektroden Paar zu finden. Dieses soll hinsichtlich Wasserhaushalt und Zellperformance optimiert sein. Dafür werden zur Modifikation der MPL-Tinte, ähnlich zu der Studie von Simon et al. [106], PMMA Partikel als Porenbildner eingesetzt. Der Einfluss der unterschiedlichen Porengrößenverteilungen auf den Betrieb, und den Wasserhaushalt der Zelle unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen, kann somit untersucht werden. Als modifizierte Elektroden wurden unterschiedliche kommerziell erhältliche beziehungsweise in-house gefertigte Elektroden eingesetzt.

4. Grundlagen und Stand zum Neutronen Bildgebung zur Analyse des Wasserhaushalts

In Kapitel 3 wurde die Rolle eines ausbalancierten Wasserhaushalts in einer PEM Brennstoffzelle dargestellt. Zur Optimierung des Wasserhaushalts einer Zelle soll dieser im ersten Schritt gut verstanden werden. Das richtige Verstehen des Wasserhaushalts der Zelle ermöglicht uns, bessere Komponenten, Konstruktionen oder auch Betriebsbedingungen für die PEM Brennstoffzellen zu entwickeln.

Durch unterschiedliche bildgebende Verfahren haben Forscher versucht, die Verteilung des Wassers innerhalb der Zelle zu visualisieren. Bei Herstellung von transparenten PEM Brennstoffzellen wird anhand hochauflösende Kameras das Wassertransport innerhalb der Zelle visualisiert [117], [118]. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe räumliche und zeitliche Auflösung. Die Bildgebung ist aber auf die Kanal Geometrien beschränkt [119]. Ein anderer Nachteil dieser Verfahren ist, dass durch Ersetzten der üblichen Bipolarplatten und Endplatten der Zelle mit transparenten Materialien, unterschiedliche thermische und mechanische Eigenschaften und unterschiedlicher Benetzbarkeit der Oberfläche der Kanalstrukturen herrschen. Diese werden dann die Funktion der Zelle beeinflussen.

Ein weiteres Verfahren zur Visualisierung des Inneren der Brennstoffzelle ist die Magnetresonanztomographie (nuclear magnetic resonance (NMR) oder magnetic resonance imaging (MRI)). Bei der MRI, werden die quantenmechanischen magnetischen Eigenschaften eines Atomkerns genutzt, um einen Bildkontrast zu erzeugen [119], [120]. Zur Visualisierung des Wassers in der PEM Brennstoffzelle mit MRI werden die Atomkerne des Wasserstoffs durch ein statisches Magnetfeld und ein Hochfrequenzsignal angeregt. Durch Messung des emittierten Hochfrequenzsignals von angeregten Wasserstoff Atomkerne kann der Verteilung des Wassers in der Zelle gemessen werden.

Die MRI Methodik zeigt sowohl eine hohe und direkte Empfindlichkeit, als auch eine hohe Selektivität für Wasser und ist daher eine durchaus gute Methodik zur Untersuchung der Wasserverteilung innerhalb der Brennstoffzelle. Dennoch ist zum einen die Signalverarbeitung der Methode sehr kompliziert und zum anderen können magnetische Komponenten der Brennstoffzelle eine Verzehrung des angesetzten magnetischen Feldes verursachen, welche eine komplexe Datenanalyse in Anspruch nehmen kann [121].

Verwendung der Röntgenstrahlen ist eine andere Methode zur Visualisierung der Flüssigwasser innerhalb der PEM Brennstoffzelle. Die Grundlage dieser Methode ist sehr einfach. Die Elektronen auf den Elektronenschalen eines Atoms streuen oder absorbieren den Röntgenstrahl. Die Abschwächung des Strahls ist abhängig zu der Ordnungszahl des Elements. Ist das Material schwerer, absorbiert er mehr einen höheren Anteil der Strahlung. Die Methode hat eine sehr hohe räumliche (< 1 μm) und zeitliche Auflösung (< 10 s) [122]. Deswegen können durch radiographische und tomographische Aufnahmen genaue Untersuchungen der Dynamik des Wasserhaushalts bzw. der genauen Ortung des flüssigen Wassers in der Zelle durchgeführt werden. Der Röntgenstrahl ist dennoch wenig sensitiv gegenüber Wasser, aber dafür sehr sensitiv gegenüber schwereren Zellkomponenten, wie die Endplatten. Um die Methode einsetzten zu können, werden daher die Endplatten aus Materialien, die für Röntgenstrahlen praktisch transparent sind, wie z.B. Polycarbonate, gefertigt [123]–[126].

Eine weitere Methode zur Visualisierung des flüssigen Wassers in der PEM Brennstoffzelle ist die Neutron Bildgebung. In dieser Methode wird die zur untersuchende Zelle mit Neutronen bestrahlt und durch die innerhalb der Volumen der Zelle unterschiedlich abgeschwächte Strahlen Kontrastbilder erzeugt. Die Neutronen-Bildgebung ist eine zerstörungsfreie Bildgebungs-Methode. Die Neutronen dringen tief in die meisten gängigen metallischen Werkstoffe ein, während sie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber leichten Elementen wie Wasserstoff, wasserstoffhaltigen Substanzen oder Lithium aufweisen. Diese Eigenschaft macht die Methode zu einem perfekt geeigneten Analysewerkzeug in mehreren Forschungsgebieten [127].

Die Neutron Bildgebung ist die Methode, die in dieser Arbeit zur Analyse des Wasserhaushalts in den PEM Brennstoffzellen mit unterschiedlichen Komponenten eingesetzt wird. Daher wird in diesem Kapitel zum ersten die Grundlagen dieser Methode, drauf folgend die zur Durchführung der Messungen zur Verfügung stehende Quelle und Anlage, der letzte Stand der Technik und als letztes der Experimentaufbau diskutiert.

4.1 Physikalische Grundlagen der Neutronen Bildgebung

Die Grundlage einer Bildgebung durch jede Strahlart ist die Aufnahme der Schwächung des einfallenden Strahls durch eine Probe. Die Schwächungseigenschaften von den Materialien sind abhängig von der Art des verwendeten Strahles. Ein Material absorbiert entweder den Strahl oder streut diesen. Diese Wechselwirkung mit dem Strahl schwächt

den einfallenden Strahl. Je intensiver der Wechselwirkung der Probe mit dem Strahl, desto schwacher der durchgelassene Strahl.

Für die hochauflösende Bildgebung können beide Röntgen-Strahl und Neutronen-Strahl eingesetzt werden. Unabhängig von der Art des Strahls kann die geschwächte Energie des einfallenden Strahls durch das Lambert-Beersches Gesetz berechnet werden (16).

$$I\ (x,y) = \ I_0(x,y)\ exp\left[-\int \mu(x,y,z)dz\right] \tag{16}$$

In dem $I\ (x,y)$ und $I_0(x,y)$ die Intensität des durchgelassenen Strahls bzw. die Intensität des einfallenden Strahls sind. Dieses Gesetz besagt, dass wenn eine Probe mit der Dicke $\int dz$ und eine Verteilung der linearen Massenschwächungskoeffizienten von $\mu(x,y,z)$ innerhalb der Probe mit ein Strahl mit der Intensität $I\ (x,y)$ bestrahlt wird, ein Strahl mit der Intensität $I_0(x,y)$ durch die Probe durchgelassen wird. Durch die unterschiedlichen Schwächungskoeffizienten der Elemente werden Kontrastbilder von einer bestrahlten Probe erzeugt, welche es ermöglichen, zum einen die innere Struktur und zum anderen die Zusammensetzung des Inneren der Probe erfassen zu können.

Diese Strahlungen interagieren unterschiedlich mit den Elementen. Der Röntgenstrahl wechselwirkt mit der Elektronenhülle des Elements, daher sind die Schwächungskoeffizienten des Strahls abhängig von der Ordnungszahl des Elements. Nimmt die Ordnungszahl zu, nimmt die Schwächungskoeffizienten auch zu. Im Gegensatz zu dem Röntgenstrahl wechselwirkt der ladungsfreie Neutronenstrahl mit dem Atomkern des Elements. Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von Neutronen mit dem Atomkern hängt von der kohärenten Streulänge des Elements ab, die keine systematische Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elements zeigt [128].

Kardjilov et al. [129] haben die Schwächungskoeffizienten der Elemente für thermischen Neutronenstrahl und Röntgenstrahl (100 keV) in Abhängigkeit der Ordnungszahl der Elemente miteinander verglichen (siehe Abbildung 7). Die dargestellte Massenschwächungskoeffizienten für thermische Neutronen sind aus [130] extrahiert.

Da die Verteilung der Schwächungskoeffizienten für Neutronen unabhängig von der Ordnungszahl der Elemente ist, können benachbarte Elemente mit gutem Kontrast abgebildet werden. Die Neutronen sind sehr empfindlich gegenüber einigen leichten Elementen wie Wasserstoff, so dass gute Kontraste für diese Elemente erreicht werden.

Da die Neutronen mit dem Atomkern der Elemente wechselwirken, sind sie auch unterschiedlich empfindlich für unterschiedliche Isotope eines Elements. Zum Beispiel, obwohl Neutronen sehr empfindlich gegenüber Wasserstoff sind, sind sie kaum empfindlich gegenüber Deuterium.

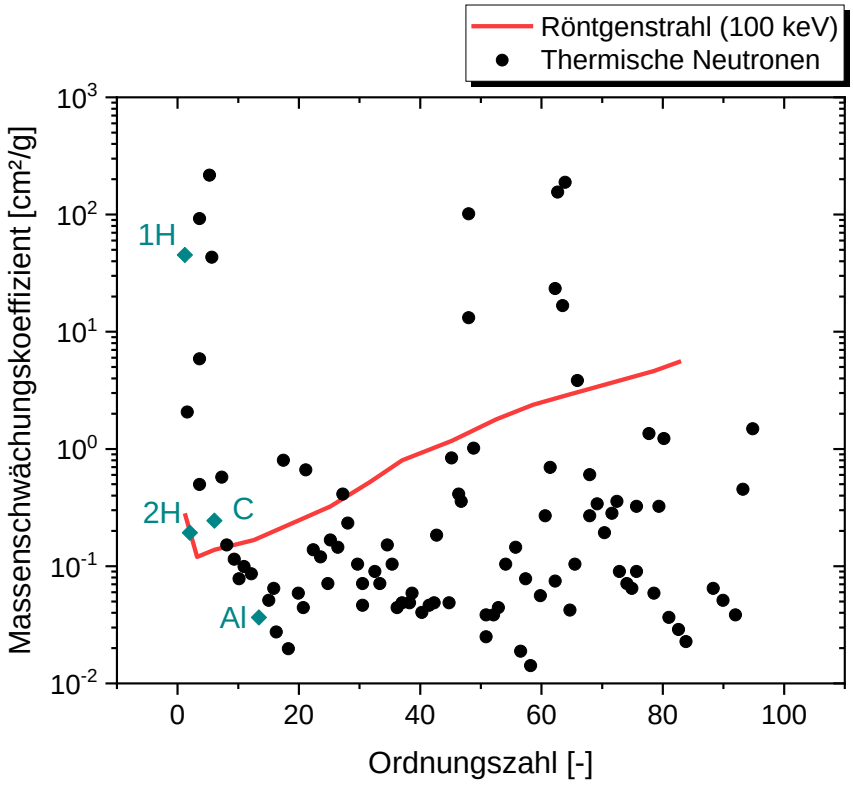

Abbildung 7: Vergleich der Massenschwächungskoeffizienten der Elemente für thermische Neutronen und Röntgenstrahl (100 keV) in Abhängigkeit zu den Ordnungszahl der Elementen [129].

Neutronen durchdringen problemlos dicke Schichten von Metallen. Daher können Brennstoffzellen als Einzelzelle oder auch in Stack-Format durch Neutronen abgebildet werden.

Die zur Radiographie und Tomographie benötigten Neutronenstrahlen werden entweder in einer Spallationsquelle oder in einem Forschungsreaktor durch Spaltung von Atomen wie Uran erzeugt. In einer Spallationsquelle werden die Atomkerne eines Schwermetalls mit einem Projektil, der eine hohe Energie hat, angeregt, so dass dieses Target in mehreren Neutronen zerschmettert wird. Diese schnelle Neutronen haben eine zu hohe Energie für den Zweck der Bildgebung und müssen daher abgebremst werden.

Die Energie der erzeugten Neutronen in einem Forschungsreaktor liegt in der Größenordnung von mehreren MeV, welche für die Bildgebung oder andere konventionelle Experimente nicht geeignet ist. Um die Energie der erzeugten Neutronen zu reduzieren bzw. moderieren, werden Moderatoren wie Wasser oder schweres Wasser eingesetzt. Die Neutronen werden entweder auf thermische Energien (einige meV) oder auf kalte Neutronen moderiert [131]. Um kalte Neutronen zu erhalten, wird ein Moderator -zum Beispiel schweres Wasser- bei sehr niedrigen Temperatur von etwa 30 K eingesetzt. Je niedriger der Energie der Neutronen sind, desto höher sind die Schwächungskoeffizienten der Materialien [132].

Die in Forschungsreaktoren erzeugten und moderierten Neutronen sind wegen ihres stabilen und kontinuierlichen Flusses für radiographische und tomographische Bildgebung mit längeren Belichtungszeiten geeignet. Zur Aufnahme eines Bildes, muss die Probe so lange belichtet werden, dass ein günstiges Signal-Rausch Verhältnis erreicht wird. Bei Neutronen-Bildgebung ist die Belichtungszeit normalerweise wenige Sekunden.

Der erzeugte Strahl wird durch ein Kollimationssystem geleitet. Das System besteht aus mehrere Aperturen, die sich entlang der Strahlenflussrichtung erweitern. Die Aperturen bestehen aus hochabsorbierenden Materialien wie Li und Cd. Der Strahlgang wird durch diese Aperturen definiert. Die räumliche Bildauflösung ist durch die Kollimation des Strahls begrenzt. Die Kollimation wird durch die Breite der ersten Apertur auf dem Strahlengang (D) und die Länge des Strahlengangs (L) von der Apertur bis zur Probe definiert. Je höher das Verhältnis L/D, desto besser ist die Strahlkollimation und desto höher die Bildauflösung. Die Auflösung eines projizierten Punkt der Probe auf dem Detektor (d) wird wie folgt berechnet:

$$d = l/\left(\frac{L}{D}\right) \tag{17}$$

l entspricht der Abstand der Probe zu dem Detektor. Dementsprechend muss für eine hohe Auflösung dieser Abstand auch klein gehalten werden. Die Auflösung des Bildes ist auch vom Detektorsystem abhängig. Der durch die Probe geschwächte Neutronenstrahl wird mittels dünner Szintillationsschirme, die aus Konverter-Materialien wie Gd bestehen, zuerst zu einem sekundären Strahl wie einem Röntgenstrahl gewandelt und nachfolgend durch Standard-Szintillationsmaterial wie ZnS in sichtbares Licht umgewandelt. Die von Szintillationsschirmen emittierten Lichtphotonen werden durch

einen Spiegel und Linsen Aufbau zu einem CCD Kamera (Charged Coupled Device) geleitet. Das CCD Kamera nimmt das Bild der Probe auf.

Die Neutronenbildgenug als eine nicht destruktive Methode wird immer weiter zur Charakterisierung der PEM Brennstoffzelle, vor allem zur Untersuchung des Wasserhauhalt diesen Brennstoffzellen eingesetzt. Im Folgendem werden einige in den letzten Jahren durchgeführte Experimente diskutiert.

4.2 State of the Art in Neutronen Bildgebung von PEM Brennstoffzellen

Der erste Verwendung der Neutronen-Radiographie für Untersuchung der Brennstoffzellen wurde von Bellow et a. [133] berichtet. Die haben an NCNR-Anlage der NIST (national institute of standards) in Maryland, USA den Wassergehalt einer 500 μm dicken Nafion Membran mittels Neutronen-Radiographie gemessen. Die untersuchte Membran war in einer PEM Brennstoffzelle integriert und horizontal vor dem Strahl positioniert.

Seit dem ersten Mal, dass Neutronen-Bildgebung zur Untersuchung der Brennstoffzellen eingesetzt wurde, sind mehrere Studien zur Untersuchung des Wasserhaushalts in der Brennstoffzelle durchgeführt worden. Die erreichbare räumliche Auflösung von einigen 10 μm hatten es ermöglicht, den Transport des Wassers innerhalb der Kanalstruktur der Zellen in in-plane oder through-plane Richtung radiographisch zu untersuchen.

Kramer et al. [134] konnten an der Neutronen-Radiographie-Anlage (NEUTRA) am Paul Scherrer Institut (PSI) in der Schweiz zeigen, dass durch die Neutronen-Bildgebung das flüssige Wasser in unterschiedlichen Schichten der PEM Brennstoffzelle abzubilden ist. Bei diesen Untersuchungen wurde bereits eine Auflösung von 11 μm/Pixel erreicht, indem die zu testende Brennstoffzelle bis 15 Sekunden belichtet wurde. Eine Gd Szintillator und ein CCD Kamera wurde einsetzt, aber ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis konnte nicht erreicht werden.

Owejan et al. [135], [136] haben den Transport des Wassers in der GDL und Kanalstruktur einer 50 cm² Einzeller PEM Brennstoffzelle mittel Neutronen-Radiographie untersucht. In diesen Studien wurde der Einfluss von zwei unterschiedlichen Kathoden FF-Strukturen, zum einen, einen interdigitalen und zum anderen einen Mäander-förmigen Kanalstruktur, auf das Wasserhaushalt der Zelle untersucht. Die Radiographien sind in der Through-plane Richtung der Zelle durchgeführt, so dass die Verteilung des Wassers

innerhalb der Kanalstruktur und dem äußeren Teil der GDL sichtbar gemacht werden konnte. Die Auflösung bei den Messungen war 250 μm, die bei einer Belichtungszeit von 1 Sekunde erreicht werden konnte. Zur Erhöhung des Signal-Rauch-Verhältnisses sind 10 nacheinander folgende Bilder immer gemittelt. Nach dieser Mittelung ist eine 3×3 Binning der Pixeln durchgeführt, um die tote Pixeln zu entfernen. Somit ist die erreichte Pixelgröße der Bilder so hoch, dass eher qualitative Aussagen getroffen werden konnten.

Fortschritte in der Methode haben es ermöglicht, den Wasserhaushalt innerhalb der GDLs der Zelle noch quantitativ analysieren zu können. Im Rahmen verschiedenster Studien wurden in-situ oder quasi in-situ Neutronen-Tomographien aufgenommen, um die räumliche Verteilung des Wassers innerhalb der unterschiedlichen Schichten der Brennstoffzelle lokalisieren zu können [137]–[139].

Durch Aufnahme der Bilder in Anlagen mit hohen Neutronenfluss [140], [141] und dem Einsatz von state of the art dünnen Szintillatoren [142], [143], wird die Aufnahme des Wassergehalts innerhalb der dünnen MEA Schicht nicht mehr unerreichbar sein. Außerdem ermöglicht die hohe Durchdringung der Neutronen in den konventionellen Brennstoffzellen-Materialien, dass solche Bildgebungen ohne Änderungen in den üblichen Materialien der Brennstoffzelle möglich sind. Deswegen können immer unterschiedlichere andere Charakterisierungen von der Zelle parallel zu der Bildgebung durchgeführt werden. Die Empfindlichkeit der Neutronen zu unterschiedlichen Isotopen von vor allem Wasserstoff bereiten eine breite Forschungsfeld jenseits von der Analyse der Verteilung des Wassers in der Zelle [144]. Zum Beispiel kann zum einen die Neutronen-Bildgebung zur Erkennung von wasserstoffarmen Regionen über der Membran-Elektroden-Einheit eingesetzt werden [145]. Zum anderen können durch das Ersetzen von H_2O mit D_2O im Laufe des Betriebs die Wassertransportwege innerhalb der Schichten in der Zelle erkannt werden [146], [147].

Innerhalb dieser Arbeit wurden mehrere Neutronen-Radiographie und Tomographie Messungen durchgeführt. Diese bildgebenden Verfahren sind an der Cold Neutron Radiography/V7 (CoNRad) Instrument der BER II Neutronen Anlage des Helmholtz Zentrums Berlin durchgeführt. Diese Anlage und die Mess-Setup wird im Folgenden näher beschrieben.

4.1 Aufbau der Neutronen Bildgebung

Der im Dezember 2019 stillgelegte BER II Reaktor des Helmholtz Zentrums Berlin war ein offener leichtwassermoderierter Schwimmbadreaktor mit 10 MW thermischer Leistung, welche durch Kühlung abgeführt wurde. Im BER II wurden Uran-Kerne gespalten. Ein Teil der durch Kernspaltung freigesetzten Neutronen wurde benötigt, um die Kettenreaktion zur Kernspaltung des Urans am Laufen zu halten. Der überwiegende Teil der freigesetzten Neutronen wurde aber zu den Experimenten geleitet. Der Reaktor hatte einen Neutronenfluss von $2 \times 10^{14}\ Neutronen/(cm^2.s)$ [149].

Die energiereichen thermischen Neutronen wurden durch ein spezielles konisches Strahlrohr in einen Neutronenleiter geführt, wo die abgebremst wurden. Zum Abbremsen der Neutronen wurde extrem kalter Wasserstoff genutzt. Dieser wurde in einem Spezialgefäß in das konische Strahlrohr eingebaut. Durch das Zusammenstoßen von Wasserstoff-Atomen und Neutronen verlieren diese Energie. Mit diesen kalten Neutronen konnten unter anderem Bildgebungs-Experimente durchgeführt werden.

Der kalte Neutronenstrahl wird durch eine mit ^{58}Ni- beschichtete und gekrümmte Neutronenführung zu dem Bildgebungs-Instrument ConRad (V7) geleitet. Der Neutronen-Fluss am Ende des Leiters beträgt etwa $2{,}7 \times 10^9\ Neutronen/\ (cm^2.s)$. Das Spektrum besteht aus kalten Neutronen mit einer Wellenlänge von etwa 1,8 Å. Durch den gekrümmten Neutronenleiter werden Neutronen mit höheren Energien sowie hochenergetische Photonen weitgehend eliminiert. Der hohe Fluss und das reine kalte Neutronenspektrum sorgen für hohe Bildqualitäten [150].

Innerhalb der ConRad (V7) steht ein Flugweg von $L = 12\ m$ zur Verfügung. Der Flugweg besteht aus einem mit Helium gefüllten Aluminium Behälter. Zum Zweck hoch aufgelöster Bilder ist ein entsprechender Detektor in der Mitte der Instrument-Kammer montiert. Der Flugweg bis diesem Detektor ist 5 m lang. Eine Lochblendenkonfiguration vor dem Strahl ermöglicht es, unterschiedliche L/D – Verhältnisse nutzen zu können. Eine Auswahl von Blenden mit den 1,2 und 3 cm Durchmesser stehen zur Verfügung. Die entsprechenden L/D – Verhältnisse sind 500, 250 bzw. 166,7 [151]. (Siehe Abbildung 8)

Als Detektor für die radiographische und tomographische Bildaufnahmen wurde eine Andor CCD Kamera mit 2048 × 2048 Pixel eingesetzt. Ein 20 µm dicker Gd_2O_2S (Gadox) Szintillator sorgt für die hohe Auflösung der Bilder [152]. Für die durchgeführten Radiographien und Tomographien wurde die kleinste Blende mit 1 cm Durchmesser gewählt. Die zu messende Brennstoffzelle wird mit einem Abstand von 1 mm zu dem Szintillator positioniert. Mit einer Belichtungszeit von 10 Sekunden über einem 13 mm×13 mm Sichtfeld kann eine Pixelgröße von 12,8 µm erreicht werden.

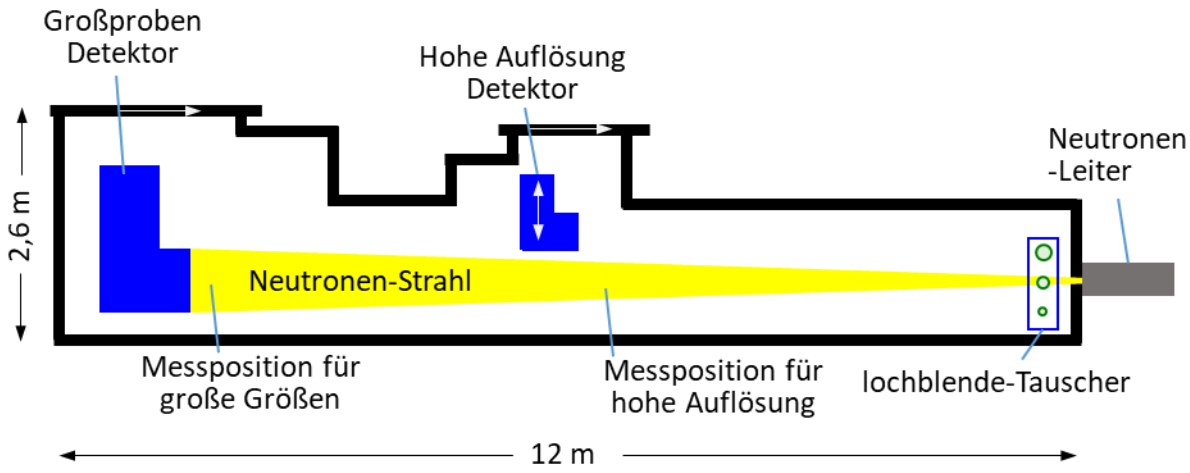

Abbildung 8: Aufbau des Neutronen-Bildgebungs-Instruments ConRad (V7) am Helmholtz Zentrum Berlin [151]

Zum Tomographieren der Brennstoffzellen wird die Zelle über 500 Winkelschritte um 360° vor dem Strahl rotiert. Bei jedem Winkelschritt werden 3 Bilder aufgenommen, welche im Nachhinein gemittelt werden. Vor jeder Messung werden Bilder von dem Background, also ohne die Probe (Brennstoffzelle) einmal ohne Neutronenstrahl, die sogenannte Black fields, und mit Neutronenstrahl, die sogenannte Flat fields, aufgenommen. Somit können zur Analyse die eigentlichen Kontrastbilder der Probe ohne den Einfluss des Backgrounds extrahiert werden.

Der Aufbau des Brennstoffzellen-Setups und der für diese Messungen speziell hergestellten Zelle wird im nächsten Abschnitt (Abschnitt 5) näher beschrieben.

5. Untersuchung zum Einfluss der Benetzbarkeit der MPL

In Kapitel 0 wurde über die Bedeutung des Wasserhaushalts in einer Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle und den Einfluss der Benetzbarkeit der einzelnen Schichten auf dem Wasserhaushalt berichtet.

Der Einfluss der Benetzbarkeit der MPL auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle und entsprechend auf die lieferbare Leistung ist zwar markant, kann aber ohne das Betrachten der Gegenwirkung der Benetzbarkeit von der Nachbarschicht, nämlich der Katalysatorschicht, nicht vollständig verstanden werden. Wie in Kapitel 3 schon weitgehend erklärt worden ist, ist die Benetzbarkeit der Gasdiffusionslage und auch die Membran- Elektroden-Einheit in mehreren Studien optimiert worden. Das garantiert aber nicht ein optimiertes Zwei-Lagen-Paar.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die wechselseitige Auswirkung der Modifikation der Benetzbarkeit der mikroporösen Schicht und der Katalysatorschicht auf den Wassertransport sowie die darauf basierende Leistung der Brennstoffzelle untersucht. Der Fokus der Arbeit liegt auf der MPL-Lage, es werden für diverse Experimente jedoch auch kommerzielle und/oder am ZSW hergestellte MEAs in den Brennstoffzellen eingesetzt.

5.1 Membran-Elektroden-Einheit

In erster Linie um die Benetzbarkeit der Katalyse Schicht zu modifizieren, sind zwei kommerzielle Membran Elektroden Einheiten ausgewällt worden. Die beiden Membran-Elektroden-Einheiten wurden so ausgewählt, dass sie sich fast ausschließlich nur im Oberflächen-Kontaktwinkel vom Wasser unterscheiden. Eine Übersicht über die Eigenschaften dieser Schichten ist in Tabelle 1 zu sehen. Als erste kommerzielle Probe ist die H500 von der Firma Greenerity® ausgewällt worden. Die gesamte Membran Elektroden Einheit hat eine Dicke von 38 µm, wobei die Elektroden zusammen 18 µm und die Membran selbst 20 µm dick sind. Die zweite kommerzielle MEA ist eine Primea® Exp. Mesga der Firma Gore™ mit einer deutlich dünneren Membran von 15 µm, aber gleich dicken Elektroden von insgesamt 17 µm. Die Beladung auf der Kathodenseite von beiden Membranen ist 0,4 mg_{Pt}/cm^2 und auf der Anodenseite 0,1 mg_{Pt}/cm^2.

Tabelle 1: Eigenschaften der ausgewählten kommerziellen Membran Elektroden Einheiten.

	Beladung [mg_{Pt}/cm^2]		Fläche [cm²]	Dicke [µm]	
	Kathode	Anode		MEA	Membran
Greenerity ™ (H500)	0,4	0,1	25	38	20
Gore™ (Primea® Exp. Mesga)	0,4	0,1	25	32	15

Im Hause hergestellte und modifizierte MEAs

Zur Vorbereitung der Tinte wurde eine Nafion-Lösung, in der 20 Gew.% Nafion im Wasser gelöst sind (D2021 Ion Power), mit einem Gemenge von Platin und Kohlenstoffträger mit 20 Gew.% Tanaka Platin gemischt. Die Tinte wurde dann mit einer Spritzpistole auf die vorkonditionierte NR212 (Ion Power) Membran gesprüht. Sowohl Anode als auch Kathode haben eine Pt-Ladung von 0,3 mg/cm^2. Als Hydrophobierungsmittel wurde PTFE eingesetzt. Zwei unterschiedlich benetzbare MEAs wurden vorbereitet. Die Referenz-MEA (MEA I-I) beinhaltet kein PTFE, während die MEA mit der erhöhten Hydrophobierung 5 Gew.% PTFE beinhaltet, basierend auf dem Feststoffgehalt der Tinte (MEA I-II). Hierfür wurde eine 3M™ Dyneon™ PTFE Dispersion TF 5035GZ eingesetzt. Die MEA-Schichten sind im Rahmen der Doktorarbeit von Arezou Mohseninia hergestellt worden.

Tabelle 2: Eigenschaften der Im Hause hergestellten unterschiedlich hydrophoben Membran Elektroden Einheiten

	Beladung [mg_{Pt}/cm^2] Anode/Kathode	PTFE [Gew.%] Anode/Kathode	I/C Verhältnis	Dicke [µm]	
				Membran	Elektrode
MEA I-I	0,3/0,3	0/0	0,58	50	35
MEA I-II	0,3/0,3	5/5	0,58	50	35

5.1.1 Kontaktwinkelmessungen

Die Hydrophobizität der Elektrodenoberfläche von beiden kommerziell zur Verfügung stehenden MEAs sind durch ein Oberflächen-Kontaktwinkelmessverfahren gemessen

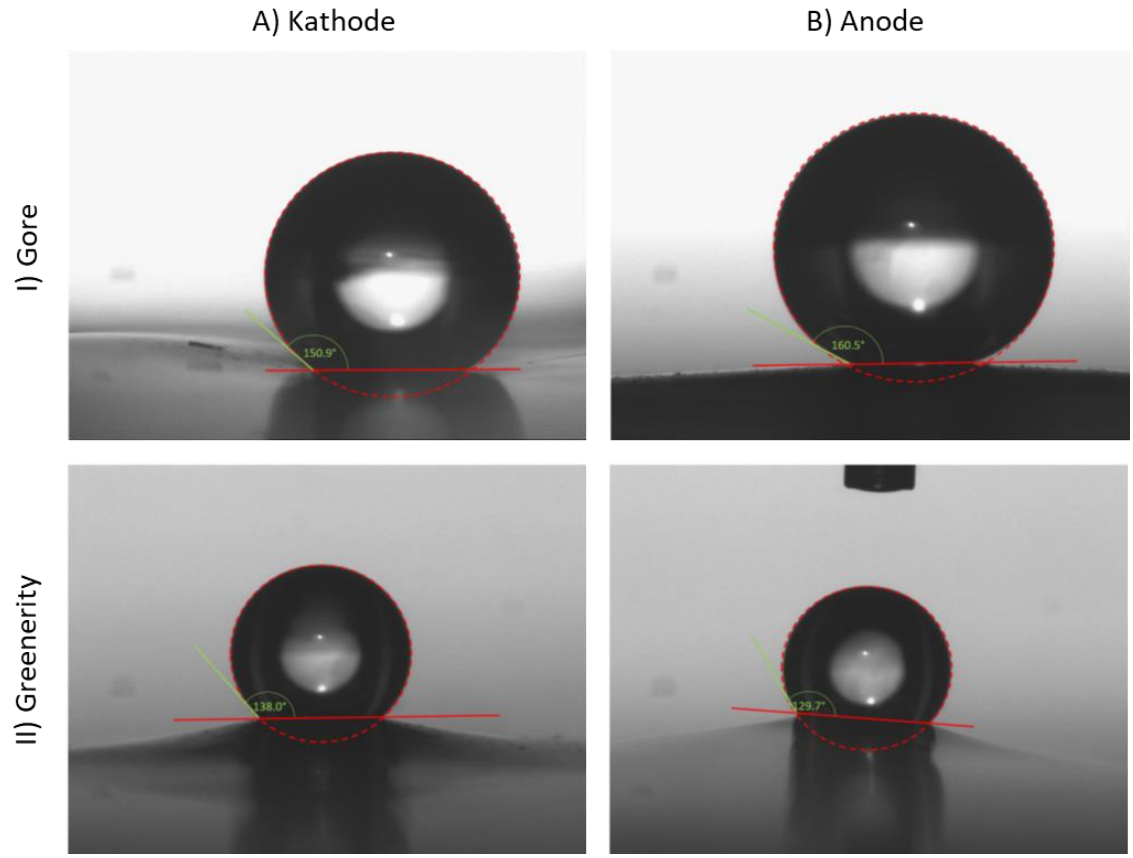

Abbildung 9: Kameraaufnahmen von Wassertropfenplatzierung auf der Oberfläche der Gore MEA (oben) und Greenerity MEA (unten) zur Messung der Kontaktwinkel der Kathodenelektrode (links) und Anodenelektrode (rechts)

worden. Für diese Experimente wurde Wasser als Probeflüssigkeit eingesetzt. Für jede Elektrode wurden 10 Messungen durchgeführt, in denen zur Berechnung der Kontaktwinkel von den Wassertropfen auf die Elektrodenoberfläche eine Sessile Drop Fitting Tangentenmethode eingesetzt wurde. Damit wurde der Winkel zwischen den Schnittstellen Wasser-Elektrode und Wasser-Luft gemessen.

Tabelle 3: Kontaktwinkel vom Wassertropfen auf der Elektrodenoberfläche gemessen mit einem Goniometer.

	Kontaktwinkel [°]	
	Kathode	Anode
Greenerity ™	137,9 ± 1,0	130,9 ± 2,1
Gore™ (Primea® Exp. Mesga)	150,8 ± 3	160,5 ± 5

Die über 90° gemessenen Kontaktwinkel auf der Oberfläche von beiden Elektrodenseiten der beiden MEAs weisen auf eine hydrophobe Oberflächencharakteristik von den Schichten hin (Tabelle 3). Die Greenerity ™ MEA ist mit dem um 20° kleineren Kontaktwinkel deutlich benetzbarer als die Gore™ MEA.

5.2 Herstellung und Modifikation der MPL

Zum Zweck dieser Studie wurden im Hause hergestellte MPLs genutzt. Die MPLs basieren auf einem Rezept, das von Simon et al. [105] entwickelt wurde. Eine Kohlenstofftinte wurde hergestellt und auf ein kommerzielles GDL-Substrat aufgetragen. Nach der Trocknung wurde die Tinte einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Herstellungsschritte der Schicht und die darin genutzten Komponenten werden in den folgenden Abschnitten detailliert erklärt.

5.2.1 Aufbau der Tinte

Die Tinte ist vorwiegend aus demineralisiertem Wasser als Lösungsmittel, Ruß und PTFE entstanden. Zusätzlich bilden Methylcellulose als Verdickungsmittel und Triton X-100 als Tenside die weiteren Bestandteile dieser Tinte. Die Komponenten dieser Tinte werden im Folgenden näher erläutert.

Industrieruß

Der Hauptbestandteil einer MPL ist der Kohlenstoff. In der im Hause hergestellten MPL-Tinte wird Ruß eingesetzt. Als Ruß wird Denka Black von der japanischen Fa. Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha verwendet. Denka Black ist ein Acetylen Ruß, der aus 99,99% reinem langkettigen Kohlenstoff aufgebaut ist. Die Kohlenstoffpartikel haben eine Größe von 0,5 µm. Der Ruß hat eine relative Dichte von 1,95.

PTFE

Als Bindemittel in der Tinte wird Polytetrafluorethylen eingesetzt. Dieser Kunststoff ist aus C_2F_4-Einheiten aufgebaut. Da die perfluorierten Kohlenstoffmaterialien, wie PTFE, sich wasserabweisend verhalten, hat PTFE außer der Bindungsfunktion die Funktion der Hydrophobierung. Je höher der Anteil des PTFE, desto hydrophober ist die Tinte und entsprechend die MPL. Für die MPL-Tinte wurde eine 3M™ Dyneon™ PTFE Dispersion TF 5035GZ genutzt. Diese ist eine milchig weiße wasserbasierte PTFE-Dispersion mit 5% Emulgator-Anteil. Die Eigenschaften dieser Dispersion können Tabelle 4 entnommen werden.

Da der PTFE-Gehalt der Tinte die Benetzbarkeit der MPL beeinträchtigt, sind für diese Studie durch Variation des PTFE-Gehalts der Tinte unterschiedlich benetzbare Schichten hergestellt worden. Die Referenz-MPL (MPL I) beinhaltet 20% PTFE. Die MPL II ist eine weiter hydrophobierte MPL mit 40% PTFE in der MPL. MPL III ist eine Doppelschicht-MPL, bei der die erste auf dem Substrat beschichtete MPL 20% PTFE und die zweite Schicht 40% PTFE beinhaltet. Wie in Tabelle 5 zu erkennen ist, weist die MPL III eine steigende Hydrophobizität zur Elektrodenseite auf.

Tabelle 4: Eigenschaften der 3M™ Dyneon™ PTFE Dispersion TF 5035GZ

Eigenschaften	Messmethodik	
Feststoffanteil [%]	DIN EN ISO 12086	58 %
Emulgator		Nichtionisch
Emulgator Anteil [%]	DIN EN ISO 12086	5 %
Partikelgröße [nm]	DIN ISO 13321	200 nm
PH-Wert	DIN ISO 976	>9
Viskosität (D=30 s^{-1})	DIN EN ISO 3219	12

Methylcellulose

Um optimale rheologische Eigenschaften für die Beschichtung der Tinte zu erreichen, ist das Hinzufügen eines Verdickungsmittels erwünscht. Als Verdickungsmittel wurde Methylcellulose (MC) zu der Tinte hinzugefügt.

Methylcellulose wird durch das Ersetzen der Hydroxylgruppen von Cellulose durch Methoxygruppen gewonnen. Diese Änderung ermöglicht die Dispersion der MC im Wasser. Methylcellulose wird normalerweise als verdickender Lebensmittelzusatzstoff eingesetzt [153], da die wässrige Lösung der Methylcellulose bei erhöhten Temperaturen thermische Gelierungseigenschaften zeigt [154].

Die M052 Methylcellulose von Fa. Sigma-Aldrich® ist in der Tinte eingesetzt worden. Sie besitzt ein ungefähres Molekulargewicht von 88.000 und eine ungefähre Viskosität von 4000 mPas in einer 2% Wasserlösung unter 20°C. Die hohe Löslichkeit von M052 in Wasser macht es zu einem guten Verdickungsmittel, welches gleichzeitig die rheologischen Eigenschaften der Tinte verbessern kann.

Triton X-100

Triton X-100 ($C_4H_{22}O(C_2H_4O)_n$) ist ein gebräuchliches nichtionisches Tensid und ein Emulgator, der häufig in biochemischen Anwendungen zum Auflösen von Proteinen verwendet wird. Für die MPL-Tinte wurde das „Triton™ X-100 Laboratory grade“ der Firma Sigma Aldrich eingesetzt. Triton™ X-100 Laboratory grade ist transparent und dickflüssig. Um diese in der Tinte einfacher nutzen zu können, wurde eine Wasserlösung von 0,2 $ml_{\text{Triton™ X-100}} / g$ vorbereitet.

Tabelle 5: Zusammensetzung und Eigenschaften der hergestellten mikroporösen Schichten

		Zusammensetzung der Tinte					Eigenschaften der MPL/Tinte	
MPL		Ruß	Triton X-100	MC	DI Wasser	PTFE	Feststoff-Gehalt	PTFE -Gehalt (in MPL)
		[g]	[g]	[g]	[g]	[ml]	[Gew.%]	[Gew.%]
I		4,8	0,6134	0,5760	25,58	1,38	17,84	20
II		4,8	0,6134	0,5760	25,58	2,75	17,84	40
III	**Layer 1**	4,8	0,6134	0,5760	25,58	1,38	17,84	20
	Layer 2					2,75		40

5.2.1 Mischen

Bei jedem Mischvorgang werden 30 *mL* von der Tinte verwendet. Die Komponenten (außer dem Bindemittel) werden in einen Behälter gegeben, luftdicht verschlossen und in dem DAV 600.2 VAC-P Planeten-Zentrifugal-Mixer der Fa. SpeedMixer™ gemischt. Als Mischmethode wird die simultane Rotation der Tintenbehälter um seine eigene Achse in Gegenuhrzeigersinn in Verbindung mit der Rotation der sich um sich drehenden Behälter im Uhrzeigersinn um die Achse der Mixer eingesetzt. Diese Mischmethodik ist in Abbildung 10 zu sehen. Dadurch wird die Einwirkung der Zentrifugalkräfte in unterschiedlichen Ebenen ermöglicht [155]. Für diesen Mischprozess werden keine externen Schleifmittel benötigt, was der Kontamination der Tinte und dem Tintenverlust, der durch den Einsatz von den Mitteln passieren wurde, vorbeugt.

Die Tinte wird zweimal jeweils für zwei Minuten unter 2000 rpm gemischt, bevor das PTFE hinzugegeben wird. Zwischen jedem Mischgang wurde eine Kühlzeit von jeweils zwei Minuten vorgesehen. Für das Kühlen wird der Mischbehälter aus dem Mixer entnommen und in ein 0°C kaltes Eisbad gestellt. Das auf der Abfolge von Mischen und Kühlen basierte Vorgehen gewährleistet, die durch das Mischen erhöhte Temperatur der Tinte stets unter dem Cloudpoint des Triton™ X-100 (63°C-69°C) zu halten. Der Cloudpoint ist die Temperatur, bei der die klare Flüssigkeit trüb wird. Nachdem das PTFE der Tinte zugegeben wurde, wird die Tinte sieben weiteren Misch/Kühl-Vorgängen unterzogen, so dass am Ende eine homogene dickflüssige Tinte zum Beschichten bereitsteht.

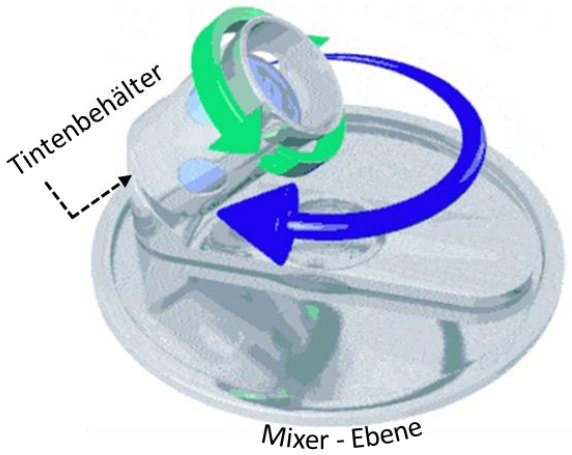

Abbildung 10: Messprinzip der SpeedMixer™ [155]

5.2.2 Beschichten

Die homogen-vermischte Tinte wird mit der Doctor-blade Technik auf das GDL-Substrat (SGL 29 BA) aufgetragen. Für das Beschichten wird das Substrat auf der Unterlegglasscheibe des motorisierten Film-Applikators der Firma Ballard fixiert.

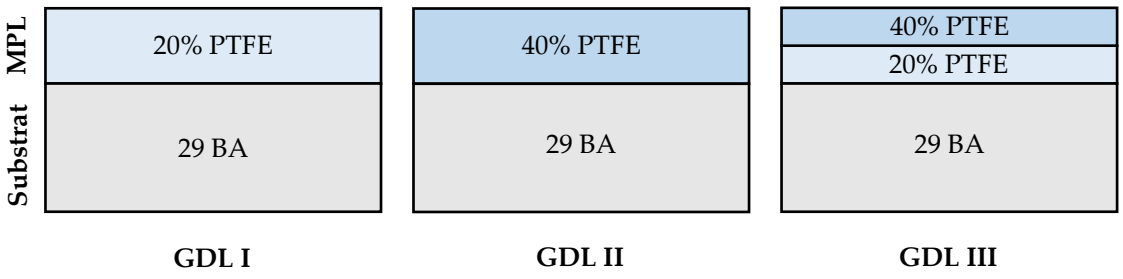

Abbildung 11: Darstellung der beschichteten MPLs mit unterschiedlichen Benetzbarkeiten. MPL I, MPL II und MPL III (Doppelschicht) sind entsprechend in GDL I, GDL II und GDL II beschichtet worden.

Ein 50 µm breiter Spalt zwischen dem Substrat und der Rakel wurde eingestellt und die vor dieser Rakel auf dem Substrat platzierte Tinte mit einer Geschwindigkeit von 1 $^{cm}/_{s}$ auf das Substrat aufgetragen.

Die Schergeschwindigkeit τ kann aus der Beschichtungsgeschwindigkeit v und der Dicke des Tintenspalts h berechnet werden, siehe Gleichung (18). Bei dieser Scherrate ist eine reibungslose Beschichtung möglich.

$$\tau = {}^{v}/_{h} \qquad (18)$$

Die erste beschichtete Lage wird in einem Luftofen unter 80°C getrocknet. Dann wird die GDL noch ein zweites Mal beschichtet und getrocknet. Durch das zweiphasige Beschichten werden Risse auf der Oberfläche der MPL entlang der Faserstruktur des GDL-

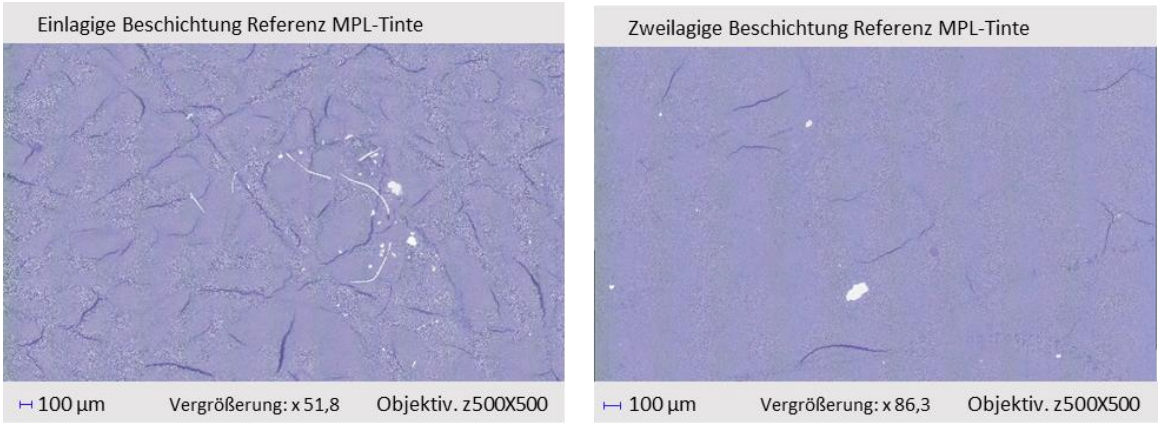

Abbildung 12: Lichtmikroskop-Bilder aufgenommen von der Oberfläche der einlagig beschichteten MPL (links) und zweilagig beschichteten MPL (rechts) mit identischer Tinte und identischem Trocken- und Wärmebehandlung-Vorgang. Die Bilder sind mit Keyence VHX-5000 Digitalmikroskop aufgenommen worden.

Substrats verhindert. Bei der doppelschichtigen MPL (MPL III) werden bei der ersten und zweiten Beschichtung zwei unterschiedlich hydrophobierte Tinten aufgetragen (siehe Tabelle 5). In Abbildung *12* kann man die Verbesserung der Oberflächenstruktur der MPL sehen. Wenn die MPL in einem Schritt auf die faserige GDL beschichtet wird, entstehen während des Trocknens millimeterlange Risse auf der Faseroberfläche. Dieser Strukturmakel wird durch das zweilagige Beschichten zum größten Teil verhindert.

5.2.3 Wärmebehandlung

Die Beschichtung wird nach der Trocknung in einem Umluftofen unter Luftzuführung mit Wärme behandelt. Während dieser Wärmebehandlung werden alle Additive (Triton X-100 und Methylcellulose) zersetzt und die PTFE-Partikel in der Beschichtung gesintert [156]. Diese Wärmebehandlungsprozesse basiert auf der Empfehlung der Hersteller der beigefügte PTFE-Dispersion.

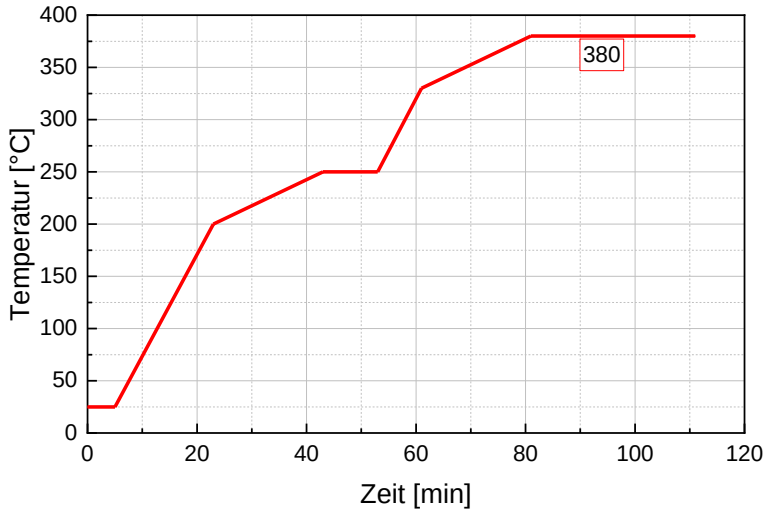

Abbildung 13: Temperaturverlauf des Wärmebehandlungsprozesses der MPL

Der Temperaturverlauf der Wärmebehandlung (siehe Abbildung 13) ist wie folgt: Die MPL wird mit einer Temperaturrate von 10 $°C\ min^{-1}$ von Raumtemperatur auf 200 $°C$ aufgeheizt, gefolgt von einer langsameren Erhitzung von 2,5 $°C\ min^{-1}$ auf 250 $°C$. Die Temperatur wird dann für 10 Minuten konstant gehalten und daraufhin mit 10 $°C\ min^{-1}$ Steigung auf 330 $°C$ und von da mit 2,5 $°C\ min^{-1}$ auf die Endtemperatur von 380 $°C$ gebracht. Die Temperatur wird dann für den Sinterprozess für 30 Minuten konstant gehalten und dann auf Raumtemperatur gekühlt.

Die Zersetzung der Triton X-100 beginnt bei 200 $°C$ und die Tenside sind bei 330 $°C$ vollständig aus der Beschichtung entfernt. Die Methylcellulose fängt zwar schon unter 200 $°C$ an, sich zu zersetzten, dennoch bleibt knapp 10% der Methylcellulose bis zum Ende des Sinterprozess in der Beschichtung übrig [106]. Da in der Tinte nur 4% Methylcellulose enthalten hat, ist diese Menge zu vernachlässigen. Nach der Wärmebehandlung besteht die MPL-Schicht dann hauptsächlich aus Acetylenruß und PTFE.

5.3 Ex-situ Charakterisierung der MPL

Die strukturellen Eigenschaften der MPLs definieren die Qualität des Wassertransports innerhalb dieser Schichten und entsprechend den Wasserhaushalt innerhalb der Brennstoffzelle, welcher dann einen direkten Einfluss auf die Funktion der Zelle hat. Die in diesem Kapitel vorgestellten MPLs sind auch auf deren Eigenschaften untersucht worden. Die Oberflächenbeschaffenheit der MPL wurde mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Luft-Permeabilität dieser Lagen wurde mittels Gurley-Gerät gemessen. Die Permeabilität wurde über die Zeit bestimmt, welche benötigt wird, bis ein vordefiniertes Volumen an Luft die Schicht passiert hat.

5.3.1 Rasterelektronenmikroskop

Draufsicht

Die Oberflächenstruktur der MPLs wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (siehe Abbildung 14). Die aufgenommenen Bilder mit 500-facher Vergrößerung weisen bei allen drei MPLs auf eine homogene und makroskopisch flache Oberfläche der Schicht hin. Die Bilder wurden von Ildiko Lüdeking und Fabian Regnet mit einem Sekundärelektronen-Detektor mit einer Energie von 5keV aufgenommen. Eine

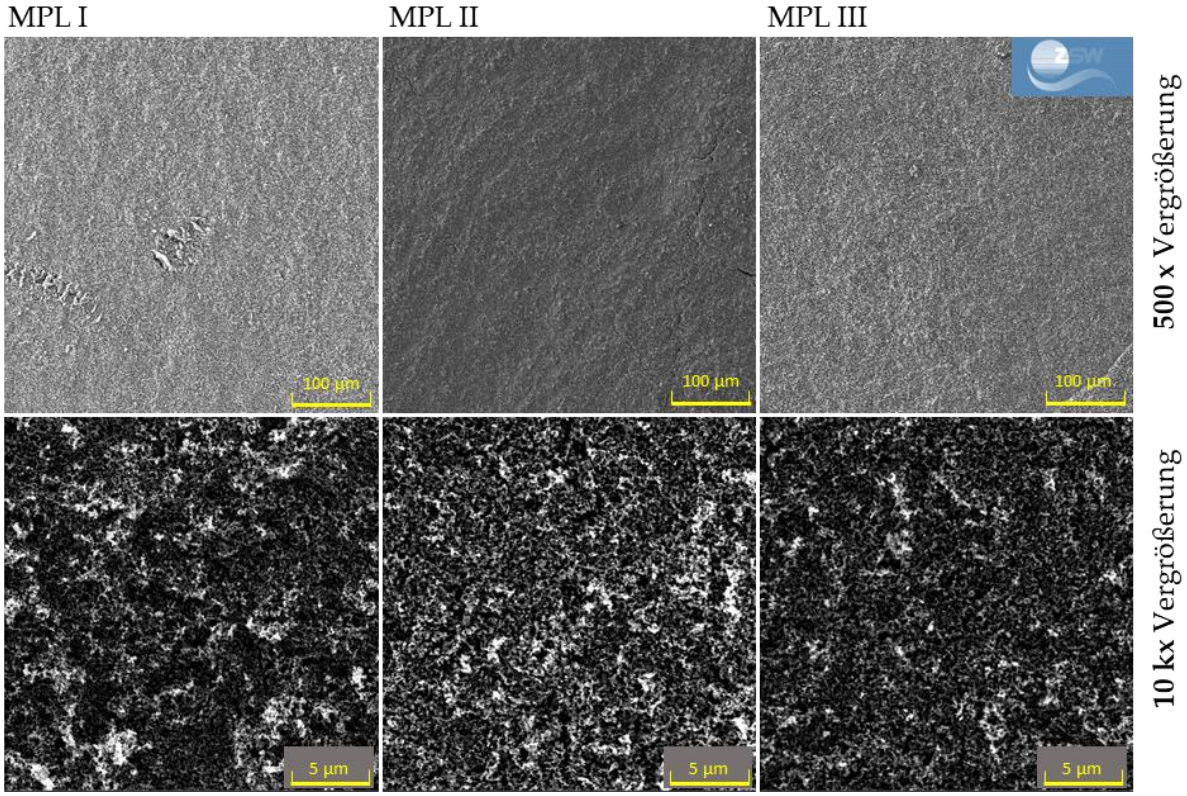

Abbildung 14: REM Aufnahmen der drei untersuchten MPLs mit 500-facher Vergrößerung (Oben) und 10 k-Fach Vergrößerung (Unten).

homogene Verteilung der Kohlenstoffpartikel kann in den 10.000-fach vergrößerten Bildern gesehen werden. Die Bilder sind unter der gleichen Energie, aber mit dem In-Beam Sekundärelektronen-Detektor aufgenommen worden.

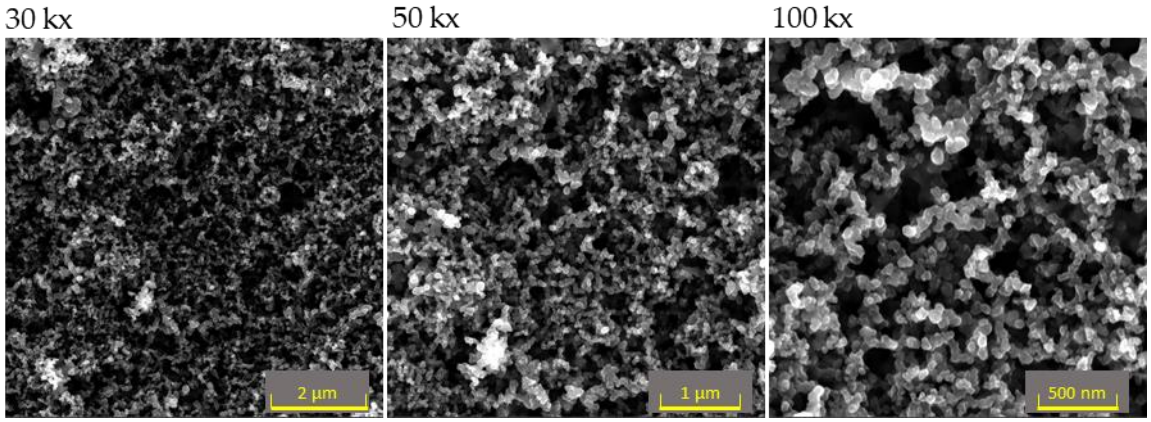

Abbildung 15: REM Aufnahmen von MPL III (Doppelschicht MPL) mit steigender Vergrößerung

Die Partikelgröße des Denka Black Ruß ist laut Herstellerangaben bei 50 nm, was in den aufgenommenen Bildern mit 50.000-facher und 100.000-facher Vergrößerung auch zu sehen ist. Die Partikel verbinden sich in der Tinte in mehreren Ketten aneinander. Die Ketten sind hauptsächlich ein Partikel dick, agglomerieren sich aber an mehreren Stellen zu ein paar Ketten zusammen (Abbildung 15). Dies führt zur Agglomeration der Partikel in eine Schichtstruktur von unter 1 μm Länge und unter 500 nm Breite.

Querschnittsaufnahmen

Querschnitte der MPLs sind unter Verwendung von Ionenstrahlabtrag präpariert worden, bei denen die Partikel aus dem MPL-Schnitt durch den Beschuss von Argon-Ionen abgetragen werden. Eine ionenstrahlresistente Maske wird vor der Probenoberfläche so platziert, dass eine Hälfte des vertikal einfallenden Ionenstrahls durch die Maske blockiert wird. Die andere Hälfte des Ionenstrahls entfernt allmählich das aus der Maske hervorstehende Probenmaterial, so, dass unter dem Rand der Schutzmaske eine gerade Querschnittsebene gebildet wird. Die MPL-Seite der GDL ist der Strahlung zugewandt. Um eine Überhitzung der MPL-Oberfläche wegen des Ionenstrahlbeschusses zu verringern und um eine glatte Querschnitt Oberfläche zu gewährleisten, wird eine Kupferfolie vor der MPL platziert.

Die REM Bilder wurden von Dipl. Min. Claudia Pfeifer erstellt. Einige REM-Aufnahmen von der MPL I, beschichtet auf SGL 29BA, sind in Abbildung 16 zu sehen. Die REM-Bilder

sind unter einer Beschleunigungsspannung von 3kV aufgenommen worden. Der rote Pfeil in Bild A von Abbildung 16 weist die Richtung des Ionenstrahls auf die Probe. Innerhalb der gestrichelten Box in Bild B (Abbildung 16) kann die vor dem Strahl gelegene Kupferfolie erkannt werden.

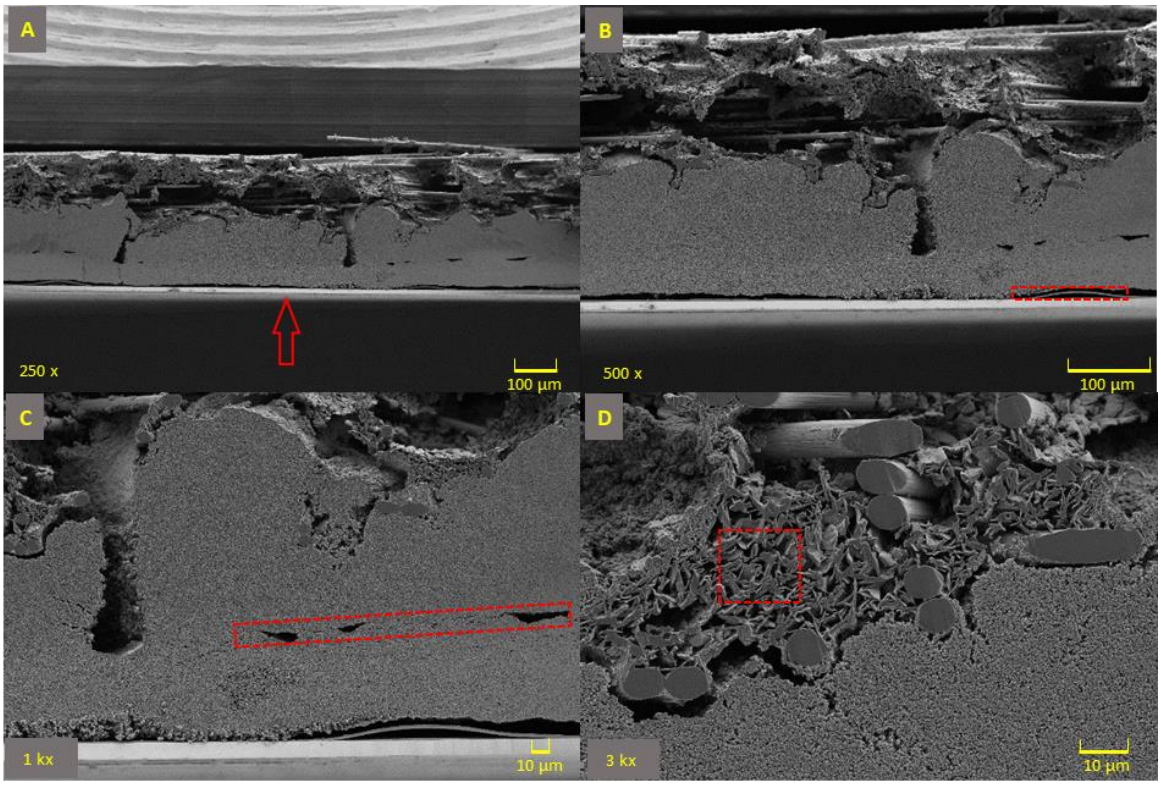

Abbildung 16: REM Querschnittsaufnahmen von MPL I beschichtet auf SGL 29BA

Die zweite MPL-Schicht liegt nicht vollständig bündig mit der ersten Schicht, so dass die Grenze zwischen den Schichten in dem Querschnittsbild durch Risse in der Struktur oder Hohlräume von bis zu 25 µ*m* Länge zu erkennen sind (gestrichelte Box, Bild C, Abbildung 16). Die Beschichtung haftet nur an einen Teil der Fasern des Substrats vollständig fest. An manchen Stellen liegt die Beschichtung mit einem kleinen Abstand zu den Fasern und an anderen Stellen ist die MPL durch einen dünnen Streifen an die Fasern gebunden. Auffällig sind noch die großen Hohlräume in der ersten Schicht der MPL. Diese großen Poren sind mit einer zweiten Schicht bedeckt worden, was einen Grund für die rissfreiere Oberfläche der zweilagigen Beschichtung ist.

XRD Messung

In Querschnittsaufnahmen im REM sind die Partikel noch in Form vom Plättchen zu beobachten (Bild D, Abbildung 16), welche die Frage aufwerfen, ob die Graphitplatten in

der GDL-Struktur zu finden sind. Die GDL-Schichten sind daher mit Röntgendiffraktion (XRD) weiter analysiert worden. Die Messungen hat Lukas Schick durchgeführt.

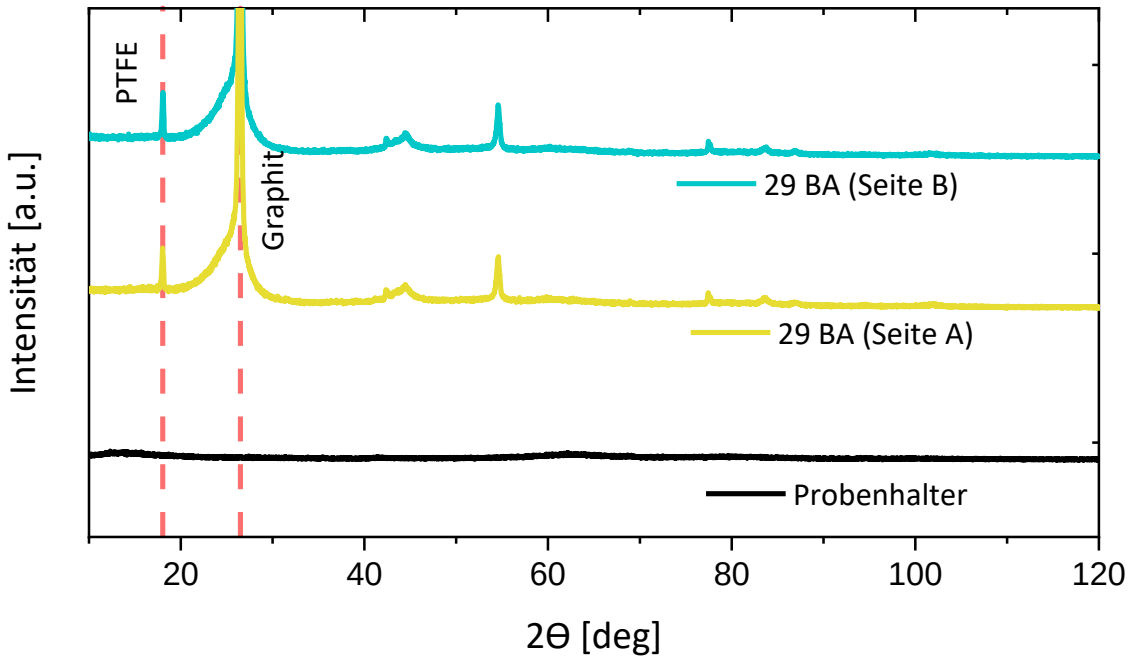

Abbildung 17: Das XRD Verhaltensmuster von SGL 29 BA Substratmaterial von der vorderen und hinteren Seite. Das XRD Verhaltensmuster des Probenhalters ist auch als Vergleichspunkt dargestellt.

Das 29 BA-Substrat wurde auf beiden Seiten getestet. Die Intensitätsverläufe sind in Abbildung 17 wiedergegeben. Der Peak bei $2\Theta \approx 26°$ deutet auf die Präsenz von Grafit-Partikeln in der GDL-Substratstruktur hin. Bei $2\Theta \approx 18{,}4°$ [157] kann der kristalline Peak von PTFE beobachtet werden. Die XRD-Verlaufsmuster von dem Probenhalter sind als Referenzlinie auch abgebildet worden.

5.3.2 Permeabilitäts-Messungen

Die Luftdurchlässigkeit der GDL-Proben sind mittels eines Gurley-Densometers gemessen worden. Für jede GDL wurden vier Proben vorbereitet und mit Hilfe eines Densometers die Zeit bestimmt, welche benötigt wird, bis 100 mL Luft die Probe passieren (Tabelle 6).

Die aufgenommenen Zeiten (trotz der relativ hohen Anzahl an Proben) zeigen eine bedeutende Abweichung von etwa 9% voneinander, welches auf eine hohe Variabilität innerhalb des GDL-Materials hinweist. Dennoch sind die Abweichungen der Durchlassdauer für alle Proben vergleichbar und es können qualitative Aussagen über

das Durchlassvermögen der Proben getroffen werden. Unter Berücksichtigung der Messtoleranz zeigen alle drei MPLs eine vergleichbare Permeabilität und werden sich entsprechend hinsichtlich der Gasdurchlässigkeit bei Brennstoffzellenmessungen ähnlich verhalten.

Tabelle 6: Luft-Permeabilitätszahl der drei GDLs berechnet über die Dicke der GDLs

	Messung	Dicke [m]	Zeit [s]	Permeabilität κ	Durchschnitt κ
GDL I*	1	2,13E-04	111,50	1,79E-14	1,75E-14 ± 1E-15
	2		107,5	1,60E-14	
	3		120	1,73E-14	
	4		103	1,87E-14	
GDL II*	1	2,25E-04	122,6	1,66E-14	1,79E-14 ± 2E-15
	2		124,7	1,63E-14	
	3		103	1,98E-14	
	4		107,5	1,89E-14	
GDL III*	1	2,24E-04	122,7	1,65E-14	1,86E-14 ± 2E-15
	2		118,1	1,72E-14	
	3		101,1	2,01E-14	
	4		98,6	2,06E-14	

* GDL I/II/II sind aus 29BA und MPL I/II/III zusammengesetzt worden

5.3.3 Porositäts-Messungen

5.3.3.1 Quecksilberporosimetrie

Quecksilber-Intrusionsporosimetrie-Messungen wurden mit zwei Porosimetern (Pascal 140 und Pascal 440; CE Elantech, Inc. USA) durchgeführt. Das Pascal 140 Instrument wird zur Messung der Makroporenverteilung durch Quecksilberintrusion bei Drücken zwischen Vakuum und 400 kPa verwendet. Das Pascal 440 Instrument wird hingegen zur Messung der Mikroporenverteilung verwendet. Die GDL-Proben wurden in ein Dilatometer (Probenhalter) eingesetzt. Zur Durchführung der Messung wird der Druck in 6 - 19 MPa-Schritten bis zum Maximum von 375 MPa erhöht, während die Volumenzunahme des Quecksilbers im Dilatometer gemessen wird. Danach wird der Druck in 8 - 35 MPa-Schritten bis zum Vakuum gesenkt und die Volumenabnahme des

Quecksilbers im Dilatometer gemessen. Der Porendurchmesser (d_{Pore}) wird mit Hilfe der Washburn-Gleichung berechnet (19).

$$d_{Pore} = -\frac{4\gamma_{Hg}\cos(\theta)}{p} \qquad (19)$$

Wobei γ_{Hg} die Oberflächenspannung des Quecksilbers (0,48 Nm^{-1}), θ der innere Kontaktwinkel des Quecksilbers mit der Porenoberfläche (140°) und p der Quecksilberpenetrationsdruck ist. Die Nutzung der Washburn-Gleichung basiert auf den folgenden Annahmen. Es wird angenommen, dass während der Penetration des Quecksilbers in die Probe die Oberflächenspannung des Quecksilbers (γ_{Hg}) und der innere Kontaktwinkel des Quecksilbers unverändert bleiben. Außerdem wird angenommen, dass der Penetrationsdruck des Quecksilbers im Gleichgewicht ist. Die Poren werden als zylindrisch und zugänglich angenommen. Die Probe wird druckstabil angenommen und es wird nur die Breite des Porenzugangs gemessen.

GDL III mit der Doppelschicht-MPL zeigt insgesamt ein niedrigeres Porenvolumen im Vergleich zur Referenz GDL I mit 20% PTFE und GDL II mit 40% PTFE. Die GDL II unterscheidet sich von den anderen zwei GDLs hinsichtlich der Radienverteilung der Poren, bei der ein höherer Anteil von Großporen mit einem Radius zwischen 20 µm und 60 µm für diese GDL zu sehen ist. Die Referenz GDL I beinhaltet einen höheren Anteil an Porenvolumen für mittelgroße Makroporen mit einem Radius zwischen 0,05 µm und 20 µm. Die GDL II mit dem höchsten PTFE Gehalt beinhaltet den niedrigsten Porenanteil an Mikroporen mit Porenradien zwischen 0,002 µm und 0,05 µm (siehe Abbildung 18).

Das GDL-Substrat ohne MPL-Beschichtung beinhaltet ein hohes spezifisches Porenvolumen von 3400 mm^3/g , wobei 32,97 % vom Porenvolumen aus den Großporen mit durchschnittlich 44,7 µm Größe besteht (Abbildung 19). Diese sind die Zwischenräume der Substratfasern. Beim Beschichten des Substrats werden diese Zwischenräume durch das Eindringen der MPL in das Substrat zum Teil gefüllt. Daher wird das Porenvolumen der GDL zum Beispiel bei der kommerziellen GDL 29 BC auf bis zu 1800 µm reduziert. Durch die MPL-Beschichtung entstehen Mikroporen in der Porenstruktur der GDL, so dass ein Anteil von 6% des Porenvolumens der GDL von Poren mit einer Größe von 0,0447 µm vorliegt.

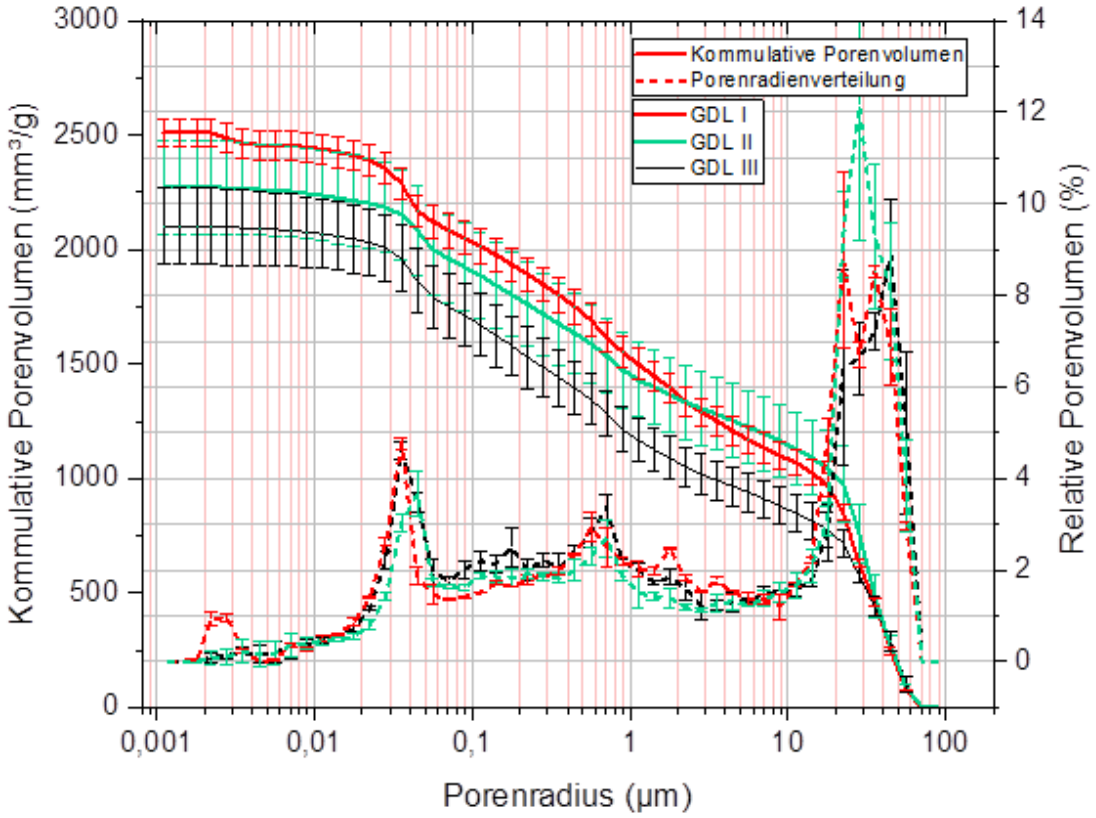

Abbildung 18: Porenvolumenverteilung und kumuliertes Porenvolumen in Abhängigkeit vom gemessenen Porenradius für MPL I, MPL II und MPL III beschichtet auf ein 29BA GDL Substrat. Der Porenradius wurde mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt.

Mit Hilfe des Pyknometers der Fa. POROTEC konnte die Dichte und dadurch die Porosität der Proben durch Eindringen vom Helium gemessen werden. Durch das Eindringen des Prüfgases Helium werden die kleinsten Poren bis herab zu $10^{-10}\ m$ gefüllt.

Tabelle 7: Porosität der Variation der GDLs gemessen mit Pyknometer mithilfe der gemessenen Dichten unter 20 °C und Quecksilberporosimetrie

	Porosität [%] **Hg Porosimetrie**	Porosität [%] **Dichteberechnung**
GDL I	88,66	84,045
GDL II	84,51	82,82
GDL III	82,63	83,98
29 BA	88,38	86,1
29 BC	78,33	74,17

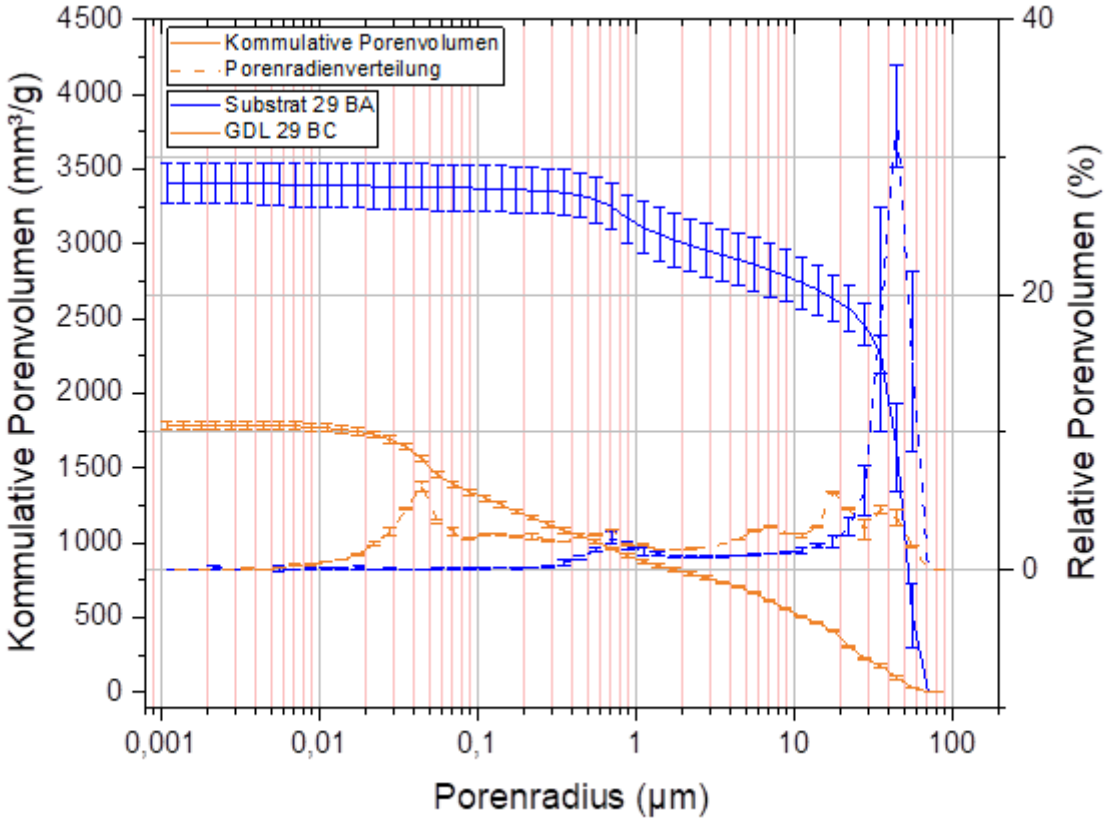

Abbildung 19: Porenvolumenverteilung und kumuliertes Porenvolumen in Abhängigkeit vom gemessenen Porenradius für 29BA GDL Substrat und kommerzielle GDL 29 BC. Der Porenradius wurde mit Quecksilberporosimetrie bestimmt.

Nachdem das Probengefäß und das Referenzvolumen mit Helium durchgespült wurden, wird das Helium in das Referenzgefäß geleitet, bis der Atmosphärendruck überschritten wird. Der Druck wird gemessen, sobald sowohl Druck als auch Temperatur stabil sind. Darauffolgend wird das Referenzvolumen in das Probengefäß expandiert und der Druckwert wird nochmals gemessen. Am Ende wird das Gas in die Atmosphäre entlassen und der Druck wieder gemessen.

Mithilfe der allgemeinen Gasgleichung kann das reale Volumen der Probe berechnet und anschließend die Dichte und die Porosität der Probe bestimmt werden. In Tabelle 7 wird die mit der Quecksilberporosimetrie bestimmte Porosität mit der Porosität verglichen, welche mit dem Pyknometer bestimmt wurde. Zwischen den gemessenen Porositäten der beiden Techniken kann eine Abweichung von bis zu 5% beobachtet werden.

5.3.3.2 Mikrocomputertomographische Analyse der Porenverteilung

Mittels Quecksilberporosimetrie wird die Porosität der Proben und die Porenradienverteilung bestimmt, aber es kann keine Ortsauflösung der Poren ermittelt werden. Außerdem werden die Messungen stets im Ausgangsstadium der Proben gemacht, obwohl die tatsächliche Porosität der Proben im Betrieb im komprimierten Zustand den Verlauf des Gas- und Wasserhaushalts in der Zelle beeinträchtigen kann und daher von großem Interesse sind. Die Porosität und Porenverteilung der GDLs kann anhand Röntgen-Computertomographie gemessen werden [158]. Zu einer ortsaufgelösten Untersuchung der Porenverteilung in den GDL-Schichten werden sechs Ausschnitte aus den GDL-Proben, wobei immer zwei Ausschnitte zu einer GDL zugehörig sind, in einem Stapel auf der Kompressionsbühne der Skyscan 1172 µCT der Firma Bruker angebracht und tomographiert. Die Kompressionsbühne ist eine kleine Druckprüfmaschine, die in dem Probenraum des µCT eingebaut wird. Zur Trennung der Proben werden Polyimidfolien zwischengelegt. Dadurch kann eine optische Unterscheidung zwischen den Schichten gewährleistet werden.

Die Proben werden in 6 mm breite Kreise ausgestanzt und zwischen den unteren und oberen Backen der Bühne eingelegt. Durch diese Anordnung konnte eine Pixelgröße von 1,98 µm gewährleistet werden. Der Aufbau der Kompressionsbühne erlaubt es nicht, näher an die Röntgenquelle zu gelangen und deshalb ist es nicht möglich, eine noch größere Auflösung zu erreichen. Dafür ist aber eine bessere Statistik in den Schichten mit den großen Stanzlingen zu erreichen. Die Proben werden komprimiert, indem die untere

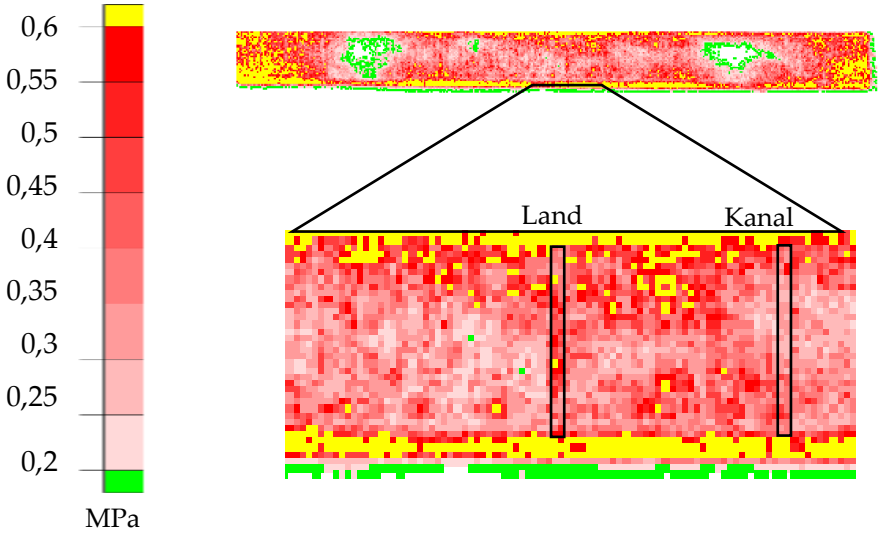

Abbildung 20: Gemessene Kompression unter dem Flow Field von einer zur Durchführung der Neutronen-Tomographie entwickelten Spezial-Zelle (King-Zelle) mit einem LLLW Fuji-Papier

Backe auf die obere Backe drückt, bis eine vorgegebene Druckstufe erreicht ist. Anschließend folgt eine Relaxationszeit von 5 Stunden, in denen der Druck konstant gehalten wird.

Die GDLs werden zur Messung zwischen zwei glatte Graphitplatten gepresst. Für die Kompressionswerte wird zum einen die gemittelte Kompression der GDL in der zur Messung der Brennstoffzellenleistung genutzten Hardware verwendet. Außerdem werden die Kompression der GDL unter dem Stegbereich und unter dem Kanalbereich des Flow Fields der zur Bildgebung des Wasserhaushalts speziell hergestellten Zelle zugrunde gelegt. Die MEA und GDLs werden in der zur Messung der Brennstoffzellenleistung genutzten Hardware mit einem Druck von 1 MPa komprimiert. Die Kompression der GDL in der zur Bildgebung verwendeten Zelle wurde mittels Fuji Paper Typ LLLW gemessen. Der Kompressionsabdruck auf dem Fujipapier ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Unter den Stegen des Flow Fields dieser Zelle ist die GDL mit 0,6 MPa verpresst worden, unter den Kanälen mit 0,4 MPa. Die GDLs wurden unter 0,4 MPa, 0,5 MPa, 0,6 MPa und 1 MPa Verpressung tomographiert. Abbildung 21 zeigt ein rekonstruiertes μCT Bildausschnitt des GDL-Stapels unter 1 MPa Verpressung.

Zur Analyse der Porenverteilung innerhalb des GDL-Substrats und der MPL-Schichten sollen zuerst die während der Bilderaufnahme aufgenommenen Schattenbilder zu 2D Graustufen-Bildern rekonstruiert werden. Die Rekonstruktion von dreidimensionalen Bildern als Funktion der Dichte der Materialien aus den zwei dimensionalen Projektionsbildern ist mittels des Feldkamp Algorithmus [159], der ein Cone-Beam Rekonstruktion Algorithmus ist, in der Software NRecon®, der von der Fa. Bruker zur Verfügung gestellt wurde, ausgeführt worden. Während der Tomographie können Artefakte in den Bildern entstehen. Eine mögliche Ursache für Artefakte ist die Inhomogenität des Röntgenstrahls, welcher in dem Sichtfeld zu inhomogenen Grauwerten im Bild führt. Die Inhomogenität des Strahls in der Zeit verursacht eine Fehlausrichtung der Bilder gegeneinander und die Spuren der Drehung der Probe vor der Röntgenquelle können als Ringe in den Bildern beobachtet werden. Deswegen sollen die während der Bilderaufnahme entstandenen Artefakte in den Bildern korrigiert werden.

Anhand der rekonstruierten Bilder kann die Veränderung der Schichtdicken von den GDL-Substraten und den entsprechenden MPL-Schichten bei erhöhter Verpressung gemessen werden, so dass beurteilt werden kann, zu welchem Teil die MPL und zu welchem Teil das Substrat verpresst wird.

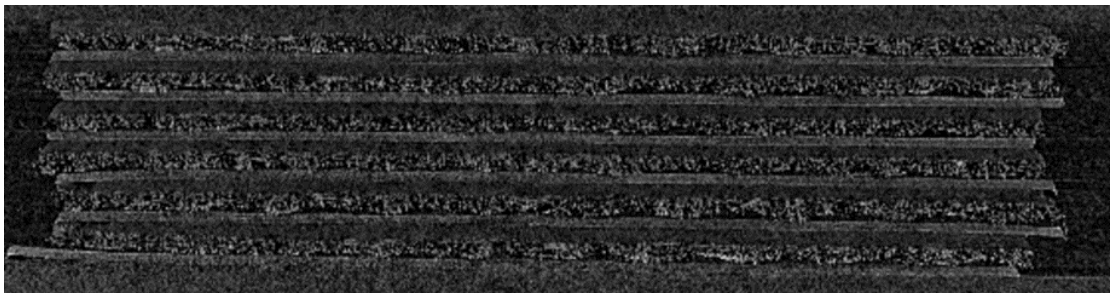

Abbildung 21: µCT Bildausschnitt eines GDL Stapels basierend auf GDL I mit 20% PTFE, GDL II mit 40% PTFE und Doppelschicht GDL III unter 1 MPa Verpressung.

Zur Analyse der Porenverteilung innerhalb der Schichten ist das Analyse-Programm CTAn® der Firma Bruker zu Hilfe genommen worden. Eine kreisförmige Region von Interesse (ROI – Region Of Interest) ist über mehrere Bilderschichten in den Bildern zur Analyse gewählt worden, um die Porosität jeder Schicht in einem aus diesen ROIs entstandenen Volumen von Interesse (VOI- Volume Of Interest) zu berechnen. Die MPLs wurden immer getrennt von dem entsprechenden GDL-Substrat analysiert.

Um das Porenvolumen und die Porengröße berechnen zu können, wurden die Graustufen-Bilder zu Schwarz-Weiß-Bildern segmentiert. Nur so kann zwischen Materie und Freiraum in dem VOI richtig unterschieden werden. In Abbildung 22 sind die Graustufen-Bilder und die dazugehörigen segmentierten Schwarz-Weiß-Bilder von MPL IV und dem 29BA-Substrat zu sehen. In diesen Bildern ist die Materie in Schwarz und die Hohlräume in Weiß zu sehen. Anhand dieser segmentierten Bilder wurde die Porosität der Schichten bestimmt. Die aus den µCT-Bildern bestimmte Dickenänderung der GDL-Substrate sind als schwarze Linien im rechten Diagramm von Abbildung 23 gekennzeichnet und die Dickenänderung der MPL-Schichten gleichermaßen im linken Diagramm von Abbildung 23 Die Porositätsänderungsverläufe in den jeweiligen Schichten sind als rote Linien in das entsprechende Diagramm eingetragen worden. Bei der Betrachtung der Dickenänderung der Schichten kann eine höhere Reduktion der Dicke unter steigender Verpressung für die GDL-Substrate im Vergleich zu den MPLs erkannt werden.

Alle GDLs beinhalten das gleiche Substrat und bei der Analyse wurde beachtet, die MPL-Schicht und deren Eindringung in das Substrat nicht in der Berechnung der Dicke miteinzubeziehen. Folglich ergibt sich durch die Messungen eine durchschnittliche Reduktion von 21% bei der Substratdicke bezogen auf die Ausgangsdicke. Die GDL-Substrate sind durchschnittlich 30 µm dick. Die MPLs haben sich aber unterschiedlich komprimieren lassen. Die Referenz-MPL mit 20% PTFE (MPL I) wurde um 17%

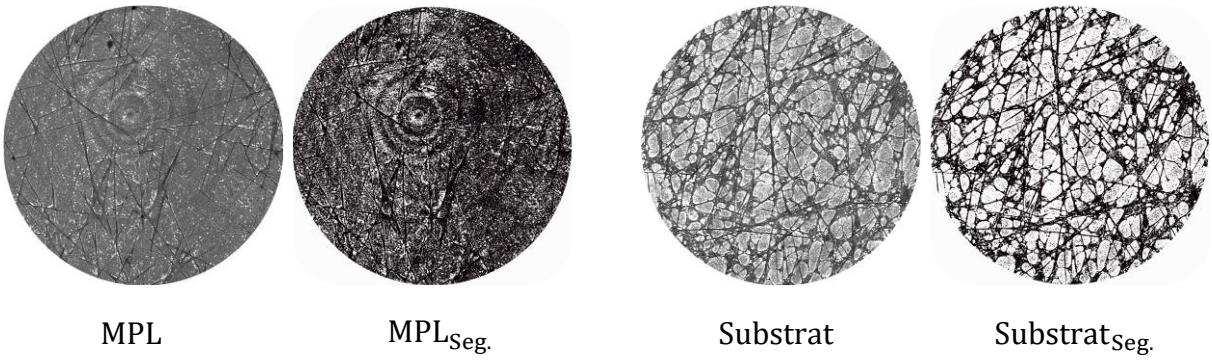

Abbildung 22: µCT 2D Graustufen-Abbildung einer Ebene innerhalb der MPL und der GDL Substrat und die entsprechenden segmentierten Bilder von 29BA-MPL IV mit 30 µm beabsichtigten Poren. Die Bilder sind in DataViewer *erzeugt.*

komprimiert und die drei anderen MPLs, 29BC, MPL II (mit 40% PTFE) und MPL III (Doppelschicht MPL mit 20% PTFE an der Substratseite und 40% PTFE an der Elektrodenseite) wurden um das Zweifache der Referenz-MPL komprimiert. Dabei muss aber beachtet werden, dass die stärker komprimierten MPLs (29BC, MPL II und MPL III) auch eine höhere Ausgangsdicke nach dem Sinterprozess hatten.

Die Porosität der Schichten folgt nicht zwangsläufig den betrachteten Dickenänderungsverhältnissen, aber die Tendenz der Porositätsänderungen und der Dickenänderungen sind folgerichtig ähnlich. Das GDL-Substrat verlor durchschnittlich nur 10% der Porosität. Das Substrat weist unter einer 0,4 MPa Verpressung eine Porosität von durchschnittlich 50% auf. Die kommerzielle MPL 29 BC verliert kaum an Porosität durch die Verpressung, wobei die MPL II, 11% und die MPL III, 8% ihrer Porosität verloren. Die Porosität der MPL I ist erwartungsgemäß um 30% reduziert worden, obwohl diese Schicht eigentlich keine vergleichbare Diskrepanz in der Porosität wie bei den gemessenen Dicken gegenüber den anderen Schichten zeigt.

Durch die Porenverteilungsmessungen mittels Quecksilberporosimetrie konnte schon gesehen werden, dass die Poren der MPLs etwa eine Größe von 0,045 µm haben. Diese Größenordnung der Poren ist für das µCT nicht sichtbar, deshalb kann die Porosität oder auch die Änderung der Porosität innerhalb der MPLs nicht vollständig gemessen und betrachtet werden.

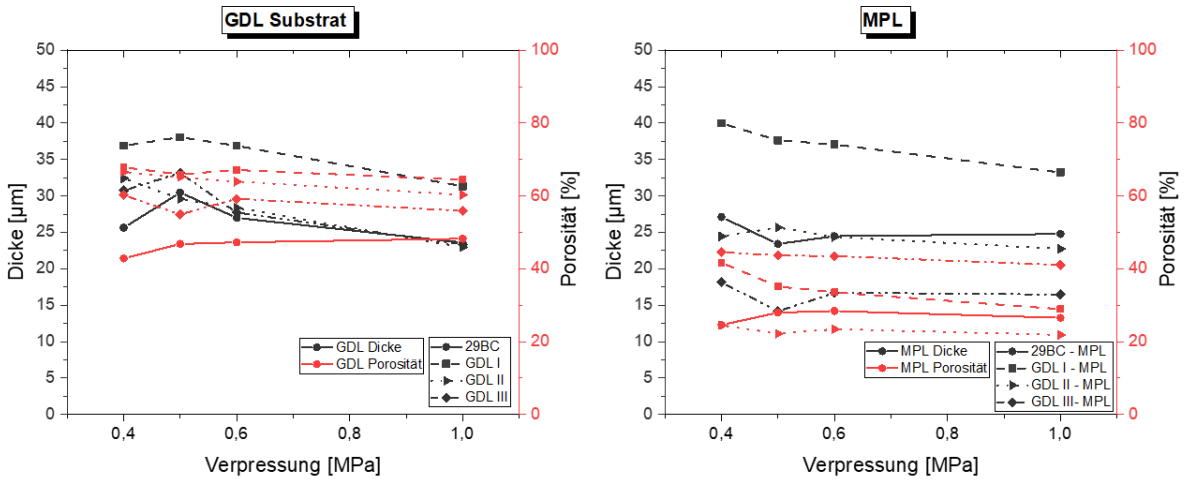

Abbildung 23: Mittels Skyscan 1172 µCT gemessene Dickenänderung (Schwarze Linien) und die aus den Bildern gerechnete Porositätsänderung unter steigender Verpressung (Rote Linien) für GDL-Substrate (linkes Diagramm) und MPL Schichten (rechtes Diagramm).

5.4 Brennstoffzellentest

Zur Aufnahme der Stromspannungskennlinie ist eine Ein-Zell Brennstoffzelle von Fuel Cell Technologies mit einer aktiven Fläche von 25 cm^2 im Einsatz gewesen (Abbildung 24). Die Zelle besitzt eine dreikanalige Bipolarplatte. Die Kanäle sind mäanderförmig angeordnet und haben 0,5 mm Breite und 0,8 mm Tiefe. Die Stege sind genau so breit wie die Kanäle. Die Temperatursteuerung der Zelle wird durch in Serie verdrahte Heizpatronen mit einer Gesamtleistung von 200W bewerkstelligt, welche an den Endplatten der Zelle angebracht sind.

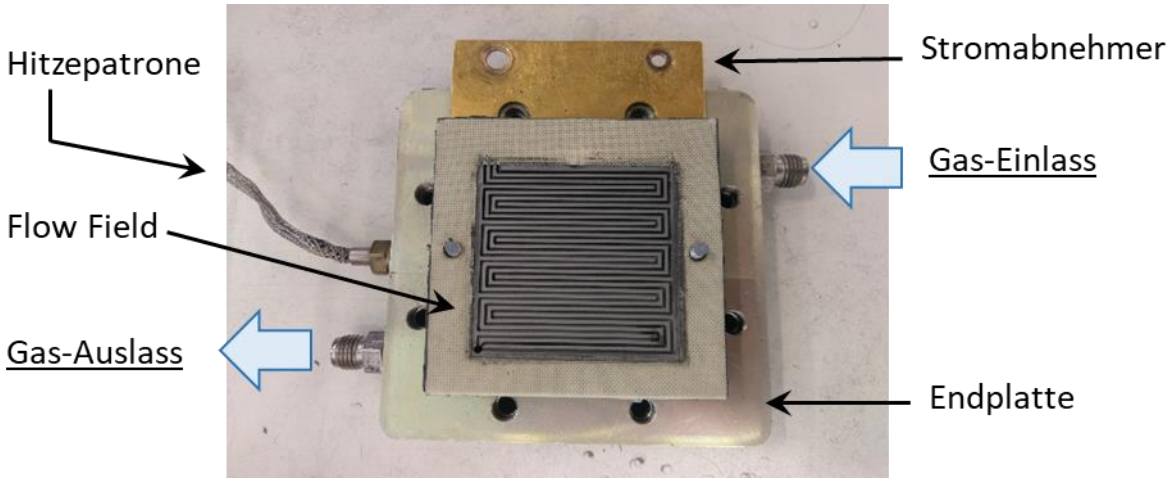

Abbildung 24: 25 cm^2 Fuel Cell Technologies Brennstoffzelle-Hardware eingesetzt für Stromspannungs-kennlinienaufnahme

Die Endplatten bestehen aus einer Aluminium-Legierung mit einer Alodine 1200 Chrombeschichtung. Für die Stromabnahme kommen goldbeschichtete Kupferfolien zum Einsatz.

Die Experimente sind auf einer G20 Messstation der Firma Greenlight durchgeführt worden.

5.4.1 Kommerzielle MEAs

Zur Analyse des Einflusses der Benetzbarkeit der Kathoden-MPL auf die Leistung der Brennstoffzelle und der Zusammenwirkung dieser Schicht mit den unterschiedlich benetzbaren Katalyseschichten, wurden mit dem Einsatz der zwei vorhin vorgestellten kommerziellen MEAs und der drei Variationen der Kathoden-MPL insgesamt 6 Zellen zusammengebaut – siehe Tabelle 8. Bei diesen Zellen wurden dann die Strom-Spannungskennlinien und die Hochfrequenzwiderstände gemessen.

Um den Einfluss der Variation der Kombination der Kathoden-GDLs und MEAs auf der Leistung der Brennstoffzelle untersuchen zu können, sind drei Befeuchtungsstufen der Edukt-Gase von einer Raumluftfeuchtigkeit mit 70% relativer Feuchte (RH), voll befeuchtet mit 100% RH und überbefeuchtet mit 120% RH für den Betrieb der Zelle gewählt worden.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Brennstoffzelle zur Charakterisierung der Leistung mit dem Einsatz der zwei unterschiedlich benetzbaren kommerziellen MEAs (Greenerity™ (H500) und Gore™ (Primea® Exp. Mesga)) und die drei unterschiedlich benetzbaren selbsthergestellten Kathoden MPLs

Zellnummer	Elektrode Cathode/Anode	GDL Anode	GDL Kathode	
			Substrat	MPL
1	Gore™,1	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL I*
2	Gore™	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL II**
3	Gore™	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL III***
4	Greenerity®,2	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL I
5	Greenerity®	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL II
6	Greenerity®	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL III

*Referenz MPL mit 20% PTFE in der Schicht
** MPL mit 40% PTFE in der Schicht
*** Doppelschicht MPL mit 20% PTFE an der Substratseite und 40% PTFE an der Elektrodenseite

1 Gore™ Primea® Exp. Mesga
2 H500 Greenerity®

Bei allen drei Betriebsbedingungen ist die Temperatur der Zelle 80°C. Zur Regelung der Befeuchtung der Gase ist der Taupunkt des Befeuchters angepasst worden. Die Temperatur der Gasströme und der Zelle wird an den Gaseingängen, den Gasausgängen und den Endplatten der Zelle mittels Thermoelementen gemessen. Zur Regulierung der Zelltemperatur wurden 220 VAC Heizpatronen in die Endplatten eingebracht. Die Messungen sind stöchiometrisch gefahren worden, wobei der Wasserstoff eine Stöchiometrie von 1,3 und Luft eine Stöchiometrie von 3 hat. Die Gase haben an der Anoden- und Kathodenseite einen Überdruck von 150 kPa. Die Betriebsbedingungen der Tests sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Betriebsbedingungen der Brennstoffzellentests unter Verwendung der 25 cm² Fuel Cell Technologies Zelle

Betriebsbedingung	RH [%] Anode/Kathode	Stöchiometrie Anode/Kathode	T_{Cell} [°C]	p [kPag] Anode/Kathode
I	70/70	1,3/3	80	150/150
II	100/100	1,3/3	80	150/150
III	120/120	1,3/3	80	150/150

Eine neu zusammengebaute Brennstoffzelle muss eingefahren beziehungsweise aktiviert oder konditioniert werden [160]. Während der Konditionierung erhöht sich die Zellperformance langsam soweit, bis keine weitere Verbesserung in der Leistung zu beobachten ist. Es wird angenommen, dass die Membran sowie die Katalysatorschicht während der Anfahrprozedur befeuchtet werden und die Nutzbarkeit der Katalysatorfläche erhöht wird. Satoru Ueda et.al. [161] haben mittels Kleinwinkel-Neutronenstreuung erkannt, dass in Folge von der Koagulation der Wassercluster während der Anfahrprozedur sich die Leitfähigkeit der Membran erhöht und daher die Widerstandsverluste abnehmen. Um dieses Ziel zu erreichen, wird entweder die Last zwischen einer niedrigen und einer hohen Stromdichte zykliert, oder die Brennstoffzelle durchgehend bei einer hohen Stromdichte betrieben [162].

Zur Aktivierung der Brennstoffzellen wurde die in Abbildung 25 dargestellte Anfahrprozedur in ihren drei Phasen durchgeführt. Die Konditionierung wurde unter einer vollbefeuchteten Bedingung (RH=100%) durchgeführt. Die Temperatur und der Druck wurde wie in den vorgenommenen Messbedingungen bei 80°C und 150 kPag gehalten. Als erstes wird die Last zwischen den Stromstärken 6 A und 14 A für fünf

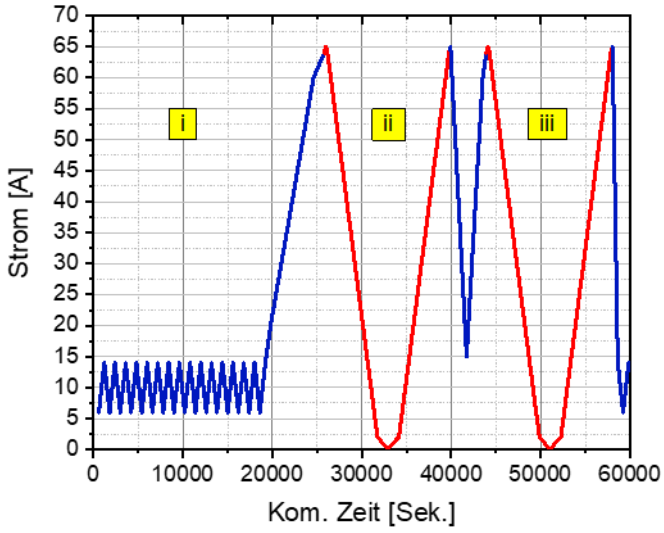

Abbildung 25: Anfahrprozedur für 25 cm² Fuel Cell Technologies Brennstoffzellen betrieben am G20 Greenlight Teststand bei 80°C, 150 kPag und 100% relative Feuchte in drei Phasen; i) Zyklieren der Stromstärke zwischen 6 A und 14 A. ii) erste Polarisationskurve. iii) zweite Polarisationskurve.

Stunden zykliert. In der zweiten und dritten Phase werden zwei Polarisationskurven nacheinander durchgefahren, so, dass für jede Polarisationskurve die Zelle von einer hohen Stromdichte bis 0 A und zurück auf ihre Ausgangsstromdichte betrieben werden.

Wenn die Zelle ihre nominale Leistung erreicht hat, können die Strom-Spannungs-Kennlinien unter den in Tabelle 9 genannten Messbedingungen gemessen werden. Die Kennlinien wurden galvanostatisch aufgenommen, indem der Spannungswert der Zelle bei den vorgegebenen Stromdichten nach einer definierten Haltezeit von entweder 600 oder 250 Sekunden gemessen wurden. Die Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) -Messungen wurden mittels Zahner PP241 Potentiostat durchgeführt. Die Messungen wurden ebenfalls (wie bei den Stromspannungskennlinien) galvanostatisch durchgeführt. Die Frequenz der Ströme geht von 100 mHz bis 100 kHz, wobei für Ströme unter 10 A eine kleinere Amplitude von 50 mA und für Ströme über 10 A eine Amplitude von 100 mA eingestellt wurde.

Zellen mit Gore™ MEAs zeigten insgesamt eine bessere Leistung als die Zellen, bei denen die Greenerity® MEAs in Einsatz waren. In dem ohmschen Bereich der gemessenen Polarisationskurven, dargestellt in Abbildung 26 Diagramm A, wird ein steilerer Abfall der Spannungskurve in den Zellen mit den Greenerity® MEAs im Vergleich zu den Zellen mit den Gore™ MEA beobachtet. Dieser Verlauf ist unabhängig von der eingesetzten Kathoden-GDL. Dies kann beim Betrachten des HFR-Verlaufs der Zellen mit gleichen

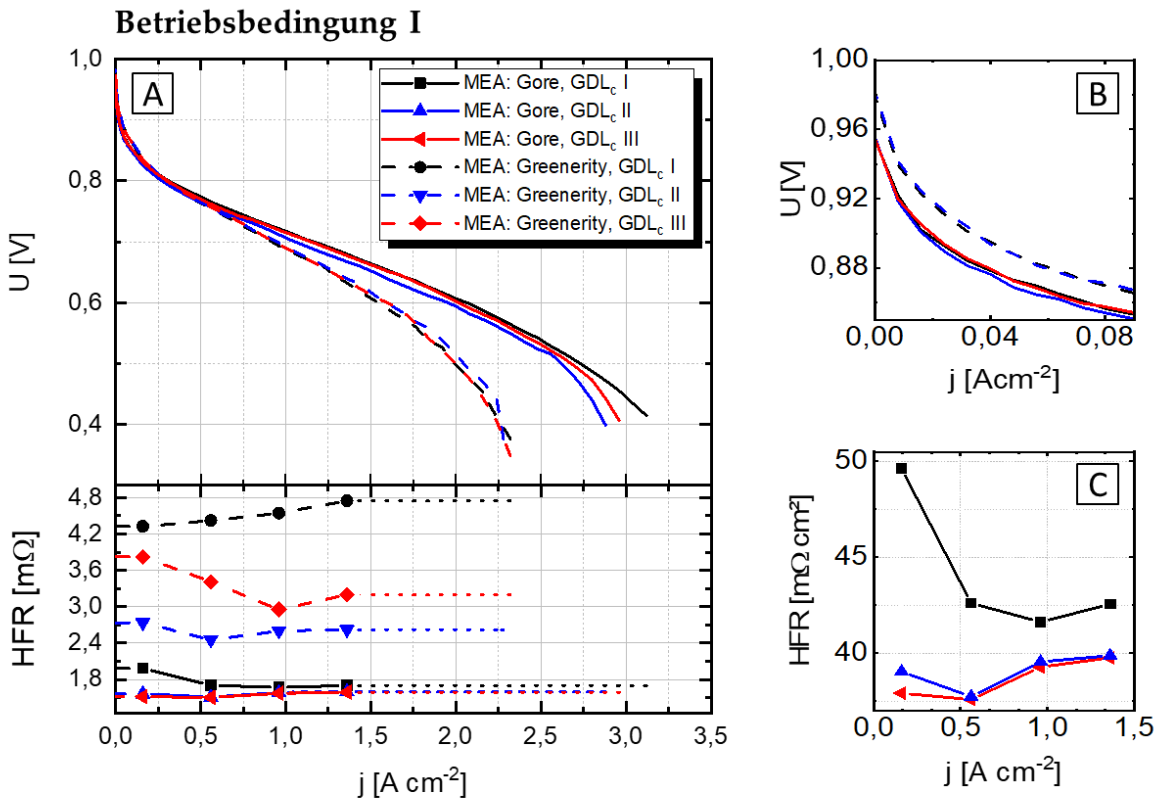

Abbildung 26: Polarisationskurven und entsprechende Hochfrequenz-Widerstände gemessen unter Betriebsbedingung I (RH=70%, T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa$_g$, s_A= 1,3, s_C=3) für variierte Kathoden MPLs kombiniert mit Gore™ MEA oder Greenerity® MEA (Diagramm A). Aktivierungsbereich der Polarisationskurve in Diagramm B und Näheres Vergleich der HFR der Gore™ MEA beinhaltende Zellen in Diagramm C.

GDLs, aber unterschiedlichen MEAs auch beobachtet werden. Der Hochfrequenzwiderstand ist bei der Zelle mit Greenerity® MEA und GDL I (20% PTFE) mehr als doppelt so groß (4,2 mΩ) als der Widerstand bei der Zelle mit Gore™ MEA und GDL I (1,95 mΩ).

In dem Aktivierungsbereich der Strom-Spannungskurve (Diagramm B Abbildung 26) laufen insgesamt die Zellen mit der Greenerity® MEA besser als die Zellen mit Gore™ MEA. Diese Tendenz ist unabhängig von der eingesetzten GDL und daher unabhängig von der Benetzbarkeit der Kathoden-GDL. Das OCV (Open Circuit Voltage) der Zellen mit Greenerity® MEA liegt bei 0,97 V und damit um 0,03 V höher als das OCV von den Zellen mit Gore™ MEA. Dieser Unterschied kann zum einen auf die bessere Aktivierung des Katalysators in den Elektroden der Greenerity® MEA zurückgeführt werden, vorwiegend basiert er jedoch auf dem Unterschied der Membrandicken dieser beiden MEAs. Mit zunehmender Stromdichte kehrt sich dieser Effekt um. Bei Stromdichten oberhalb von 0,5 A/cm² zeigen Zellen mit einer Gore™-MEA eine im Vergleich zu den

untersuchten Greenerity® MEAs höhere Zellspannung. Die Gore-Zellen konnten in dem genutzten Aufbau bis einer maximalen Stromdichte von $3\,A/cm^2$ betrieben werden, während die Greenerity® MEAs nur bis $2{,}4\,A/cm^2$ betrieben werden konnten. Unabhängig von der Kathoden-GDL knicken die Zellen mit der Gore™-MEA auch viel später in den Stofftransportbereich ein.

Bei trockenem Betrieb unterscheiden sich die Leistung der Zellen im ohmschen Bereich der Polarisationskurve nicht gravierend voneinander. Trotzdem muss beachtet werden, dass die hydrophilere GDL I mit 20% PTFE zu einem höheren HFR führt als bei der GDL III (Doppelschicht-MPL), und die resultierende HFR unter Verwendung der GDL II mit 40% PTFE ist am niedrigsten. Die Unterschiede sind bei den Zellen mit dem Einsatz von Greenerity® MEA auffälliger. Der Abtransport des Wassers von den Elektroden/MPL-Schnittstelle kann unter der Bedingung, bei der die Benetzbarkeit der Elektrode sich am meisten von der Benetzbarkeit der Kathoden MPL unterscheidet, schlechter stattfinden. Das sorgt beim trockenen Betrieb dafür, dass das Wasser die MEA besser befeuchten und die Feuchte besser behalten kann und ein besserer Protonenübergang von der Anodenseite zu der Kathodenseite gewährleisten kann. Die Zellperformance im ohmschen Bereich entspricht dem Hochfrequenzwiderstand der Zellen. Die Unterschiede in der Leistung werden bei den Zellen mit Gore™ MEA und hohen Stromdichten (im Stofftransportbereich des Betriebs) größer, wobei die Zelle mit GDL I (20% PTFE) die höchste Stromdichte erreicht. Bei Zellen mit der Greenerity® MEA ist keine eindeutige GDL-abhängige Tendenz im massentransportlimitierenden Bereich zu beobachten.

Die Leistung der Zellen profitiert von einer Erhöhung der relativen Feuchte. Im vollbefeuchteten Betrieb (RH=100%) sind die Hochfrequenzwiderstande der Zellen, unabhängig von der Kathoden-GDL oder MEA, niedriger als die HFR unter trockenem Betrieb, wie in Abbildung 27 zu sehen ist. Durch die erhöhte Befeuchtung der Zelle konnte eine bessere Befeuchtung der Membran erreicht werden, was zu einer entsprechenden Verminderung des Membranwidestands führt. Entsprechend zeigen die Zellen eine erhöhte Leistung, wobei immer noch die Leistung der Zellen mit Gore™-MEA höher ist als die Leistung der Zellen mit Greenerity® MEA. Ähnlich zu dem trockeneren Betrieb, haben die Zellen mit Greenerity® MEA unabhängig von der eingesetzten Kathoden-GDL eine höhere Spannung im Aktivierungsbereich.

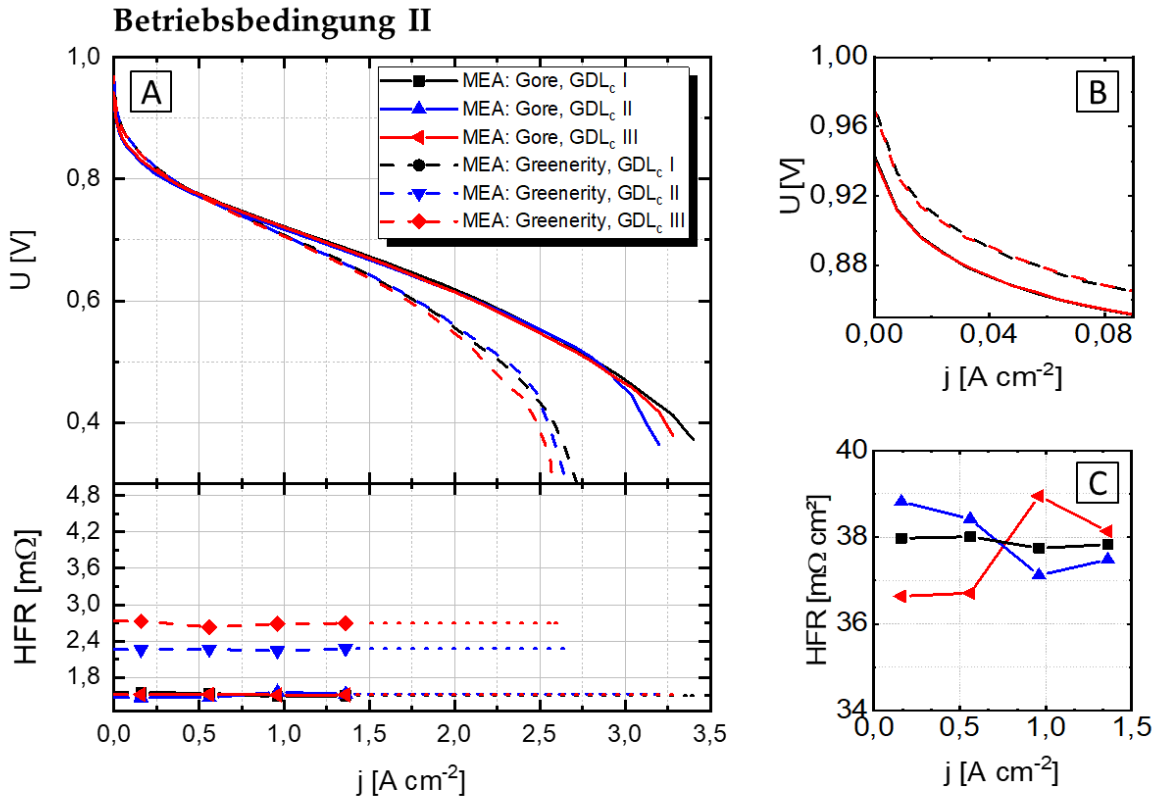

Abbildung 27: Polarisationskurven und entsprechender Hochfrequenz-Widerstand gemessen unter Betriebsbedingung II (RH=100%, T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa$_g$, s_A= 1,3, s_C=3) für unterschiedliche Kathoden-MPLs kombiniert mit der Gore™ MEA oder der Greenerity® MEA (Diagramm A). Der Aktivierungsbereich der Polarisationskurve ist in Diagramm B und der Vergleich der HFR Gore™ MEA beinhaltenden Zellen ist vergrößert in Diagramm C dargestellt.

Für Zellen mit einer hydrophoberen MEA Gore™ im Ohm'schen Bereich verbessert sich die Performance für die Zelle mit der GDL II (40% PTFE) auf der Kathodenseite deutlich mehr als bei den Zellen mit den weniger hydrophoben Kathoden-GDL I und GDL III. Die Hydrophobizität beeinflusst das Verhalten der Zellen bei höheren Stromdichten, wo der Transport der Medien die dominierende Spannungsverlustursache ist, nicht. Bei hohen Stromdichten, ähnlich zu dem trockenen Betrieb, konnte für die Zelle mit Referenz GDL I die höchste Spannung gemessen werden. Der Wasserhaushalt in der Zelle hat sich durch den Einsatz der hydrophoberen GDL II verbessert, so dass im Ohm'schen Bereich die Leistung erhöht wurde. Die Verbesserung war aber nicht ausreichend, um die großen Mengen an produziertem Wasser bei hohen Stromdichten optimiert austragen zu können und den Massentransportwiderstand des Sauerstoffs wurde erhöht.

Für die Greenerity®-Zellen beeinflusst die Variation der Hydrophobizität der Kathoden-GDL bei feuchtem Betrieb die Zellleistung, während im trockenen Zustand keine derartigen Effekte beobachtbar sind. Die Spannungskurven weichen abhängig von der

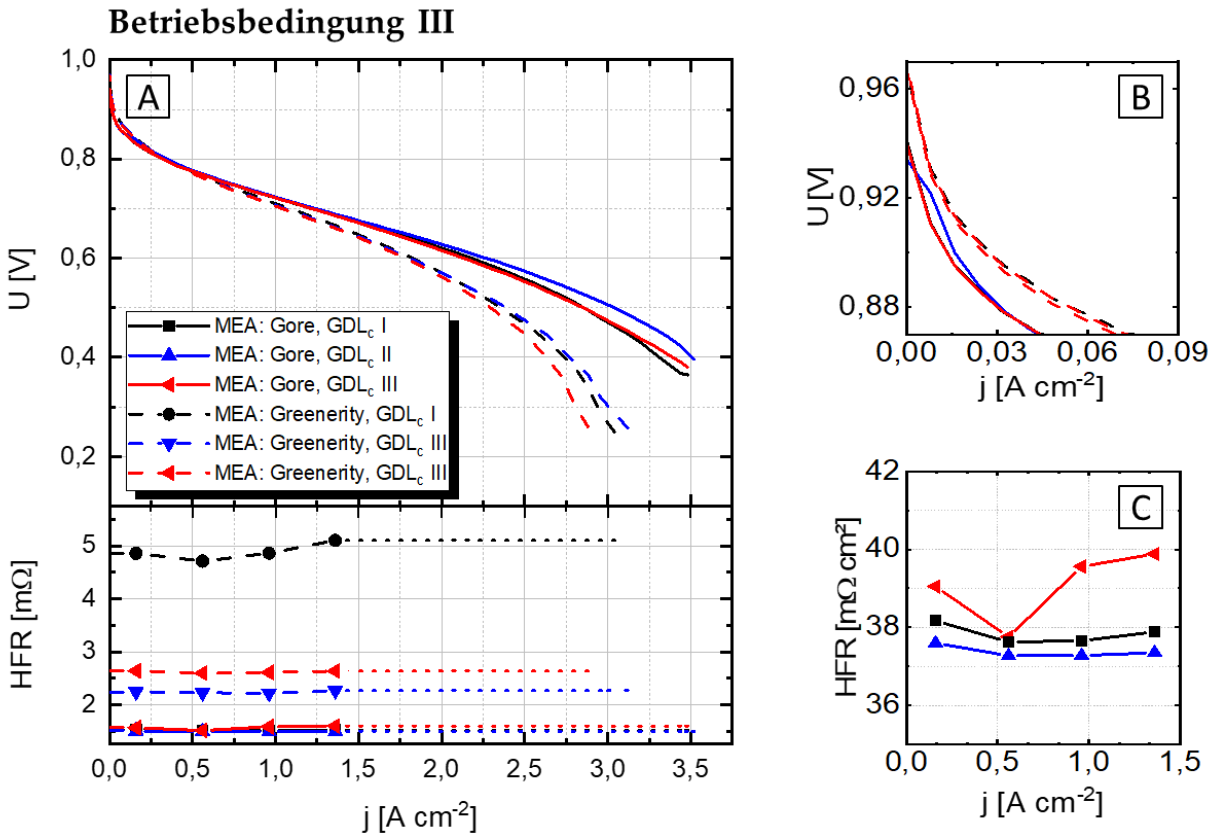

Abbildung 28: Polarisationskurven und entsprechender Hochfrequenz-Widerstand gemessen unter Betriebsbedingung III (RH=120%, T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa$_g$, s_A= 1,3, s_C=3) für variierte Kathoden-MPLs kombiniert mit Gore™ MEA oder Greenerity® MEA (Diagramm A). Der Aktivierungsbereich der Polarisationskurve ist in Diagramm B und ein vergrößerter Vergleich des HFR der Gore™ MEA beinhaltenden Zellen ist in Diagramm C zu sehen.

Kathoden-GDL entsprechend ab. Die Zelle mit der hydrophileren GDL I hat die höchste Spannung, wo hingegen der Einsatz der doppelschichtigen GDL III zu dem früheren Eintritt in den Stofftransportbereich und dementsprechend niedrigerer Zellperformance geführt hat. Die Erhöhung der Hydrophobizität der Kathoden-GDL in der Zelle mit der hydrophileren Greenerity®-MEA hat dem Wasserabtransport und damit auch der Performance entgegengewirkt.

Im überbefeuchteten Betrieb verbessert sich die Performance für beide MEAs noch weiter, wobei die Änderung für die Zellen mit Greenerity® MEA deutlicher hervorgetreten sind. Für diese Zellen kann ein späteres Abknicken der Spannungskurve in dem Massentransport limitierenden Bereich beobachtet werden (siehe Abbildung 28).

Für die Zellen mit der Gore™ MEA konnte die beste Leistung durch den Einsatz der hydrophoben GDL II (40% PTFE) erreicht werden. Durch diese weitere Erhöhung der Befeuchtung hat sich die Leistung der Zelle mit der Referenz-GDL I (20% PTFE) nicht

verbessert, während sich die Leistung der Zellen mit den hydrophoberen GDLs II und III verbessert haben, so, dass sogar die Leistung der Zelle mit Gore™ MEA und GDL I auf der Kathodenseite überschritten wurde. Für die Greenerity® MEA steigt die Leistungsdiskrepanz zwischen der Zelle mit der Doppelschicht-GDL III und den Zellen mit GDL I und GDL II weiter an. Der Einsatz der Doppelschicht-GDL III mit der hydrophoben Schicht an der Elektrodenseite begünstigt nicht den Massentransport innerhalb der Zelle und dementsprechend auch nicht die Performance der Zelle.

5.4.2 Hausgemachte MEAs

Zur weiteren Analyse des Zusammenwirkens der Benetzbarkeitsmodifikationen an der Katalysatorschicht und der Kathoden-GDL sind die in 5.1 beschriebenen MEA I-I und MEA I-II und die drei MPLs, MPL I, MPL II und MPL III in fünf Konstellationen in der 25 cm² Fuel Cell Technologies-Zelle zusammengebaut worden. Als Anoden-GDL ist hier auch die SGL 29BC eingesetzt worden. Die Zusammensetzung dieser Zellen können Tabelle 10 entnommen werden. Die Kathoden-MPL III (Doppelschicht MPL mit 20% PTFE an der Substratseite und 40% PTFE an der Elektrodenseite) ist nur im Zusammenhang mit der MEA I-II (Hausgemachte MEA mit 5 Gew.% PTFE in der Katalyseschicht) getestet worden.

Die Kennlinien wurden unter den in Abschnitt Kommerzielle MEAs beschriebenen Messbedingungen aufgenommen. Die aufgenommenen Stromspannungskennlinien unter den drei relativen Feuchtigkeiten sind in Abbildung 29 abgebildet.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Brennstoffzelle zur Charakterisierung der Leistung mit dem Einsatz der zwei unterschiedlich benetzbaren, hausgemachten MEA und den drei unterschiedlich benetzbaren, selbsthergestellten Kathoden-MPLs.

Zellnummer	Elektrode Cathode/Anode	GDL Anode	GDL Kathode	
			Substrate	MPL
1-1	MEA I-I+	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL I*
1-2	MEA I-I	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL II**
1-3	MEA I-II++	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL I
1-4	MEA I-II	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL II
1-5	MEA I-II	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL III***

+Hausgemachte MEA ohne PTFE in Katalyse Schicht
++Hausgemachte MEA mit 5 Gew.% PTFE in der Katalyse Schicht
*Referenz MPL mit 20% PTFE in der Schicht
** MPL mit 40% PTFE in der Schicht
*** Doppelschicht MPL mit 20% PTFE an der Substratseite und 40% PTFE an der Elektrodenseite

Bei den hausgemachten MEAs ist die Leistung der Zelle unabhängig von der Hydrophobizität der Schichten durch Erhöhung der Feuchtigkeit gesteigert worden. Dieses Ergebnis unterstreicht die mit den kommerziellen MEAs erreichten Ergebnisse. Unter trockenen Bedingungen zeigt die Zelle 2 mit der Referenz MEA und der hydrophoben Kathoden-GDL II die beste Leistung, wobei die Leistung dieser Zelle unter

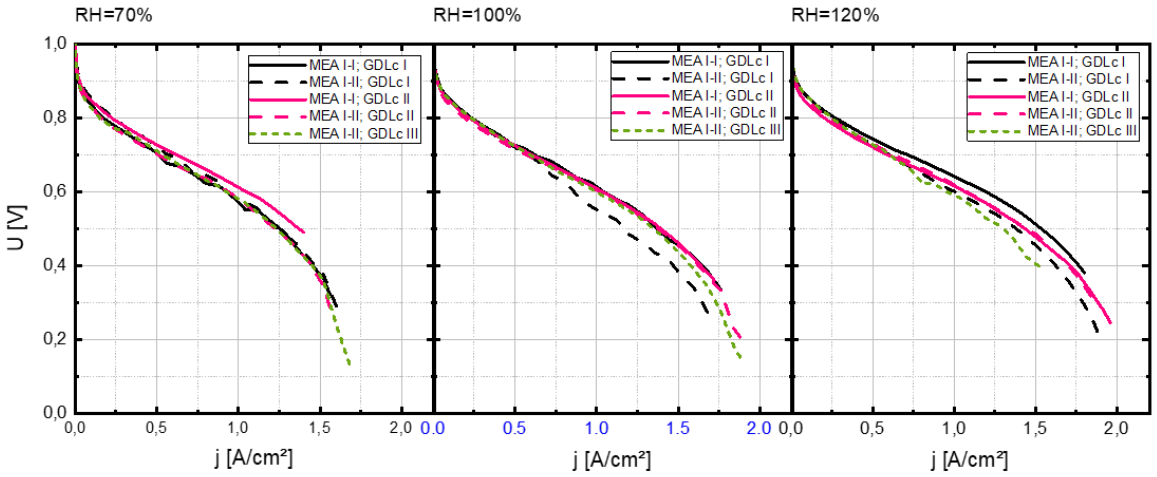

Abbildung 29: Strom-Spannungs-Kurven gemessen in der 25 cm² Fuel Cell Technologies-Zelle unter T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa$_g$, s_A= 1,3, s_C=3 mit drei unterschiedlichen relativen Feuchten von RH=70%, RH=100% und RH=120% auf der Anode und der Kathode.

Vollbefeuchtung von der Zelle 1 mit Referenz MEA und Referenz-GDL I erreicht wird und sogar unter der überbefeuchteten Bedingung überholt wird.

Ein Vergleich der Leistung dieser Zellen, basierend auf den eingesetzten MEAs und Kathoden-GDLs, kann zu einem besseren Verständnis führen. Im Folgenden wird sowohl die Variation der Kathoden-GDL gegenüber der eingesetzten MEA als auch die Variation der MEA gegenüber der eingesetzten Kathoden-GDL betrachtet.

5.4.2.1 Variation der Kathoden-MPL

Beim Einsatz der Referenz MEA I-I ohne PTFE-Zusatz konnte die beste Leistung unter der überfeuchteten Betriebsbedingung und dem Einsatz der Referenz-GDL I erreicht werden. Die nicht extra hydrophobierte Kathoden-GDL Schicht konnte für einen balancierten Wasserhaushalt unter der überfeuchten Bedingung sorgen, wovon die Leistung der Zelle profitieren konnte. Demgegenüber ist die Leistung der Zelle mit dem Einsatz der gleichen MEA I-I und der gleichen GDL I unter trockenen Betriebsbedingung am niedrigsten. Diese GDL I konnte anscheinend nicht für eine ausreichende Befeuchtung der MEA und

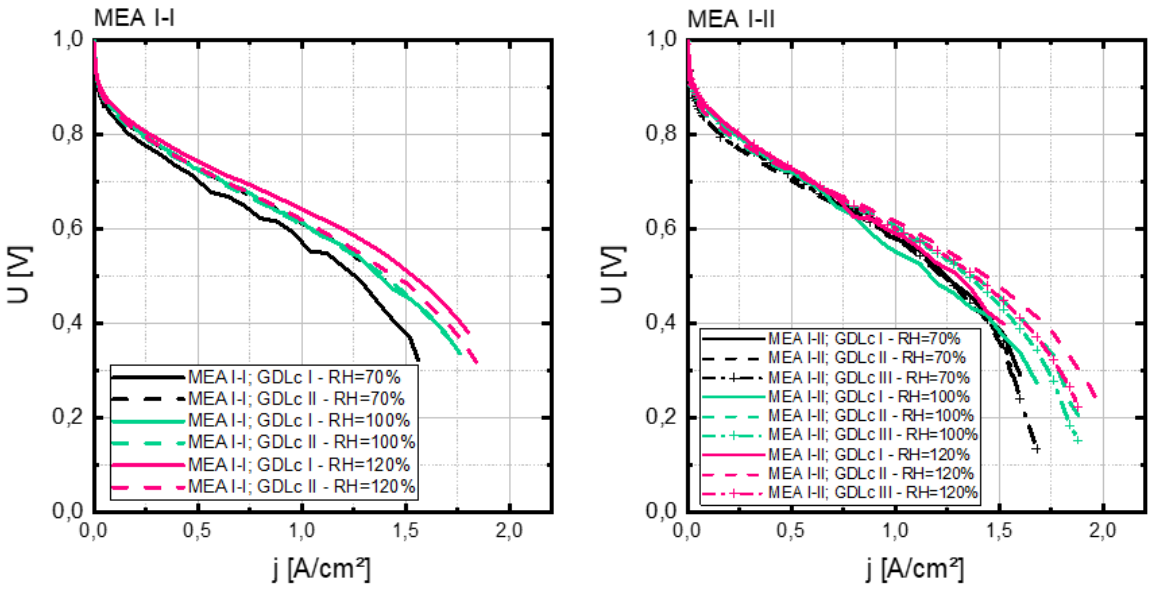

Abbildung 30: Einfluss der Hydrophobizität der Kathoden-GDL auf der Strom-Spannungs-Kennlinie für Hausgemachte Referenz MEA I-I (Linkes Diagramm) und hydrophobierte MEA I-II (Rechtes Diagramm). Die Kennlinien sind in einer 25 cm² Fuel Cell Technologies-Zelle unter T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa_g, s_A= 1,3, s_C=3 und drei unterschiedlichen relativen Feuchten von RH=70%, RH=100% und RH=120% auf der Anode und der Kathode gemessen worden.

damit eine hohe Leistung sorgen. Unter voller Befeuchtung ist die Leistung der Zelle mit der MEA I-I unabhängig von der Hydrophobizität der Kathoden-GDL (Abbildung 30 Linkes Diagramm).

Bei dem Einsatz der hydrophoben MEA I-II wird die beste Leistung unter der überfeuchteten Bedingung (RH=120%) mit der hydrophoben GDL II erreicht. Ein besseres Wassermanagement konnte nur mit einer erhöhten Wasserabstoßung der Kathoden-GDL erreicht werden, sodass die Kathodenreaktion in der Zelle mit weniger Hemmung stattfinden konnte. Im Gegenzug dazu konnte die Referenz-GDL bei derselben Feuchte nicht für einen funktionierenden Wasserhaushalt sorgen, so, dass die Zelle schon bei 0,6 V in dem massentransportlimitierenden Bereich angekommen ist (Abbildung 30 Rechtes Diagramm). Die niedrigste Leistung der Zelle mit der MEA I-II ist unter 70% relativer Feuchte mit der Doppelschicht-GDL III gemessen worden.

Die Hydrophobizität der eingesetzten Membran ist nicht der Grund für die schlechte Leistung der Zelle, da die Änderung der GDL an der Kathodenseite die Leistung der Zelle nicht erkennbar verbessert hatte. Unter vollbefeuchteter Betriebsbedingung wird eine ähnliche Tendenz wie unter der überbefeuchteten Betriebsbedingung beobachtet. Die hydrophobste GDL II verbessert die Leistung der Zelle am meisten, gefolgt von der Zelle mit dem Einsatz der Doppelschicht-GDL III und Referenz-GDL I.

Eine Gegenüberstellung der hydrophoberen GDL und der hydrophoberen MEA konnte die Leistung unter der feuchten Betriebsbedingung verbessern. Der Einsatz der nicht hydrophoben MEA mit der weniger hydrophoben Referenz-GDL I führte zu einer hohen Leistung.

5.4.2.2 Variation der MEA

Eine Zelle mit der Referenz GDL I (20% PTFE) erreicht ihre höchste Leistung mit der Referenz MEA 1-1 bei einer relativen Feuchte von 120%. Der Einsatz der hydrophoberen MEA I-II unter derselben Bedingung hat die Leistung der Zelle bei 0,6 V um 13% verschlechtert. Der Einfluss der Variation der MEAs unter vollbefeuchtetem Betrieb ist ähnlich wie bei dem überfeuchteten Betrieb. Der Einsatz der hydrophoberen MEA reduziert der Leistung der Zelle. Im trockenen Betrieb sieht man diesen Einfluss nicht. Die Leistung der Zelle ist unabhängig von der Benetzbarkeit der MEA (siehe Abbildung 31).

Bei der hydrophoberen GDL II (40% PTFE) wird die höchste Leistung im überfeuchteten Betrieb erreicht, bei dem die Benetzbarkeit der MEA keine Rolle gespielt hat. Im vollbefeuchteten Betrieb funktioniert die Zelle unabhängig von der Hydrophobizität der eingesetzten MEA. Bei trockener Bedingung ist aber der Einfluss der Benetzbarkeit der MEA nicht zu übersehen. Der Einsatz von der hydrophoberen MEA I-II hat die Leistung

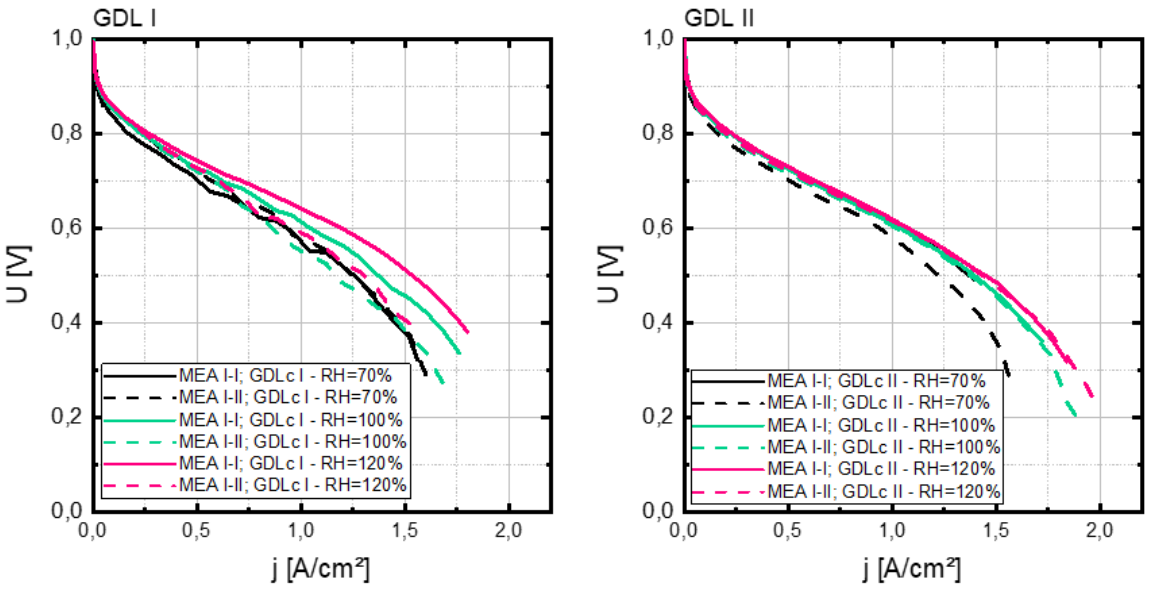

Abbildung 31: Einfluss der Hydrophobizität der Elektrodenschicht auf der Strom-Spannungs-Kennlinie für Hausgemachte Referent GDL I (Linkes Diagramm) und mehr hydrophobierte GDL II (Rechtes Diagramm). Die Kennlinien sind in 25 cm² Fuel Cell Technologies-Zelle unter T_{Cell}=80°C, $p_{A,C}$=150 kPa$_g$, s_A= 1,3, s_C=3 und drei unterschiedlichen relative Feuchten von RH=70%, RH=100% und RH=120% auf der Anode und der Kathode gemessen worden.

der Zelle stark verringert, so, dass die Zelle bei 0,6 V eine um 15% reduzierte Leistung hat und auch schon sehr früh (bei 0,55 V) den massentransportlimitierenden Bereich erreicht.

5.5 Wasserhaushalt

Der Einfluss der Benetzbarkeitsmodifikation der eingesetzten Gasdiffusionslage und MEAs auf den Wasserhaushalt der Zelle soll im Folgenden mittels Neutronen-Radiographie und Neutronen-Tomographie untersucht werden. Zu dieser Untersuchung wurden die in Tabelle 10 beschriebenen Zellkomponenten in einer Brennstoffzelle eingesetzt. Pournemat et al. [163] haben mit Hilfe einer Serie von Monte Carlo Simulationen der MPL-Schnittstelle und der CL-Schnittstelle beobachtet, dass die Unterschiede in der Benetzbarkeit der CL- und MPL-Schicht das Wassermanagement der Zelle erschweren können.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch mittels Polarisationskurvenmessungen verstanden werden, dass das Annähern der Benetzbarkeiten der Schichten aneinander die Leistung der Zelle erhöht. Ausgehend von dieser Information sollte die Wasserverteilung und Akkumulation in der Zelle näher untersucht werden.

Zur Bildgebung wurde eine zur Neutronen-Bildgebung geeignete Miniatur Zelle am ZSW hergestellt. Eine Explosionszeichnung dieser Zelle ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Zelle hat eine knochenähnliche Form, also eine längliche Zelle, die an den Enden breit und in der Mitte beziehungsweise in dem „Field of View“ Bereich der Zelle enger ist. Die Zelle ist 130 mm hoch und 30 mm breit. In der Mittel der Zelle ist sie nur 13 mm breit. Das „Flow Field“ ist wurde aus Kohlenstoff-Kompositen angefertigt und hat sowohl an der Anoden- als auch der Kathodenseite eine aus drei Kanälen zusammengesetzte Mäander-Struktur. Die Zelle besitzt eine aktive Fläche von 8 cm^2. Die Stromabnehmer sind aus Aluminium, welches eine hohe Transparenz gegenüber Neutronenstrahlung aufweist, angefertigt worden.

Die oberflächliche Oxidation dieser Stromabnehmer in der Zelle verursachte Schwierigkeiten bei der Leitfähigkeit dieser Teile. Um dieses Problem zu lösen, wurden diese mit einer sehr dünnen (40 nm) Silberschicht besputtert. Die Endplatten dieser Zelle wurden ebenfalls aus Aluminium angefertigt. Innerhalb dieser Platten sind die Kühlkanäle eingearbeitet worden. Diese verlaufen parallel zueinander.

Aufgrund der niedrigen Empfindlichkeit der Neutronen von Deuterium gegenüber Wasserstoff wurde D_2O als Kühlmedium in dieser Zelle genutzt.

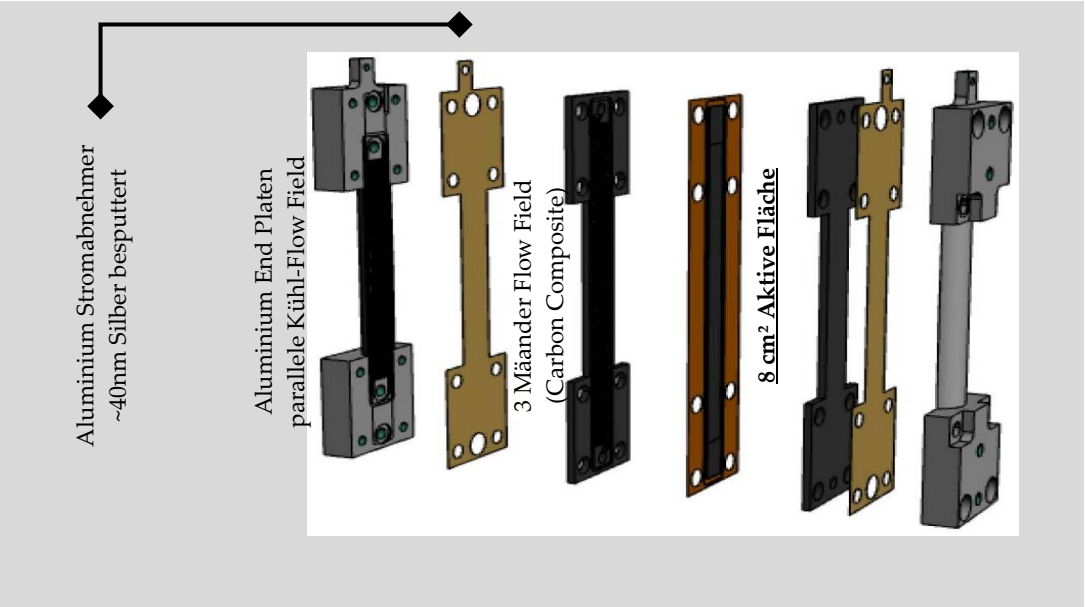

Abbildung 32: Explosionsdarstellung der zur Neutronen-Bildgebung ausgestellte Miniatur-Zelle

Die Neutronenbilder wurden in der Cold Neutron Radiography and Tomography (CONRAD/V7) Anlage des Forschungsreaktors BER II des Helmholtz Zentrums Berlin aufgenommen. Die Messungen wurden mit Hilfe von den Instrument-Experten Dr. Henning Markötter und Dr. Nikolay Kardjilov durchgeführt. Das Instrument ist am Ende eines gekrümmten Neutronenleiters mit einer charakteristischen Wellenlänge von über 1,8 Å installiert. Der Neutronenfluss am Ende der Führung an der Messposition beträgt etwa $2{,}7 \times 10^9\ Neutronen/cm^2 s$. Durch den gekrümmten Neutronenleiter werden sowohl Neutronen mit höheren Energien als auch hochenergetische Photonen weitgehend eliminiert. Der hohe Fluss und das reine kalte Neutronenspektrum liefern hohe Bildqualitäten [150], [152].

Das Instrument ist bereits im Abschnitt 4.1 detailliert beschrieben. Eine Pixelgröße von 12,8 µm wurde für diese Messungen erreicht. Dafür wurde eine Belichtungszeit von 13 Sekunden gewählt. Die Kamera wurde auf -50°C gekühlt, um das thermische Rauschen zu mindern [164]. Der Aufbau der Neutronen-Bildgebung kann Abbildung 33 entnommen werden.

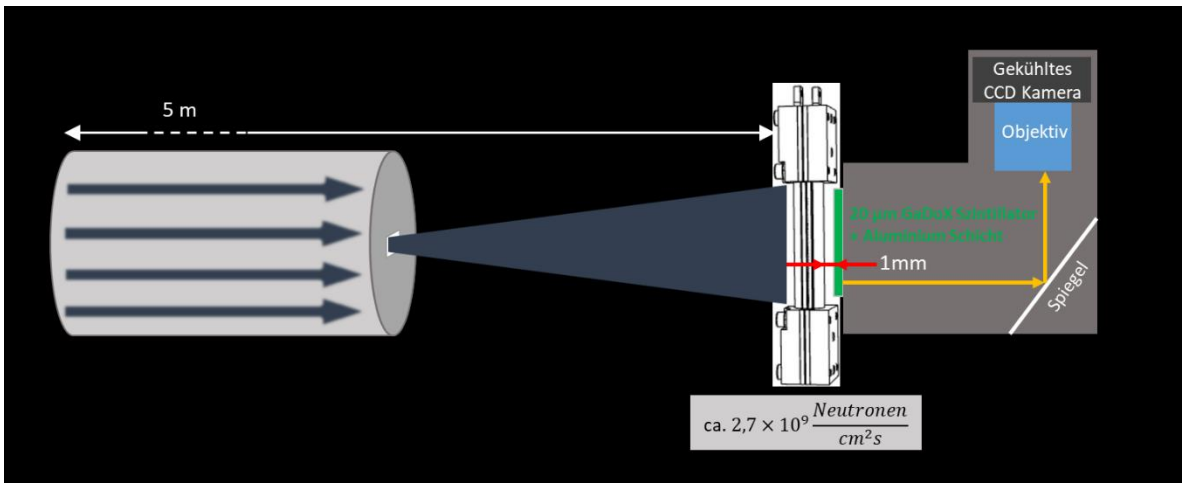

Abbildung 33: Der Neutronenbildgebungsaufbau der Miniaturbrennstoffzelle in der ConRad Anlage der HZB.

5.5.1 Neutronen-Radiographie

Um die Dynamik der Wasser-Akkumulation sowie den Wasser-Transport in den Schichten der Zelle und innerhalb der einzelnen Kanäle der Brennstoffzelle untersuchen zu können, wurden Radiographie-Bilder mittels Neutronen aufgenommen. Die Bilder wurden von der Zelle in der in-Plane Richtung aufgenommen, so, dass die MEA und GDLs parallel zu dem Neutronenstrahl stehen.

Die Zellen wurden bei 50°C betrieben, so kann gewährleistet werden, dass das Wasser in flüssiger Form in der Zelle in ausreichender Menge zur Verfügung steht und von der bildgebenden Methode erkannt und betrachtet werden kann. Ein konstanter Fluss von 200 ml/min Wasserstoff über die Anode und 500 ml/min Luft über die Kathode wird eingestellt. Ein Überdruck von 0,7 $barg$ auf der Anodenseite und von 0,6 $barg$ auf der Kathodenseite wurde eingestellt. Die Betriebsbedingungen können in Tabelle 11 nachgelesen werden. Die Zellen werden entweder in einem trockeneren Zustand mit nur 70% relativer Gasfeuchte oder im überbefeuchten Zustand mit 120% relativer Feuchte der Eintrittsgase betrieben.

Tabelle 11: Betriebsbedingung bei der Operation der Zelle für die Neutronenbildgebung.

RH Anode / Kathode*	*Temperatur*	*Druck Anode*	*Druck Kathode*	*Durchfluss **H2** [ml/min]*	*Durchfluss **Luft** [ml/min]*
70/70 [%] 120/120 [%]	50 [°C]	0,7 [barg]	0,6 [barg]	200	500

**Relative Feuchte*

Die Radiographie-Bilder wurden unter zwei Stromdichten aufgenommen. Die Stromdichte wurde von trockenem Zell-Zustand langsam bis 0,75 A/cm^2 gesteigert und dann für 30 Minuten konstant gehalten, um einen stationären Zustand zu erzielen. Für die zweite Messung wurde die Zelle bis auf 1 A/cm^2 gefahren. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu dem überbefeuchteten Betrieb bei 1 A/cm^2 diskutiert.

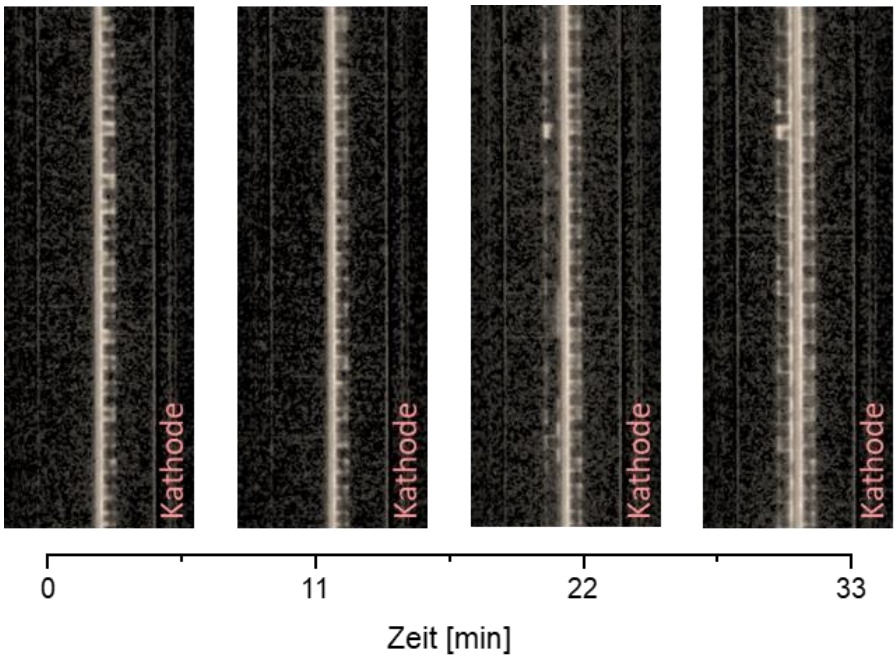

Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf der Wasserdickenbilder berechnet aus Neutronenradiographie-Aufnahmen im stationären Zustand für die Zelle 1-1 mit Referenz-MEA I-I und Referenz Kathoden-GDL I-I. Die Zelle ist unter 120% relativer Feuchte und der Stromdichte $i = 1\,A/cm^2$ gefahren worden.

In Abbildung 34 kann ein zeitlicher Verlauf der Wasserakkumulation innerhalb der ganzen Brennstoffzelle 1-1 mit den Referenz-MEA und Referenz-GDL an der Kathodenseite betrachtet werden. Eine präzise Unterscheidung zwischen den unterschiedlichen Schichten innerhalb der Zelle ist nicht möglich, trotzdem kann eine gute quantitative Gegenüberstellung des Wasserhaushalts in den Zellen gemacht werden. Für diesen Zweck sind die Zellen in unterschiedliche Bereiche unterteilt worden, (a) die Kathodenkanäle, (b) die Anodenkanäle, (c) die ganzen aktiven Schichten bzw. die GDLs und MEA, (d) die Anodenhälfte der aktiven Schichten und (e) die Kathodenhälfte der GDLs und MEA. Bei den zwei letzten Bereichen wird angenommen, dass die Gesamtheit dieser Schichten in zwei identisch breite Teile von Anode und Kathode unterteilt werden können. Die Bereiche sind in einer Beispiel-Radiographie-Aufnahme in Abbildung 35 zu

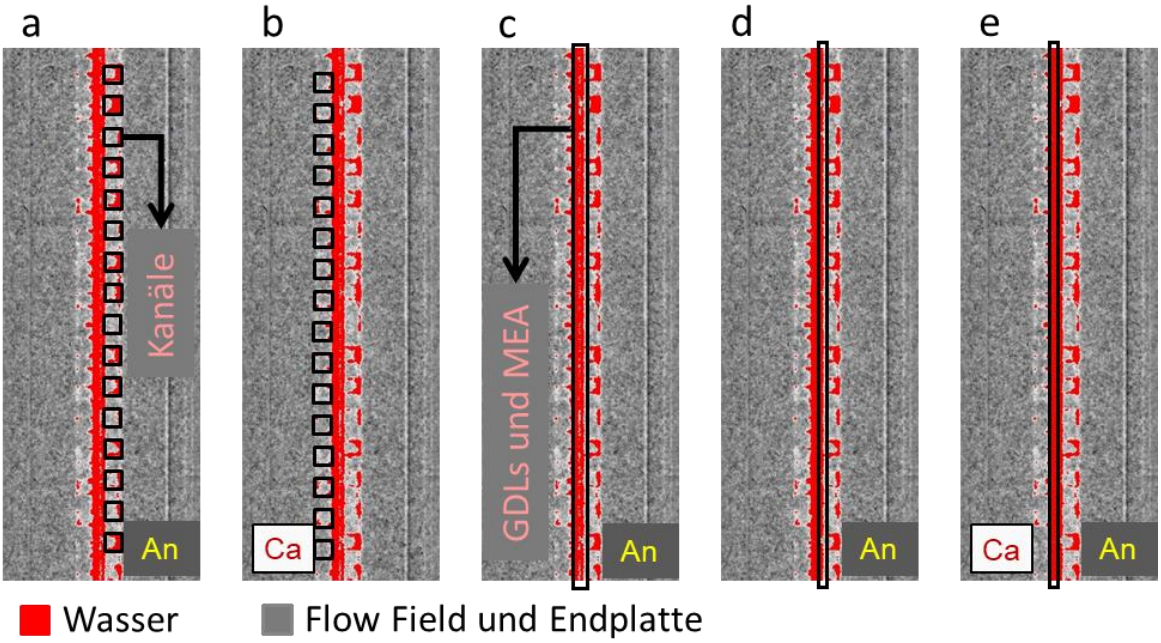

Abbildung 35: Aufteilung der Neutronenradiographie-Bilder in verschiedene Bereiche (schwarz eingerahmt) zur Berechnung der Wasserakkumulationsdynamik der Zelle: a) Anodenkanäle, b) Kathodenkanäle, c) innerhalb GDLs und der MEA, d) Anodenhälfte der GDLs und MEA und e) Kathodenhälfte der GDLs und MEA.

sehen. Für die Zelle 1-1 mit der Referenz-MEA I-I und Referenz Kathoden-GDL I sind die berechneten Wasserdicken in den beschriebenen Bereichen in Abbildung 36 dargestellt. Die Wasserdicke innerhalb der Kathodenseite der Zelle ist insgesamt höher als die Wasserdicke innerhalb der Anode. Sowohl in der Kathode als auch in der Anode konnte eine höhere Wasserdicke innerhalb der aktiven Schichten im Vergleich zu den Kanälen gemessen werden.

Die Wasserdicken für die gesamte Anode bzw. Kathode wurden durch die Berechnung des Mittelwerts der gemessenen Wasserdicken innerhalb der Kanäle und die entsprechende Hälfte der aktiven Schichten berechnet. Die Wasserdicke der Kathode ist in dem rechten Diagramm in hellbraun, die Wasserdicke der Anode im mittleren Diagramm in Türkis dargestellt. In der Kathode wird die doppelte Wassermenge innerhalb der aktiven Schichten im Vergleich zu den Kanälen gemessen. Die Anode beinhaltet deutlich weniger Wasser als die Kathode. Die Wassermenge in den aktiven Schichten der Anode beträgt trotzdem bis zum fünffachen der Wassermenge in den Anodenkanälen.

Das Wasserplateau auf der Kathode fluktuiert vorwiegend nur um weniger als 10% um den Mittelwert der Kurve mit der Ausnahme von ein paar kleinen Ausreißern in der Zeit.

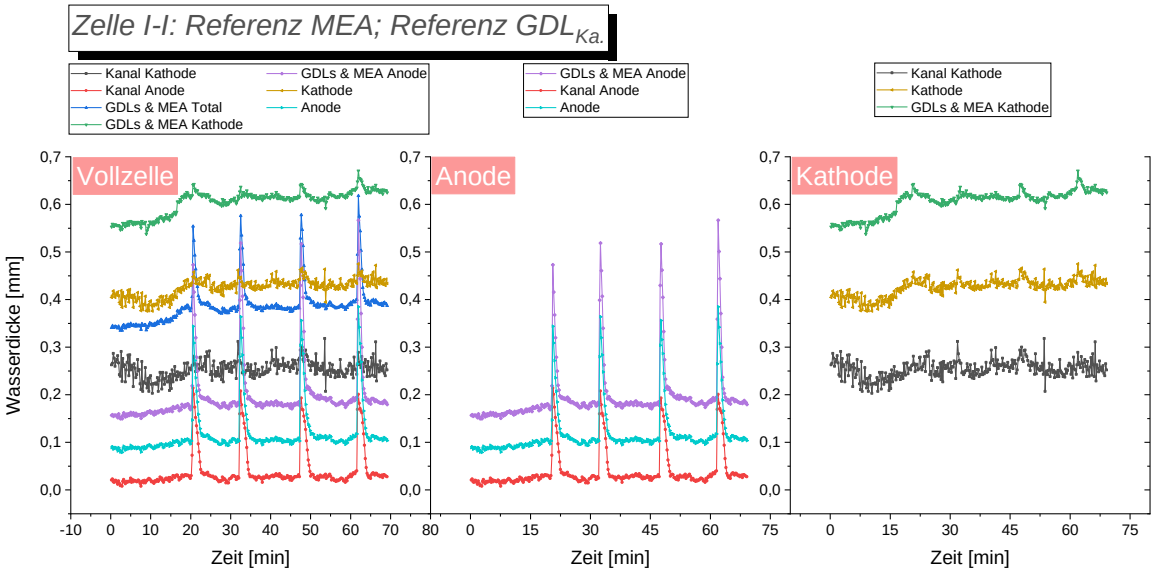

*Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der **Wasserdicke in den** separierten Bereichen innerhalb der Zelle. Abgebildet in dem linken Diagramm sind alle Bereiche der Zelle. Die Wasserdickenaufteilung in die Kanäle der Anode und in die Hälfte der GDLs und MEA an der Anode und dementsprechend in die gesamte Anode im mittleren Diagramm. Ein analoges Diagramm für die Kathode ist rechts zu sehen.*

Im Gegensatz dazu können periodisch wiederkehrende Peaks mit einer konstanten Höhe mit einem fast konstanten Zeitabstand von etwa 10 Minuten auf der Anode betrachtet werden. Der größte plötzliche Anstieg der Wasserdicke kann in den Aktivschichten der Anode gemessen werden. In den Kanälen sind diese Peaks kleiner, dafür aber breiter. Bei der Untersuchung der gesamten aktiven Schichten auf der Kathoden- und Anodenseite, können diese Peaks in der Wasserdicke auf beiden Seiten immer noch gemessen werden.

Für die weiteren Zellen kann das gleiche Verhalten unabhängig von den eingesetzten Schichten betrachtet werden, allerdings sind die Höhe der Peaks und die Frequenz je nach Zelle verschieden. In [165] wurden die möglichen Ursachen für dieses Verhalten bereits behandelt. In dieser Studie wurden alle Rahmenbedingungen, die dieses Verhalten in der Zelle veranlassen könnten, untersucht. In der Abbildung 37 ist die zeitliche Entwicklung der untersuchten Randbedingungen und die zeitgleiche Entwicklung der Wasserdicke innerhalb der Anode dargestellt.

Der eingestellte Strom ist in diesem Zeitfenster praktisch konstant bei 8 A. Die Fluktuationen im Strom überschreiten nie einen Wert von 0,5%, welcher vernachlässigbar und steuerungstechnisch unvermeidbar ist. Die zugeführten Gasvolumenströme in die Anode und in die Kathode fluktuieren zwar gelegentlich innerhalb einer kurzen Zeit, die Fluktuationen sind aber nicht im Einklang mit den vorgekommenen Wasserakkumulations-Peaks.

Betrachtet man den Verlauf der relativen Feuchte der eingespeisten Gase, kann an der Anodenseite genau in der Zeitspanne, wo die Gasversorgung des Wasserstoffs fluktuiert hat, eine Fluktuation von etwa 25% beobachtet werden. Die Fluktuation ist aber weder im Einklang mit den periodisch auftauchenden Peaks noch hat sie einen hinreichend großen

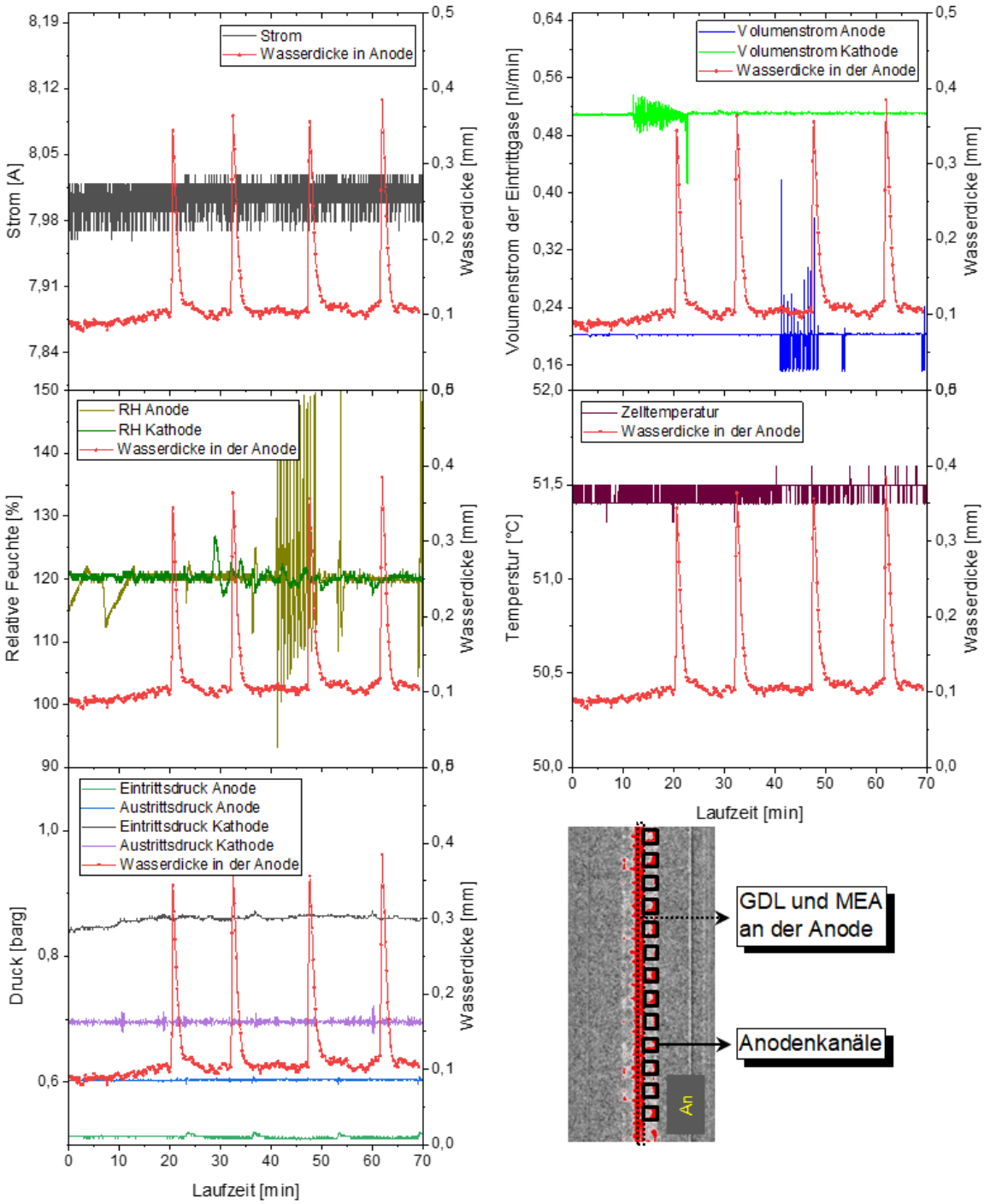

Abbildung 37: Zeitliche Entwicklung diverser Messparameter der Zelle 1-1 gegenübergestellt mit der Entwicklung der Wasserdicke innerhalb der Anode. Die Zelle hat eine Referenz MEA I-I und Referenz Kathoden GDL I und wurde bei stationärem Betrieb mit 120% relativer Feuchte und 1 A/cm² Stromdichte untersucht.

Zeitanteil, um überhaupt auf das Verhalten der Zelle Einfluss haben zu können. Die Annahme, dass die Zelltemperatur während des Betriebs nicht konstant gehalten werden konnte, hat sich ebenfalls nicht bestätigt, da während des Betriebs eine konstante Temperatur mit einer Schwankung von weniger als 0,2% aufgenommen wurde, was sogar kleiner ist als die Genauigkeitstoleranz der Temperaturaufnahme.

Die letzte untersuchte Randbedingung ist der Gas-Eintritts- und Gas-Austrittsdruck. Obwohl sowohl der Kathodenein- und -austrittsdruck als auch der Anodenaustrittsdruck einen konstanten Verlauf zeigen, kann beim Eintritt des Gases in die Anode ein periodischer Anstieg des Drucks beobachtet werden, welcher auch mit den gleichen Zeitabständen wie die Wasserakkumulations- Peaks vorgekommen sind. Die Druck-Peaks tauchen aber später immer im Vergleich zu den Wasserakkumulation Peaks auf, so dass man vermuten kann, dass die Druckerhöhungen am Anfang der Zelle durch die kurzzeitlich überflutete und dadurch blockierte Zelle bedingt sind. Es kann angenommen werden, dass der Wasserhaushalt an der Anode das Druckverhalten beeinflusst hat und nicht umgekehrt.

Die periodische Wasserakkumulation und Abnahme kann damit auf eine Rückdiffusion des Wassers von der Kathodenelektrode durch die Membran zu der Anodenseite zurückgeführt werden. Dieses transportierte Wasser wird dann mittels der Gasflüsse durch die Anodenkanäle aus der Zelle ausgetragen.

In Abbildung 38 ist eine Serie der aufgenommenen Wasserbilder während der Entwicklung der Wasseransammlung zu sehen. Die Bilder zeigen dieselben charakteristischen Peaks der Wassertiefe für die Zelle 1- 1 mit der Referenz MEA I-I und Kathoden-GDL I. Links in der Abbildung sind die quantitativen Wasserdicken der Anode und der Kathode dargestellt, in dem das zeitliche Auftreten der Wasserbilder gekennzeichnet ist. Das Wasser akkumuliert in der MEA und wird in Laufe von ein paar Sekunden zu der Anodenseite der Zelle geschoben und von da aus von der Zelle ausgetragen. Hierbei diffundiert sowohl das in der Zelle produzierte als auch das durch Kondensation des in der Zelle eintretenden Dampfs entstandene Wasser von der Kathode zu der Anode. Der Einfluss von dem Einsatz der modifizierten Elektrodenschicht oder Kathoden-GDLs auf den Austrag des Wassers von der Anodenseite der Zelle wird detailliert in dem folgenden Abschnitt erklärt. Außerdem wird der Einfluss einer Benetzbarkeitsvariation an der Kathoden-GDL oder Elektrodenschicht auf dem gesamten Wasserhaushalt und Leistung der Zelle diskutiert.

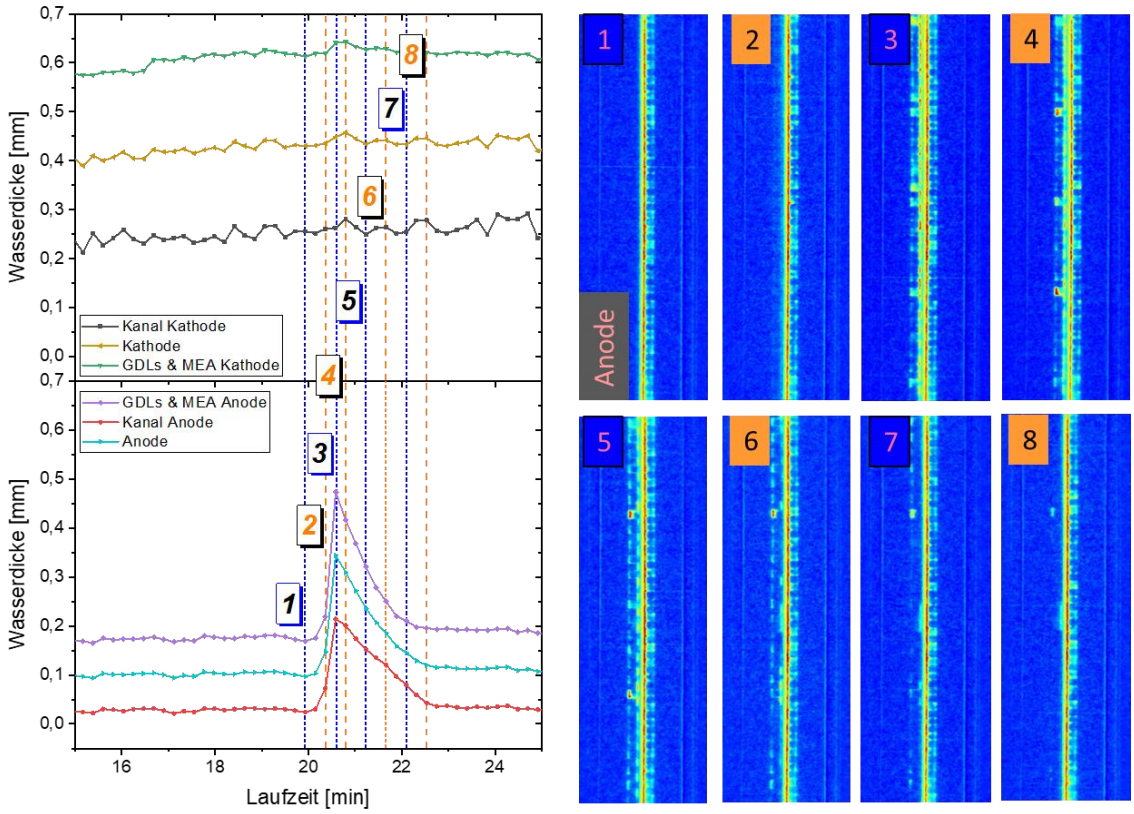

Abbildung 38: Temporäre Entwicklung der Wasserakkumulation in Zelle 1-1 mit Referenz MEA I-I und Referenz Kathode GDL I unter 120% relativer Feuchte und 1 A/cm² Stromdichte, quantitativ betrachtet in den Kanälen und Aktivschichten innerhalb der Kathode und der Anode in den linken Diagrammen. Die entsprechenden aufgenommenen Wasserbilder mittels Neutronen-Radiographie sind für 8 unterschiedlichen Zeitpunkte während eines Peak-Entwicklung rechts wiedergegeben.

5.5.1.1 Variation der Kathoden-GDL mit Referenz MEA I-I

Im Folgenden soll der Einfluss der Benetzbarkeitsvariation der Kathoden-GDL auf den Wasserhaushalt dargelegt werden. Dazu werden zuerst die gemessenen Wasserdicken für die Zellen 1- 1 mit Referenz Kathoden-GDL I (20% PTFE) und der Zelle 1-2 mit hydrophoberen Kathoden-GDL II (40% PTFE) miteinander verglichen. In beiden Zellen wurde die In-Haus Referenz MEA I-I ohne Zusatz von PTFE benutzt. Die Ansammlung des Wassers in den verschiedenen Zellbereichen von diesen beiden Zellen ist in Abbildung 39 miteinander verglichen. In Abbildung 39 A ist die gesammelte Wasserdicke in der gesamten Zelle, in den Kanälen und den Aktivschichten, dargestellt. In den weiteren Diagramen sind der Wasserhaushalt der Aktivschichten und Kanäle separat dargestellt sowohl für die Anode als auch die Kathode.

Durch den Einsatz der hydrophoberen Kathoden GDL II in Zelle 1-2 ist mehr Wasser innerhalb der Zelle akkumuliert worden. Die hydrophobere Kathoden-GDL II hat das Austragen des Wassers aus der Kathodenseite verhindert.

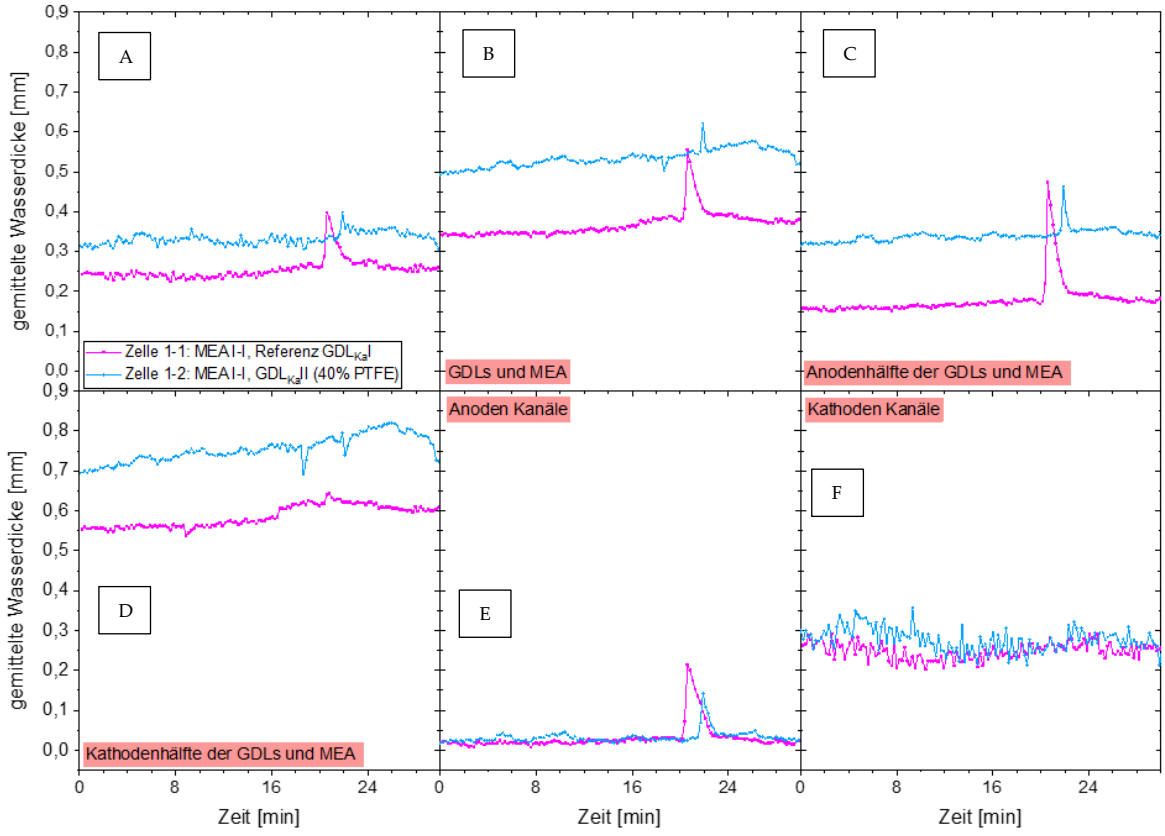

Abbildung 39: Einfluss der Kathoden-GDL-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit der Referenz MEA I-I; Zelle 1-1 mit Referenz Kathoden GDL I (Magenta) und Zelle 1-2 mit der hydrophoben GDL II (Blau).

Für beide Zellen kann eine höhere Wasserdicke innerhalb der Kathoden-GDL, der Kathodenhälfte der MEA und Kathodenkanälen im Vergleich zu der Anodenseite festgestellt werden. Für beide Zellen tauchen in der Anodenseite der Aktivschichten und dementsprechend in den gesamten GDLs und der MEA die im letzten Abschnitt diskutierten Wasser-Peaks auf. Vor dem Auftreten der Peaks auf der Anodenseite der Zelle 1-2 mit der hydrophoberen Kathoden-GDL II, werden kleine negative Ausschläge der gemittelten Wasserdicke in der Kathodenseite beobachtet. Diese negativen Peaks beschreiben quantitativ die Rückdiffusion des Wassers von der Kathodenseite. Die Hydrophobierung der Kathoden-GDL hat diese Wasserrückdiffusion begünstigt.

5.5.1.2 Variation der Kathoden-GDL mit der hydrophoben MEA I-II

Zur weiteren Untersuchung des Benetzbarkeitseinflusses der Kathoden-GDL auf den Wasserhaushalt der Zelle wird dieses Mal die akkumulierte Wasserdicke in den Zellen 1- 3 mit Referenz Kathoden-GDL I, Zelle 1-4 mit der hydrophoberen GDL II (40% PTFE) und der Zelle 1-5 mit Doppelschicht-GDL III miteinander verglichen. In allen drei Zellen ist die hydrophobere MEA I-II mit 5 Gew.% PTFE eingesetzt. In Abbildung 40 sind die aus den Radiographie-Bildern bestimmten Wasserdicken für diese drei Zellen abgebildet. Die Aktivschichten und die Kanäle werden wieder separat dargestellt für Anode und Kathode. In Abbildung 40 A ist die gemittelte Wasserdicke über die ganze Zelle zu sehen.

Für die Zelle 1-3 mit der hydrophobsten Kathoden-GDL II konnte die höchste Wasserdicke in diesem Abschnitt verglichenen Zellen gemessen werden. Der gemessene Unterschied ist aber im Vergleich zu den im letzten Abschnitt (5.5.1.1) verglichenen Zellen mit der Referenz-MEA weniger signifikant. Der Unterschied ist in den Aktivschichten ohne das Betrachten der Kanäle offensichtlicher. Je hydrophober die GDL, desto mehr Wasser wird in der Zelle akkumuliert, aber durch die Hydrophobierung der MEA ist dieser Unterschied minimiert worden. Insgesamt wurde für diese drei Zellen auch auf der Kathodenseite unabhängig davon, ob im Kanal oder in den Aktivschichten, mehr Wasser gemessen werden als in der Anode.

Beim Einsatz einer hydrophoberen GDL in der Kathode in Zelle 1-4 und Zelle 1-5 wird das produzierte Wasser in der Kathode deutlicher zu der Anodenseite geschoben, welche sich in den negativen Peaks in den Wasserdickenkurven der Kathodenseite dieser Zellen widerspiegelt. Für die Zelle 1-3 mit der Referenz-GDL I ist trotz niedrigerer Wasserakkumulation innerhalb der Zelle im Vergleich zu den anderen zwei Zellen mehr Wasser in den Kathodenkanälen dieser Zelle beobachtet. In Zelle 1-3 mit der Referenz-GDL I bewegt sich das Wasser durch die Kathoden-GDL zu den Kathodenkanälen und wird da aus der Zelle ausgetragen.

Für diese Zellen werden auch die besprochen Wasser-Peaks beobachtet. Die Peaks beruhen vermutlich nicht auf den strukturellen Eigenschaften der GDLs und MEAs beruhen. Die Ursache dieser Peaks soll in einer weiteren Studie und Optimierung des Teststandes untersucht werden

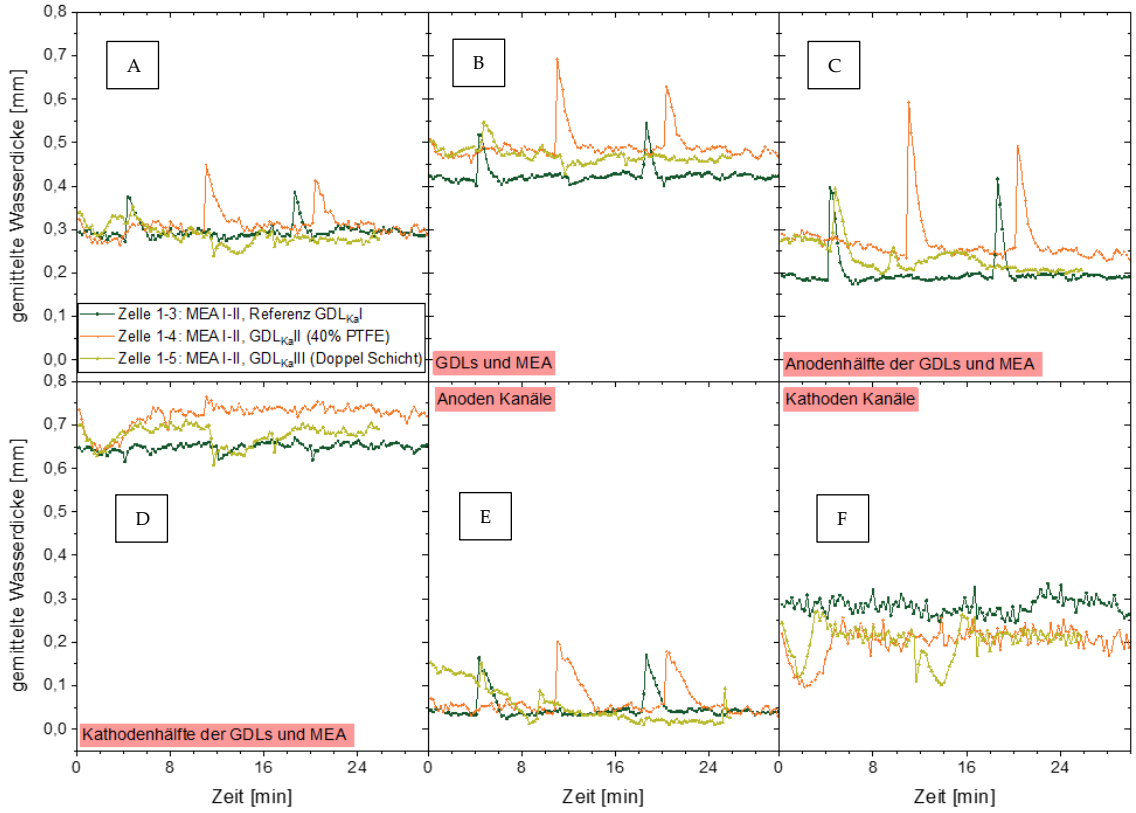

Abbildung 40: Einfluss der Kathoden-GDL-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit der hydrophoben MEA I-II; Zelle 1-3 mit Referenz Kathoden GDL I (dunkelgrün), Zelle 1-4 mit hydrophoben Kathoden GDL II (orange) und Zelle 1-5 mit Doppelschicht GDL III (hellgrün)

5.5.1.3 Variation der MEA mit Referenz Kathoden-GDL I

Im Folgenden wird der Einfluss der MEA-Benetzbarkeit auf den Wasserhaushalt der Zelle untersucht. Als erstes werden die Zellen 1-1 mit Referenz MEA I-I und 1-3 mit der hydrophoberen MEA I-II miteinander verglichen. Die beiden Zellen haben die Referenz Kathoden-GDL I. In Abbildung 41 werden die Wasserdicken in allen Zellbereichen miteinander verglichen.

Die Variation der Hydrophobizität der MEA beeinflusste die Wasserdicke in der Zelle nur geringfügig, allerdings wird mehr Wasser in der Zelle 1-3 mit der hydrophoben MEA beobachtet. Dieser Unterschied kann in der Kathodenseite der Aktivschichten am besten gesehen werden. Das produzierte Wasser in der Kathodenseite kann wegen der Hydrophobizität der MEA nicht zur Anodenseite geschoben werden. Die Referenz Kathoden-GDL I hat eine höhere Durchlässigkeit für Flüssigwasser, somit weniger Wasser zur Anodenseite rückdiffundiert.

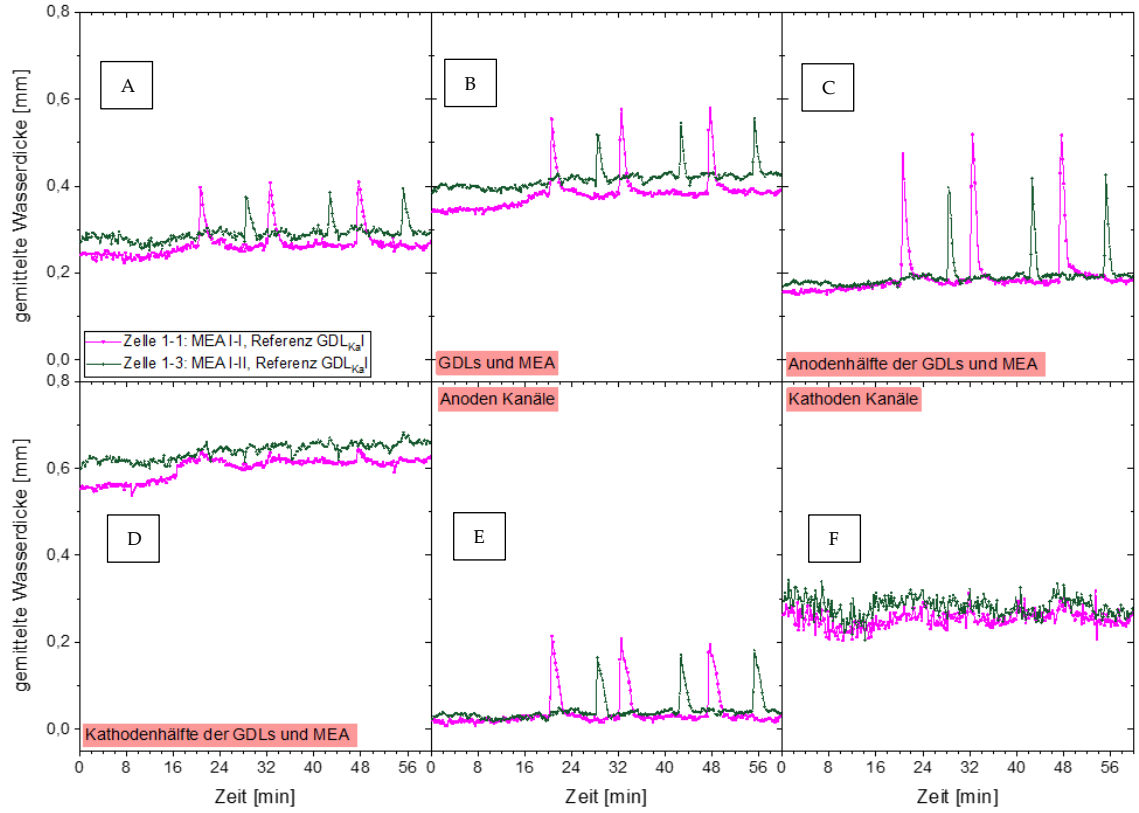

Abbildung 41: Einfluss der MEA-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit dem Referenz Kathoden-GDL I; Zelle 1-1 mit Referenz MEA I-I (Magenta), und Zelle 1-3 mit hydrophoben MEA I- II (dunkelgrün)

5.5.1.4 Variation der MEA mit hydrophoben Kathoden-GDL II

Als letzter Vergleichspunkt, wird der Wasserhaushalt der Zelle 1-2 mit der Referenz MEA I-I mit dem Wasserhaushalt der Zelle 1-4 mit der hydrophoben MEA I-II verglichen. Die beiden Zellen haben die hydrophobe GDL II (40% PTFE) in der Kathodenseite. In Abbildung 42können die in unterschiedlichen Bereichen gemessenen Wasserdicken dieser Zellen gesehen werden.

Der Einsatz unterschiedlich benetzbarer MEAs hat einen geringen Einfluss auf die Menge des akkumulierten Wassers in den Zellen, trotzdem kann eine erhöhte Wasserdicke bei der Zelle 1-2 mit der Referenz MEA I-I festgestellt werden. Dieser Unterschied ist am deutlichsten auf der Anodenseite erkennbar.

Im folgenden Abschnitt soll die Leistung dieser Zellen miteinander verglichen werden, so dass der Einfluss des durch die Variation der Benetzbarkeit der Zellkomponenten geänderten Wasserhaushalts auf die Leistung dieser Zellen besser verstanden werden

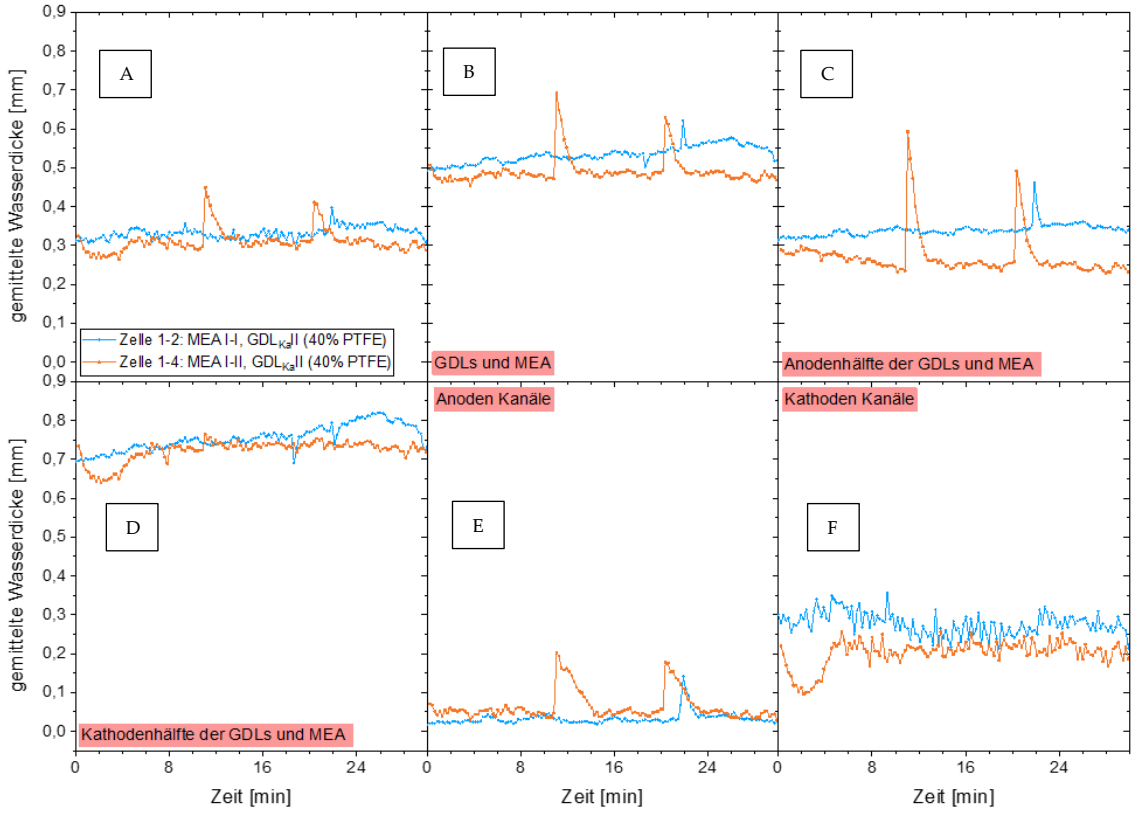

Abbildung 42: Einfluss der MEA-Variation auf die gemessene Wasserdicke in verschiedenen Zellbereichen, in (A) der gesamte Zelle, (B) den GDLs und der MEA, (C) in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, (D) in der Kathodenhälfte der GDLs und MEA, (E) in den Anodenkanälen und (F) in den Kathodenkanälen, für die Zellen mit dem hydrophoben Kathoden GDL II; Zelle 1-2 mit Referenz MEA I-I (hellblau), und Zelle 1-4 mit hydrophoben MEA I- II (Orange)

kann. Als erstes werden die mittels Tomographieaufnahmen im stationären Zustand der Zellen in- situ gemessenen Wasserdichten untersucht.

5.5.2 Neutronentomographie

Mittels der Radiographie-Bilder können zwar In-operando-Informationen über die Wasserakkumulation und den Wassertransport gewonnen werden, aber dadurch kann keine genaue räumliche Betrachtung der Wasserakkumulation in der Zelle gemacht werden. Die Tomographie-Bilder können uns jedoch dabei helfen, einen genauen Überblick, über die Verteilung des Wassers in den unterschiedlichen Schichten der Zelle zu gewinnen.

Die Brennstoffzelle rotiert im Verlauf der Tomographie in 500 Schritten um 360° um ihre vertikale Achse. Für jeden Winkelschritt sind drei Bilder aufgenommen worden. Ein medianer Durchschnitt dieser drei Bilder wurde verwendet, um ein besseres Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten und damit die Qualität des Bildes zu verbessern. Jede

Tomographie-Projektion wurde wie bei den Radiographie-Aufnahmen mit 13 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen.

Die Herausforderung einer Tomographie-Aufnahme ist, dass keine Änderung innerhalb einer zu messenden Probe während einer Aufnahme stattfinden darf. Im Falle einer Änderung in der Probe werden die rekonstruierten Bilder fehlerhaft sein. Für die Tomographie-Aufnahmen der Brennstoffzellen bedeutet dies, dass während des mehrstündigen Messverfahrens zum einen die Zelle nicht betrieben werden kann und zum anderen, dass das Wasser innerhalb der Zelle sich nicht bewegen sollte. Markötter et al. [165] stellten fest, dass wenn die Gasströme, der Strom und die Temperaturregelungen vor der Aufnahme der Tomographie abgeschaltet sind und die Zelle auf die Raumtemperatur gekühlt ist, die Wasserverteilung im Inneren der Brennstoffzelle sich bis über neun Stunden kaum ändern wird. Die Aufnahme der Tomographie für diese Studie hat 7,5 Stunden in Anspruch genommen und damit ist sichergestellt, dass die Wasserverteilung während der Messung weitestgehend unverändert bleibt. Die tomographischen Bilder wurden mit einem Sichtfeld von 13 $mm \times 13\ mm$ aufgenommen. Dies entspricht unter der verwendeten Auflösung einer Pixelgröße von 12,8 μm.

Die Betriebsbedingungen der Zelle werden identisch zu den Bedingungen für die Radiographie-Messungen gehalten. Die Zellen werden bei 50°C, einem konstanten Fluss von 200 ml/min Wasserstoff an der Anode, einem konstantem Volumendurchfluss von 500 ml/min Luft an der Kathode, einem Überdruck von 0,7 $barg$ auf der Anodenseite und einem Überdruck von 0,6 $barg$ auf der Kathodenseite betrieben. Für die tomographischen Aufnahmen sind die Zellen nur überbefeuchtet bei 120% relativer Feuchte der Gase betrieben worden. Sobald die Zelle bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 einen stationären Zustand der Spannung und Wasserakkumulation erreicht haben, werden alle Gasströme, der elektrische Strom und die Temperaturregelungen ausgeschaltet und die Zelle wird in 30 Minuten auf Raumtemperatur gekühlt. Erst dann können die Tomographieaufnahmen gestartet werden.

Die Zellen werden vor dem Betrieb im trockenen Zustand tomographiert, so können die Zellkomponenten ohne das Wasser aufgezeichnet werden. Aus der Subtraktion der trockenen Bilder von den feuchten Bildern aus der betriebenen Zelle werden die Wasserbilder gewonnen. Bei der Berechnung der Wasserdichte eines Voxels (W_{Voxel}) wird angenommen, dass Wasser eine Dichte von ρ_{Wasser}= 1 g/cm^3 hat. Die Wasserdichte wird dann nach Gleichung (20) berechnet, indem das relative Verhältnis zwischen dem

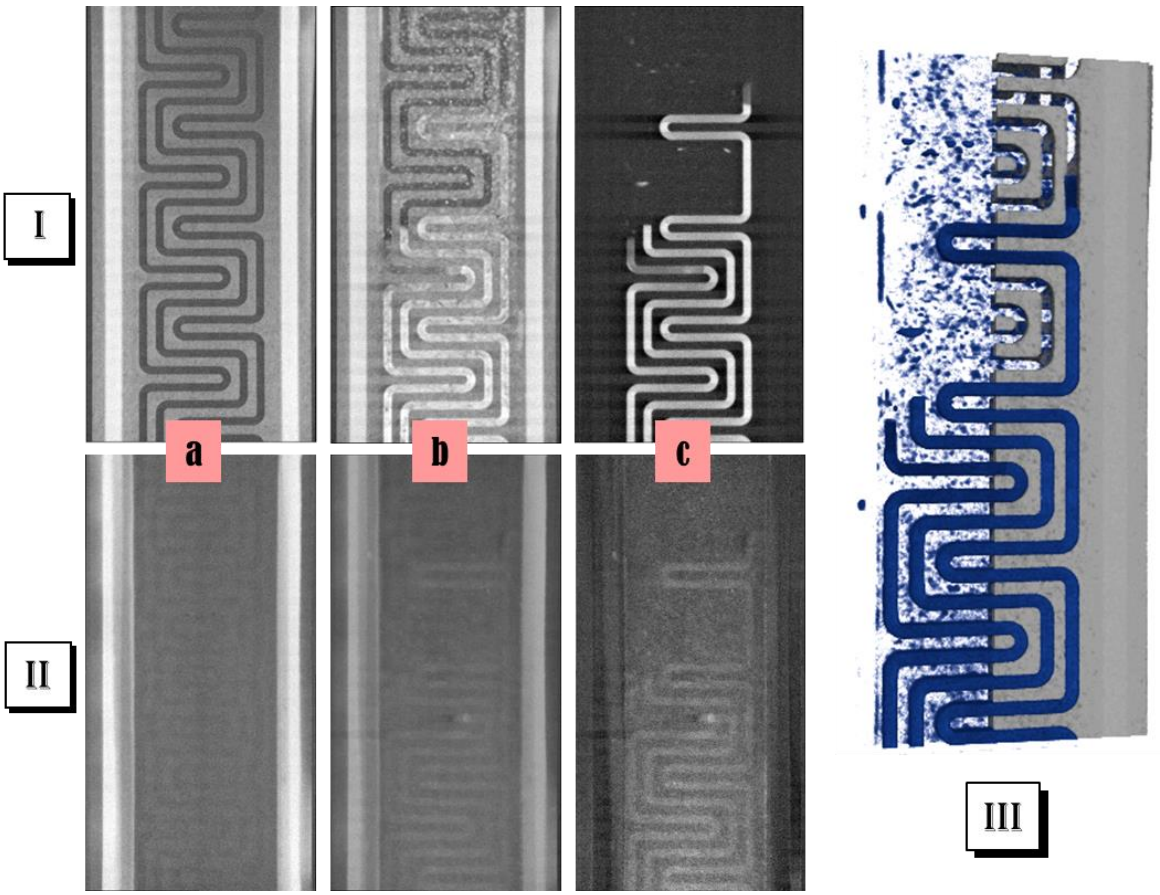

Abbildung 43: Bildausschnitte einer Tomographieaufnahme der Zelle 1-4 (Hydrophobe MEA I-II und hydrophobe Kathoden GDL II). I) Bildausschnitt innerhalb Kathoden-GDL und II) Bildausschnitt innerhalb den Kathodenkanälen; a) Trockene Zelle, b) Betriebene Zelle, c) Wasserverteilung. III) 3D Rendern der Wasserverteilung innerhalb der Zelle

Grauwert des betrachteten Voxels $Grauwert_{Voxel}$ und des Referenzvoxels $Grauwert_{Ref}$, welches den Grauwert eines vollständig mit Wasser gefüllten Voxels hat, betrachtet wird.

$$W_{Voxel} = (Grauwert_{Voxel}/Grauwert_{Ref}) \times \rho_{Wasser} \quad (20)$$

In Abbildung 43 sind für einen Ausschnitt aus den Kathodenkanälen und einen Ausschnitt aus den Kathoden GDL a) die „trockenen" Bilder , b) die Bilder aus der betriebenen Zelle und c) die aus der Subtraktion dieser beiden Bilder berechnete Wasserdichte dargestellt. Obwohl die Berechnung der Wasserverteilung innerhalb der Zelle an sich interessant ist, würde eine Berechnung des Sättigungsgrads der Schichten mit dem Wasser uns genauere Informationen über den Wasserhaushalt der Zelle liefern. Zur Berechnung des Sättigungsgrads jedes Voxels muss zuerst die Porosität der Schichten berechnet werden. Mit der Annahme, dass das Flow Field 0% Porosität hat und ein leerer Kanal 100% porös ist, kann mittels Gleichung (21) die Porosität der Aktivschichten aus den Grauwerten der Trockenbilder berechnet werden.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{a_t - x}{1 - x}\right) \times 100 \tag{21}$$

wobei ε der Porosität der Pixel, a_t mittlere Grauwert der Pixel und x die mittlere Grauwert in den Kanälen ist.

Um die Wasserverteilung innerhalb der verschiedenen Schichten der Zellen miteinander vergleichen zu können, sollen zuerst die einzelnen Schichten identifiziert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wird die Kompression innerhalb der Zelle anhand der Gegenüberstellung von Abstand der Stegoberflächen an Anode und Kathode mit der Summe der Dicken der MEA und GDL-Schichten vor der Einsetzung in die Zelle berechnet.

Unter der Annahme, dass alle Schichten gleichermaßen komprimiert wurden, können Trennebenen zwischen den Schichten berechnet werden. Für die Berechnung der Trennebenen wird eine Ebene null in der Mitte der Membran angenommen. Im Folgenden wird die Position einer Ebene immer durch ihren Abstand zu der Ebene Null definiert.

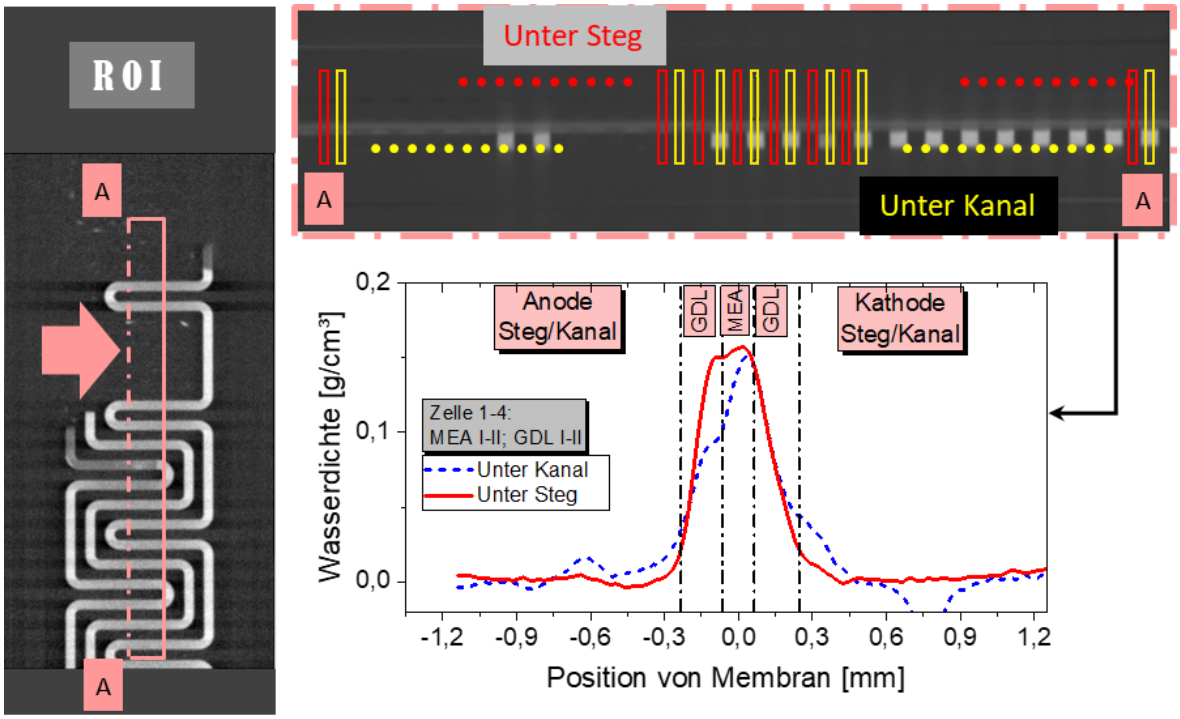

Abbildung 44: Auswahl der Region of Interest (ROI) zur Untersuchung der Wasserverteilung innerhalb der Neutronen Tomographie Bilderstapel, so dass die Kanalbiegungen eliminiert werden (Linkes Bild). Schnittdarstellung A-A der ROI (Oberes rechte Bild), sodass die Wasserverteilung in-plane unter Kanal (gelbe Kasten) und unter Steg (rote Kasten) untersucht werden kann. Entsprechend gewonnene Wasserdichteverteilung in unteres Diagramm. Erklärung anhand Tomogramm der Zelle 1-4.

Zur Untersuchung der Wasserverteilung in der Zelle ist zwischen dem Steg-Bereich und dem Kanal-Bereich unterschieden worden. Um diese Untersuchung zu ermöglichen, muss zuerst der Bilderstapel aus Bildern, die parallel zu der Ebene der Schichten stehen durchgeschnitten werden, so dass ein neuer Bilderstapel aus Bildern, welche orthogonal zu den Schichtebenen stehen, entsteht (vergleiche Abbildung 44). In Abbildung 44 wurde versucht, anhand der Tomographie-Bilder von Zelle 1-4 mit der hydrophoben MEA II und der hydrophoben Kathoden GDL II die Berechnung der Wasserverteilung unter Steg und unter Kanal zu beschreiben.

Bei einem Schnitt des 3-D Bildes der Zelle quer zu den Schichtebenen (A-A Ebene in Abbildung 44) wird ein Bilderstapel senkrecht auf der Schichtebene erreicht. Für diesen Schnitt wird eine Region des Interesses bzw. Region of Interest (ROI) gewällt, so dass nur die parallel zueinander laufenden Kanäle betrachtet werden. Dadurch kann der Einfluss der gebogenen Kanäle auf die Berechnung der Wasserverteilung eliminiert werden und verlässlich zwischen dem Kanal und Landbereichen unterscheiden. Aus dem gewonnenen Bilderstapel wird schließlich ein Durchschnittsbild gemacht. Somit kann die Wasserdichte in der through-plane Ebene ermittelt werden.

Das ROI wurde etwas kleiner gewählt als der Kanal- bzw. Stegbereich ist, um die Einflüsse des jeweils anderen Bereichs in der Berechnung der Wasserverteilung zu vermeiden und ist etwas größer gewählt als der Abstand zwischen Kanalböden der Anode und Kathode, um die gesamte Zelle abzubilden. Die Wasserdichte wird über die Breite des ROI gemittelt. Hiermit ist eine gemittelte Wasserverteilung unter dem Kanal über die Zellbreite berechnet. Dieses ROI ist mit einem gelben Kasten in Abbildung 44 gekennzeichnet. Im Nachhinein werden die berechneten Wasserverteilungsverläufe für alle in dem Bild zu findenden Kanälen gemittelt. Das gleiche wird für die Berechnung der Wasserverteilung unter Steg gemacht. Die entsprechende ROIs können als rote Kästen in Abbildung 44 gesehen werden.

Für die Zelle 1-2 mit der Referenz MEA I-I und hydrophoben GDL II, Zelle 1-3 mit der hydrophoben MEA I-II und Referenz GDL I, Zelle 1-4 mit der hydrophoben MEA I-II und hydrophoben Kathoden GDL II und die Zelle 1-5 mit der hydrophoben MEA I-II und Doppelschicht Kathoden-GDL sind die Porosität der Schichten, die Wasserdichte innerhalb der Zelle und der Sättigungsgrad des Wassers innerhalb der Schichten in den beiden Bereichen „Unter Kanal“ und „Unter Steg“ berechnet worden.

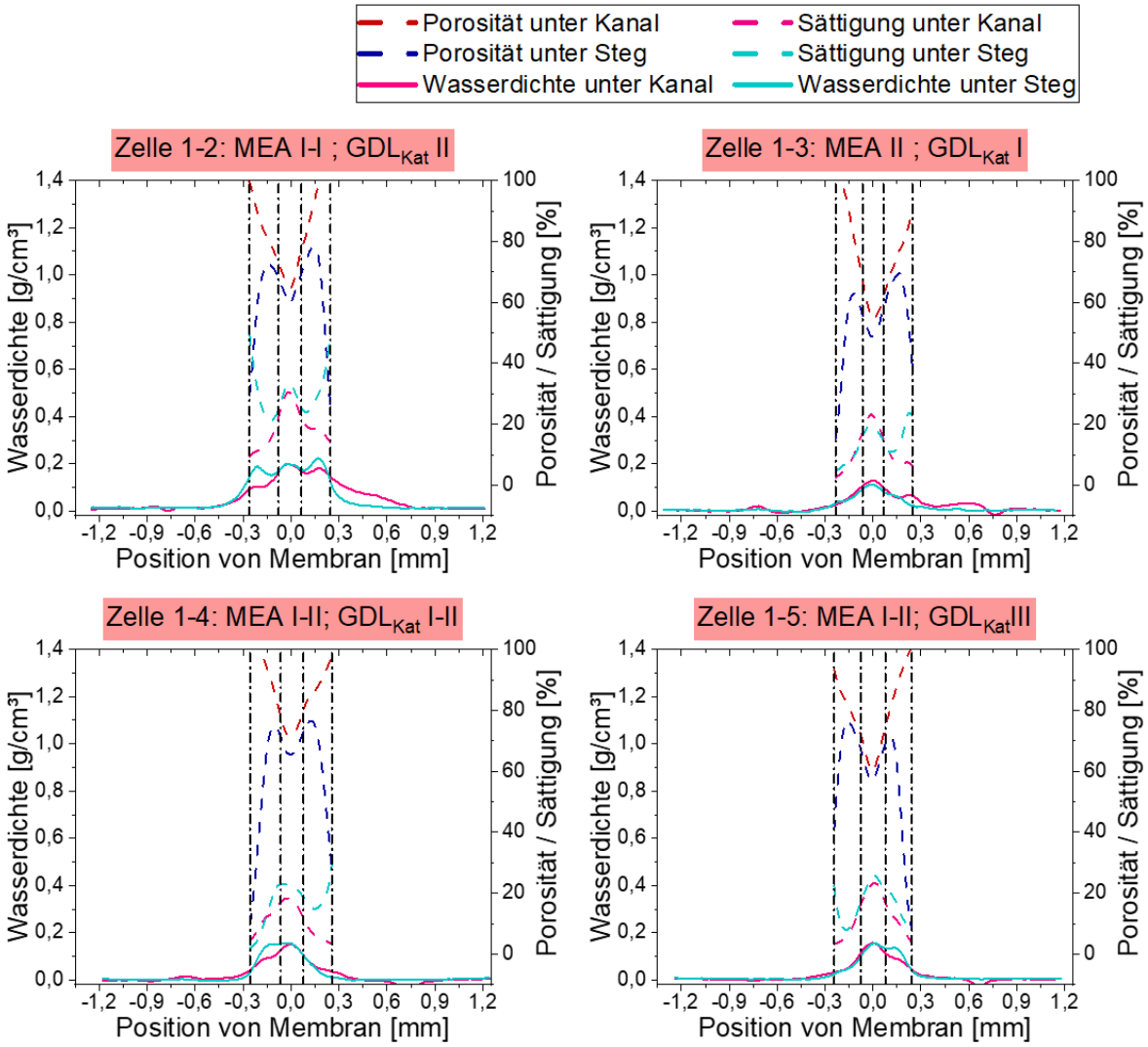

Abbildung 45: Aus Tomographie Bilderstapel gewonnene Wasserdichte, Porosität und Sättigungsgrad in den MEA und GDLs unter den Kanälen oder unter den Stegen der Flow Field für Zelle 1-2, 1-3, 1-4 und 1-5. Die vollen Linien in Rot (unter Steg) und Blau (unter Kanal) zeigen die auf volle Flow Field Material normalisierte Grauwert der Schichten.

Diese können der Abbildung 45 entnommen werden. In dieser Studie konnte für alle der vier untersuchten Zellen etwas mehr Wasser Unter Steg im Vergleich zu Unter Kanal gemessen werden. Die Analyse der Wasserdichteverteilung zeigt, dass bei der Zelle 1-4 mit einer hydrophoben Elektrode (MEA I-II) und der hydrophoben Kathoden-GDL II die bedeutende Diskrepanz des Wassergehaltes zwischen der Landregion und der Kanalregion besser zu erkennen ist. Bei dieser Zelle wird der höchste Wassergehalt unter der Landregion der Kathodenseite gemessen. Im Gegensatz dazu ist bei den Zellen mit der hydrophoben MEA II unabhängig der eingesetzten Kathoden-GDL das Wasser unter der Land- und Kanalregion homogener verteilt.

Bei der Berechnung der Wassersättigung innerhalb der Schichten kann die Diskrepanz zwischen der Wasseransammlung in Unter Steg Region und Unter Kanal Region deutlicher erkannt werden. Bei allen vier Zellen kann in beiden Regionen ein lokaler Höhepunkt der Wassersättigung innerhalb der Membran gesehen werden. Eine genauere Betrachtung der Wassersättigung dieser Zellen kann für den Bereich Unter Kanal in Abbildung 46 und entsprechend für den Bereich Unter Steg in Abbildung 47 gesehen werden. Somit kann der Einfluss der Benetzbarkeit der eingesetzten Schichten auf die Verteilung und Akkumulation des Wassers innerhalb dieser Zellen analysiert werden.

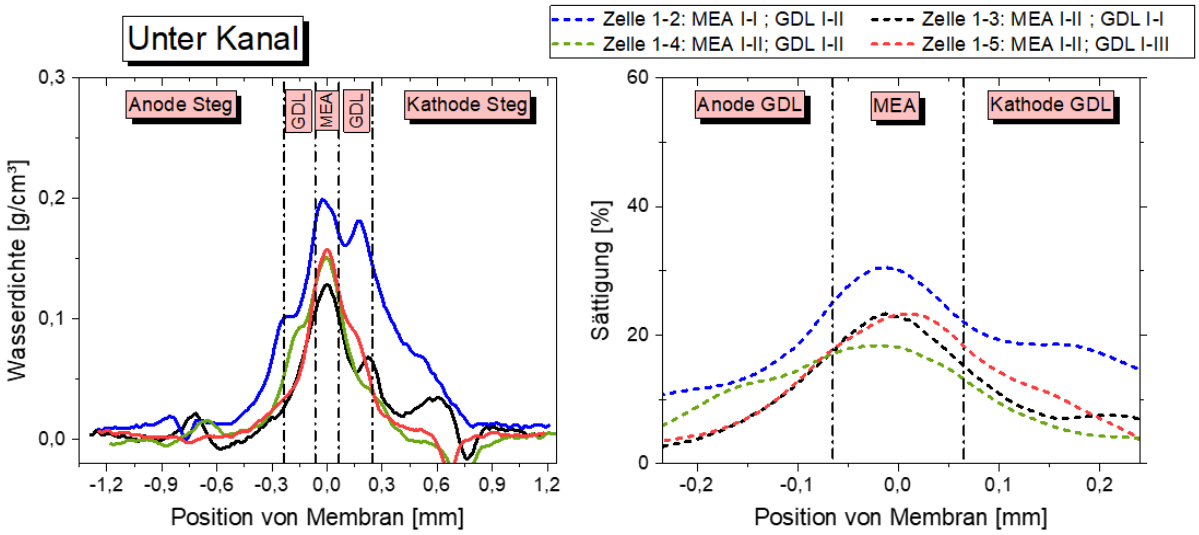

*Abbildung 46: Wasserdichteverteilung in in-plane Richtung gemittelt unter den **Kanälen** (**Linkes Diagramm**) für die Zellen 1-2 (blaue Linie) mit Referenz MEA I-I und hydrophobe Kathoden GDL II, Zelle 1-3 (schwarze Linie), Zelle 1-4 (grüne Linie) und Zelle 1-5 (rote Linie) mit hydrophobe MEA I-II und entsprechen mit Referenz Kathoden GDL I, hydrophoben Kathoden GDL II und Doppelschicht Kathoden GDL III. Wassersättigungsverteilung binnen aktiv Schichten innerhalb derselben Region (**Rechtes Diagramm**) für die benannten Zellen.*

Von diesen vier Zellen hat die Zelle 1-2 mit der Referenz MEA I-I und hydrophoben Kathoden-GDL II die höchste Wasserdichte innerhalb der Zelle unabhängig davon, ob Unter Steg oder Unter Kanal gemessen worden ist. In den radiographischen Untersuchungen der Zellen wurde auch für die Zelle 1-2 mehr Wasser innerhalb der Zelle gemessen. Die Zelle ist auch gesättigter im Vergleich zu den anderen Zellen. Unter Kanal wird die Wasserdichte und entsprechend auch die Wassersättigung mit Annäherung an die Kanäle verringert. Dieses Verhalten kann bei der Sättigung der GDLs an den Stegen nicht gesehen werden, da dort trotz niedrigerer Wasserdichte der Sättigungsgrad höher im Vergleich zu den entfernter liegenden Schichten ist.

Beim Vergleich der Zellen mit der hydrophoben Kathoden-GDL II, der Zelle 1-2, der Zelle 1-4 und entsprechend mit Referenz MEA I-I und hydrophoben MEAI-II kann, wie schon erläutert, eine höhere Wasserdichte für die Zelle mit Referenz-MEA gemessen werden (Zell 1- 2). Gleichzeitig ist der Sättigungsgrad für diese Zelle auch höher unter Kanal und unter Steg.

In beiden Zellen ist der Sättigungsgrad an den Stegen erhöht und bei dem Übergang zu den Kanälen reduziert. Der Übergang von MPL zu GDL verursacht bei beiden eine kleine Stagnierung in der Wasserdichteverteilung. Dieser Einfluss ist aber bei der Sättigung weniger zu sehen. Die Zwischenräume in der Gasdiffusionslage erhöhen sich langsam und deswegen wird die Sättigung der Schicht weiter reduziert, obwohl die Wassermenge konstant geblieben ist. Unter Kanal in der Kathodenseite der Zelle 1-2, wo die GDL II sitzt, wurde das Wasser in der Grenze der MPL und des GDL-Substrats gesammelt. Diese Ansammlung ist auch bei dem Sättigungsverlauf zu sehen.

Dieses ist durch die Kombination der Referenz MEA I-I und hydrophoben Kathoden-GDL II bedingt. Im Gegensatz dazu kann diese Wasseransammlung aber für die Zelle mit der hydrophoberen MEA I-II und GDL II in der Kathode nicht gesehen werden. Unter Steg konnte auch die Akkumulation des Wassers an der Grenze der MPL und GDL für die Zelle 1-2 gesehen werden. In den Radiographie-Bildern, die in Anschnitt 5.5.1.4 diskutiert wurden, ist in Zelle 1-2 mehr Wasser auf die Anodenseite durch Rückdiffusion vorhanden. Mit der Betrachtung des Sättigungsgrads der Anodenschichten berechnet für die Zellen kann aber erkannt werden, dass bei der Zelle 1-4 die Anoden-GDL im Vergleich zu der Kathoden-GDL gesättigter ist. Dieser Verlauf kann bei der Zelle 1-2 nicht gesehen werden.

Als nächstes wird der Wasserhaushalt innerhalb der Zellen mit der hydrophoben MEA I- II diskutiert. Ein Vergleich der Wasserdichteverteilung in allen drei Zellen sowohl unter den Land- als auch unter den Kanalbereichen zeigt einen Anstieg des Gesamtwassergehalts innerhalb der Zelle unter Verwendung einer hydrophoberen Kathoden-GDL und je hydrophober die Kathoden-GDL, desto mehr Wasser sammelt sich innerhalb der Zelle an. Unter Kanal auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle mit der Doppelschicht Kathoden-GDL III (Zelle 1-5) ist eine Abnahme der Wasseransammlung von der Katalysatorschicht bis zur Grenzfläche der ersten und zweiten MPL Schicht in der Kathode zu erkennen.

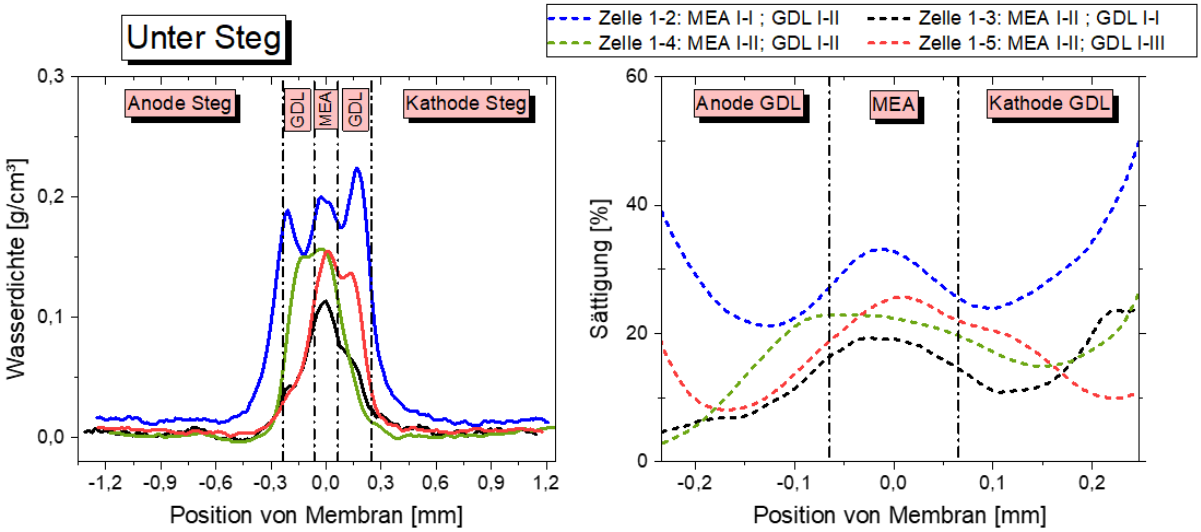

*Abbildung 47: Wasserdichteverteilung in in-plane Richtung gemittelt unter den **Stegen** (**Linkes Diagramm**) für die Zellen 1-2 (blaue Linie) mit Referenz MEA I-I und hydrophobe Kathoden GDL II, Zelle 1-3 (schwarze Linie), Zelle 1-4 (grüne Linie) und Zelle 1-5 (rote Linie) mit hydrophober MEA I-II und entsprechend mit Referenz Kathoden- GDL I, hydrophober Kathoden-GDL II und Doppelschicht Kathoden-GDL III. **Wassersättigungsverteilung innerhalb der Aktivschichten (Rechtes Diagramm).***

Von der Grenzfläche aus beginnt der Wassergehalt zur GDL-Substratgrenzfläche hin langsamer abzunehmen. Beim Eintritt in das GDL-Substrat nimmt der Wassergehalt in Richtung der Kanäle schnell ab. Betrachtet man die Zelle unter Steg, kann eine Akkumulation des Wassers innerhalb der ersten MPL-Schicht bis zur GDL-Substratgrenze gemessen werden. Die Wasserdichte reduziert sich steil innerhalb des Substrats bis zur Stegoberfläche. Die Verteilung der Wasserdichte und des Sättigungsgrads ist für die Zelle mit Referenz Kathoden-GDL I (Zelle 1- 3) im Vergleich zu den Zellen 1-4 und Zelle 1-5 homogener. Eine höhere Wasserdichte und auch Sättigungsgrad sind in der Kathode im Vergleich zu der Anode unter Kanal und Steg gemessen worden.

Dieser Unterschied ist jedoch geringer als dieser für Zelle 1-4 und Zelle 1-5 gemessen werden konnte. Für die Zelle mit Doppelschicht-Kathoden-GDL III (1-5) ist der Verlauf der Wasserverteilung ähnlich zu der von der Zelle 1-2, liegt aber höher. Die MEA und die Kathoden-GDL sind unter Kanal weniger und unter Steg signifikant gesättigter verglichen zu Zelle 1-2. Eine Doppelschicht Kathoden-GDL hat eine höhere Sättigung der Zelle auf der Kathodenseite verursacht, während eine hydrophobe Kathoden-GDL eine höhere Sättigung in der Anode verursacht hat.

Die Dynamik der Wasserverteilung mittels der Radiographie-Bilder und ortsgenauer Verteilung der Wasserdichte innerhalb der Zelle mittels der Tomographie Bilder ist für die Zellen mit der variierten Benetzbarkeit der MEA und Kathoden-GDL diskutiert

worden. Der Einfluss solcher Variationen auf die Leistung genau dieser Zellen, die für Radiographie und Tomographie-Messungen operiert worden sind, sollte helfen, diese Einflüsse besser zu verstehen. In Abbildung 48sind die Polarisationskurven der Zellen einander gegenübergestellt. Die Polarisationskurven wurden während der Radiographie-Messungen aufgenommen.

In Diagramm A in der Abbildung 48 wird der Einfluss der Variation der Kathoden-GDL für die Zellen mit Referenz MEA I-I gezeigt. In den Radiographie-Bildern konnte weniger Wasser innerhalb der Zelle mit Referenz Kathoden-GDL I im Vergleich zu der Zelle mit der hydrophoben GDL II gemessen werden. Erwartungsgemäß ist bei höheren Stromdichten eine höhere Spannung für die Zelle 1-1 im Vergleich zur Zelle 1-2 gemessen worden. Da die MEAs identisch sind, konnte kein Spannungsunterschied in dem Aktivierungsbereich für die beiden Zellen gemessen werden.

In Diagramm B in der Abbildung 48 ist der Einfluss der Variation der Benetzbarkeit der Kathoden-GDL für die Zellen mit hydrophoben MEA I-II untersucht worden. Beim Betrieb der Zellen unter feuchten Betriebsbedingungen zeigt die Zelle mit höherem PTFE-Gehalt in der Kathoden-GDL die niedrigste Zellspannung bei einer Stromdichte von 1 A/cm². Die Leistungen werden bei den Betriebsbedingungen verglichen, bei denen die Tomographie-Bildgebung gemacht wurde.

Es besteht eine gute Übereinstimmung mit dem hohen Wassergehalt dieser Zelle. Da die Zelle mit der Referenz Kathoden-GDL (Zelle 1-3) die geringste Wasseransammlung innerhalb der Zelle aufweist, zeigt sie im Vergleich zu den beiden anderen Zellen die höchste Leistung bei hoher Stromdichte. Bei niedrigen Stromdichten (≤ 0,3 A/cm²) zeigt die Zelle mit der hydrophoben Kathoden-GDL II eine überlegene Leistung, was durch eine höhere Wasserrückhaltung erklärt werden kann, die unter diesen Bedingungen zu einer besseren Membranbefeuchtung führt. Darüber hinaus zeigt die Zelle mit dem Hydrophobie-Gradienten sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Stromdichten eine vergleichbare Leistung mit der Zelle mit der Referenz Kathoden-GDL.

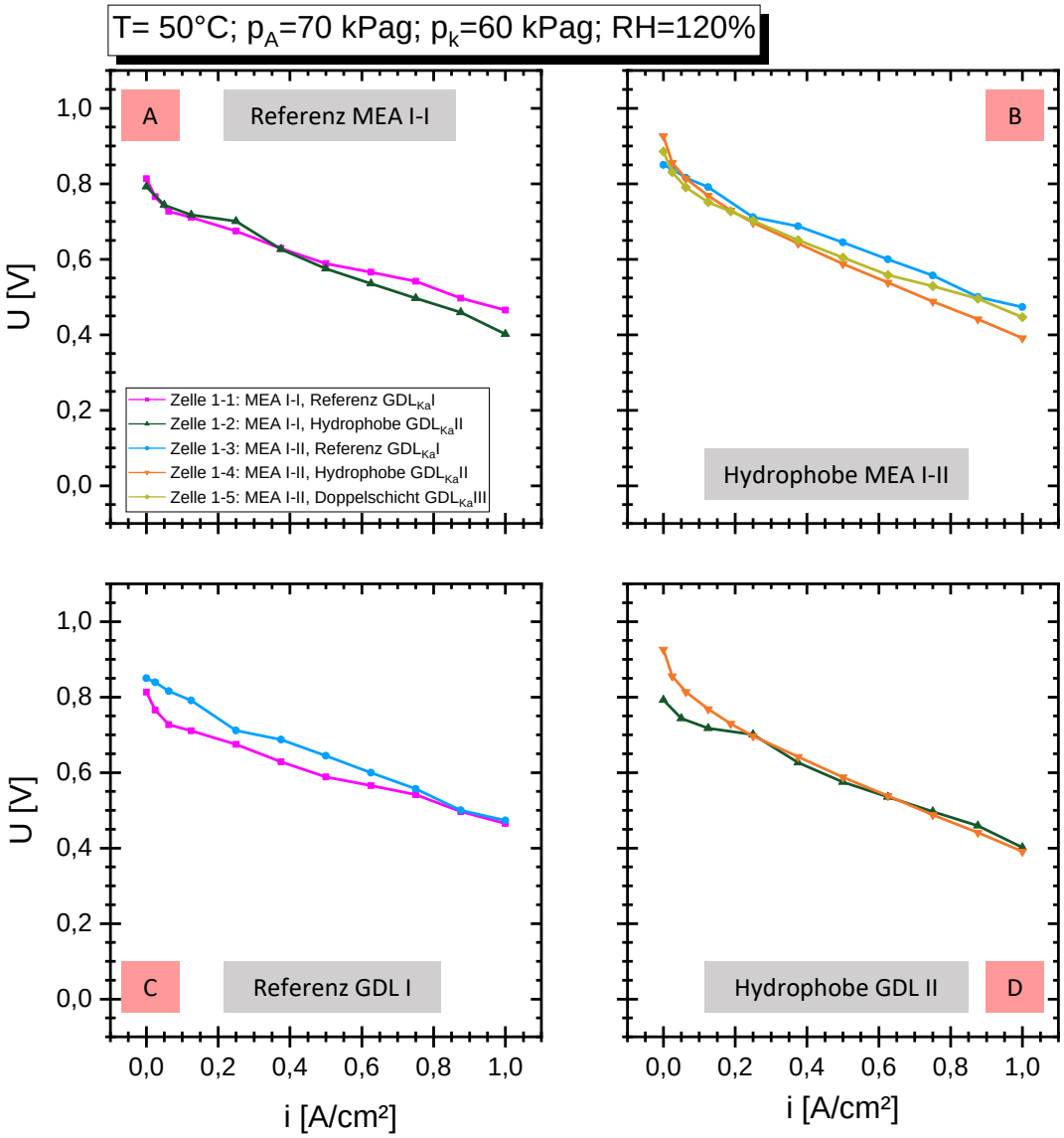

*Abbildung 48: Polarisationskurven gemessen unter 50°C, 70 kPag auf der Anode, 60 kPag auf der Kathode und 120% relativer Feuchte für die Zellen, die für die bildgebenden Neutronen-Messungen eingesetzt worden sind. Einfluss der Benetzbarkeit der Kathoden GDL für Zellen mit Referenz MEA I-I in Diagramm **A**; Einfluss der Benetzbarkeit der Kathoden-GDL für Zellen mit hydrophober MEA I-II in Diagramm **B**; Einfluss der Benetzbarkeit der MEA für Zellen mir Referenz Kathoden-GDL I in Diagramm **C** und Einfluss der Benetzbarkeit der MEA für Zellen mit hydrophoben GDL II in Diagramm **D**.*

In Diagramm C in der Abbildung 48 wird der Einfluss der Variation der Benetzbarkeit der MEA für die Zellen mit Referenz Kathoden-GDL I untersucht. Die Zelle 1-3 mit der hydrophoben MEA hat eine höhere Spannung bei niedrigen Stromdichten. Bei Erhöhung der Stromdichte nähern sich die Spannungswerte dieser zwei Zellen an. Mittels Radiographie-Bilder wurde ermittelt, dass die Zelle 1-3 in dem stationären Zustand bei der Stromdichte von $1\,A/cm^2$ eine höhere Wasserdicke aufgewiesen hat. Dementsprechend kann eine Annäherung der Spannungswerte erwartet werden.

In Diagramm D in der Abbildung 48 ist der Einfluss der Variation der Benetzbarkeit der MEA für die Zellen mit der hydrophoben Kathoden-GDL II wiedergegeben. Ähnlich zu der gemessenen Wasserakkumulation für diese zwei Zellen hat die Variation der MEA kaum Einfluss auf die Spannung bei höheren Stromdichten. Ähnlich zu dem beobachteten Verlauf in Diagramm C hat die Zelle mit der hydrophoben MEA I-II eine höhere Aktivierungsspannung.

6. Untersuchung zum Einfluss der Porosität der MPL

Eine weitere Strukturmodifikation der Aktivlagen, die auf die Leistung und das Wassermanagement der PEMFC erheblichen Einfluss haben kann, ist die Modifikation der Porosität dieser Schichten. Der Einfluss der Modifikation der *Porosität* und der Porenverteilung der MEA und GDLs auf die Diffusion der Gase, den Wassertransport innerhalb der PEM-Brennstoffzelle sowie die Leistung der Brennstoffzelle wurde in Abschnitt 3.3 detailliert diskutiert. Ähnlich zu der Fragestellung bezüglich der Benetzbarkeits-Modifikation der Schichten, wird innerhalb dieses Kapitels die Frage gestellt, ob und inwieweit die Modifikation von einer Lage z.B. der GDL ohne das Betrachten der Struktureigenschaften anderer interagierender Schichten zielführend ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird zum einen die Wechselwirkung zwischen der MEA und der MPL-Schicht bei unterschiedlichen Porositäten untersucht. Zum anderen wird die Wechselwirkung zwischen der MPL-Schicht und dem GDL-Substrat betrachtet. Hierzu wird der Einfluss der modifizierten Porosität auf die Leistung und den Wasserhaushalt der Zelle analysiert. Zum Zweck dieser Studie werden MPL-Schichten mit unterschiedlichen Porositäten hergestellt. Um die Wechselwirkung dieser Schicht mit den benachbarten Schichten untersuchen zu können, werden unterschiedliche kommerzielle sowie im Hause hergestellte GDL-Substrate und MEAs genutzt.

6.1 Modifikation der Porosität

Selbsthergestellte MPLs

Ein Ruß (Denka Black) wird als Hauptkomponente für die MPLs verwendet. Als Hydrophobierungs- und Bindemittel wird eine PTFE-Dispersion (TF 5035GZ von 3M Dyneon) eingesetzt. Der PTFE-Massenanteil erreicht 20 Gew.-% der endgültigen MPL-Schicht. Als Lösungsmittel wird deionisiertes Wasser (Milli-Q, 18 MΩ cm) verwendet. Um die Dispergierbarkeit und die rheologischen Eigenschaften der Tinte abzustimmen, werden Triton X-100 (Sigma Aldrich) und Methylcellulose (Sigma Aldrich) zugemischt. Die Eigenschaften dieser Materialien können dem Abschnitt 5.2.1 entnommen werden. Um definierte Poren in der MPL-Schicht zu erzeugen, werden monodisperse Polymethylmethacrylat (PMMA) Partikel mit zwei unterschiedlichen Partikelgrößen als Porenbildner eingesetzt. Die Chemisnow® MX-3000 Partikel der Firma Soken haben einen Durchmesser von 30 µm und die Chemisnow® MX-150 Partikel 1,5 µm. Die

Zusammensetzung aller im Rahmen dieser Studie eingesetzten Tinten ist in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Zusammensetzung der MPL-Tinten

	Zusammensetzung der Tinte								Eigenschaften der MPL	
MPL-Tinte	Ruß [g]	Triton X-100 [g]	MC [g]	DI Wasser [g]	PTFE [ml]	PMMA [µm]	PMMA [g]	Feststoff-Gehalt [Gew.%]	PTFE - Gehalt [Gew.%]	PMMA Anteil [Vol.%]
1	4,8	0,6134	0,5760	25,58	1,38	-	-	17,84	20	0
2	4,8	0,6134	0,5760	25,58	2,75	30	2,03	17,84	40	10
3	4,8	0,6134	0,5760	25,58	1,38	1,5	2,05	17,84	20	10

Die hinzugegebene Menge der PMMA wird so eingestellt, dass ein Volumenanteil an PMMA (ϕ_{PMMA}) und damit ein geschätzter Volumenanteil an Großporen von 10 Vol.% in der endgültigen MPL-Schicht erreicht wird. Die endgültige MPL besteht aus Ruß, PTFE und PMMA-Partikeln. Der Volumenanteil der PMMA in der MPL kann anhand Formel (22) berechnet werden. Die Porosität einer Schicht ohne Hinzugabe der PMMA-Partikel (ϵ_{MPL}) wurde basierend auf der Masse der Schicht und der Dicke der betrachteten Fläche berechnet (vergleiche Formel (23)). Zur Berechnung der ϕ_{PMMA} wurde angenommen, dass die Porosität der Ruß-PTFE-Teile der Schicht durch die Hinzugabe der Porenbildner nicht beeinflusst wird. Die Materialdichten sind $\rho_{\mathrm{PMMA}} = 1{,}19\ g/cm^3$, $\rho_{\mathrm{Kohlenstoff}} = 1{,}9\ g/cm^3$ und $\rho_{\mathrm{PTFE}} = 2{,}16\ g/cm^3$.

$$\phi_{\mathrm{PMMA}} = \frac{V_{\mathrm{PMMA}}}{V_{\mathrm{PMMA}} + \frac{V_{\mathrm{Kohlenstoff}} + V_{\mathrm{PTFE}}}{1 - \epsilon_{\mathrm{MPL}}}} = \frac{m_{\mathrm{PMMA}}/\rho_{\mathrm{PMMA}}}{m_{\mathrm{PMMA}}/\rho_{\mathrm{PMMA}} + \frac{m_{\mathrm{Kohlenstoff}}/\rho_{\mathrm{Kohlenstoff}} + V_{\mathrm{PTFE}}/\rho_{\mathrm{PTFE}}}{1 - \epsilon_{\mathrm{MPL}}}} \quad (22)$$

$$\epsilon_{MPL} = 1 - \frac{V_{(\mathrm{PTFE+Kohlenstoff})}}{V_{\mathrm{MPL}}} = 1 - \frac{m_{\mathrm{MPL}} \cdot \left(\frac{w_{\mathrm{Kohlenstoff}}}{\rho_{\mathrm{Kohlenstoff}}} + \frac{w_{\mathrm{PTFE}}}{\rho_{\mathrm{PTFE}}}\right)}{d_{\mathrm{MPL}} \cdot A} \quad (23)$$

Die Berechnungen und die Hinzugabe der PMMA-Partikel als Porenbildner sind von Simon et al. [166] detailliert beschrieben worden.

Bei der Herstellung der perforierten MPL-Schichten werden die PMMA-Partikel vor dem letzten Mischvorgang der Tinte hinzugegeben, so dass diese mit der Tinte für zwei Minuten bei 2000 rpm gemischt werden. Anschließend wird die Tinte wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben zweilagig auf das Substrat aufgebracht. Während des Sinterprozesses zersetzten sich die PMMA-Partikel dann vollständig, so dass an deren Stelle sphärische Hohlräume entstehen. Die entstandenen Poren sind in mehreren in Abschnitt 6.2.1 wiedergegebenen REM-Aufnahmen erkennbar.

Zum Zweck der Untersuchung des Einflusses der Porositätsänderung innerhalb der aktiven Schichten auf den Wasserhaushalt und die Performance der Brennstoffzelle wurden sechs unterschiedliche GDLs mittels der drei beschriebenen Tinten hergestellt. Die Nummerierung wurde entsprechend derjenigen in Kapitel 5 fortgesetzt. Die GDL I, bekannt aus Kapitel 5, ist eine GDL mit der Referenz-Tinte ohne zusätzlichen Porenbildner und mit 20% PTFE Gehalt, beschichtet auf dem SGL 29 BA Substrat. Für GDL VI wurde die gleiche Tinte auf dem Freudenberg Substrat aufgetragen. Für Die GDL IV und VII wurde eine Tinte mit 10 Vol.% der 30 µm PMMA Partikel jeweils auf dem SGL 29 BA Substrat oder dem Freudenberg Substrat beschichtet. Die GDL V und GDL VIII sind Doppelschicht-GDLs. Die erste Beschichtungslage enthält 30 µm PMMA-Partikel und die zweite Beschichtungslage enthält 1,5 µm PMMA-Partikel. Die GDLs wurden entsprechend auf SGL 29 BA Substrat und Freudenberg-Substrat beschichtet.

Tabelle 13: Eigenschaften der eingesetzten kommerziellen GDL-Substrate zur Beschichtung der Kathoden-MPLs

	Typ	Flächengewicht [g/cm2]	Dicke [µm] bei 1 MPa	through-plane Widerstand [mΩcm²] bei 1 MPa
Freudenberg	H1211 I12	59	115	4,4
SGL	29 BA	40±10	125±30	<6

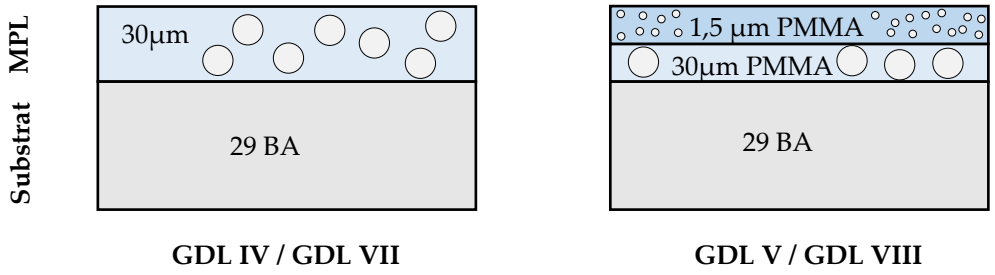

Abbildung 49: Schematische Darstellung der zwei zu untersuchenden unterschiedlich perforierten Beschichtungen

Die Eigenschaften der eingesetzten GDL-Substrate sind in Tabelle 13 dargestellt. Die Zusammensetzungen der in diesem Kapitel zu untersuchenden GDLs sind in Tabelle 14 gezeigt. Die Beschichtung der unterschiedlich perforierten GDLs ist schematisch in Abbildung 49 abgebildet.

Tabelle 14: Zusammensetzung der MPL Schicht mit Modifikation der Porosität mittels Einsatzes von monodispersen PMMA Partikeln

GDL			Eigenschaften der MPL/Tinte		PMMA-Partikel als Porenformer		
Nr.		Substrat	Feststoff-Gehalt	PTFE -Gehalt (in MPL)	Bezeichnung	Durchmesser	PMMA Gehalt (in MPL)
			[Gew.%]	*[Gew.%]*		*[µm]*	*[Vol.%]*
IV		SGL 29 BA	17,84	20	MX3000	30	10
VI		Freudenberg	17,84	20	-	-	-
VII		Freudenberg	17,84	20	MX3000	30	10
V	**Layer 1**	SGL 29 BA	17,84	20	MX3000	30	10
	Layer 2			20	MX150	10	10
VIII	**Layer 1**	Freudenberg	17,84	20	MX3000	30	10
	Layer 2			20	MX150	10	10

Im Haus hergestellte und modifizierte MEAs

Im Folgenden werden im Haus hergestellte Katalysatorschichten, die zur Untersuchung der Porositäts-Variation innerhalb der Brennstoffzelle eingesetzten werden, beschrieben.

Die Schichten sind im Rahmen der Promotion von Arezou Mohseninia hergestellt worden und werden detailliert in [139] vorgestellt. Zur Herstellung der Katalysatortinte wurde ein kommerzieller Katalysator mit 20 Gew.-% Pt, basierend auf einem Kohlenstoffträger, verwendet. Nafion™ -Lösung und deionisiertes Wasser wurden mit dem Katalysator gemischt. Zur Modifizierung der Porosität wurde die von A. Zlotorowicz et al. [166] vorgestellte Methode verwendet. Monodispergierte Polystyrol (PS)-Partikel mit 0,5 µm Durchmesser wurden der Tinte zugesetzt. Die Tinte wurde dann mit Druckluft auf eine vorkonditionierte NR212 Nafion™-Membran gesprüht. Die PS-Partikel wurden dann bei Raumtemperatur mit Ethylacetat aus der katalysatorbeschichteten Membran (CCM) gewaschen, bevor sie heiß gepresst wurden. Die MEAs werden nach dem Trocknen gewogen, um sicherzustellen, dass die PS-Partikel vollständig von der Elektrodenschicht gelöst werden. Die Kathode und die Anode haben eine ähnliche Platinbeladung von 0,3 mg/cm².

6.2 Ex-situ Charakterisierung der GDL

In diesem Abschnitt werden die ex-situ Charakterisierungen durchgeführt und für die MPL-Schichten ausführlich diskutiert. Mittels REM-Aufnahmen kann die Struktur der Schichten optisch erfasst und daher verstanden werden. Der Einfluss der Porenbildner auf die Permeabilität der Schichten wurde mittels Permeabilitätsmessungen gemessen. Mittels Quecksilber-Porosimetrie und µCT-Aufnahmen werden Information über die Porenradienverteilung und die Porosität der unterschiedlichen Schichten gewonnen.

6.2.1 Rasterelektronenmikroskop

Um die erzeugten Poren in den MPL Schichten sichtbar zu machen, wurden Rasterelektronenmikroskop Bilder vom Querschnitt der Schichten aufgenommen. Die Präparation der Querschnitte war identisch zu den in Kapitel 5 diskutierten Proben.

In Abbildung 50 sind die REM-Aufnahmen der GDL IV (Abbildung 50 A) und GDL VII (Abbildung 50 B) dargestellt worden. Zur Herstellung beider GDLs wurden 30 µm PMMA Partikel eingesetzt. Die GDL IV wurde auf SGL 29 BA-Substrat beschichtet und die GDL VII wurde auf Freudenberg beschichtet. In beiden Beschichtungen haben die PMMA-

Partikel sphärische 30 µm Hohlräume hinterlassen. Diese Poren kommen in den Querschnittsbildern besonders in Erscheinung. In den Querschnittsbildern kann für beide GDLs eine ähnliche Dicke von 60 µm gemessen werden.

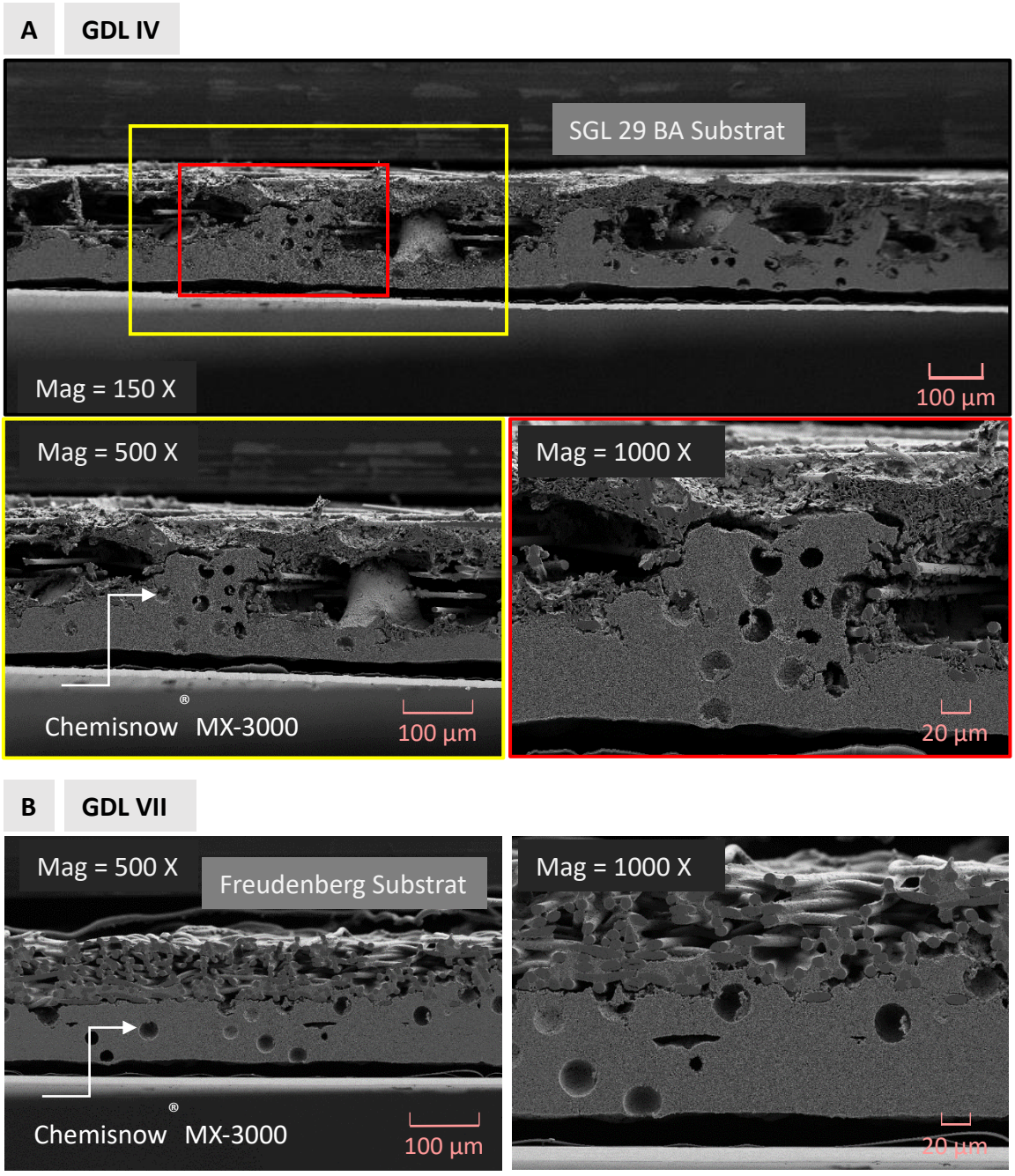

Abbildung 50: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von GDLs beim Einsatz von 30 µm PMMA Partikeln (Chemisnow® MX-3000); A) GDL IV beschichtet auf SGL 29 BA Substrat; B) GDL VII beschichtet auf Freudenberg Substrat.

Die Poren sind über die Dicke der GDLs homogen verteilt. Bei der GDL VII (Abbildung 50 B) ist kein Porenbildner mit der Tinte in das GDL-Substrat eingedrungen. Im Gegensatz dazu ist bei GDL IV (Abbildung 50 A) die Tinte mit den Porenbildnern in die Großporen

des SGL 29BA-Substrats eingedrungen. In dem Querschnitt der GDL VII, beschichtet auf Freudenberg-Substrat, kann der Übergang zwischen zwei Beschichtungslagen dadurch erkannt werden, dass an der Stelle längliche horizontale Hohlräume entstanden sind.

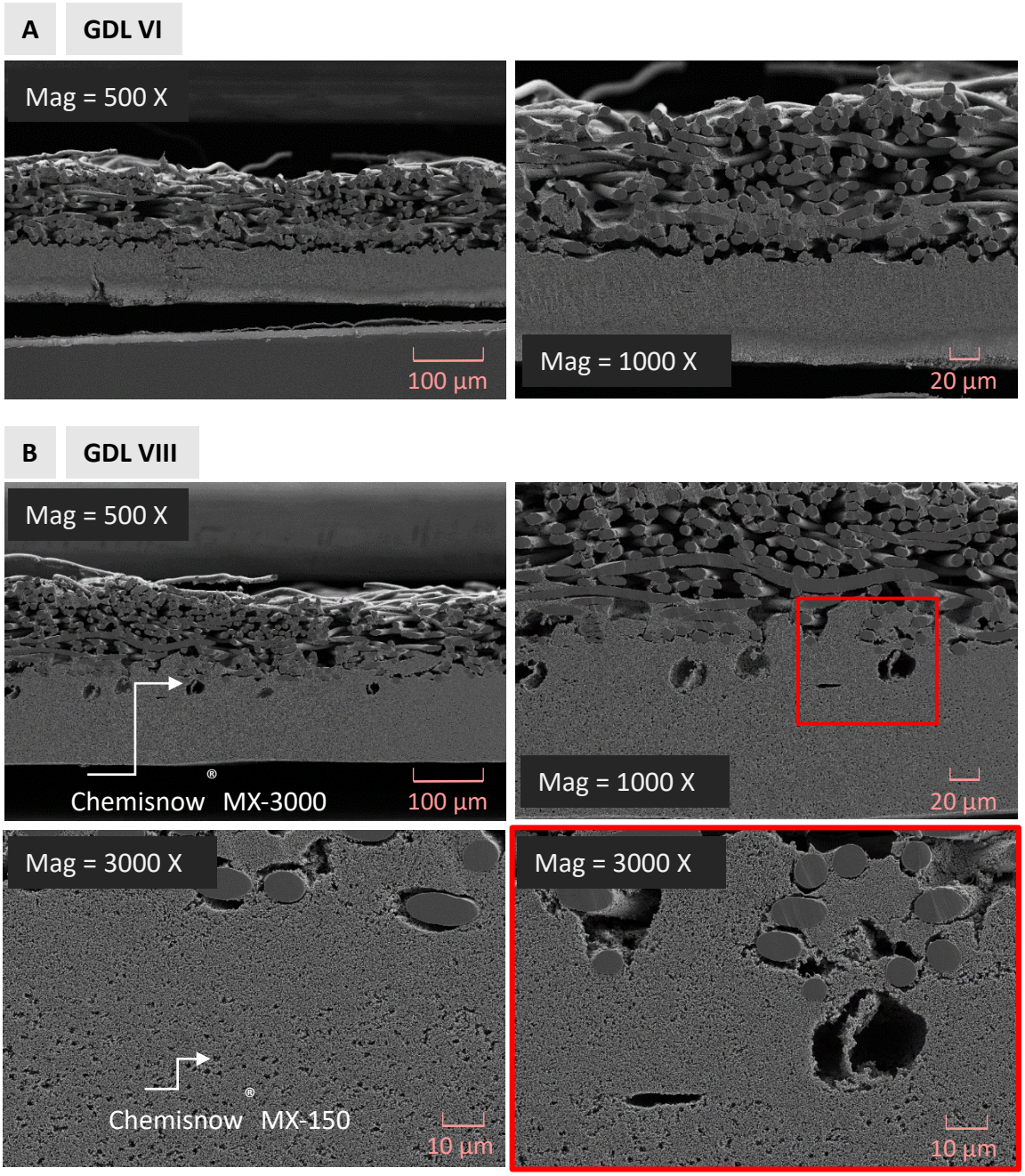

Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von GDLs beschichtet auf Freudenberg-Substrat; A) GDL VI ohne Porenbildner; B) Doppelschicht GDL VIII mit 30 µm PMMA (Chemisnow® MX-3000) Partikeln innerhalb der ersten Schichtlage und 1,5 µm PMMA Partikel (Chemisnow® MX-150) innerhalb der zweite Schichtlage

In Abbildung 51 sind die Querschnittsbilder von GDL VI und GDL VIII beschichtet auf Freudenberg-Substrat abgebildet. Die mittels Hinzugabe der 30 µm PMMA Partikel

entstandenen Poren sind in der ersten Beschichtungslage der GDL V zu sehen (Abbildung 51 B). Die mittels kleiner 1,5 µm PMMA-Partikel entstandenen Poren sind homogen verteilt in der zweiten Beschichtungslage dieser GDL zu sehen. Die Poren sind besser zu erkennen, wenn die Struktur der GDL ohne Zusatz der Porenbildner in Abbildung 51 A betrachtet wird. In dem Querschnitt der MPL der GDL VI ist zwar eine homogene Verteilung der Tinte über das Substrat zu sehen, jedoch sind keine Poren im µm-Bereich zu erkennen. Daher kann sichergestellt werden, dass die homogen verteilten Poren innerhalb der zweiten Lagen der GDL VIII durch 1,5 µm Porenbildner Partikel erzeugt wurden.

Die 30 µm-Poren sind zwar homogen innerhalb der MPL-Schicht verteilt, haben aber im Gegensatz zu den 1,5 µm-Poren kein verbundenes Porennetzwerk entstehen lassen. Daher kann angenommen werden, dass diese großen Poren zwar als Wasserspeicher genutzt werden, können aber weniger als Transportpfade betrachtet werden. Wenn diese Transportpfade jedoch durch diese Poren entstanden sind, müsste die Permeabilität der Schichten erhöht worden sein. Dies werden wir in nächsten Abschnitt diskutieren. Wie diese Großporen sich auf den Wasserhaushalt und die Leistung der Zelle auswirken, wird in den nächsten Kapiteln untersucht.

6.2.2 Permeabilitätsmessungen

Die Luftdurchlässigkeit der GDL-Proben wurde mittels Gurley Densometer gemessen. Für jede GDL wurden vier Proben vorbereitet. Für GDL I, GDL VII und GDL VIII wurden Proben mit 6 mm Durchmesser vorbereitet. Für GDL IV, GDL V und GDL VI wurden nach einer Verbesserung der Messmethodik, Proben mit 9 mm Durchmesser vorbereitet.

Für alle Proben wurde mit Hilfe eines Densometers die Zeit bestimmt, welche benötigt wird, bis 100 ml Luft die Probe passieren (Tabelle 15).

In Abbildung 52 sind die berechneten Permeabilitätswerte in zwei Gruppen dargestellt. In der ersten Gruppe werden die auf SGL 29BA beschichteten GDLs und in der zweiten Gruppe die auf Freudenberg beschichteten GDLs miteinander verglichen. Erwartet wird, dass die Permeabilität der GDL durch Hinzugabe der Porenbildner erhöht wird. Eine höhere Permeabilität bei der Hinzugabe der großen Porenbildner (Chemisnow® MX-3000) ist im Vergleich zu einer Doppelschicht-GDL mit Chemisnow® MX-150 in der zweiten Lage zu erwarten.

Tabelle 15: Luft-Permeabilitätszahl der GDLs berechnet über die Dicke der GDLs mittels Gurley Densometer. Auf SGL 29 BA Substrat beschichtete GDLs sind grau hinterlegt.

	#	A [m³]	Dicke [m]	Zeit [s]	Permeabilität κ [m²]	κ [m²]
GDL I	1	6,45E-05	2,13E-04	111,50	1,79E-14	1,75E-14
	2			107,5	1,60E-14	
	3			120	1,73E-14	
	4			103	1,87E-14	
GDL IV	1	2,01E-04	2,05E-04	47,3	1,26E-14	9,745E-15
	2			64,5	9,23E-15	
	3			72,9	8,17E-15	
	4			66,2	8,99E-15	
GDL V	1	2,01E-04	1,79E-04	128,4	4,051E-15	3,78E-15
	2			146,5	3,551E-15	
	3			135,6	3,83E-15	
	4			141,4	3,68E-15	
GDL VI	1	2,01E-04	1,95E-04	151,3	3,74E-15	2,89E-15
	2			209,8	2,70E-15	
	3			234	2,42E-15	
	4			208,4	2,72E-15	
GDL VII	1	6,45E-05	2,13E-04	102,3	1,88E-14	1,66E-14
	2			128,6	1,498E-14	
	3			131,24	1,47E-14	
	4			108,3	1,78E-14	
GDL VIII	1	6,45E-05	2,15E-04	105,2	1,85E-14	1,38E-14
	2			200,1	9,73E-15	
	3			193,2	1,01E-14	
	4			113,7	1,71E-14	

Bei auf Freudenberg beschichteten GDLs sind die Permeabilitätswerte den Erwartungen entsprechend. Bei auf SGL 29 BA beschichteten GDLs ist zwar die Permeabilität der GDL V niedriger als GDL IV, aber entgegen der Erwartung zeigt die GDL I ohne Hinzugabe von jeglichen Porenbildnern die höchste Permeabilität unter den GDLs. Da die Messungen mehrmals auf unterschiedlichen Probenstücken durchgeführt wurden, kann kein lokaler Riss die Ursache dieser hohen Permeabilitätswerte sein.

Beim Betrachten der REM-Aufnahmen der unterschiedlichen GDLs ist die unterschiedliche Eindringung der MPL-Schicht in den beiden GDL Substrate von Interesse. Die MPL dringt bei dem Freudenberg-Material nicht ein und ist mit einer homogenen Dicke auf das Substrat eingetragen worden. Im Gegensatz dazu ist die MPL an manchen Stellen in Großporen der SGL-Material eingedrungen. Zum einen stehen an diesen Stellen große Porenräume für die Luft-Permeation zur Verfügung. Zum anderen

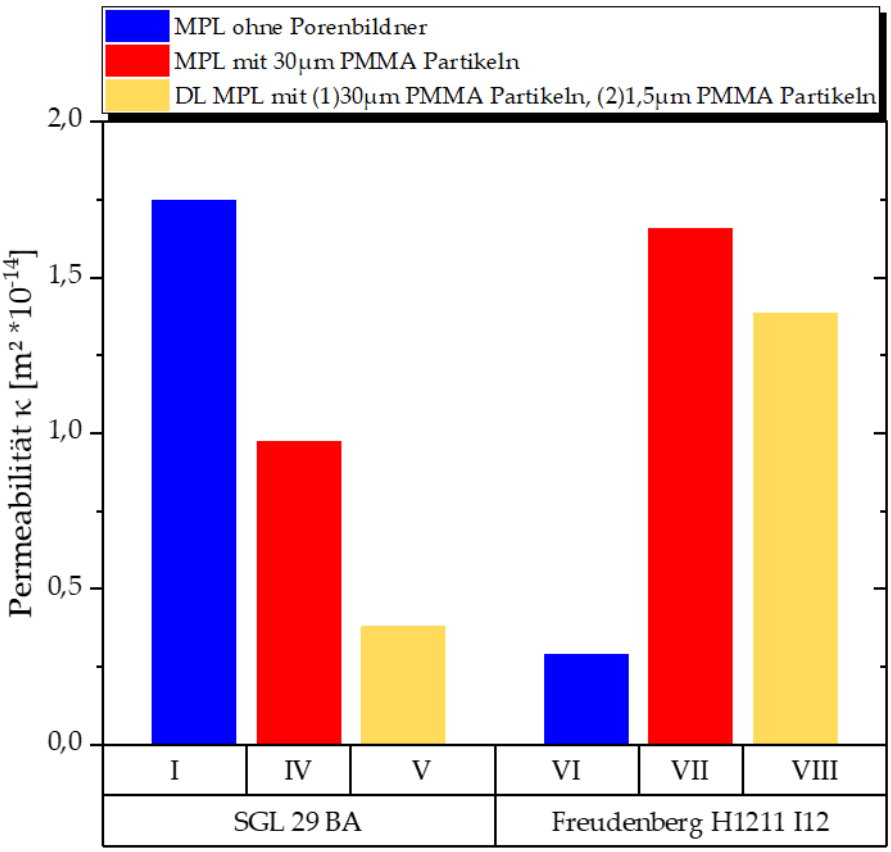

Abbildung 52: Permeabilität der GDL gemessen mittels Gurley Densometer. Gruppierte Darstellung der GDLs beschichtet auf SGL 29 BA und GDLs beschichtet auf Freudenberg Substrat

ist die MPL an diesen Stellen sehr dünn. Die Permeabilität hängt von der Dicke der Probe ab und die Permeabilität einer GDL wird hauptsächlich von ihrer dichten MPL-Schicht bestimmt. Deswegen ist eine hohe Permeabilität der GDL I im Vergleich zu den anderen GDLs zu erwarten. Der Einsatz von den PMMA-Kugeln verhindert vermutlich das ähnlich tiefe Eindringen der Tinte in dem SGL-Substrat und daher ist die Dicke der freistehenden MPL für diese GDLs höher als die der Referenz GDL.

6.2.3 Porositätsmessungen

6.2.3.1 Quecksilber-Porosimetrie

Die Porosität der GDLs wurden mittels Quecksilberporosimetrie gemessen. Wie diese Messung funktioniert, wurde in Abschnitt 5.3.3.1 detailliert beschrieben. Im Rahmen dieser Studie wird zum einen die Porenvolumenverteilung der GDL VI (Referenz-MPL mit 20% PTFE ohne Zusatz der Porenbildner), GDL VII (MPL mit 10 vol.% 30 µm Porenbildner) und GDL VIII (Doppelschicht-GDL) beschichtet auf Freudenberg miteinander verglichen (Abbildung 53). Zum anderen wird die Porenvolumenverteilung

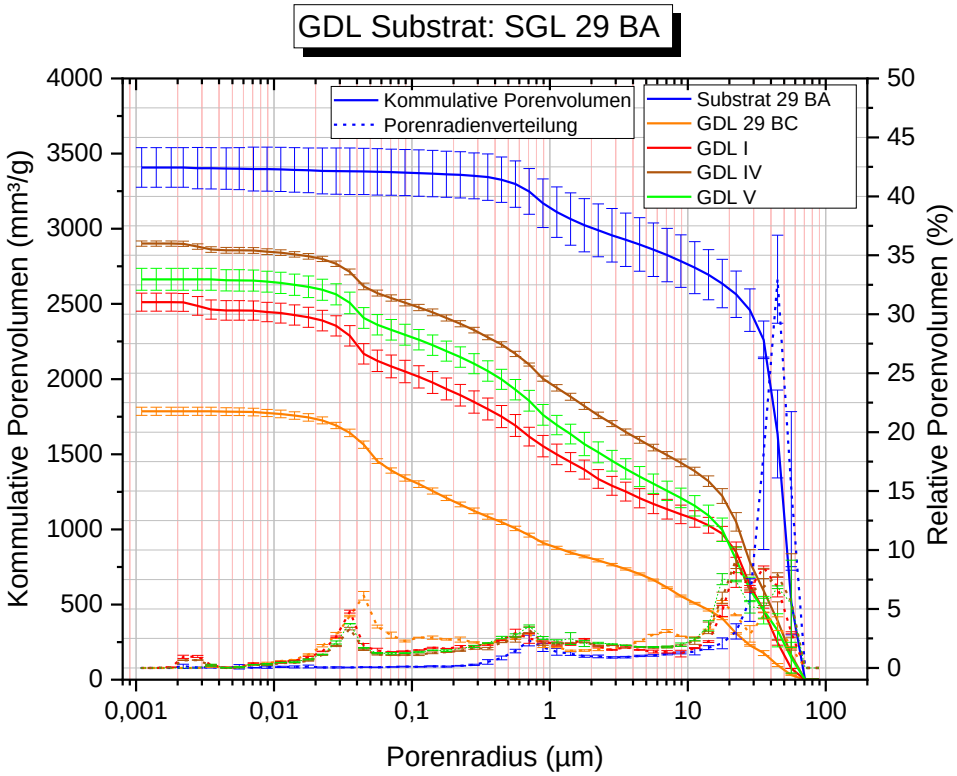

Abbildung 53: Porenvolumenverteilung und kumulierte Porenvolumen in Abhängigkeit von Porenradius gemessen mit Quecksilberporosimetrie für GDLs mit absichtlicher Porositätsvariation in der MPL Schicht beschichtet auf GDL-Substrat SGL 29BA

der GDL I (Referenz), GDL IV (MPL mit 10 vol.% 30 µm Porenbildner) und GDL V (Doppelschicht GDL), beschichtet auf SGL 29 BA Substrat, verglichen (Abbildung 54).

Das Freudenberg-Substrat hat mit 1490 mm³/g kumuliertem Porenvolumen insgesamt weniger als die Hälfte des Porenvolumens des SGL-Materials mit 3400 mm³/g Porenraum. Das SGL 29BA-Substrat beinhaltet vergleichsweise in höherem Maße Großporen. Über ein Drittel des Porenvolumens dieses Substrats besteht aus Poren in der Größe von über 40 µm bis 60 µm. Dagegen entsteht bei dem Freudenberg-Material nur bis 10% des Porenvolumens aus Poren mit einer bereiten Verteilung im Radius von 8 µm bis zum 60 µm.

Interessant ist, dass bei den auf SGL beschichteten GDLs die MPL-Beschichtung insgesamt das Porenvolumen erniedrigt. Dies geschieht wahrscheinlich durch das Eindringen von weniger poröser MPL in die Großporen des GDL-Substrats, so dass nach der MPL-Beschichtung nur noch weniger als 10% des Porenvolumens der GDL aus den Poren größer als 40 µm zusammengesetzt ist. Dieser Tendenz wird dagegen bei den auf Freudenberg-Substrat beschichteten GDLs nicht beobachtet. Die Beschichtung von MPL

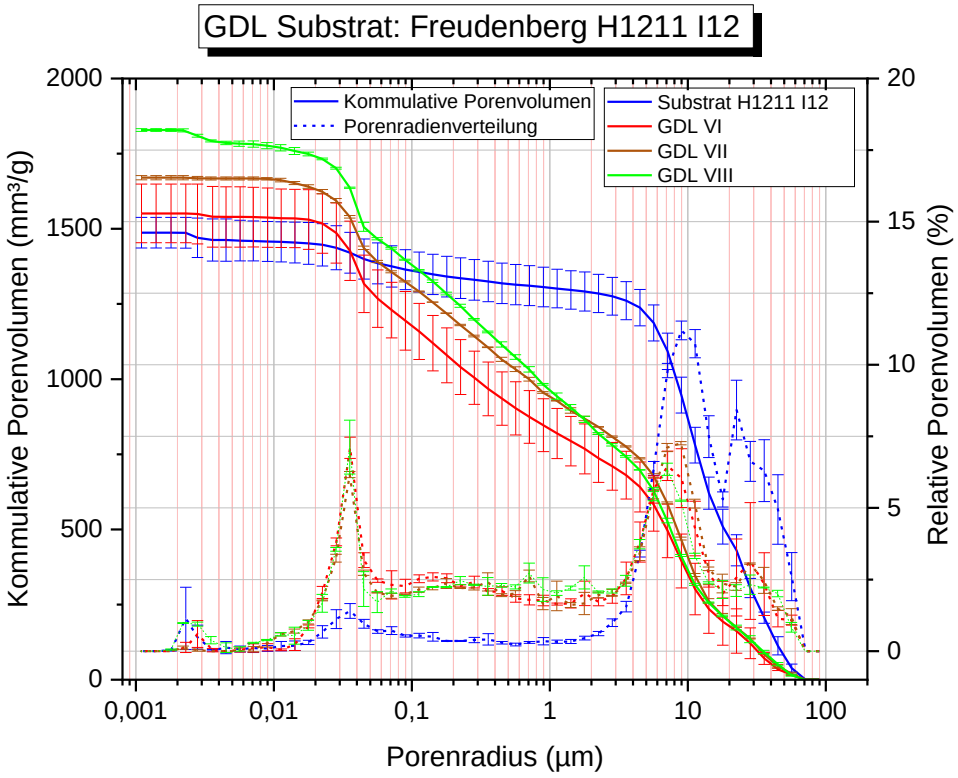

Abbildung 54: Porenvolumenverteilung und kumulierte Porenvolumen in Abhängigkeit von Porenradius gemessen mit Quecksilberporosimetrie für GDLs mit absichtliche Porositätsvariation in der MPL-Schicht beschichtet auf GDL-Substrat SGL 29BA

erhöht schließlich das Porenvolumen bis zu über 22% für GDL VIII mit der doppelschichtig porösen MPL.

Bei Betrachtung des porenradiusbezogenen Porenvolumenanteils von den auf Freudenberg Substrat beschichteten GDLs kann in Abbildung 54 erkannt werden, dass der Volumenanteil der Großporen sich auf bis zu 50% reduziert hat. Gleichzeitig hat sich der Anteil der kleinen Poren von 0,035 µm sich um das 6-fache erhöht. Durch die Beschichtung mit dem MPL hat sich der Anteil von Poren zwischen 0,04 µm und 3 µm deutlich erhöht.

6.2.3.2 Porosimetrie-Messungen mit Micro Computer Tomographie

In Abschnitt 5.3.3.2 ist die Analyse der Porosität der GDLs mittels mit µCT aufgenommenen Bildern ausführlich beschrieben worden. Die in diesem Kapitel vorgestellten GDLs wurden gleichermaßen mittels µCT unter der steigenden Verpressung von 0,4 MPa auf 0,5 MPa auf 0,6 MPa und letztlich auf 1 MPa tomographiert. Weiterhin wurden auch die Änderungen in der Dicke der GDL-Substrate und der MPLs untersucht und mit den gemessenen Änderungen in der Porosität dieser Schichten in Relation gesetzt.

In Abbildung 55 sind die Dickenänderung und Porositätsänderung der GDL-Substrate im linken Diagramm und der MPLs im rechten Diagramm separat wiedergegeben. Die Porosität der Freudenberg-Substrate und auf Freudenberg beschichteten MPLs sind mit orangefarbigen Kurven von den SGL-Substraten und den darauf beschichteten MPLs, die rot gezeichnet sind, zu unterscheiden. Die Dickenänderungen sind mit den dunklen Kurven, nämlich blau für Freudenberg-basierte Materialien und schwarz für SGL-basierte Materialien erkenntlich gemacht.

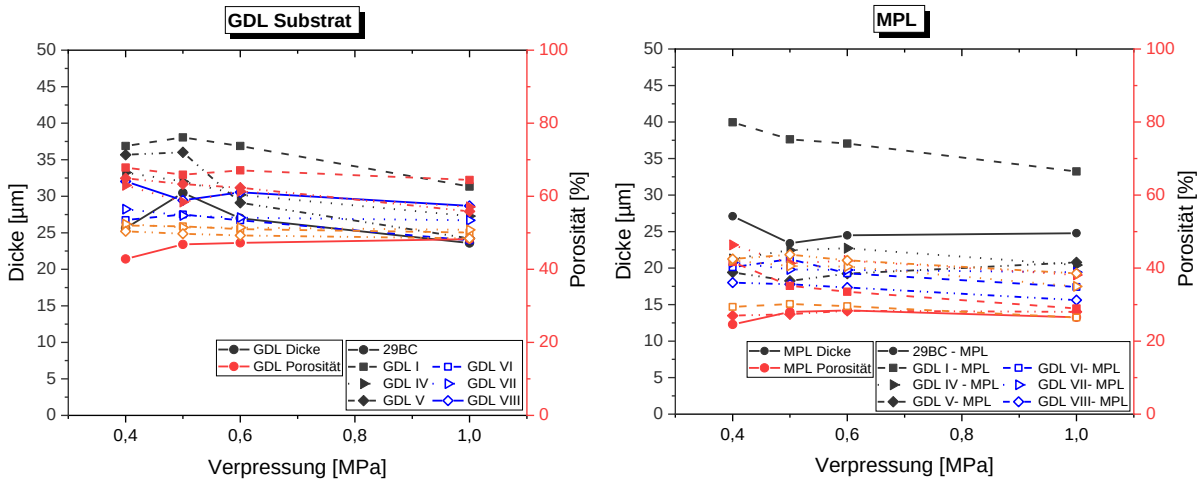

Abbildung 55: Mittels Skyscan 1172 µCT gemessene Dickenänderung (Schwarze Linien für GDLs mit einem 29BA Substrat, blaue Linien für GDLs mit ein Freudenberg Substrat) und die aus den Bildern gerechneten Porositätsänderung unter steigender Verpressung (Rote Linien für GDLs mit ein 29BA Substrat, orange Linien für GDLs mit ein Freudenberg Substrat) für GDL-Substrate (linkes Diagramm) und MPL-Schichten (rechtes Diagramm).

GDL VI, GDL VII und GDL VIII die auf Freudenberg-Substrat beschichtet worden sind, sind insgesamt dünner im Vergleich zu den GDL I (MPL I beschichtet auf 29BA), GDL IV und GDL V, bei denen die MPLs auf dem SGL 29BA-Substrat beschichtet sind. Die gemessene Dicke des Freudenbergsubstrats ist mit 57 µm etwa 10 µm dünner als die des 29BA-Substrats.

SGL-Substrate mit durchschnittlich über 20% Kompression unter 1 MPa verlieren deutlich mehr an Dicke im Vergleich zu den Freudenberg-Substraten. Schließlich sind beide Substrate unter 1 MPa Verpressung um die 52 µm dick. Ähnlich zu dem Verlauf der Dickenänderung bei dem GDL-Substrat unter Verpressung verliert diese Schicht durchschnittlich 9% an Porosität. Im Vergleich dazu verliert das SGL-Substrat durchschnittlich nur 4% seiner Porosität, obwohl diese Schicht einer deutlich höheren Dickenänderung unterworfen ist. Ähnlich zu den Hg-Porosimetrie-Ergebnissen ist mit dieser bildgebenden Untersuchung auch zu erkennen, dass das SGL-Substrat eine deutlich höhere Porosität im Vergleich zu dem Freudenberg-Substrat aufweist.

MPL-Beschichtungen auf dem SGL-Substrat mit dem gleichen Feststoffgehalt der Tinte und der gleichen Nassschichtdicke sind dicker geworden als die Beschichtungen auf dem Freudenberg-Substrat. Betrachtet man die Eindringung der Tinte in dem SGL-Substrat, ist die MPL I knapp doppelt so dick wie MPL der GDL VI. Die Schichten unterscheiden sich aber nicht mehr so markant, wenn die Dickenänderung unter Verpressung untersucht wird. Die Beschichtungen auf dem Freudenberg-Substrat verlieren bis 15% und die Beschichtungen auf dem SGL-Substrat bis 10% der Ausgangsdicken.

Auf Freudenberg beschichtete GDL VI (Referenz MPL mit 20% PTFE ohne Zusatz der Porenbildner) und GDL VII (MPL mit 10 vol.% Porenbildner mit 30 µm Durchmesser) weisen eine ähnliche Porosität im Vergleich zu der gleichen Beschichtung, beschichtet auf SGL-Substrat (GDL I und GDL IV) auf. Im Gegensatz zu diesen Schichten ist die Porosität der GDL VIII (Doppelschicht MPL beschichtet auf Freudenberg-Substrat) deutlich höher als die Porosität bei GDL V, obwohl die MPL-Beschichtung identisch ist. Dies kann aber auf die Art der Untersuchung zurückgeführt werden.

Bei den Beschichtungen auf dem SGL-Substrat ist Großteils die erste Schicht der MPL mit 30 µm absichtlichen Poren in die Großporen der Faserstruktur des Substrats eingedrungen, was in den separaten MPL-Schicht-Untersuchungen nicht mitbetrachtet werden konnte. Daher ist in der Untersuchung der Porosität der MPL-Schicht in GDL V eigentlich nur die zweite MPL-Schicht mit den absichtlichen 1,5 µm Poren analysiert worden. Betrachtet man den Verlust an Porosität dieser Schichten unter Verpressung, kann auch gesehen werden, dass auf Freudenberg-Substrat beschichtete GDL VI und GDL VII und GDL VIII ähnlich zu deren Dickenänderungsverlauf bis zu 15% an Porosität verlieren.

Die GDL I und GDL IV beschichtet auf SGL-Substrat zeigen einen höheren Porositätsverlust wegen der hohe Dickenänderung, aber bei der GDL V mit der doppelschichtigen MPL kann kaum eine Änderung in der Porosität gesehen werden. Hier ist wieder zu beachten, dass allein die zweite Schicht der MPL getrennt von der GDL-Substrat-Struktur untersucht werden konnte. Daher ist die gravierendere mit der Auflösung nachweisbare Änderung in der Porosität in der ersten Schicht mit den größeren Poren nicht mitbetrachtet worden.

6.3 Brennstoffzellentest

Zur Untersuchung des Einflusses der Variation der Porosität in zwei nebeneinanderliegenden Schichten auf die Performance der Brennstoffzelle wurden sechs unterschiedliche Zellen getestet. Für diese Zellen wird eine kommerzielle MEA mit 0,4 mg_{Pt}/cm^2 Beladung auf der Kathodenseite und 0,1 mg_{Pt}/cm^2 Beladung auf der Anodenseite eingesetzt. Diese MEA hat bei Untersuchungen der Variation der Benetzbarkeit in der Zelle stets gute Leistung gebracht. Für alle sechs Zellen wurden auf der Anodenseite die SGL 29BC GDL eingesetzt. Auf der Kathodenseite werden die sechs vorgestellten GDLs in Tabelle 14 eingesetzt. Die Zusammensetzung dieser sechs Zellen ist in Tabelle 16 gezeigt.

Tabelle 16: Zusammensetzung der Brennstoffzellen zur Charakterisierung der Leistung beim Einsatz der unterschiedlich porösen selbsthergestellten Kathoden-MPLs

Zellnummer	MEA	GDL Anode	GDL Kathode		
			Substrate	MPL	#
2.1	Gore™	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL I*	I
2.2	Gore™	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL IV**	IV
2.3	Gore™	SGL 29BC	SGL 29BA	MPL V***	V
2.4	Gore™	SGL 29BC	Freudenberg	MPL I*	VI
2.5	Gore™	SGL 29BC	Freudenberg	MPL IV**	VII
2.6	Gore™	SGL 29BC	Freudenberg	MPL V***	VIII

*Referenz-MPL mit 20% PTFE in der Schicht
** MPL mit 10 Vol.% 30µm MX-3000 PMMA-Partikeln
*** Doppelschicht-MPL mit 10 Vol.% 30µm MX-3000 PMMA-Partikeln an der Substratseite und 10 Vol.% 1,5µm MX-150 PMMA-Partikeln an der Elektrodenseite

Zur Aufnahme der Polarisationskurven wird ähnlich zu der Studie von Kapitel 5 die Brennstoffzelle von Fuel Cell Technologies mit einer aktiven Fläche von 25 cm^2 eingesetzt. Die Messungen wurden wie in 5.4.1 vorgestellt bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Sowohl auf der Kathode als auch auf der Anode wurde ein Überdruck von 150 kPa eingestellt. Die Zellen wurden mit einer Stöchiometrie von 1,3 auf der Anode und 3 auf der Kathode betrieben. Die Polarisationskurven wurden bei drei unterschiedlichen relativen Feuchten von 70% (trockener Betrieb), 100% (feuchter Betrieb) und 120% (überfeuchter Betrieb) gemessen.

Einfluss der relativen Feuchte

Im Folgenden werden die gemessene Strom-Spannungskurven dieser Zellen diskutiert und miteinander verglichen. Im ersten Schritt wird für jede Zelle der Einfluss der eingesetzten Kathoden-GDL-Schicht auf das Verhalten der Zelle bei unterschiedlichen relativen Feuchten untersucht. In Abbildung 56 sind die aufgenommenen Polarisationskurven für jeweils alle sechs Zellen abgebildet.

Bei einem überfeuchten Betrieb treten die Gase mit einer höheren Temperatur im Vergleich zu der Zelle ein. Durch die Abkühlung der Gase auf Zelltemperatur bedingte Auskondensierung des Wassers kann lokale Überflutungen der Zelle verursachen, was die Leistung der Zelle beeinträchtigen kann.

Die in dieser Arbeit angewandte Fuel Cell Technologies Brennstoffzellenhardware wird nicht aktiv zu der gewünschten Zelltemperatur abgekühlt, sondern mittels eingearbeiteten Hitzepatronen in den Endplatten aktiv geheizt. Dementsprechend wird das Abkühlen der Eintrittsgase in der Zelle nicht schon beim Eintritt, sondern im Laufe der Zelle stattfinden. Dies wird den Einfluss der Auskondensation des Wassers auf die Leistung mildern, so dass keine schlechtere Performance der Zelle zu erwarten ist.

Nur in einer ausreichend befeuchteten Membran kann die für die Funktion der PEM Brennstoffzelle notwendige Protonenleitung gewährleistet werden. Demzufolge wird ein vergleichsweise niedriger Spannungswert unter trockenen Betrieb erwartet. Außerdem ist zu beachten, dass bei dem durchgeführten überstöchiometrischen Betrieb das Design der Zelle einen erheblichen Einfluss auf der Funktion der Zelle ausübt.

Die Diagramme A, B und C in Abbildung 56 zeigen die gemessenen Polarisationskurven der drei Zellen, in denen das SGL 29 BA als GDL-Substrat auf der Kathode benutzt wurde. Für die Zelle 2.1 mit der Referenz-GDL I auf der Kathode sind erwartungsgemäß Spannungswerte bei dem trockenen Betrieb niedriger als bei feuchtem Betrieb (siehe Abbildung 56, A). Beim Einsatz der 30 µm-Porenbilder hat die Zelle sich unterschiedlich verhalten. Unter trockenem Betrieb wurde eine höhere Leistung gemessen.

Bei Erhöhung der Befeuchtung auf 120% wurden niedrigere Spannungswerte gemessen und die Zelle zeigt eine schlechtere Leistung (siehe Abbildung 56, B). Die niedrigere Permeabilität der GDL IV im Vergleich zu der Referenz GDL I hatte schon darauf hingedeutet, dass der Einsatz von dieser GDL die Leistung der Zelle bei Erhöhung der

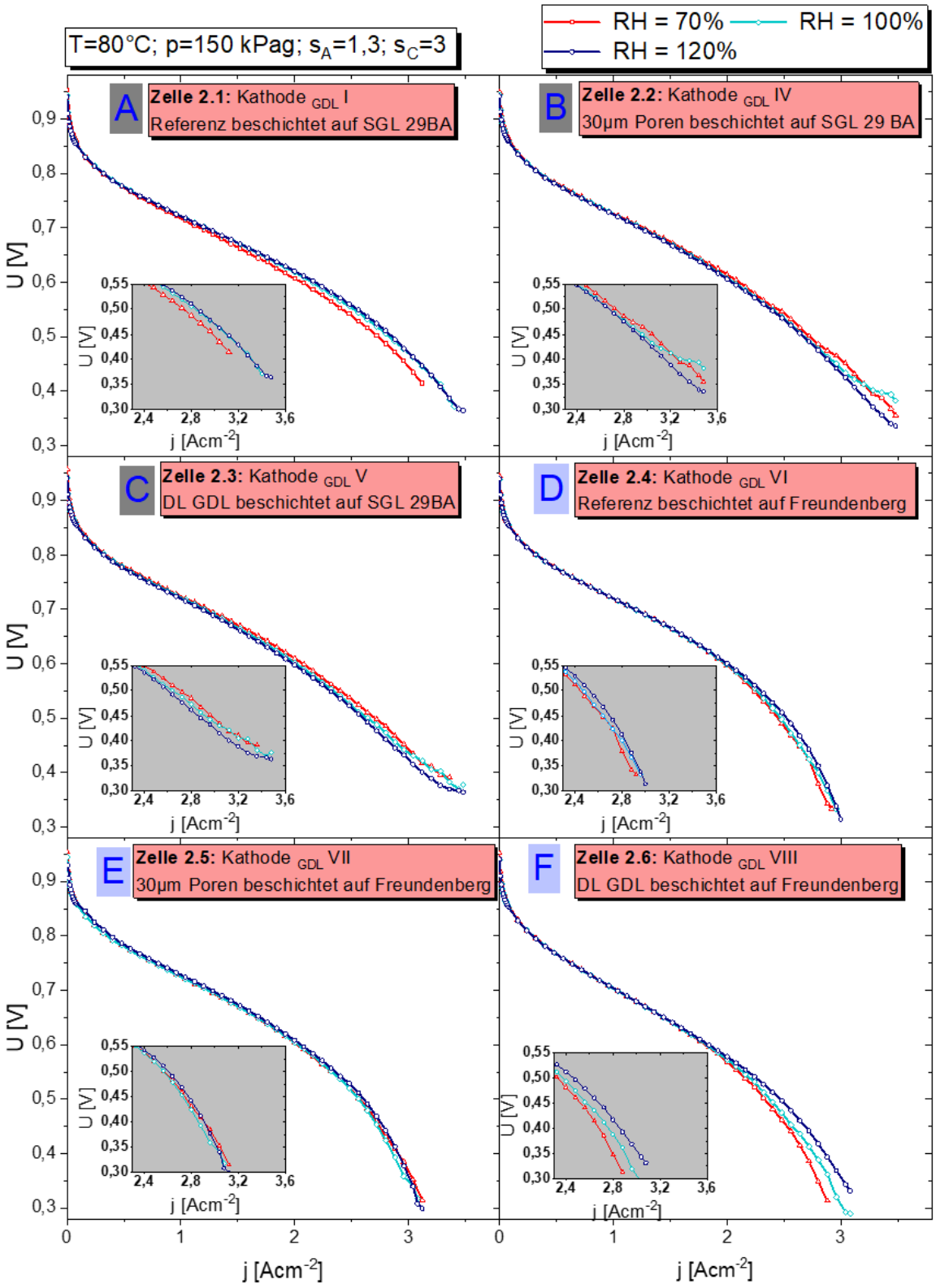

Abbildung 56: Polarisationskurven aufgenommen bei drei unterschiedlichen relativen Feuchten, rot) trockener Betrieb RH = 70%; hellblau) feuchter Betrieb RH = 100%, dunkelblau) überfeuchter Betrieb RH = 120 %; für die sechs Zellen mit sechs unterschiedlichen Kathoden-GDLs.

Feuchte benachteiligen kann. Für die Zelle 2.3 mit der Doppelschicht-GDL V wird ein

ähnliches Verhalten bezüglich der Änderung der relativen Feuchte betrachtet (siehe Abbildung 56, C).

In den Diagrammen D, E und F in Abbildung 56 sind die aufgenommenen Strom-Spanungskurven der drei Zellen gezeigt, in denen auf der Kathode das Freudenberg-Substrat eingesetzt ist. Für alle drei Zellen unabhängig von der eingesetzten Kathoden GDL verbessert sich die Leistung der Zelle bei der Erhöhung der Feuchte. Die Zellen zeigen die schlechteste Leistung, wenn sie trocken betrieben werden.

Der niedrige Feuchtegehalt führt zu einer Dehydrierung der Membran, was dann erwartungsgemäß die Leistung der Zelle beeinträchtigt.

Bei überbefeuchtetem Betrieb zeigen die drei Zellen die besten Leistungen. Eine Kondensation des mitgetragenen Wassers durch die Eintrittsgase am Eintritt der Zelle ist wie oben beschrieben ausgeschlossen. Die hohe Temperatur der Eintrittsgase bei der hohen Feuchte erhöht dann die Leistung der Zelle. Mit ansteigenden Eintrittstemperaturen wird sich tendenziell die Zellleistung, aufgrund der verbesserten Membranleitfähigkeit sowie der erhöhten Elektrodenreaktionskinetik erhöhen [167].

Im Gegensatz zu der Studie von Simon et al. [105] kann keine Verbesserung der Zellleistung beim Einsatz von großen 30 µm-Poren bei erhöhter relativer Feuchte betrachtet werden (siehe Abbildung 56, E). In der Studie wurde ein unterschiedliches Zelldesign eingesetzt und die Zelle wurde differenziell betrieben. Aufgrund dessen kann kein ähnliches Verhalten betrachtet werden.

Für Zelle 2.6 mit der Doppelschicht-GDL VIII ist der Unterschied der Zellleistungen bei unterschiedlichen relativen Feuchten am deutlichsten zu sehen. Eine Erhöhung der relativen Feuchte erhöht nicht nur die Zellleistung, sondern auch die Steigung der Polarisationskurve bei höheren Stromdichten. Die Zelle knickt dann später im massentransportlimitierten Bereich ein. Das überschüssige Wasser ist durch den Einsatz dieser Poren rechtzeitig und hemmungslos ausgetragen worden (siehe Abbildung 56, F).

Vergleich der unterschiedlich porösen Kathoden-GDLs

Im Folgenden werden die Strom-Spannungskurven dargestellt und diese im Hinblick auf die modifizierten Kathoden-GDLs verglichen. In Abbildung 57 sind aufgenommene Polarisationskurven bei unterschiedlichen relativen Feuchten dargestellt. Unabhängig

von der Feuchte zeigen die Zellen 2.4, 2.5 und 2.6 mit dem Freudenberg Material als Kathoden GDL-Substrat eine schlechtere Performance im Vergleich zu den Zellen, in denen SGL 29 BA als GDL-Substrat eingesetzt wurde. Mit ansteigender Stromdichte knicken die Polarisationskurven dieser Zellen früher und steiler im massenlimitierten Bereich ein.

Unter trockenen Bedingungen (Abbildung 57, A) ist die Leistung der Zellen 2.1, 2.2 und 2.3 mit der SGL 29 BA als Kathoden-Substrat ähnlich zueinander. Der Einsatz von unterschiedlich porösen Kathoden-MPLs zeigte keinen großen Einfluss auf die Leistung der Zelle. Entweder ist die Zellleistung unabhängig vom Wassertransport dieser drei GDLs gewesen, sobald die Zelle keinen Sauerstoffmangel oder vollständige Überflutung zeigt, oder der Einfluss des Zelldesigns und Auswahl der Gas-Stöchiometrie ist größer als der Einfluss von den gewählten unterschiedlich porösen Materialien gewesen.

Bei Erhöhung der relativen Feuchte läuft aber die Zelle 2.1 mit der Referenz GDL auf der Kathode besser als die Zellen 2.2 mit 30 µm Porenbildner in der GDL und 2.3 mit der Doppelschicht-GDL (Abbildung 57, B und C). Eine Beschichtung von höher poröser Kathoden-GDL auf das SGL 29 BA-Material unterstützt den Wasserhaushalt dieser Zelle nicht. Beachtet man die Permeabilität der GDLs, ist es folgerichtig, dass die deutlich permeablere GDL I ohne die Porenbildner eine bessere Leistung liefern sollte.

Für die Zellen mit dem Freudenberg Kathoden-GDL Substrat ist der Einfluss der Kathoden-GDL schon bei trockenem Betrieb deutlich. Die Leistung nimmt ab von Zelle 2.5 mit 10 vol.% 30 µm Porenbildnern zu Zelle 2.3 mit Kathoden GDL ohne absichtliche Poren zu Zelle 2.6 mit der Doppelschicht-Kathoden-GDL (Abbildung 57, A).

Im Gegensatz zu dem trockenen Betrieb liegt bei höheren relativen Feuchten die Leistung der Zelle 2.6 mit der Doppelschicht-Kathoden-GDL (GDL VIII) höher als die Leistung der zwei anderen Zellen (Abbildung 57, B und C).

Der Einsatz der GDL VIII hat nicht nur die Leistung der Zelle bei feuchten Bedingungen verbessert, sondern auch die Erhöhung des Spannungsverlusts verringert. Es deutet darauf hin, dass der Einsatz der GDL VIII den Wasserhaushalt der Zelle verbessern konnte. Der Einfluss ist bei überbefeuchtetem Betrieb mit 120% relativer Feuchte am deutlichsten erkennbar (Abbildung 57, C). Die höhere Porosität und Permeabilität dieser Schichten hatten bereits auf eine Steigerung der Leistung der Zelle hingedeutet.

Der Einsatz von Kathoden-GDL VII mit 10 vol.% 30 µm Porenbildnern hat zwar die Leistung der Zelle unabhängig der relativen Feuchte verbessert, konnte aber die Steigung der Polarisationskurve in dem Bereich hoher Stromdichten nicht wesentlich beeinflussen. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die kleineren absichtlichen Poren in einem verbundenen Netzwerk von Poren einen positiven Einfluss auf den Wasserhaushalt und die Leistung einer Zelle haben können. Im Gegensatz dazu können die einzelnstehenden großen 30 µm Poren zwar als Wasserspeicher auf der Kathode dienen, sind aber weniger als Wassertransportpfade nützlich.

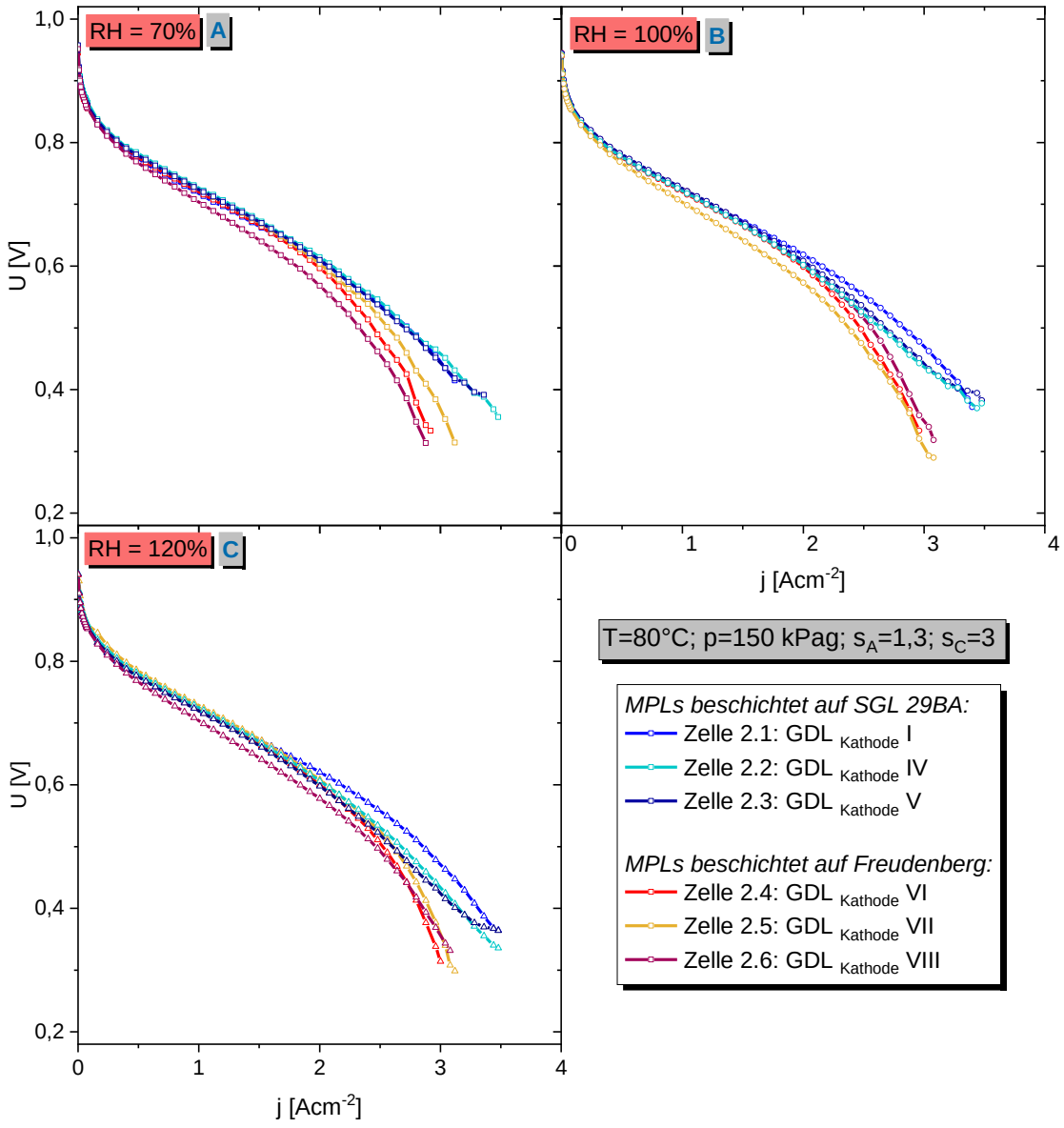

Abbildung 57: Strom-Spannungskurven aufgenommen in 25 cm² Zelle für sechs unterschiedlich poröse Kathoden-GDLs bei 70% relativer Feuchte (A), 100% relativer Feuchte (B) und 120% relativer Feuchte (C)

In der Zukunft kann der Volumenanteil und der Netzwerkstruktur dieser absichtlichen Poren zur Erzeugung eines verbundenen Porennetzwerks optimiert werden, außerdem ist eine Durchführung in einem optimierten Zelldesign zielführender. Der Einfluss des Einsatzes unterschiedlich poröser Schichten auf den Massentransport innerhalb der Zelle kann dann unter Messung der limitierenden Stromdichten weiter untersucht werden.

6.4 Wasserhaushalt

Zur Untersuchung des Einflusses der Modifikation der Porosität der aktiven Schichten der PEM Brennstoffzelle auf den Wasserhauhalt der Zelle wurden Neutronen-Radiographie und Tomographie-Bilder aufgenommen. Im Folgenden werden aus diesen Bildern gewonnene Informationen über die Verteilung des Wassers innerhalb einer Zelle während des Betriebs diskutiert.

Tabelle 17: Zusammensetzung der Brennstoffzellen mit unterschiedlich porösen selbsthergestellten Kathoden-MPLs und MEAs zur Charakterisierung des Wasserhaushalts mittels Neutronenbildgebung

Zellnummer	MEA	GDL Anode	GDL Kathode
2.I	MEA I-I*	SGL 29BC	GDL I[1]
2.II	MEA II-III**	SGL 29BC	GDL IV[2]
2.III	MEA II-II***	SGL 29BC	GDL IV
2.IV	MEA II-II	SGL 29BC	GDL I
2.V	MEA II-II	SGL 29BC	GDL V[3]

*Hausgemachte MEA ohne Porenbildner
** Hausgemachte MEA mit 10 Gew. % PS
*** Hausgemachte MEA mit 5 Gew. % PS

1 Referenz-GDL
2 MPL mit 10 Vol. % 30µm PMMA beschichtet auf SGL 29BA
3 Doppelschichtige MPL mit 10 Vol. % 30µm und 1,5µm PMMA jeweils auf erster und zweiter Schicht, beschichtet auf SGL 29BA

Ziel dieser Studie war, die Porositätsmodifikation an den Nachbarschichten Katalysatorschicht und MPL auf den Wasserhaushalt der Zelle zu untersuchen. Dieses Ziel zu Grunde gelegt, wurden MEAs nach in Kapitel 6.1 beschrieben Rezepturen hergestellt. Zur Modifikation der Porosität innerhalb der Katalysator-Schichten dieser MEAs wurden zum einen 5 Gew.% PS Partikel (MEA II-II) und zum anderen 10 Gew.% PS Partikel (MEA II-III) eingesetzt.

Die Zusammensetzung der zur Neutronen-Bildgebung benutzten Zellen ist der Tabelle 17 zu entnehmen. Innerhalb der fünf unterschiedlichen Zellzusammensetzungen wurden sowohl die MEA als auch die Kathoden-GDL variiert, um den gewünschten Einfluss untersuchen zu können.

Ähnlich zu der Studie von Kapitel 5.5 wird das spezielle Zelldesign, das transparent gegenüber Neutronenstrahlen ist, mit einer aktiven Fläche von 8 cm² verwendet. Diese Zelle ist in 5.5 dargestellt. Die Kühlkanäle der Zelle sind in die Aluminium-Endplatten integriert. Die Platten, die ein Drei-Kanal-Serpentinen-Strömungsfeld enthalten, sind aus einem Kohlenstoffverbundwerkstoff hergestellt. Sowohl die Kanalbreite als auch die Kanaltiefe sind 0,5 mm breit. Die Aluminium-Stromabnehmer sind mit einer dünnen Silberschicht besputtert, um die Leitfähigkeit der Platte zu gewährleisten.

Radiographische und tomographische Messungen wurden an der CONRAD II Imaging-Beamline am Forschungsreaktor BER II des HZB in Berlin, Deutschland, durchgeführt. Für die vorgestellten Messungen wurde ein Sichtfeld von 13 x 13 mm und eine Pixelgröße von 12,9 μm gewählt.

Für beide Radiographie- und Tomographie-Bildaufnahmen wurden die Zellen bei 50°C, 70 kPa Überdruck auf der Kathode und 60 kPa Überdruck auf der Anode gemessen. Die Zellen wurden überstöchiometrisch gefahren. Der Wasserstoff-Fluss wurde mit 200 ml/min und Luft mit 500 ml/min angesetzt. Die relative Feuchte der Eintrittsgase betrug 120%.

Im Folgenden wird Untersuchung der Wasserakkumulation innerhalb dieser fünf Zellen durch Neutronen-Radiographie und Neutronen-Tomographie und die jeweilige Zellleistung beschrieben.

6.4.1 Neutronen Radiographie

Zur Radiographie-Aufnahme wird die Zelle aufrecht in einem Abstand von 1 mm zum Szintillator positioniert. Die Ebene der GDLs und der MEAs ist senkrecht zum Szintillator. So wird die Zelle in in-plane Richtung bestrahlt und Bilder senkrecht zu den MEA und GDL Ebenen können aufgenommen werden. Die Brennstoffzelle wird in einem galvanostatischen Modus betrieben, bei dem der Strom rampenmäßig erhöht wird. Der Zellstrom bleibt bei 0,25 A/cm², 0,5 A/cm², 0,75 A/cm² und 1 A/cm² jeweils für 30 Minuten konstant. Der Stromanstieg zwischen den Schritten wurde innerhalb von nur 1 Minute

durchgeführt. Während des Stromanstiegs wird die Spannung der Zelle aufgezeichnet und Radiographien aufgenommen.

Abbildung 58 stellt diesen Stromverlauf innerhalb der Messung dar. In der Abbildung sind die entsprechenden Spanungsverläufe der gemessenen Zellen dargestellt. Aus diesen Strom-Spannungsverläufen werden die Strom-Spannungskennlinien der jeweiligen Zellen extrahiert. Diese werden später in diesem Kapitel detailliert diskutiert und miteinander verglichen.

Wie schon im Kapitel 5 diskutiert, wird die Transmission durch die Zelle aus dem transmittierten Neutronenstrahl, Bildern mit offenem Strahl ohne Probe sowie den Dunkelbildern berechnet. Die transmittierte Wassertiefe wird dann mit Hilfe des Abschwächungskoeffizienten und Bildern der trockenen Zelle als Referenz quantifiziert.

Für Zelle 2-III mit perforierter MEA II-II und Kathoden-GDL IV sind Bilder der Wassertiefen-Verteilung am Ende jedes Stromdichteplateaus in Abbildung 59 gezeigt. Eine Zunahme der Wasserakkumulation ist bis zu einer Stromdichte von 0,5 A/cm² zu

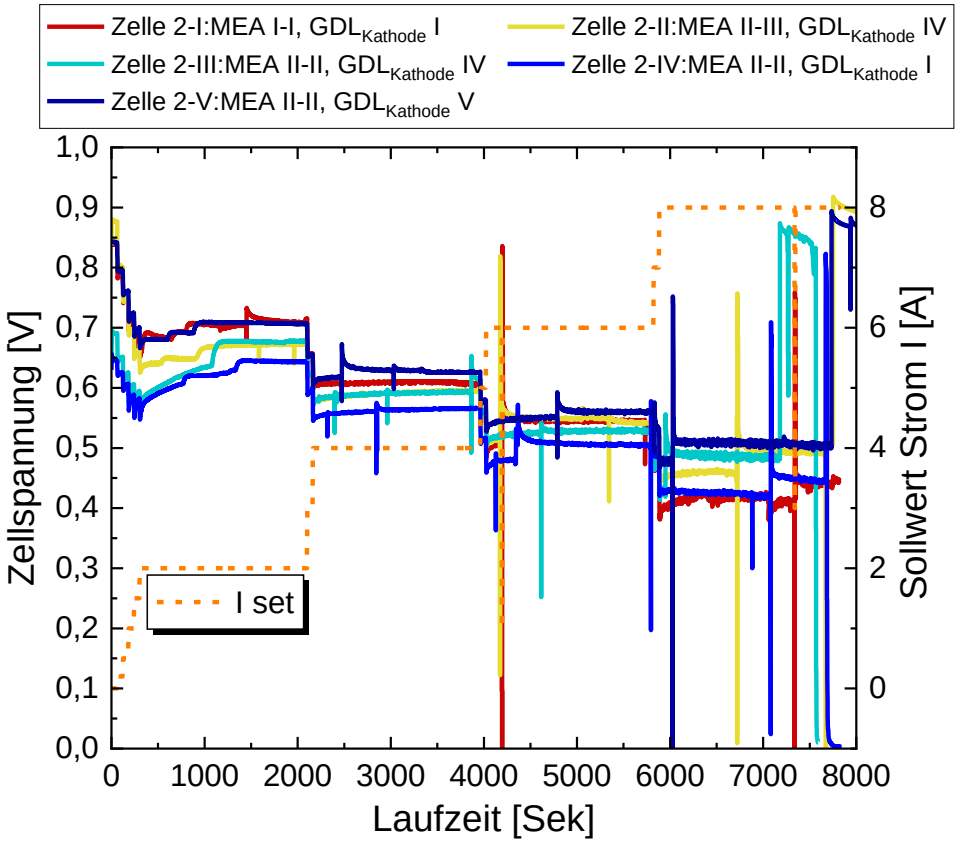

Abbildung 58: Eingestellter Stromverlauf an Zellen bei einer Radiographie-Aufnahme in Strichlinie und währenddessen jeweils gemessene Spannungsverläufe in durchgängigen Linien

beobachten. Ein offensichtlicher Unterschied zwischen Bild C und D (Abbildung 59) ist aus diesen Bildern nicht zu erkennen. Ein quantitativer Vergleich des Wassergehalts im Inneren verschiedener Zellen bei unterschiedlichen Stromdichten und in verschiedenen Bereichen wird in diesem Kapitel diskutiert.

Im Folgendem wird der Verlauf der Wasserakkumulation innerhalb unterschiedlicher Bereiche einer Zelle quantifiziert und miteinander verglichen. Die dargestellten Ergebnisse sind in [163] diskutiert worden.

Eine quantitative Auswertung der Wasseransammlung innerhalb der beiden Kathoden- und Anoden-GDLs und des MEA ist in Abbildung 61 dargestellt. In Abbildung 61,A, ist der Bereich von Interesse der durch ein gelbes Rechteck gekennzeichnet ist. Dieser ROI

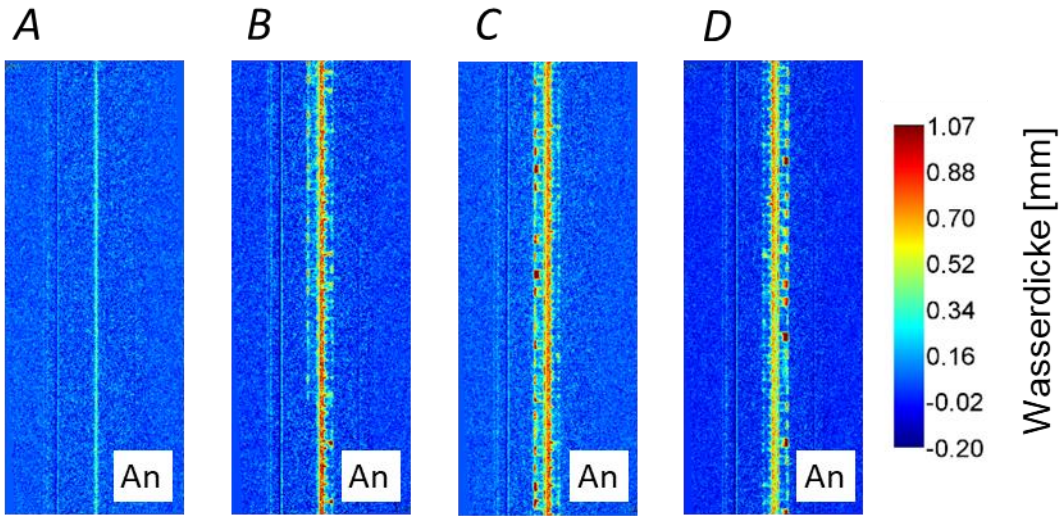

Abbildung 59: Mittels Neutronen-Radiographie gemessene Wasserdickenverteilung innerhalb Zelle 2-III (MEA mit 5 Gew.% PS Partikeln und Kathoden-GDL mit 10 Vol.% 30 µm PMMA-Partikeln) in through-plane Richtung; A) Bei 0,25 A/cm^{-2}, B) Bei 0,5 A/cm^{-2}, C) 0,75 A/cm^{-2} und D) Bei 1 A/cm^{-2}

beinhaltet beide GDLs und die MEA im gesamten Sichtfeld. In dieser Auswertung wird der Wassergehalt der Anoden- und Kathodenkanäle nicht berücksichtigt.

Zu Beginn des Betriebs bei niedrigen Stromdichten nimmt der Wassergehalt in der Zelle nur langsam zu. Mit zunehmender Stromdichte nimmt die Wasseranreicherung steiler zu.

Alle Zellen erreichen einen stationären Zustand, erkennbar an einem Wassergehaltsplateau, bei dem mit zunehmender Stromdichte kein Anstieg der Wassermenge zu beobachten ist. Die in Abbildung 61 B gelbgrün dargestellte Zelle 2-II, die die höchstporöse MEA II-III und die höchstporöse Kathoden GDL IV enthält, beginnt

früher als die anderen Zellen mit der raschen Wasseranreicherung. Diese Wasseranreicherung findet nach nur 900 Sekunden nach dem Beginn der Bildgebung bei einem Strom von 2 A, bzw. 0,25 A/cm² statt.

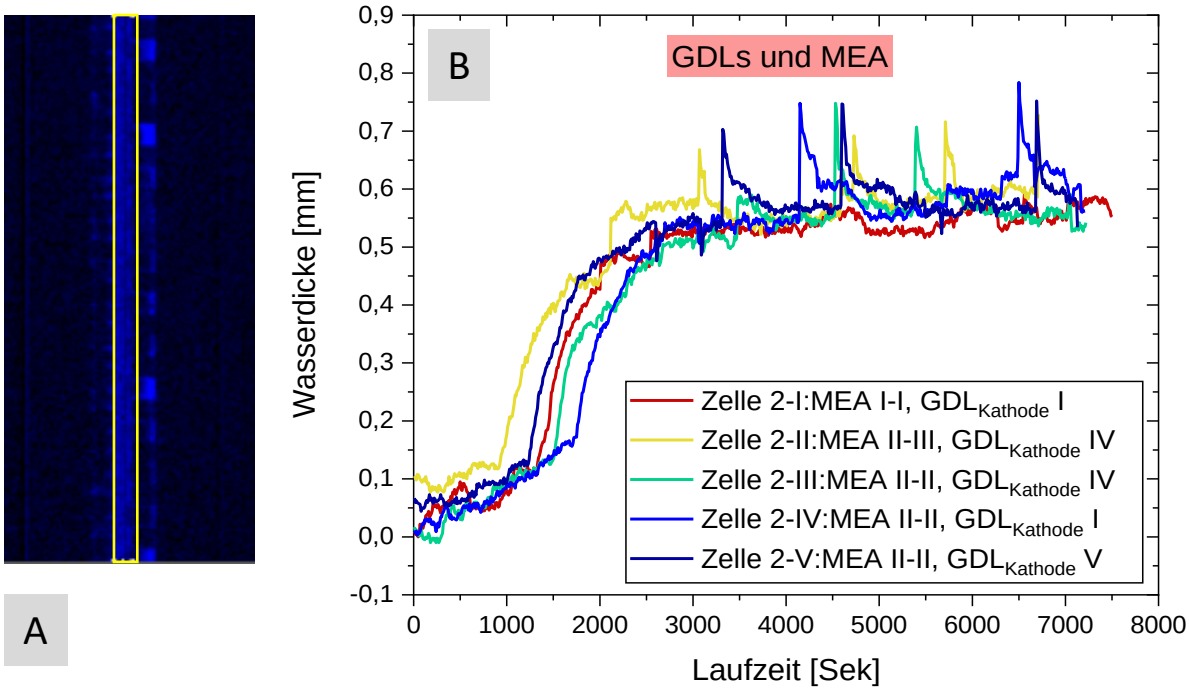

Abbildung 60: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der GDLs und der MEA Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet.

Diese Zelle erreicht das Wasserplateau auch schneller als die anderen Zellen. Im Gegensatz dazu beginnt die steile Erhöhung der Wassertiefe bei der hellblau dargestellten Zelle 2-III in Abbildung 61 B, die die mittelporöse MEA II-II und höchstporöse Kathode GDL IV enthält, später als den anderen Zellen. Nach etwa 1700 Sekunden in der Messung noch bei einem Strom von 2 A fängt der steile Anstieg an. Die Zelle erreicht entsprechend auch das Wasserplateau später als die anderen Zellen nach 2700 Sekunden in der Messung bei einem 4 A Strom.

In den Wasserplateaus zeigen alle Zellen außer der Referenz Zelle 2-I mit Referenz MEA I-I und Referenz Kathoden-GDL I (dargestellt mit roter Linie in Abbildung 61 B), mehrere halbperiodische Wasserspitzen. Diese Zelle zeigt auch die geringste Wassertiefe innerhalb des interessanten Bereichs im stationären Zustand.

Diese Wasserspitzen, wie in Kapitel 5 diskutiert, zeigen eine plötzliche Wasserakkumulation innerhalb der Anodenseite der Zelle. Der

Wasseransammlungsverlauf in der Anodenhälfte der GDLs und MEA, abgebildet in Abbildung 61, kann dieses Phänomen veranschaulichen. Eine plötzliche bis zu 100% Erhöhung der Wassertiefe wird während dieses Peaks in diesem ROI für Zellen 2-IV und Zelle 2-V betrachtet.

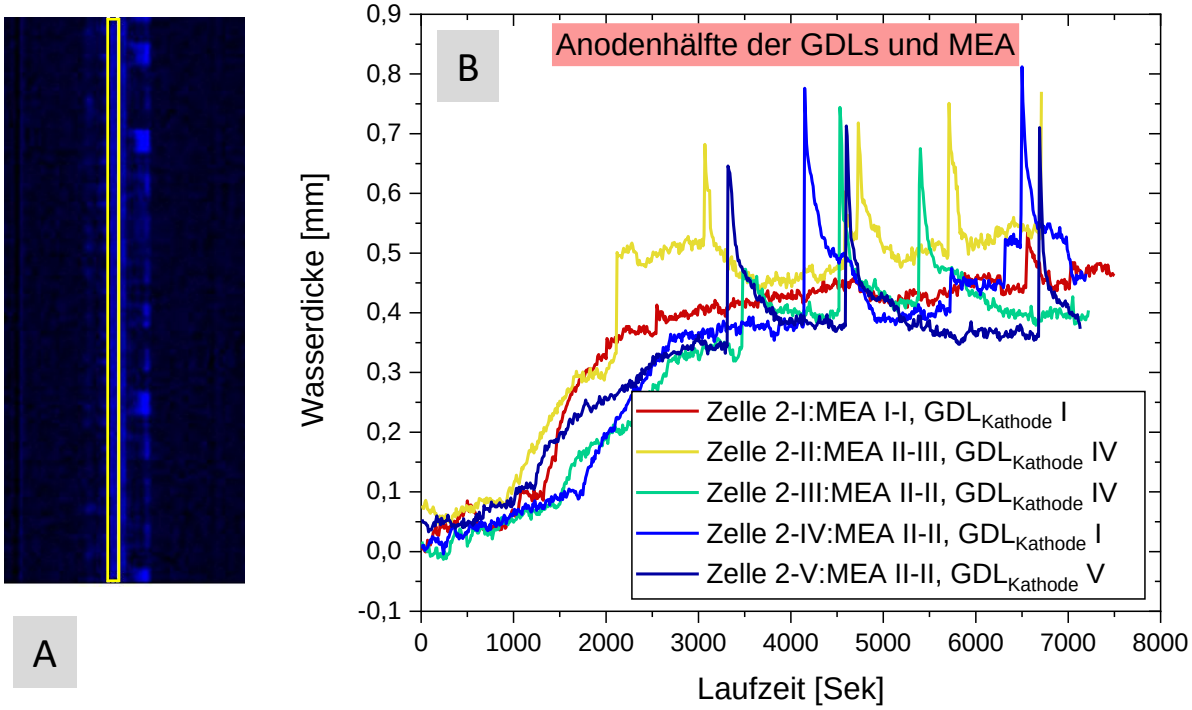

Abbildung 61: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Anodenhälfte der GDLs und der MEA-Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet.

Eine plötzliche Rückdiffusion von auf Kathodenelektrode produziertem und angesammeltem Wasser durch die Membran auf die Anodenseite verursacht vermutlich diese Wasserpeaks. Bei der Betrachtung der Wasseransammlungsverlauf auf der Kathodenhälfte der GDLs und MEA in Abbildung 62 ist der Transfer von der Kathodenelektrode zur Anodenseite durch negative Wasserspitzen dargestellt.

Betrachtet man die Variation der Porosität innerhalb der Kathoden-GDLs für die Zellen mit MEA-II (5 Gew.-% PS), hat die Zelle 2-V mit Doppelschicht-GDL VIII eine niedrigere Wassertiefe in der Anode im Vergleich zu Zelle 2-III, welche eine höhere Porosität beinhaltet. Die beiden Zellen haben weniger Wasser in der Anode im Vergleich zu Zelle 2-I mit der Referenz MEA I-I und Referenz Kathoden-GDL.

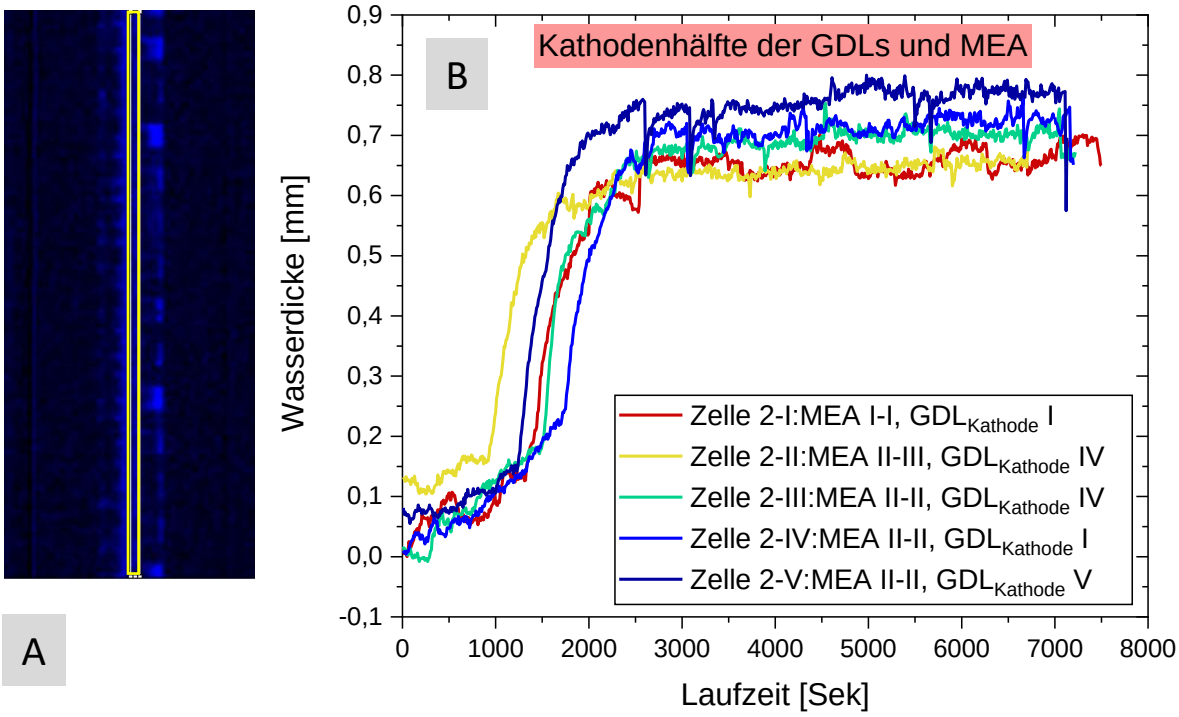

Abbildung 62: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Kathodenhälfte der GDLs und der MEA-Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet.

Werden die Zellen mit höchstporöser Kathoden-GDL IV und variierenden MEAs betrachtet, enthält Zelle 2-II mit höherer Perforation der MEA (MEA II-III) mehr Wasser in der Anode im Vergleich zu Zelle 2-III mit geringerer Perforation der MEA (MEA II-II).

Zelle 2-II mit der höchsten Perforation in der Katalyseschicht und der Kathoden-GDL zeigt den höchsten Wassergehalt innerhalb des Anodenhälfte der GDLs und MEA. Betrachtet man die gesamten GDLs und MEA, zeigt diese Zelle nicht die höchste Wassertiefe im Vergleich zu den anderen Zellen. Zur weiteren Untersuchung dieser Zelle wird die Kathodenhälfte der GDLs und MEA angeschaut. Die Zelle 2-II zeigt die niedrigste Wassertiefe auf der Kathode ähnlich zu Zelle 2-I.

Alle Zellen zeigen eine höhere Wasserakkumulation auf der Kathodenseite im Vergleich zu der Anodenseite. Für die Zelle 2-II ist dieser Unterschied am geringsten. Diese Zelle erreicht in sowohl Anode als auch Kathode früher den stationären Zustand der Wasserakkumulation. Dieser Verlauf von Zelle 2-II kann sogar noch in den Kathodenkanälen betrachtet werden. Dies ist in Abbildung 64 dargestellt.

Die Zelle 2-V mit MEA 2-II und Doppelschicht Kathoden-GDL VIII enthält im Gegensatz zu der Zelle 2-II den höchsten Wassergehalt in der Kathode und den niedrigsten in der

Anode im Vergleich zu den anderen Zellen in derselben ROI. Für die Zellen mit perforierter MEA 2-II ist der Unterschied der Wassertiefen zwischen Kathode und Anode bei der Zelle 2-V mit der Doppelschicht Kathoden-GDL VIII am höchsten. Diese Kathoden-GDL schiebt das Wasser am wenigsten durch die Membran zu der Anodenseite der Zelle. In dieser Zelle wird aber nicht das meiste Wasser im Vergleich zu den anderen Zellen akkumuliert, betrachtet man den gesamten GDL- und MEA-Bereich.

In Abbildung 63 ist die Wasserakkumulation in den Anodenkanälen der Zellen dargestellt. Hier kann der stationäre Zustand der Wassertiefe nicht mehr betrachtet werden. Die Zellen erreichen eher ein fluktuierendes Plateau. Die Abweichung der Wassertiefe geht bis über 0,2 mm der mittlere Wasserdicke, die innerhalb der Anodenkanäle gemessen würde. Das Verlassen des Wassers aus den Anodenkanälen findet in einer stochastischen Weise statt. Für Zelle 2-I wird am wenigsten Wasser aus den Anodenkanälen entlastet.

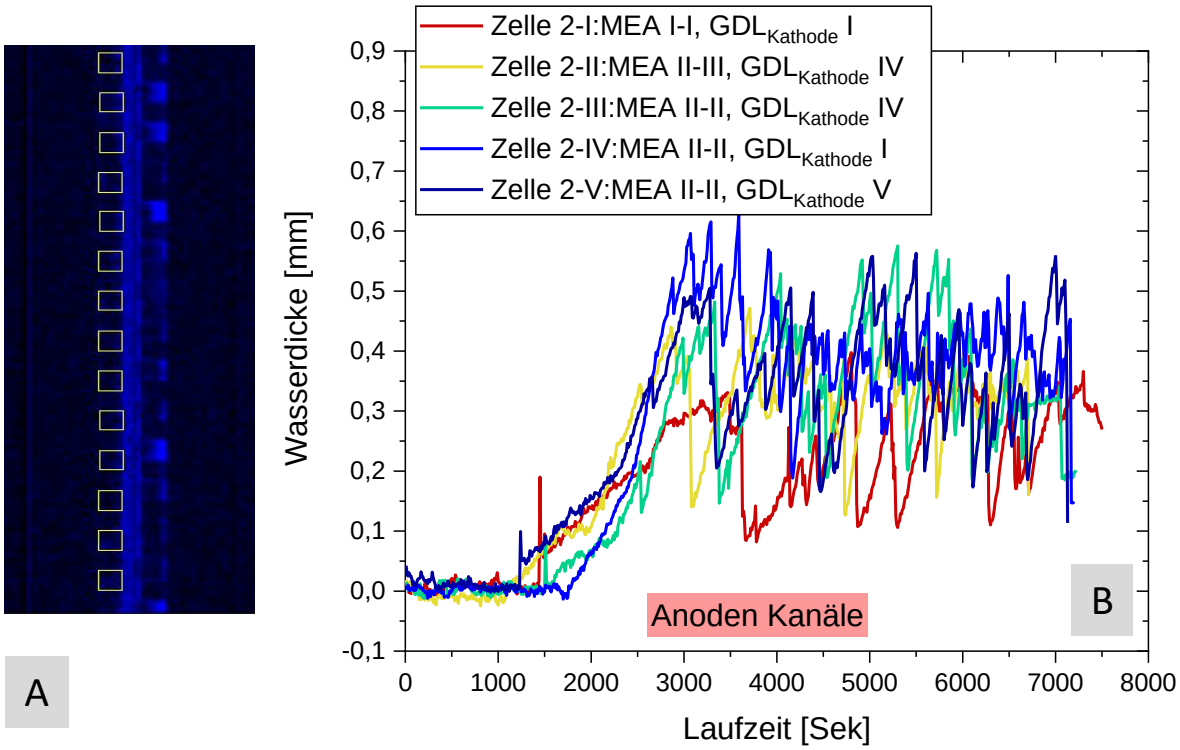

Abbildung 63: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen-Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Anoden Kanälen Bereich abgebildet in (B). Die zugrunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet.

In Abbildung 64 ist der Verlauf der Wasseransammlung innerhalb der Kathodenkanäle dieser Zellen während der Messung dargestellt. Der Wassergehalt in diesen Kanälen ist ähnlich für alle fünf Zellen unabhängig von der Porosität der MEA oder der Kathoden

GDL. Immerhin erreichen die Zellen unterschiedlich schnell das Wasserplateau. Die Zelle 2-II, mit der höchsten Porosität erreicht deutlich früher das Wasserplateau. Es kann keine Korrelation zwischen der Porosität der Schichten und der Geschwindigkeit, mit der die Zellen den stationären Zustand erreichen, gefunden werden.

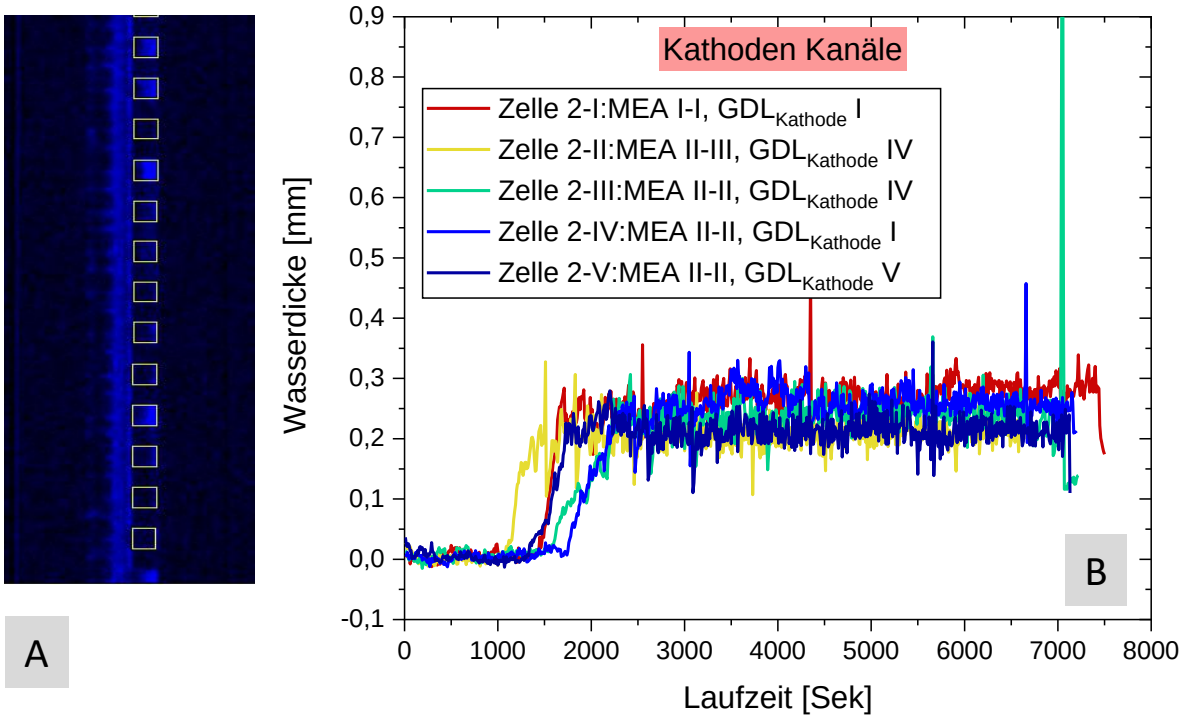

Abbildung 64: Wasserakkumulationsentwicklung während der Neutronen Radiographie Aufnahme der Zellen 2-I, 2-II, 2-III, 2-IV und 2-V innerhalb der Kathoden Kanälen Bereich abgebildet in (B). Zu Grunde gelegte ROI ist in (A) abgebildet.

Trotz der Ähnlichkeit des Wassergehalts innerhalb der Kathodenkanäle wird ein vergleichsweiser höherer Wassergehalt für Zelle 2-I ohne zusätzliche Poren und niedrigeren Wassergehalt für die Zelle 2-II mit höchster Porosität beobachtet.

In der Radiographie-Studie des Wasserhaushalts kann zwar die Dynamik der Akkumulation und der Transport des Wassers innerhalb der Zelle untersucht werden, aber keine genauen Aussagen über die Sättigung der Schichten getroffen werden. Die Zelle 2-II beinhaltet niedrigen Wassergehalt in ihren Schichten, ist außerdem poröser als die anderen Zellen und besitzt dadurch eine deutlich niedrigere Wassersättigung im Verglich zu den anderen Zellen. Um diese Behauptung zu unterstützen, wurden Tomographie-Bilder aufgenommen.

Im Folgendem werden die Tomographie-Aufnahmen und die daraus erworbenen ortsaufgelösten Informationen über die Wasserdichte und Wassersättigung der Zellen diskutiert.

6.4.2 Neutronen-Tomographie

Zur präzisen Untersuchung der Wasserverteilung innerhalb der Zelle sind Tomographie-Bilder dieser Zellen aufgenommen worden. Die Messungen werden unter denselben Betriebsbedingungen wie bei den Radiographie-Bildern durchgeführt.

Die Zellen werden bei 50°C 200 ml/min Wasserstoffdurchfluss über die Anode und 500 ml/min Luftdurchfluss über die Kathode, 60 $kPag$ auf der Anodenseite und 70 $kPag$ auf der Kathodenseite und 120% relativer Feuchte betrieben. Nach den Radiographie-Aufnahmen werden die Zellen bei 1 A/cm^2 und im stationären Zustand betrieben. Die Zellen werden anschließend, wie bei den Messungen in 5 diskutiert, von den Gas-Zuflüssen und Abflüssen und dem Strom abgetrennt und werden für 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine Tomographie-Aufnahme nahm 7,5 Stunden Zeit in Anspruch. Dadurch ist eine unveränderte Wasserverteilung innerhalb der Zelle sichergestellt. Für die Messungen wurde ein $13\,mm \times 13\,mm$ Sichtfeld und entsprechend 12,8 μm Pixelgröße gewählt. Identisch zu den Messungen in Kapitel 5.5.2, werden bei einer vollen Rotation der Zelle Bilder in 500 Winkelschritten aufgenommen. Für jeden Winkelschritt wurden 3 Bilder zur Erhöhung des Signal-Rausch Verhältnis und 13 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen.

Die Wasserbilder ergeben sich aus aufgenommenen Bildern in trockenem Zustand vor Betrieb der Zelle und Bilder in feuchtem Zustand nach Betrieb der Zelle. Für die Zelle 2-III (MEA II-II mit 5 Gew.% PS Partikeln und Kathoden GDL IV mit 10 Vol.% 30 µm PMMA Partikeln) sind in Abbildung 65, die trockenen Bilder (I), die feuchten Bilder (II) und die Wasserbilder (III) in zwei Positionen in der Zelle, zum einen innerhalb der Kathoden GDL (Abbildung 65, A), zum anderen innerhalb der Kathoden Flow Field (Abbildung 65, B) dargestellt.

Für diese Zelle kann innerhalb der GDL erwartungsgemäß mehr Wasser unter dem Stegbereich gemessen werden. In den Kanälen sind Wassertropfen mit bis 200 µm Durchmesser an den Rändern der Kanäle zu sehen. Das Wasser hat nur in zwei Stellen die gesamte Breite des Kanals für eine Länge bis 500 µm blockiert.

Die Wasserdichte innerhalb von jedem Voxel wird nach Formel (20), beschrieben in 5, berechnet. Außerdem ist die Porosität zur weiteren Untersuchung innerhalb der Zelle anhand der trockenen Bilder berechnet worden. Daraus wird von den Wasserbildern die Wassersättigung innerhalb der Schichten berechnet. Die Berechnungsweise ist detailliert in Kapitel 5.5.2 beschrieben und diskutiert.

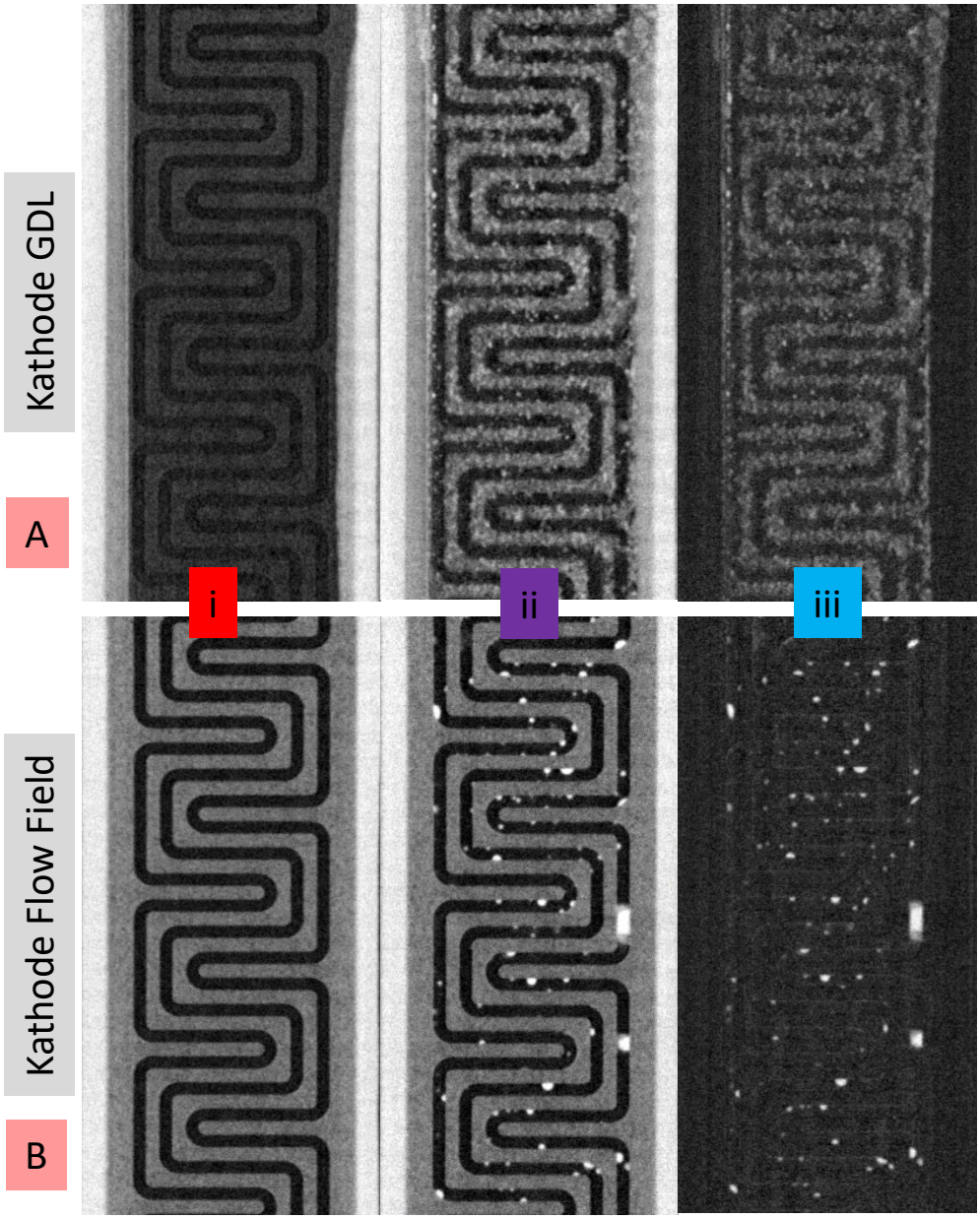

Abbildung 65: Bildausschnitte einer Tomographieaufnahme der Zelle 2-III (MEA II-II mit 5 Gew.% PS Partikeln und Kathoden GDL IV mit 10 Vol.% 30 µm PMMA Partikeln). A) Bildausschnitt innerhalb Kathoden-GDL und B) Bildausschnitt innerhalb der Kathodenkanäle; i) trockene Zelle, ii) betriebene Zelle, iii) Wasserverteilung.

Die Wasserdichteprofile unter den zwei Bereichen unter dem Steg und unter dem Kanal für die fünf vorgestellten Zellen in Tabelle 17 sind in Abbildung 66 in durchgängigen

Linien dargestellt worden. Der Nullpunkt der Position entspricht der Mitte der Membran. Die Wasserdichte im Bereich unter dem Steg ist mit grünen und im Bereich unter dem Kanal mit blauer Linie abgebildet.

Für alle Zellen ist eine Ansammlung des Wassers direkt unter dem Steg zu beobachten. Für alle Zellen im Bereich unter dem Steg, außer der Zelle 2-II, wird eine höhere Wasserdichte in der Kathode im Vergleich zu der Anode beobachtet. Die Zelle 2-II beinhaltet die höchstporösen Elektroden und Kathoden-GDL und dadurch konnte das Wasser besser von der Kathode entfernt werden. Wie es schon anhand der Zelle 2-III in Abbildung 65 veranschaulicht war, wird bei den Zellen erwartungsgemäß mehr Wasser unter den Stegen als unter den Kanälen beobachtet. Unter dem Kanal verhalten sich die Zellen unterschiedlich. Ein Vergleich der Zellen wird später in diesem Kapitel diskutiert.

Für die aktiven Schichten wurde die Porosität anhand der trockenen Bilder berechnet und in Abbildung 66 mittels gepunkteter Linien gezeigt. Die Porosität unter dem Stegbereich ist mit grüner Linie und unter dem Kanalbereich mit blauen Linien dargestellt. Für alle Zellen sind Elektroden weniger porös als die GDL. Unter den Kanälen kann eine Erhöhung der Porosität von der MPL-MEA-Schnittstelle hin zur GDL-Kanal-Schnittstelle beobachtet werden. Unter den Stegen nimmt die Porosität der GDL zu der GDL-Steg-Schnittstelle ab.

Die GDLs werden unter den Stegen komprimiert, während die GDLs unter den Kanälen in die Kanalräume eindringen. Aus den für die aktiven Schichten gemessenen Wasserdichten und den berechneten Porositäten ergibt sich der Sättigungsgrad innerhalb dieser Schichten. Diese sind mittels gestrichelter Linien in Abbildung 66 mit grüner Linie für den Bereich unter dem Steg und mit blauen Linien für Bereich unter dem Kanal abgebildet. Die Sättigung der Schichten in den Zellen wird im Folgenden diskutiert.

In Abbildung 67 wird die Verteilung der Wasserdichte (Abbildung 67,A) innerhalb der Zelle und die Verteilung der Wassersättigung von den aktiven Schichten (Abbildung 67,B) unter den Kanälen der Zelle für alle fünf Zellen miteinander verglichen. Alle Zellen zeigen einen Höhepunkt der Wasserdichte in der Membran, wobei die Menge des Wassers bis in den Kanälen sowohl in der Anode als auch in der Kathode abnimmt. Diese weist darauf hin, dass das Wasser der MEA in den Kanälen abtransportiert und von da von der Zelle entfernt werden kann.

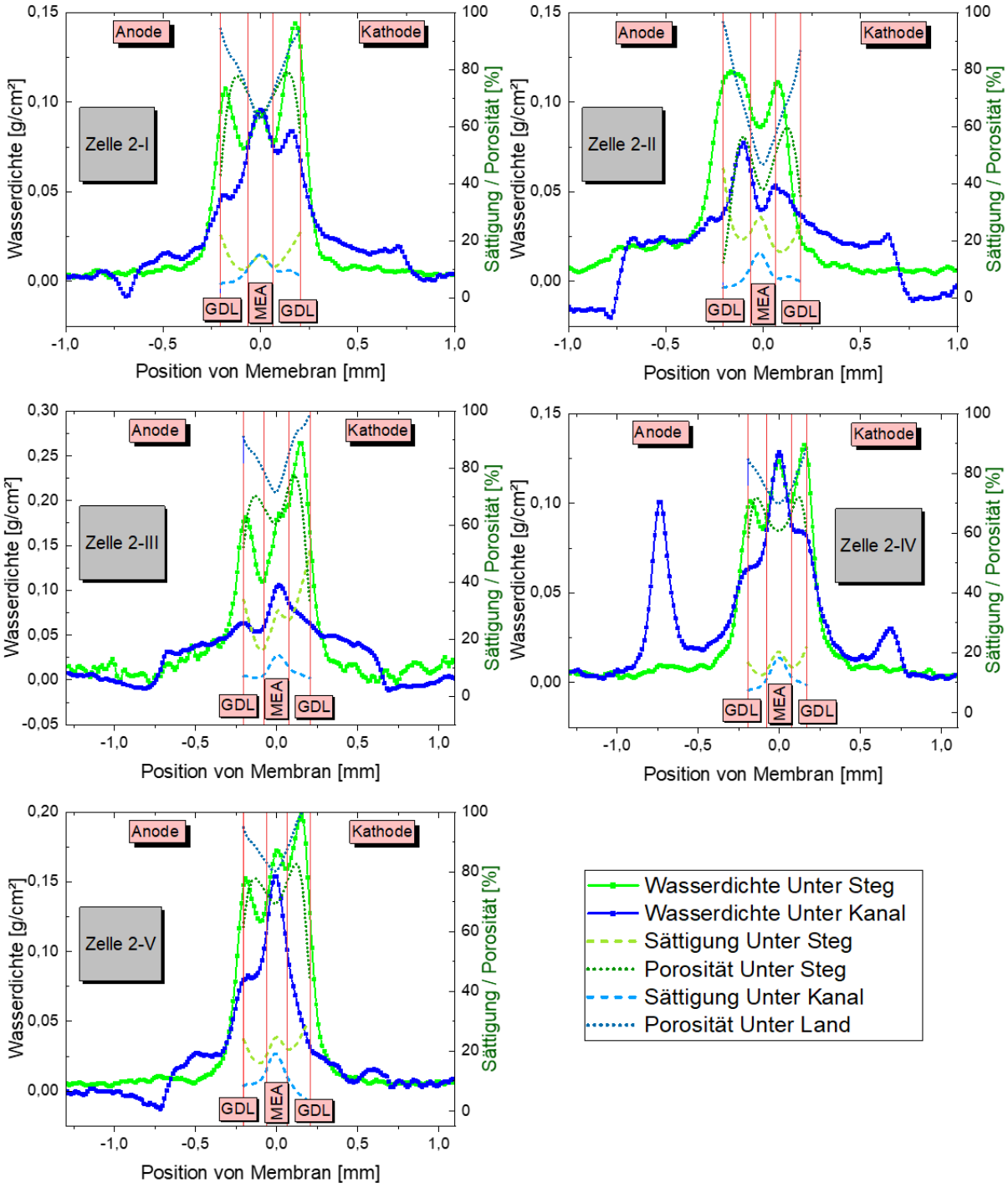

Abbildung 66: Verteilung der Wasserdichte innerhalb der Zelle (durchgängige Linien) dargestellt für unter dem Steg (grün) und unter dem Kanal (blau). Verteilung der Porosität innerhalb der aktiven Schichten (gepunktete Linien) dargestellt für unter dem Steg (grün) und unter dem Kanal (blau). Verteilung der Sättigung innerhalb der aktiven Schichten (gestrichelte Linien) dargestellt für unter dem Steg (grün) und unter dem Kanal (blau).

Ähnlich zu den durch Radiographie-Aufnahmen gemessenen Wassertiefen, beinhalten die Zellen 2-II, 2-IV und 2-V mit der porösen Elektrode höhere Wasserdichten im Vergleich zu der Referenz Zelle 2-I (Referenz MEA I-I, Referenz GDL I) unabhängig der

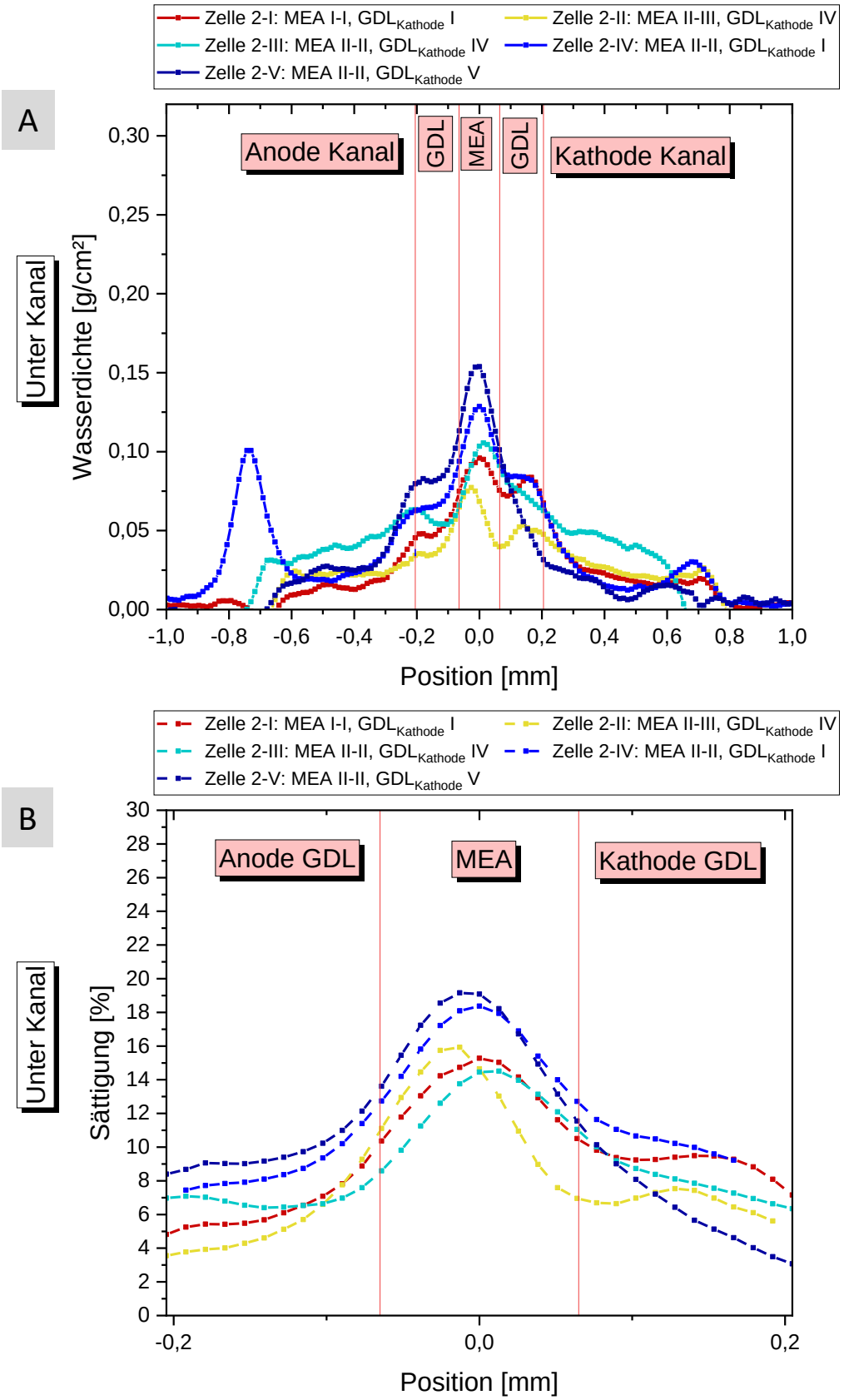

Abbildung 67: Anhand Neutronen-Tomographie gemessene Verteilung der Wasserdichte (A) innerhalb der Zelle und entsprechend die Wassersättigung (B) innerhalb der aktiven Schichten für die fünf Brennstoffzellen mit variierender Porosität der Schichten im Bereich unter dem Kanal.

Porosität der Kathoden-GDL. Dahingegen besitzt die höchst poröse Zelle 2-II am wenigsten Wasser in seinen Schichten. In der Kathode der Zelle 2-V mit der Doppelschicht Kathoden-GDL nimmt die Menge des Wassers am steilsten von der Elektrode zum Kanal ab. Diese Zelle zeigt die höchste Befeuchtung der Membran und die wenigste Wasserdichte innerhalb der Kathoden-GDL. Diese lässt vermuten, dass sich in dieser Zelle ein optimierter Wasserhaushalt eingestellt hat und eine höhere Zellleistung erwartet werden kann.

An der Anode sind Zellen mit poröser MEA, unabhängig von der Kathoden-GDL, gesättigter als die Referenzzelle. Die poröseren Elektroden haben für eine erhöhte Rückdiffusion des Wassers von Kathode nach Anode gesorgt. Auf der Kathode sind die Zellen mit poröse Kathoden GDLs weniger gesättigt als die Zellen 2-I (Referenz Zelle) und Zelle 2-III (MEA II-II und Referenz GDL I), die nicht perforiert sind. Die Zelle 2-V mit poröser MEA II-II und Doppelschicht Kathoden-GDL V besitzt die niedrigste Sättigung unter den Kanälen im Vergleich zu den anderen Zellen. Wie bei der Analyse der Wasserdichte auch angenommen werden konnte, ist der Wasserhaushalt dieser Zelle vielversprechend.

Im Bereich unter dem Kanal beinhaltet die höchst poröse Zelle 2-II das wenigste Wasser unter diesen fünf Zellen und ist bis auf die Kathodenseite am niedrigsten gesättigt. Trotz der niedrigen Wassermenge kann sich ein ungeeigneter Wasserhaushalt in dieser Zelle einstellen, so dass die angesammelte Wassermenge nicht mehr zur Befeuchtung der Membran ausreicht. Dieses kann mittels Performance-Messungen besser beurteilt werden. Die Verteilung der Wasserdichte im Bereich unter dem Steg in den Zellen und die Verteilung der Wassersättigung in demselben Bereich sowie innerhalb der aktiven Schichten sind in Abbildung 68 dargestellt.

Insgesamt zeigen alle Zellen an den Schnittstellen zwischen GDL-Substrat und Steg sowohl an der Anode als auch an der Kathode einen Wasserhöhepunkt.

Ein weiterer Peak kann in den Membranen beobachtet werden (Abbildung 68,A). Insgesamt kann eine leichte Erhöhung der Wasserdichte von der Anode nach der Kathode festgestellt werden. Dieser Verlauf konnte auch unter den Kanälen betrachtet werden. Bei der Analyse der Sättigung hat sich aber gezeigt, dass die Zellen eher an der Anode gesättigt sind. Unter dem Steg beinhalten die Zellen mit perforierten Schichten ohne Ausnahme höhere Wassermengen im Vergleich zu der Referenzzelle 2-I.

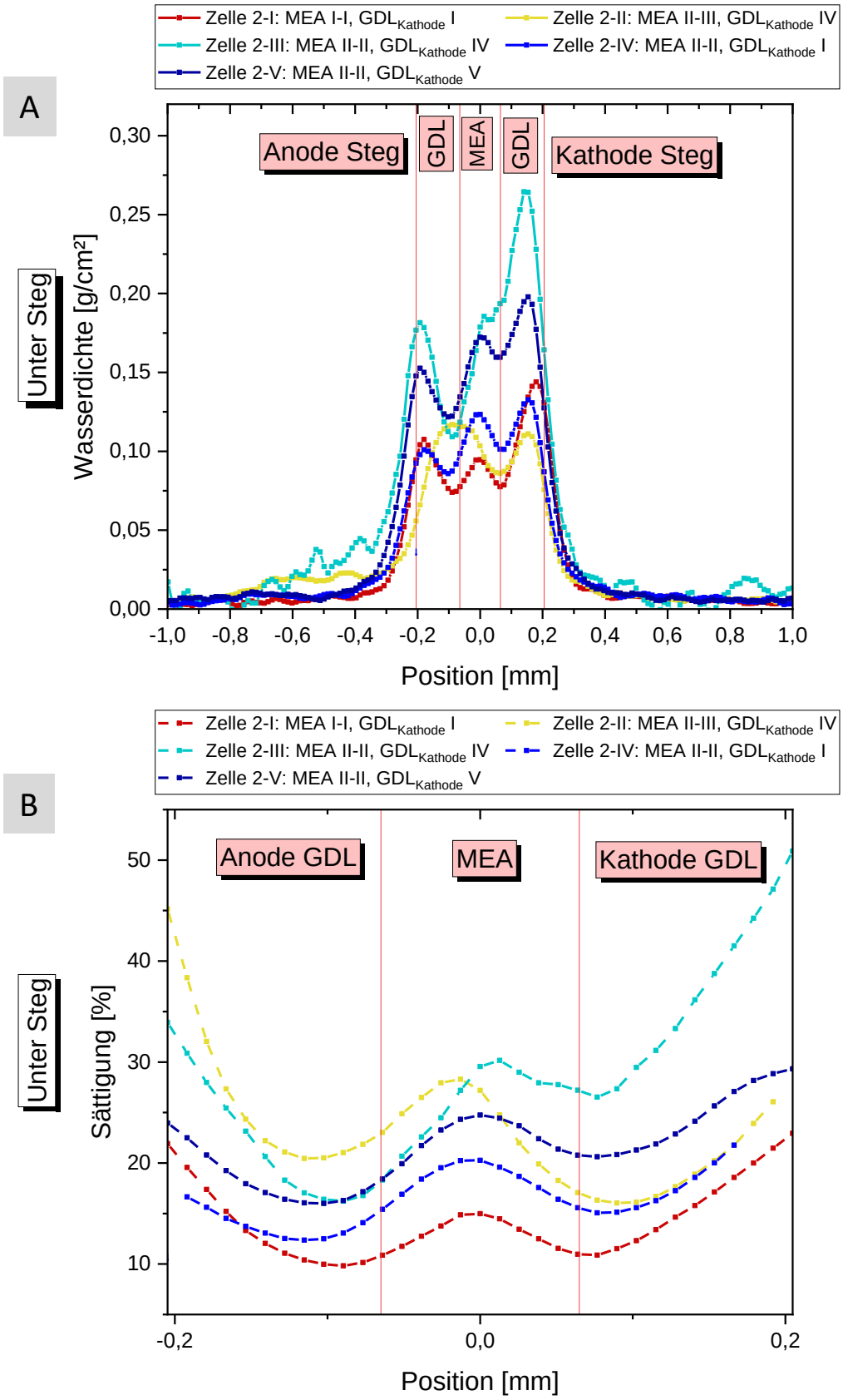

Abbildung 68: Anhand Neutronen-Tomographie gemessene Verteilung der Wasserdichte (A) innerhalb der Zelle und entsprechend die Wassersättigung (B) innerhalb der aktiven Schichten für die fünf Brennstoffzellen mit variierender Porosität der Schichten im Bereich unter dem Steg.

Für die Zellen 2-I und 2-IV mit den identischen mit GDLs ohne erhöhte Porosität und unterschiedlich porösen MEAs überschneiden sich die Wasserdichteprofile innerhalb der Anoden- und Kathoden-GDLs. Unerwartet besitzt die höher perforierte MEA von Zelle 2-IV eine höhere Wasserdichte innerhalb der MEA.

Bei der Betrachtung der Wasserdichte innerhalb dieser Zellen unterhalb der Stege kann beobachtet werden, dass die perforierten MEAs auch in diesem Bereich mehr Wasser zu der Anode schieben konnten. Außerdem werden die größeren Poren der perforierten GDLs auf der Kathode mehr mit Wasser gefüllt. Selbiges kann aber unter den Stegen nicht mehr abfließen, da ein höherer Kapillardruck zum Leeren dieser komprimierten Porennetzwerke benötigt wird [139].

In Abbildung 66 konnte unter den Stegen eine niedrigere Porosität und gleichzeitig eine höhere Wasserdichte im Vergleich zu den Kanal-Regionen beobachtet werden. Dementsprechend sind die Zellen unter den Stegen gesättigter. Das Wasser in den GDLs kann nicht durch die Gasströme von den GDLs abgetrennt und entfernt werden.

Unter den Steg-Bereichen führt die Erhöhung der Porosität der Schichten nicht zu einer Verringerung der Sättigung. Die Zellen 2-I und 2-IV mit der Referenz Kathoden-GDL sind am niedrigsten gesättigt, wohingegen die Zellen 2-II und 2-III mit höchst porösen Kathoden-GDLs in der Anode und in der MEA die höchste Sättigung zeigen. In der Kathode konnte auch eine perforierte GDL nicht zu Verringerung der Sättigung führen.

Die unter den Kanälen freigestellten Transportwege könnten unter dem Steg nicht gefunden werden. Das Wasser, das sich durch den niedrigen Kapillardruck der größeren Poren dieser Schichten in den GDLs angesammelt hat, trifft auf die Stegfläche und kann die Schicht nicht mehr verlassen.

Der Wasserhaushalt der Zelle muss optimiert werden, um eine bestmögliche Funktion der Zelle gewährleisten zu können. Die durch Neutronen-Bildgebung untersuchten Zellen sind auch daher auf deren Leistung getestet worden. Im nächsten Abschnitt werden die dafür aufgenommen Polarisationskurven diskutiert.

6.4.3 Polarisationskurve

Für die untersuchten Brennstoffzellen sind während der Radiographie-Aufnahmen Polarisationskurven aufgenommen worden. Diese sind in Abbildung 69 dargestellt.

Die Zelle 2-IV mit perforierter MEA II-II und Referenz Kathoden GDL I zeigt im Vergleich zu der Zelle 2-I mit Referenz MEA I-I und Referenz Kathoden GDL I eine niedrigere Leistung bei niedrigen, mittleren und auch bei hohen Stromdichten. Eine Erhöhung der Porosität der Elektroden ohne Erhöhung der Porosität der Kathoden GDL hat eher einen negativen Einfluss auf die Leistung der Zelle gezeigt. Erst durch Erhöhung der Porosität der Kathoden GDL kann eine Verbesserung der Leistung erreicht werden. Dieser Unterschied ist in höheren Stromdichten ausgeprägter.

Für die Zelle 2-V wird eine Verbesserung der Leistung schon bei 0,5 A/cm^2 beobachtet. Diese Zelle mit der porösen MEA II-II und Doppelschicht Kathoden GDL V hatte bereits durch eine deutliche Erhöhung der Wassersättigung innerhalb der Membran und steile Sättigungsverluste unterhalb der Kanäle eine hohe Leistung versprochen.

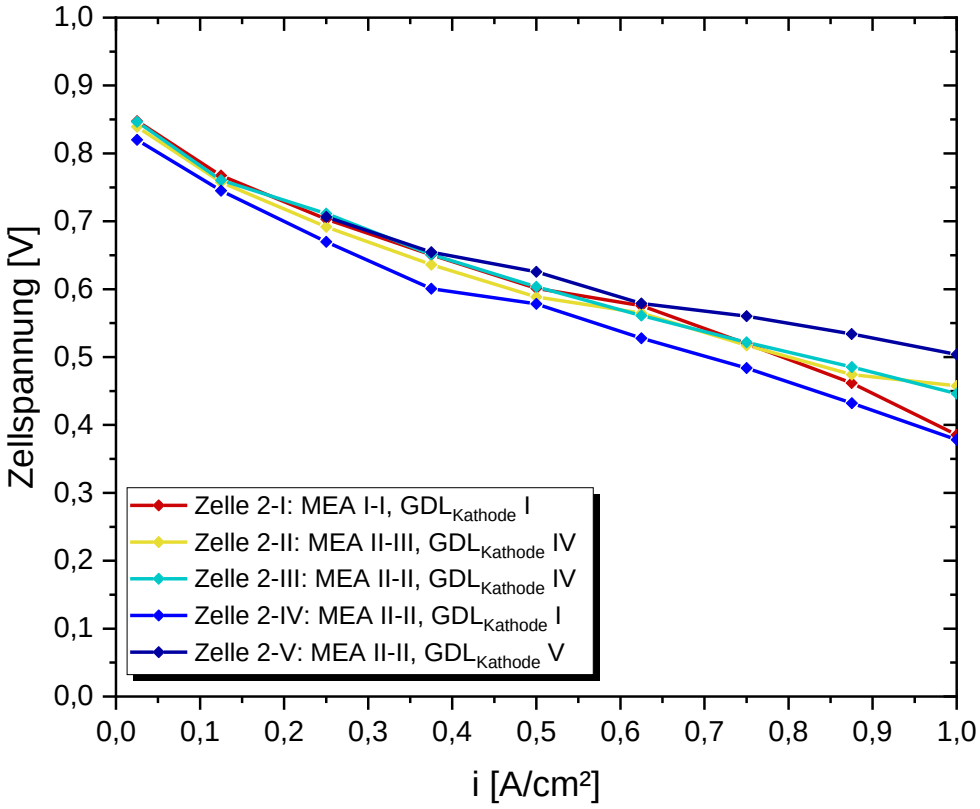

Abbildung 69: Polarisationskurven von den fünf für Neutronen-Bildgebung vorbereiteten Miniaturzellen. Kennlinien aufgenommen bei 50°C, 60 kPa Überdruck auf der Anode und 70 kPa Überdruck auf der Kathode und 120% relativer Feuchte.

Anhand die Radiographie und Tomographie Aufnahmen ist erkennbar, dass die Zelle 2-II mit 10 Gew.% PS in den Elektroden und 10 Vol.% 30 µm PMMA Partikeln in der Kathoden GDL am wenigsten Wasser in der Zelle angesammelt hat. Diese deutlich niedrigere Wassermenge lässt zwei Annahmen zu. Entweder die Zelle zeigt durch eine nicht genügende Befeuchtung der Membraneine schlechte Leistung, oder die niedrige Wassermenge führt zu einem guten Wasserhaushalt und dementsprechend zu einer guten Leistung. Die Messung der Polarisationskurven zeigen, dass die zweite Annahme richtig ist und die Zelle im Vergleich zu beiden Zellen mit der Referenz MEA eine höhere Leistung aufweisen kann.

Einen Leistungsunterschied zwischen den Zellen 2-II und 2-III, beide mit perforierter Kathoden GDL IV und unterschiedlich perforierten MEAs, wird nicht beobachtet. Die beiden Zellen können aber die hohe Leistung der Zelle 2-V mit der Doppelschicht GDL V nicht erreichen. Die Betrachtung dieser Zellen unter dem Kanalbereich in der Tomographie Analyse führte uns auch zu dieser Schlussfolgerung, dass diese Zellen nicht optimierte Wassertransportwege aufweisen.

Insgesamt hat die Erhöhung der Porosität innerhalb der Kathoden GDLs zu einer Verbesserung des Wasserhaushalts und dementsprechend zu einer Verbesserung der Leistung geführt. Dahingegen führt eine Erhöhung der Porosität der Elektroden ohne eine Modifikation in der Kathoden GDL-Schicht eher zu einer Verschlechterung des Wasserhaushalts und der Leistung der Zelle. Eine Doppelschicht Kathoden-GDL mit den kleinen Poren an der Elektrodenseite und den großen Poren an der Substratseite hat einen deutlichen Einfluss auf den Wasserhaushalt und dementsprechend auf die Leistung der Zelle gezeigt.

7. Diskussion

Die Niedertemperatur Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzelle spielt mit der Zeit eine immer wichtigere Rolle im Energiesektor als ein umweltfreundlicher Energiewandler. Insbesondere die schnellen Startzeiten, die hohen Leistungsdichten, die hohen Wirkungsgrade und die niedrigen Betriebstemperaturen machen diese Brennstoffzelle zu einem vielversprechenden Kandidaten, vor allem für die Transportanwendungen.

Ein optimierter Wasserhaushalt in der Zelle ist entscheidend für die Leistung und Lebensdauer der Zelle. Die Membran in der PEM-Brennstoffzelle kann nur mit genügend Feuchte den Protonenaustausch von der Anode zur Kathode gewährleisten. Dagegen führt ein nicht ausreichender Abtransport des Wassers aus der Brennstoffzelle zur Flutung der Zelle.

Die Struktureigenschaften der porösen Schichten der Zelle, also der Gasdiffusionslage und der Membran Elektroden Einheit, können das Wassermanagement der Zelle beeinflussen. Im Kapitel 3 wurden in verschiedenen Studien erkannten Einflüsse der Modifikation der Benetzbarkeit oder auch Porenstruktur dieser Schichten auf den Wasserhaushalt und die Leistung der Brennstoffzelle diskutiert.

Nach dem Wissensstand zur der Zeit der Erstellung dieser Arbeit, hat sich bislang keine Forschungsgruppe mit experimentellen Untersuchungen des Zusammenwirkens von gleichzeitig modifizierten MEAs und Gasdiffusionslagen beschäftigt. Pournemat et al. [163], [169] haben durch Monte Carlo Simulationen, die Verteilung des Wassers in der Porenstruktur der Grenzschicht zwischen der MPL und der Katalysatorschicht behandelt. Dabei wurde deren Verhalten abhängig von unterschiedlichen Eigenschaften und Betriebsbedingungen der PEM-Brennstoffzelle untersucht. Es konnte dargestellt werden, dass der Wassertransport begünstigt wird, wenn die Eigenschaften dieser Schichten an der Grenzschicht sich ähneln. Dementsprechend wird eine höhere Zellleistung erwartet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausgehend von diesen Ergebnissen das Zusammenwirken von Modifikation der Eigenschaften von benachbarten porösen Schichten innerhalb der PEM Brennstoffzelle, insbesondere der Elektrode und der Kathoden-MPL, mit experimentellen Methoden lokal aufgelöst untersucht. Zum einen wurde die Benetzbarkeit dieser Schichten modifiziert und der Einfluss dieser

Modifikationen auf die Leistung und das Wassermanagement der Zelle analysiert. Zum anderen wurde die Porosität der Kathoden-MPL, des Kathoden GDL-Substrats und der Elektroden variiert und der Einfluss dieser Variationen auf das Verhalten der Zelle erforscht.

Zum Zweck dieser Arbeit wurden stets eigene MPL-Tinten erzeugt und auf kommerzielle GDL-Substrate mittels einer Rakeltechnik beschichtet. Die MPL-Tinte besteht vorwiegend aus demineralisiertem Wasser als Lösungsmittel, Ruß und PTFE. Zusätzlich bilden Methylcellulose als Verdickungsmittel und Triton X-100 als Tensid die weiteren Bestandteile dieser Tinte. Zur Untersuchung des Zusammenwirkens dieser Schicht mit nebenanliegenden Elektrodenschichten wurden entweder kommerzielle MEAs oder die am ZSW im Rahmen der Doktorarbeit von Arezou Mohseninia [170] hergestellten und modifizierten MEAs eingesetzt.

Zur Modifikation der Benetzbarkeit der MPL wurde der PTFE-Gehalt dieser Schicht variiert. Dadurch wurden drei unterschiedliche MPLs hergestellt. GDL I, die die Referenz GDL dieser Arbeit gewesen ist, besitzt 20 Gew.% PTFE bezogen auf ihren Rußgehalt und ist auf ein SGL 29BC[3] GDL-Substrat beschichtet. Die GDL II beinhaltet im Unterschied dazu 40 Gew.% PTFE in ihrer MPL. Die GDL III besitzt eine doppellagige MPL, in der am GDL-Substrat anliegenden Schicht sind 20 Gew.% PTFE enthalten und in der an der Elektrode angrenzenden Lage 40 Gew.%.

Zur Modifikation der Porosität der MPL wurden monodisperse kugelförmige PMMA-Partikel zur Tinte hinzugefügt. Diese wurden dann durch die Wärmebehandlung der Schicht ausgeheizt, so dass kugelförmige Poren in der MPL verbleiben. Dadurch wurden drei unterschiedliche MPLs hergestellt. Die hergestellten MPL-Tinten wurden entweder auf ein SGL 29BC GDL-Substrat oder auf ein Freudenberg[4] H1211I12 Substrat beschichtet, und dadurch sind sechs unterschiedliche GDLs entstanden. Beide GDL I und GDL VI besitzen die Referenz-MPL, wobei bei der GDL VI, die MPL auf dem Freudenberg H1211I12 Substrat beschichtet ist. Die GDL IV (SGL Substrat) und VII (Freudenberg Substrat) sind mittels 10 Vol.% PMMA Partikel mit 30 µm Durchmesser strukturiert. Die GDLs V (SGL Substrat) und VIII (Freudenberg Substrat) besitzen doppellagige MPLs, wobei die an der Elektrode anliegende Lage, 10 Vol.% Poren von 1,5 µm Durchmesser hat

[3] SGL Carbon
[4] Freudenberg Performance Materials

und die am GDL-Substrat anliegenden Lage, ähnlich zu den GDLs IV und VII, 10 Vol.% mit 30 µm Durchmesser.

Eine Reihe von ex-situ Techniken wie Quecksilber-Porosimetrie, Rasterelektronenmikroskopie, µCT, Luft-Permeabilitätsmessungen, Kontaktwinkel-Messungen und auch XRD haben es ermöglicht, die Oberflächen und Struktureigenschaften der neu hergestellten Schichten untersuchen und auswerten zu können. Die hergestellten MPL-Schichten wurden in Kombination mit kommerziellen und hausgemachten MEAs durch Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien in Ihrer Leistung charakterisiert.

Zur Untersuchung des Wasserhaushalts der mit den modifizierten Schichten zusammengebauten Zellen wurden Neutronen Radiographie- und Tomographie-Aufnahmen untersucht. In Kapitel 5 und Kapitel 6 sind diese Modifikationen, die durchgeführten Messungen und die erreichten Ergebnisse ausführlich beschrieben. In diesen Kapiteln werden die erreichten Ergebnisse sowie deren Ursachen diskutiert.

7.1 Einfluss der Benetzbarkeit der MPL auf Leistung und Wasserhaushalt bezüglich der MEA

Im Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Anpassung der Benetzbarkeit der Mikroporösen Schicht (MPL) und der Membran Elektroden Einheit (MEA) auf die Performance und den Wasserhaushalt der PEM Brennstoffzelle untersucht. Verschiedenste Studien haben den Einfluss der Benetzbarkeit der Gasdiffusionslage auf das Verhalten der PEM Brennstoffzelle untersucht (Abschnitt 3.2).

Eine hydrophobe Gasdiffusionslage wird erwartungsgemäß die Befeuchtung der Membran unterstützen. Trotzdem kann die Hydrophobizität der Lage nicht beliebig hoch gewählt werden. Üblicherweise wird PTFE als Hydrophobier- Mittel in der Gasdiffusionslage und in der darauf beschichteten MPL eingesetzt. Als Nachteil kann die Erhöhung des PTFE-Gehalts der MPL und GDL die elektrische Leitfähigkeit dieser Schichten reduzieren. Des Weiteren können durch PTFE räumlich verengte Porenstrukturen dieser Schichten den Transport von Wasser und Gasen verschlechtern.

Diese drei hergestellten GDL-Variationen wurden in Brennstoffzellen mit 25 cm^2 Aktivfläche kombiniert mit zwei unterschiedlichen kommerziellen MEAs (Greenerity H500, Primea® Exp. Mesga Gore) eingesetzt, welche sich hinsichtlich der Benetzbarkeit

unterschieden. Die Greenerity MEA besteht aus einer dickeren Membran (32 µm) im Vergleich zu der Gore MEA (15 µm). Die Gore MEA hat auf beiden Seiten (Anode und Kathode) einen höheren Kontaktwinkel für Wassertropfen auf ihrer Oberfläche im Vergleich zur Greenerity MEA.

Basierend auf den Monte Carlo Simulationsergebnissen [163], [169], ist beim Einsatz der weniger hydrophoben Greenerity-MEAs eine höhere Performance mit Referenz GDL I zu erwarten. Die Untersuchungen zeigten jedoch, dass diese MEAs unabhängig von der relative Feuchte oder der Art der GDL in der verwendeten Zelle eine deutlich niedrigere Leistung im Vergleich zu der Gore-MEA haben. Die schlechtere Leistung kann unter anderem auf das Wasserhaushaltsproblem dieser MEAs zurückgeführt werden. Die Erhöhung der relativen Feuchte führt zunächst zu einer Erhöhung der Leistung der Zelle. Allerdings fällt die Spannung aller Zellen ab 2,2 A/cm² sehr steil in den massentransportlimitierten Bereich ab.

Dieses Defizit kann aber nicht der einzige Grund der vergleichsweise niedrigen Performance der Greenerity Zellen sein, da diese selbst im trockenen Betrieb schlechter abschneiden. Außerdem hat die MEA unter anderem wegen ihrer dicken Membran (32 µm) einen hohen ohm'schen Wiederstand, weshalb die Polarisationskurven einen steileren Verlauf im ohmschen Bereich aufweisen. Die Greenerity MEAs zeigen andererseits eine höhere OCV im Vergleich zu den Gore MEAs und ihre Polarisationskurven verlaufen in dem Aktivierungsbereich leicht flacher, was auf die höhere Aktivität der Katalysator-Schicht dieser MEA hinweist.

Für die hydrophobere Gore MEA konnte anhand von Brennstoffzellen-Tests gezeigt werden, dass der Einsatz von einer hydrophoben MPL an der Kathode den Wasserhaushalt der Zelle und die Leistung der Zelle begünstigen kann. Mit Erhöhung der relativen Feuchte hat die Zelle mit der hydrophobsten Kathoden GDL II (40% PTFE in der MPL) die Leistung der anderen Zellen übertroffen. Die angepasste Hydrophobizität der aneinander liegenden Elektrode und MPL hat eine bessere Abfuhr des Wassers und somit eine höhere Spannung dieser Zelle bei hohen Stromdichten ermöglicht (siehe Abbildung 70).

Für alle Zellen, unabhängig von der eingesetzten GDL, wurde eine höhere Stromdichte bei einer höheren relativen Feuchte erreicht. Eine ausreichende Feuchte der Membran konnte unter trockenen Bedingungen selbst durch den Einsatz von Referenz GDL I (20%

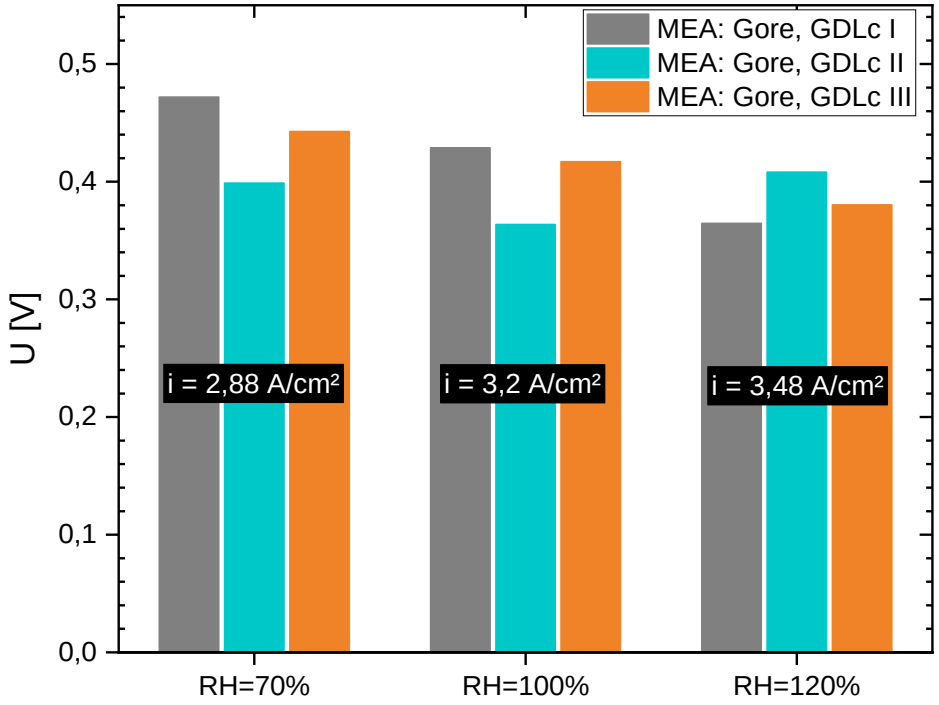

Abbildung 70: Für Zellen mit der Gore MEA und modifizierte GDL I, II und III gemessene Zellspannung in 25 cm² Zell-Hardware bei höchsten Stromdichte, die alle drei Zellen erreichen konnten unter drei unterschiedlichen Betriebsbedingungen; Trockener Betrieb mit RH=70% (RH≡ relative Feuchte); Feuchter Betrieb mit RH=100% und Überfeuchter Betrieb mit RH=120%.

PTFE in der MPL) nicht erreicht werden. Trotz einer Kombination aus hoher Hydrophobizität der Kathoden-Elektrode und niedriger Hydrophobizität der MPL die zu einem insgesamt höheren Wassergehalt in der Zelle geführt hatte, konnte nur eine verhältnismäßig geringe schlechte Zellleistung erreicht werden

Die aus den Simulationen abgeleitete Verbesserung des Wasserhaushalts durch Ähnlichkeit der Benetzbarkeit von MPL und Katalysatorschicht hat sich anhand der aufgenommenen Strom-Spannungs-kurven der Zellen mit entsprechender Kombination bestätigt.

Im Vergleich der Zellen mit der hydrophoben MEA I-II (5 Gew.% PTFE) hat die mit der hydrophobsten GDL II ab einer relativen Feuchte von 100% die höchste Spannung. Der gleichzeitige Einsatz von hydrophober MEA und hydrophober Kathoden-MPL begünstigt die Abfuhr von überschüssigem Wasser und somit die Leistung der Zelle (siehe Abbildung 71).

Basierend auf den erreichten Ergebnissen ist es von großem Interesse, die Verteilung von Wasser innerhalb der Zellen mit den modifizierten MEAs und MPLs mittels Neutronen-

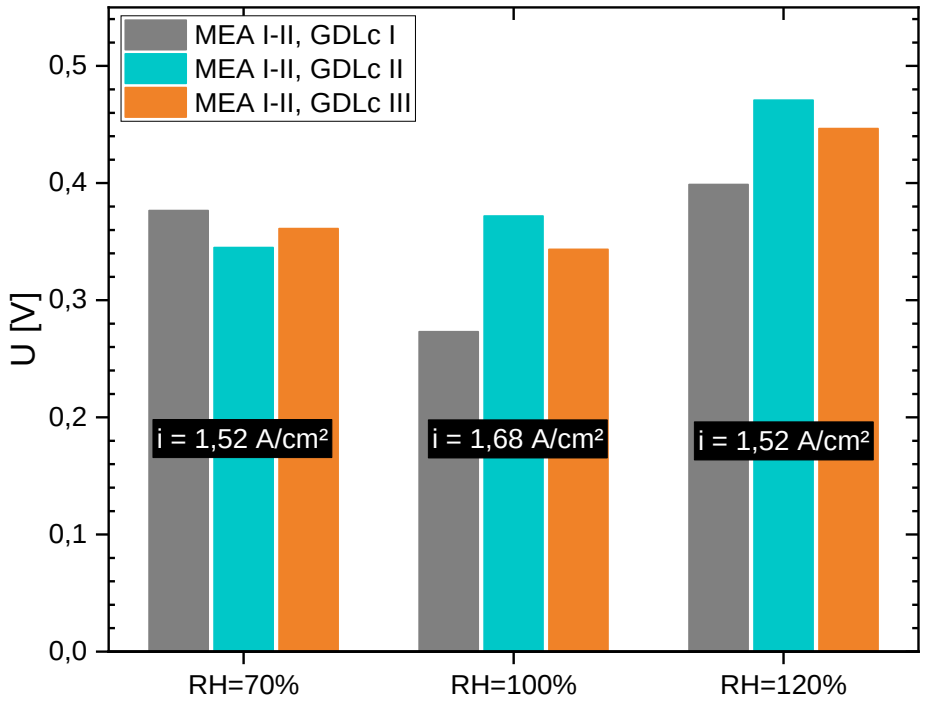

Abbildung 71: Für Zellen mit der hydrophoben MEA I-II und modifizierter GDL I, II und III gemessene Zellspannung in 25 cm² Zell-Hardware bei der höchsten Stromdichte, die alle drei Zellen erreichen konnten unter drei unterschiedlichen Betriebsbedingungen; Trockener Betrieb mit RH=70% (RH≡ relative Feuchte); Feuchter Betrieb mit RH=100% und Überfeuchter Betrieb mit RH=120%.

Radiographie und –Tomographie zu untersuchen. Eine spezielle Miniaturzelle mit 8 cm² Aktivfläche wurde für diese Aufnahmen eingesetzt.

Für die Zellen mit Referenz MEA I-I (0% PTFE) konnte, ähnlich zu dem beobachteten Verlauf der 25 cm² Zelle, die höchste Leistung mit der Referenz-Kathoden-GDL I gemessen werden. Diese Kombination von GDL I und MEA I-I zeigte in den Radiographie Aufnahmen einen geringen Wassergehalt. Diese Zelle ist in der Wasserabfuhr der Zelle mit der hydrophoben GDL II überlegen und zeigt dementsprechend eine höhere Leistung.

Für die hydrophobe MEA I-II (5 Gew.% PTFE) konnten dagegen keine den Erwartungen entsprechenden Ergebnisse erreicht werden. Die hydrophobe GDL II konnte die Leistung nicht verbessen, sogar die Zelle mit Referenz-GDL I hatte eine höhere Leistung bei 1 A/cm² erreicht. Aus den radiographischen Aufnahmen kann keine eindeutige Aussage hierzu getroffen werden, da alle drei Zellen eine sehr ähnliche Wassermenge innerhalb aller Schichten zeigen.

Die Neutronen-Messungen wurden wie erwähnt mit einer speziellen Hardware durchgeführt, welche eine gute Abbildungsqualität ermöglicht, deren Eigenschaften aber

andererseits die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den Brennstoffzellentests in der 25 cm² Zelle beeinträchtigen kann. Außerdem wurde, um Wasser in der Zelle überhaupt sichtbar zu machen, absichtlich eine erhöhte Wasser-Kondensation in der Zelle erzwungen. Zu diesem Zweck wurden die Messungen unter einer niedrigen Temperatur von 50°C durchgeführt. Für eine Nullgradienten-Verteilung des Stroms und dementsprechend des Wassers während der Messungen, wurden die Zellen überstöchiometrisch betrieben.

Mittels Tomographie-Aufnahmen wurde ein Vergleich des Sättigungsgrads der Porenstruktur der Schichten für die Zellen mit der hydrophoben MEA I-II ermöglicht. Für die Zelle mit der hydrophoben GDL II wurde unter dem Kanalbereich innerhalb der GDLs und MEA erwartungsgemäß die niedrigste Wassersättigung gemessen [171]. Unter dem Stegbereich ist aber die Zelle mit GDL I weniger gesättigt. Eine Begünstigung des Wasserhaushalts durch die Auswahl von einer hydrophoben GDL konnte hier nicht beobachtet werden. Dagegen ist eine deutliche Verschiebung der Wasserverteilung von der Kathode zur Anode dieser Zelle in den Bildern sichtbar.

Eine Untersuchung des Wasserhaushalts im massentransportlimitierten Betriebsbereich war in der aktuellen Bildgebungszelle nicht möglich. Anhand der Ergebnisse der 25 cm² Zelle ist zu erwarten, dass der Einfluss des Wassertransports der modifizierten MPLs durch Aufnahmen bei sehr hohen Stromdichten detektierbar wird. Immerhin konnte für diese Zellen ein Zusammenhang zwischen dem Sättigungsgrad der Schichten und der Zellleistung beobachtet werden. Ähnlich zu verschiedenen Studien [171], [172] zeigt die mit weniger Wasser gesättigte Zelle 1-3 mit der hydrophoben MEA I_II und Referenz-GDL I eine höhere Zellleistung.

7.2 Einfluss der Porosität der MPL auf Leistung und Wasserhaushalt bezüglich der MEA

Im Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Anpassung der Porenstrukturen der Mikroporösen Schicht (MPL) an die der Membran Elektroden Einheit (MEA) auf die Performance und den Wasserhaushalt der PEM Brennstoffzelle untersucht. Ebenso wurde die Anpassung der Porenstruktur der Mikroporösen Schicht (MPL) an das GDL-Substrat analysiert. Verschiedenste Studien haben sich mit der Untersuchung des Einflusses der Porenstruktur der Gasdiffusionslage auf das Verhalten der PEM Brennstoffzelle beschäftigt. In Kapitel 3 wurde der Einfluss der Porenverteilung und Porosität der Kathoden-MPL auf den Wasserhaushalt der Zelle anhand mehrerer Studien

angesprochen. In [100]–[102], [105] wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Porosität der MPL sowie der Einsatz von extra Poren in der Porenstruktur der MPL zur Verbesserung der Sauerstoffdiffusion sowie des Wasserhaushalts und somit zur Verbessrung der Zellleistung führt.

Die zugrundeliegende Idee in dieser Arbeit ist, dass in einer optimierten Porenstruktur der MPL kleinere Poren zum Transport der Reaktanden zum Ort der Reaktion genutzt werden. Parallel dienen Großporen zum Transport des durch die elektrochemische Reaktion an der Katalysatorschicht produzierten Wassers durch die GDL zu den Kanälen. Somit werden die Gas-Pfade weniger oder nicht durch die Wassersättigung blockiert.

Zur Modifikation der Porosität der MPL wurden monodisperse, kugelförmige PMMA-Partikel der Firma Chemisnow® in der MPL-Tinte eingesetzt. Während der Sinterprozesse der Schichten werden die Partikel vollständig zu gasförmigen Produkten zersetzt, so dass an der Stelle der PMMA-Partikel kugelförmige Poren entstehen. Drei unterschiedliche Tinten wurden vorbereitet. Eine beinhaltete keine PMMA-Partikel (Referenz MPL Tinte I). Beschichtet auf SGL 29 BA Substrat bzw. auf Freudenberg Substrat ergab diese dann die GDLs I und VI. In der zweiten Tinte sind 30 µm Chemisnow® eingesetzt (MPL IV), welche auf SGL 29BA Substrat beschichtet die GDL IV, und auf Freudenberg Substrat die GDL VII ergab. Die dritte MPL ist doppellagig. Die erste Lage beschichtet auf dem jeweiligen Substrat entspricht MPL IV (GDL IV / VII). Für die zweite Lage dieser MPL wurden 1,5 µm Chemisnow®-Partikel in der Tinte eingesetzt. Diese MPL auf SGL 29BA Substrat beschichtet ergab die GDL V und auf Freudenberg Substrat die GDL VIII. Durch die Hinzugabe der Porenbildner in der MPL-Schicht wurde immer eine um 10% höhere Porosität erzielt.

An erster Stelle wurde der Einfluss der Kombination der Kathoden-MPL mit den unterschiedlichen Substraten untersucht. Das Freudenberg-Substrat hat im Vergleich zu dem SGL-Substrat eine niedrigere Porosität mit kleinere Poren, so dass eine tiefere Eindringung der MPL-Tinte in der Porenstruktur des SGL-Substrats zu erwarten war. Diese hat sich anhand der REM Bilder bestätigt. Die Eindringung der MPL-Tinte in die Großporen des SGL-Substrats hat eine Reduzierung der Gesamt-Porosität der GDL zur Folge. Dagegen wird durch die verminderte Eindringung in die kleineren Poren des Freudenberg-Substrats eine Erhöhung der Porosität der GDL verursacht, das MPL-Material liegt hier eher auf. Trotzdem hatten die GDLs, die auf SGL-Materialien beschichtet waren, insgesamt ein höheres Porenvolumen. Dementsprechend lässt sich

eine höhere Permeabilität für die SGL-GDLs vermuten, welche sich durch die Luftpermeabilitätsmessungen bestätigt hat.

Durch den Einsatz von weniger porösen Freudenberg-GDLs an der Kathode wurde der Wasserhaushalt der Zelle limitiert, so dass ein steileres Absinken der Zellleistung bei höheren Stromrichten unabhängig zu der Porosität der MPL zu beobachten war. Vergleicht man die Leistung der Freudenberg-Zellen untereinander, beeinflusst eine doppellagige MPL die Leistung der Zelle positiv.

Die Zelle mit der Referenz-GDL (MPL ohne Porenbildner auf SGL Material) war nach der Beschichtung trotz gleicher Nassfilmdicke, bei der Beschichtung der MPL, auf dem Substrat dünner als die GDLs mit den poröseren MPLs. Dies ist beispielsweise anhand der nachgewiesenen höheren Permeabilität trotz der weniger offenporigen Struktur erklärbar. Das zeigt sich auch in der Zellleistung. Die Zelle hatte zwar bei niedrigen relativen Feuchten der Reaktanden eine ähnliche Leistung im Vergleich zu den anderen SGL Zellen, hatte aber bei höheren relativen Feuchten die Leistungen der anderen Zellen übertroffen. Auch bei diesen Zellen konnte eine starke Verbesserung der Leistung der Zelle beim Einsatz der doppellagigen MPL beobachtet werden.

Die Hinzugabe von großen 30 µm Poren in der MPL konnte die Steigung der Polarisationskurve im Bereich hoher Stromdichten nicht wesentlich beeinflussen. Die Ergebnisse von beiden Zellen führen zu der Vermutung, dass die einzelnstehenden großen 30 µm Poren zwar als isolierte Wasserspeicher auf der Kathode dienen, durch eine fehlende Vernetzung aber weniger dem Wassertransport nutzen. Im Gegensatz dazu haben die kleineren absichtlich erzeugten Poren in einem verbundenen Netzwerk von Poren einen positiven Einfluss auf den Wasserhaushalt und somit auch auf die Leistung der Zelle. Das Netzwerk der Mikroporen dient als Transportweg für das produzierte Wasser vom Ort der Reaktion zu den Kanälen. Damit werden die Nanoporen der MPL für die Diffusion der Gase zu der Reaktionsstelle frei, so dass die Elektroden ständig mit genügend Reaktanden versorgt werden.

In dieser Untersuchung konnte keine signifikante Auswirkung des Zusammenwirkens der künstlich erzeugten MPL-Poren mit dem Substrat beobachtet werden. Zum einen ist insgesamt eine hohe Porosität anzustreben und zum anderen, ein verbundenes Netzwerk von Mikroporen in der MPL zu erzeugen.

An zweiter Stelle wurden die auf SGL beschichteten GDLs mit unterschiedlich porösen MEAs kombiniert, um das Zusammenwirken der Kathoden-MPL und der MEA zu untersuchen. Zur Modifikation der Porosität der MEAs wurden entweder 5 Gew.% oder 10 Gew.% 0,5 µm PS-Partikel in die Katalysatortinte gemischt, welche später mittels Ethylacetat aus der CCM gewaschen wurden. Zur Untersuchung dieser Zellen wurden vor allem Neutronen-Radiographie-Bilder aufgenommen. Für die Zelle, in der weder die MEA noch die Kathoden-MPL zusätzlich erzeugte Poren hatten, konnte ein niedrigerer Wassergehalt in den Schichten im Vergleich zu den poröseren Zellen gemessen werden. Wegen des insgesamt höheren Porenvolumens der modifizierten Schichten führte eine höhere Wassermenge dennoch zu einer niedrigeren Sättigung und somit zu einer Verbesserung der Leistung der Zelle.

Durch den Einsatz der porösen MEA (5 Gew.% PS) wurde eine niedrige Sättigung der Kathoden-MPL trotz der erhöhten Wassermenge in dieser Schicht gemessen. Die poröse MEA hat die Rückdiffusion von Wasser zur Anode begünstigt, welche zu einer Erhöhung der Sättigung der Anoden-MPL im Vergleich zur Zelle ohne poröse MEA führte. Durch die höhere Diffusivität von Wasserstoff fällt dies jedoch vermutlich nicht so negativ ins Gewicht wie auf der Kathode. Demensprechend konnten erwartungsgemäß höhere Leistungen für die weniger gesättigten Zellen bei höheren Stromdichten gemessen werden [169], [170].

Der Einsatz der MEA (10 Gew.% PS) mit der höchsten Porosität in Kombination mit der am stärksten porösen Kathoden-GDL führte zu einer zu niedrigen Sättigung der Schichten, so dass die Befeuchtung der Membran während des Betriebs der Zelle nicht mehr gewährleistet war. Diese konnte anhand der schlechteren Leistung dieser Zelle im Vergleich zu den anderen Zellen nachgewiesen werden.

Die beste Leistung unter diesen Zellen wurde bei der Zelle mit der doppellagigen Kathoden-MPL erwartet. Der Wassergehalt dieser Zelle nimmt am steilsten von der Elektrode zum Kanal ab und zeigt die geringste Wassermenge innerhalb der Kathoden GDL. Diese Zelle zeigt aber gleichzeitig die höchste Befeuchtung der Membran. Die Leitfähigkeit der Membran wird durch die hohe Befeuchtung gewährleistet und die niedrige Sättigung der GDL weist auf einen funktionierenden Abtransport des produzierten Wassers aus der Zelle hin. In dieser Zelle war somit ein nahezu optimaler Wasserhaushalt gegeben. Entsprechend konnte für diese Zelle die höchste Leistung im Vergleich zu den anderen Zellen gemessen werden.

In dieser Untersuchung hat sich bestätigt, dass die in einem Netzwerk zusammen verbundenen Mikroporen einen optimalen Wasserhaushalt in der Zelle gewährleisten, dies stimmt mit Lit. [100]–[102] überein. Die Porosität der MEA sollte aber nicht zu stark erhöht werden, unabhängig von der Porosität der Kathoden-MPL. Eine zu hohe Porosität dieser Schicht kann zu einer Austrocknung der Membran und somit zur Reduzierung der Membran-Leitfähigkeit führen.

8. Ausblick

Im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit konnten mehrere Fragen über die Optimierung der Kathoden-MPL und die Optimierung der Kombination dieser Schicht mit der MEA beantwortet werden. Allerdings sind weitere Fragen noch unbeantwortet, beziehungsweise sind durch die hier gezeigten Ergebnisse neue Fragestellungen entstanden. Zu den künftig noch weiter zu untersuchenden Punkten des Einflusses der Eigenschaften der MPL auf den Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzellen gehören die im Folgenden aufgeführten Punkte:

- Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets die MPL an der Kathode modifiziert, um den Wasserhaushalt in der Zelle zu verbessern. Zur Weiterentwicklung des Verständnisses des Wasserhaushalts sollte in Zukunft auch eine Untersuchung zum Einfluss der Struktur der MPL auf der Anode durchgeführt werden. Eine Kombination der optimierten Modifikationen an beiden Elektrodenseiten ist wünschenswert.
- Die Betriebsbedingungen der Zellen zur Neutronen-Radiographie und -Tomographie in dieser Arbeit haben sich bedingt durch die Bauart und Randbedingungen der Bildgebung von den Betriebsbedingungen einer realen PEM-Brennstoffzelle unterschieden. Die Messungen wurden bei niedrigeren Temperaturen und Drücken durchgeführt, um das flüssige Wasser abbilden zu können. In Zukunft sollte eine Machbarkeitsstudie für eine Bildgebung bei realen Betriebsbedingungen durchgeführt werden. So können die erreichten Erkenntnisse für die realen Zellen direkt und ohne Einschränkung übernommen werden.
- Bei der Untersuchung der Modifikation der Porosität der MPL erwies sich die MPL mit kleinen 1,5 µm absichtlichen Poren als die optimale MPL Lage für den Wasserhaushalt in der Zelle. In weiteren Untersuchungen könnte der Volumenanteil dieser Poren noch optimiert werden. Außerdem sollten aufbauend auf den guten Resultaten der doppellagigen MPL Porositätsgradienten in der MPL vom GDL-Substrat zur Katalysatorebene genauer untersucht werden.
- Weiterhin könnte eine Messung der limitierenden Stromdichten der modifizierten Zellen ein tiefgreifendes Verständnis des Einflusses dieser Modifikationen auf den Wasser- und Gashaushalt dieser Zellen ermöglichen. Diese konnte bedingt durch Einschränkungen durch die Zellen und verwendeten Teststände im Rahmen dieser Arbeit nicht im wünschenswerten Umfang durchgeführt werden.

- Durch eine Verbesserung der MPL-Beschichtungsmethodik könnte eine höhere Flexibilität sowohl in der Schichtdicke als auch beim Einsatz von Gradienten (Hydrophobizitäts- und/oder Porositäts-Gradienten) ermöglicht werden. Hierzu könnte z.B. der Einsatz eines Sprühroboters oder einer anderen automatisierten Beschichtungstechnik überlegt werden.

9. Literaturverzeichnis

[1] "Bundesgesetzblatt." [Online]. Available: https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?start=//*%5B@attr_id=%27bgbl190s2633b.pdf%27%5D#__bgbl__%2F%2F*%5B%40attr_id%3D%27bgbl190s2633b.pdf%27%5D__1617722147776. [Accessed: 06-Apr-2021].

[2] "Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG." [Online]. Available: https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/text.xav?SID=&tf=xaver.component.Text_0&tocf=&qmf=&hlf=xaver.component.Hitlist_0&bk=bgbl&start=%2F%2F*%5B%40node_id%3D%27833062%27%5D&skin=pdf&tlevel=-2&nohist=1. [Accessed: 06-Apr-2021].

[3] "The Paris Agreement | UNFCCC." [Online]. Available: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement. [Accessed: 06-Apr-2021].

[4] "United Nations Treaty Collection."

[5] "Systemvergleich speicherbarer Energieträger aus erneuerbaren Energien | Umweltbundesamt." [Online]. Available: https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/systemvergleich-speicherbarer-energietraeger-aus. [Accessed: 06-Apr-2021].

[6] "BMVI - Regierungsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie 2016 - 2026 – von der Marktvorbereitung zu wettbewerbsfähigen Produkten." [Online]. Available: https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/G/nip-regierungsprogramm.pdf. [Accessed: 06-Apr-2021].

[7] "H2.LIVE: Wasserstofftankstellen in Deutschland & Europa." [Online]. Available: https://h2.live/. [Accessed: 06-Apr-2021].

[8] "Neue Kraftstoffe und Antriebe." [Online]. Available: https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/neue-kraftstoffe-und-antriebe-994216. [Accessed: 06-Apr-2021].

[9] A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, and A. G. Olabi, "Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art. A Reference Guide," *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, Jan. 2016.

[10] "ZSW: Leitbild." [Online]. Available: https://www.zsw-bw.de/ueber-uns/leitbild.html. [Accessed: 07-Apr-2021].

[11] U. Lucia, "Overview on fuel cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30. Elsevier Ltd, pp. 164–169, 01-Feb-2014.

[12] "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, 4 Volume Set | Wiley." [Online]. Available: https://www.wiley.com/en-us/Handbook+of+Fuel+Cells%3A+Fundamentals%2C+Technology%2C+Applications%2C+4+Volume+Set-p-9780471499268. [Accessed: 10-Jan-2021].

[13] H. Davy and J. Davy, *The collected works of Sir Humphry Davy* /. London : Smith, Elder and co., 1839.

[14] R. MELDOLA, "Christian Friedrich Schönbein, 1799–1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts," *Nature*, vol. 62, no. 1596, pp. 97–99, May 1900.

[15] W. R. Grove, " XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum ," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 14, no. 86–87, pp. 127–130, Feb. 1839.

[16] W. R. Grove, " LVI. On a new voltaic combination ," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 13, no. 84, pp. 430–431, Dec. 1838.

[17] B. Cook, "Introduction to fuel cells and hydrogen technology," *Eng. Sci. Educ. J.*, vol. 11, no. 6, pp. 205–216, Dec. 2002.

[18] "Fuel Cell Fundamentals - Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz - Google Books." [Online]. Available: https://books.google.de/books?hl=en&lr=&id=O2JYCwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&ots=RRyKROO-rh&sig=7IbGdvp_KWoH6iRO_OsdF0Bq7Wg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false. [Accessed: 10-Jan-2021].

[19] P. Kurzweil, "Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzelle," in *Brennstoffzellentechnik*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016, pp. 17–52.

[20] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd,., 2003.

[21] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, and W. Weppner, "Vehikel-Mechanismus, ein neues Modell zur Deutung der Leitfähigkeit schneller Protonenleiter," *Angew. Chemie*, vol. 94, no. 3, pp. 224–225, Jan. 2006.

[22] R. B. Ferreira, D. S. Falcão, V. B. Oliveira, and A. M. F. R. Pinto, "Experimental study on the membrane electrode assembly of a proton exchange membrane fuel cell: effects of microporous layer, membrane thickness and gas diffusion layer hydrophobic treatment," *Electrochim. Acta*, vol. 224, pp. 337–345, Jan. 2017.

[23] P. Costamagna and S. Srinivasan, "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects,"

J. Power Sources, vol. 102, no. 1–2, pp. 242–252, Dec. 2001.

[24] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 26, pp. 4896–4915, Dec. 2003.

[25] N. Zhao, Y. Chu, Z. Xie, K. Eggen, F. Girard, and Z. Shi, "Effects of Fuel Cell Operating Conditions on Proton Exchange Membrane Durability at Open-Circuit Voltage," *Fuel Cells*, vol. 20, no. 2, pp. 176–184, Apr. 2020.

[26] M. A. Salam *et al.*, "Effect of Temperature on the Performance Factors and Durability of Proton Exchange Membrane of Hydrogen Fuel Cell: A Narrative Review," *Mater. Sci. Res. India*, vol. 17, no. 2, pp. 179–191, Sep. 2020.

[27] V. R and M. M, "Performance Improvement of Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Innov. Energy Res.*, vol. 07, no. 02, 2018.

[28] D. S. Falcão, C. M. Rangel, C. Pinho, and A. M. F. R. Pinto, "Water Transport through a Proton-Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Operating near Ambient Conditions: Experimental and Modeling Studies," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 1, pp. 397–402, Jan. 2009.

[29] O. T. Holton and J. W. Stevenson, "The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Platin. Met. Rev.*, vol. 57, no. 4, pp. 259–271, Oct. 2013.

[30] R. L. Borup *et al.*, "Durability Improvements Through Degradation Mechanism Studies," Los Alamos, NM (United States), Aug. 2015.

[31] J. N. Schwämmlein, P. J. Rheinländer, Y. Chen, K. T. Freyer, and H. A. Gasteiger, "Anode Aging during PEMFC Start-Up and Shut-Down: H_2-Air Fronts vs Voltage Cycles," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. F1312–F1322, Dec. 2018.

[32] Y. Gao, W. Qu, and R. Zhu, "Impact of ionomer film on effective transport properties and performance of cathode catalyst layer of proton-exchange membrane fuel cells," *Ionics (Kiel).*, vol. 26, no. 7, pp. 3425–3435, Jul. 2020.

[33] J. Durst, C. Simon, F. Hasché, and H. A. Gasteiger, "Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 1, pp. F190–F203, Dec. 2015.

[34] J. P. Owejan, J. E. Owejan, and W. Gu, "Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure on PEMFC Performance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. F824–F833, May 2013.

[35] A. Kongkanand and M. F. Mathias, "The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 1127–1137, Apr. 2016.

[36] M. Oezaslan, F. Hasché, and P. Strasser, "Pt-Based Core–Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 19, pp. 3273–3291, Oct. 2013.

[37] M. Oezaslan, F. Hasché, and P. Strasser, "PtCu $_3$, PtCu and Pt $_3$ Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, pp. B444–B454, Jan. 2012.

[38] F. Hasché, M. Oezaslan, and P. Strasser, "Activity, Structure and Degradation of Dealloyed PtNi $_3$ Nanoparticle Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in PEMFC," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 1, pp. B24–B33, Jan. 2011.

[39] C. Zhang, S. Y. Hwang, A. Trout, and Z. Peng, "Solid-State Chemistry-Enabled Scalable Production of Octahedral Pt–Ni Alloy Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 22, pp. 7805–7808, Jun. 2014.

[40] D. Wu, X. Shen, Y. Pan, L. Yao, and Z. Peng, "Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspectives," *ChemNanoMat*, vol. 6, no. 1, pp. 32–41, Jan. 2020.

[41] O. Gröger, H. A. Gasteiger, and J.-P. Suchsland, "Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells?," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. A2605–A2622, Oct. 2015.

[42] J. N. Schwämmlein, G. S. Harzer, P. Pfändner, A. Blankenship, H. A. El-Sayed, and H. A. Gasteiger, "Activity and Stability of Carbon Supported Pt $_x$ Y Alloys for the ORR Determined by RDE and Single-Cell PEMFC Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 15, pp. J3173–J3185, Oct. 2018.

[43] J. M. Morgan and R. Datta, "Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance," *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 269–278, Apr. 2014.

[44] R. Omrani and B. Shabani, "Gas diffusion layer modifications and treatments for improving the performance of proton exchange membrane fuel cells and electrolysers: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 47, pp. 28515–28536, Nov. 2017.

[45] J. P. Owejan, T. A. Trabold, and M. M. Mench, "Oxygen transport resistance correlated to liquid water saturation in the gas diffusion layer of PEM fuel cells," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 71, pp. 585–592, 2014.

[46] M. F. Mathisas, J. Roth, J. Fleming, and W. Lehnert, "Diffusion media material and characterisation," in *Handbook of Fuel Cells volume 3*, 2003.

[47] L. Cindrella *et al.*, "Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—

A review," *J. Power Sources*, vol. 194, no. 1, pp. 146–160, 2009.

[48] "SIGRACET® Fuel Cell Components | SGL Carbon." [Online]. Available: https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracet-fuel-cell-components/. [Accessed: 20-Jan-2021].

[49] H. Markotter *et al.*, "Investigation of Fuel Cell Materials and Liquid Water Transport by Means of Synchrotron Imaging," *ECS Trans.*, vol. 45, no. 29, pp. 195–202, Apr. 2013.

[50] J. Kleemann and F. Finsterwalder, "Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers," *J. Power Sources*, vol. 190, no. 1, pp. 92–102, May 2009.

[51] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, and M. Mikkola, "Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 1, pp. 26–36, Sep. 2007.

[52] D. R. Baker, D. A. Caulk, K. C. Neyerlin, and M. W. Murphy, "Measurement of Oxygen Transport Resistance in PEM Fuel Cells by Limiting Current Methods," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 9, p. B991, 2009.

[53] M. B. Sassin, Y. Garsany, B. D. Gould, and K. Swider-Lyons, "Impact of Compressive Stress on MEA Pore Structure and Its Consequence on PEMFC Performance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 8, pp. F808–F815, May 2016.

[54] C. Simon, F. Hasché, and H. A. Gasteiger, "Influence of the Gas Diffusion Layer Compression on the Oxygen Transport in PEM Fuel Cells at High Water Saturation Levels," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 6, pp. F591–F599, Mar. 2017.

[55] M. Mortazavi, A. D. Santamaria, V. Chauhan, J. Z. Benner, M. Heidari, and E. F. Médici, "Effect of PEM fuel cell porous media compression on in-plane transport phenomena," *J. Power Sources Adv.*, vol. 1, p. 100001, Feb. 2020.

[56] S. Lazarou, K. Karavotas, E. Pyrgioti, and A. Alexridis, "PEM Fuel Cell Equivalent Circuit Models, A Review," *Power and Energy Systems*. ACTA Press.

[57] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Auflage. Wiley, 2013.

[58] Faraday, Hittorf, Kohlrausch, and V. Van't Hoff, "Die Gesetze der Elektrolyse (1833–1887)," in *Grundversuche der Physik in Historischer Darstellung*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1953, pp. 128–134.

[59] A. Arshad, H. M. Ali, A. Habib, M. A. Bashir, M. Jabbal, and Y. Yan, "Energy and exergy analysis of fuel cells: A review," *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 9. Elsevier Ltd, pp. 308–321, 01-Mar-2019.

[60] "Chapter 2: Fuel Cell Thermodynamics," in *Fuel Cell Fundamentals*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2016, pp. 25–76.

[61] A. L. Dicks and D. A. J. Rand, *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, 2018.

[62] R. O'Hayre and F. B. Prinz, "The Air/Platinum/Nafion Triple-Phase Boundary: Characteristics, Scaling, and Implications for Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 5, p. A756, Apr. 2004.

[63] H. A. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M. F. Mathias, and B. Sompalli, "Beginning-of-life MEA performance - efficiency loss contributions," in *Handbook of Fuel Cells*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[64] R. Petrone *et al.*, "A review on model-based diagnosis methodologies for PEMFCs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 17, pp. 7077–7091, Jun. 2013.

[65] H. Gasteiger, "H 2 / Air PEMFC," 2013, pp. 39–77.

[66] K. R. Cooper and M. Smith, "Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 1088–1095, Oct. 2006.

[67] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides, "A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization," *J. Power Sources*, vol. 183, no. 1, pp. 260–274, Aug. 2008.

[68] U. Pasaogullari, "Heat and water transport models for polymer electrolyte fuel cells," in *Handbook of Fuel Cells*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[69] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, pp. 2334–2342, Aug. 1991.

[70] W. Dai *et al.*, "A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 23, pp. 9461–9478, Dec. 2009.

[71] K.-D. Kreuer, "Proton Conductivity: Materials and Applications," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 610–641, Jan. 1996.

[72] B. S. Pivovar, "An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes," *Polymer (Guildf).*, vol. 47, no. 11, pp. 4194–4202, May 2006.

[73] R. C. Sellin, K. Mozet, A. Ménage, J. Dillet, S. Didierjean, and G. Maranzana, "Measuring electro-osmotic drag coefficients in PFSA membranes without any diffusion assumption," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 45, pp. 24905–24912, Sep. 2019.

[74] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 15, pp. 6040–6044, Jul. 1991.

[75] X. Ye and C.-Y. Wang, "Measurement of Water Transport Properties Through Membrane Electrode Assemblies," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 7, p. B683, 2007.

[76] J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, J. M. Sergi, S. G. Kandlikar, and T. A. Trabold, "Water management studies in PEM fuel cells, Part I: Fuel cell design and in situ water distributions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 8, pp. 3436–3444, May 2009.

[77] S. G. Kandlikar, E. J. See, M. Koz, P. Gopalan, and R. Banerjee, "Two-phase flow in GDL and reactant channels of a proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 12, pp. 6620–6636, Apr. 2014.

[78] D. A. Caulk and D. R. Baker, "Modeling Two-Phase Water Transport in Hydrophobic Diffusion Media for PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 4, p. B384, 2011.

[79] U. Pasaogullari and C. Y. Wang, "Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 3, p. A399, 2004.

[80] J. H. Nam and M. Kaviany, "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 46, no. 24, pp. 4595–4611, Nov. 2003.

[81] S. Gößling *et al.*, "Analysis of liquid water formation in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell flow fields with a dry cathode supply," *J. Power Sources*, vol. 306, pp. 658–665, Feb. 2016.

[82] J. P. Owejan, J. E. Owejan, W. Gu, T. A. Trabold, T. W. Tighe, and M. F. Mathias, "Water Transport Mechanisms in PEMFC Gas Diffusion Layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 10, pp. B1456–B1464, Oct. 2010.

[83] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, "Contact angle measurement and contact angle interpretation," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 81, no. 3, pp. 167–249, Sep. 1999.

[84] D. L. Wood, C. Rulison, and R. L. Borup, "Surface Properties of PEMFC Gas Diffusion Layers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 2, p. B195, 2010.

[85] G. Velayutham, "Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14845–14850, Nov. 2011.

[86] W.-M. Yan, D.-K. Wu, X.-D. Wang, A.-L. Ong, D.-J. Lee, and A. Su, "Optimal microporous layer for proton exchange membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 17, pp. 5731–5734, Sep. 2010.

[87] A. L. Ong, A. Bottino, G. Capannelli, and A. Comite, "Effect of preparative parameters on the characteristic of poly(vinylidene fluoride)-based microporous layer for proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 183, no. 1, pp. 62–68, Aug. 2008.

[88] S. Latorrata, P. Gallo Stampino, C. Cristiani, and G. Dotelli, "Novel superhydrophobic microporous layers for enhanced performance and efficient water management in PEM fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 10, pp. 5350–5357, Mar. 2014.

[89] S. Yu, X. Li, J. Hao, S. Liu, Z. Shao, and B. Yi, "Preparation of microporous layer for proton exchange membrane fuel cell by using polyvinylpyrrolidone aqueous solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 15681–15686, Sep. 2014.

[90] A. Öztürk, B. Fıçıcılar, İ. Eroğlu, and A. Bayrakçeken Yurtcan, "Facilitation of water management in low Pt loaded PEM fuel cell by creating hydrophobic microporous layer with PTFE, FEP and PDMS polymers: Effect of polymer and carbon amounts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 33, pp. 21226–21249, Aug. 2017.

[91] M. Ahn, Y.-H. Y.-H. Cho, Y.-H. Y.-H. Cho, J. Kim, N. Jung, and Y.-E. Sung, "Influence of hydrophilicity in micro-porous layer for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2450–2457, Feb. 2011.

[92] R. Schweiss, M. Steeb, and P. M. Wilde, "Mitigation of Water Management in PEM Fuel Cell Cathodes by Hydrophilic Wicking Microporous Layers," *Fuel Cells*, vol. 10, no. 6, pp. 1176–1180, Dec. 2010.

[93] R. Mukundan *et al.*, "Effect of Hydrophilic Treatment of Microporous Layer on Fuel Cell Performance," in *ECS Transactions*, 2010, vol. 33, no. 1, pp. 1109–1114.

[94] T. Kitahara, H. Nakajima, and K. Mori, "Hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer for enhancing performance of polymer electrolyte fuel cells under no-humidification at the cathode," *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 29–36, Feb. 2012.

[95] T. Kitahara, H. Nakajima, M. Inamoto, and M. Morishita, "Novel hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer to enhance performance of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity," *J. Power Sources*, vol. 234, pp. 129–138, Jul. 2013.

[96] T. Kitahara, H. Nakajima, M. Inamoto, and K. Shinto, "Influence of Triple MPL Coated GDL on the PEFC Performance under Low and High Humidity," *ECS Trans.*, vol. 58, no. 1, pp. 1401–1408, Aug. 2013.

[97] T. Kitahara, H. Nakajima, M. Inamoto, and K. Shinto, "Triple microporous layer coated gas diffusion layer for performance enhancement of polymer electrolyte fuel

cells under both low and high humidity conditions," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 1256–1263, Feb. 2014.

[98] S. Hirakata *et al.*, "Investigation of the effect of a hydrophilic layer in the gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell on the cell performance and cold start behaviour," *Electrochim. Acta*, vol. 120, pp. 240–247, Feb. 2014.

[99] J. H. Chun *et al.*, "Development of a novel hydrophobic/hydrophilic double micro porous layer for use in a cathode gas diffusion layer in PEMFC," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8422–8428, Jul. 2011.

[100] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, and M. D. Pritzker, "On the role of the microporous layer in PEMFC operation," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 576–579, Mar. 2009.

[101] Z. Zhan, J. Xiao, Y. Zhang, M. Pan, and R. Yuan, "Gas diffusion through differently structured gas diffusion layers of PEM fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4443–4451, Dec. 2007.

[102] Z. Zhan, J. Xiao, D. Li, M. Pan, and R. Yuan, "Effects of porosity distribution variation on the liquid water flux through gas diffusion layers of PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2, pp. 1041–1048, Oct. 2006.

[103] T. Kitahara, T. Konomi, and H. Nakajima, "Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 8, pp. 2202–2211, Apr. 2010.

[104] U. Pasaogullari, C.-Y. Wang, and K. S. Chen, "Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 8, p. A1574, Aug. 2005.

[105] C. Simon, D. Kartouzian, D. Müller, F. Wilhelm, and H. A. H. A. Gasteiger, "Impact of Microporous Layer Pore Properties on LiquidWater Transport in PEM Fuel Cells: Carbon Black Type and Perforation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. F1697–F1711, Dec. 2017.

[106] X. Wang *et al.*, "A bi-functional micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 474–479, Nov. 2006.

[107] J. M. Morgan and R. Datta, "Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance," *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 269–278, Apr. 2014.

[108] X. Wang *et al.*, "Laser-perforated gas diffusion layer for promoting liquid water transport in a proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 50, pp. 29995–30003, Dec. 2017.

[109] D. Gerteisen, T. Heilmann, and C. Ziegler, "Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 348–354, Mar. 2008.

[110] M. P. Manahan and M. M. Mench, "Laser Perforated Fuel Cell Diffusion Media: Engineered Interfaces for Improved Ionic and Oxygen Transport," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 7, pp. F322–F330, Jul. 2012.

[111] J. Haußmann *et al.*, "Synchrotron radiography and tomography of water transport in perforated gas diffusion media," *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 611–622, 2013.

[112] C. S. Kong, D.-Y. Kim, H.-K. Lee, Y.-G. Shul, and T.-H. Lee, "Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 108, no. 1–2, pp. 185–191, Jun. 2002.

[113] J. H. Chun *et al.*, "Determination of the pore size distribution of micro porous layer in PEMFC using pore forming agents under various drying conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11148–11153, Oct. 2010.

[114] H. Tang, S. Wang, M. Pan, and R. Yuan, "Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 166, no. 1, pp. 41–46, Mar. 2007.

[115] J. H. Chun *et al.*, "Development of a porosity-graded micro porous layer using thermal expandable graphite for proton exchange membrane fuel cells," *Renew. Energy*, vol. 58, pp. 28–33, Oct. 2013.

[116] A. M. Kannan, L. Cindrella, and L. Munukutla, "Functionally graded nano-porous gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells under low relative humidity conditions," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2416–2422, Jan. 2008.

[117] R. M. Aslam, D. B. Ingham, M. S. Ismail, K. J. Hughes, L. Ma, and M. Pourkashanian, "Simultaneous direct visualisation of liquid water in the cathode and anode serpentine flow channels of proton exchange membrane (PEM) fuel cells," *J. Energy Inst.*, vol. 91, no. 6, pp. 1057–1070, Dec. 2018.

[118] M. I. Rosli, D. J. Borman, D. B. Ingham, M. S. Ismail, L. Ma, and M. Pourkashanian, "Transparent PEM Fuel Cells for Direct Visualization Experiments," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 7, no. 6, Dec. 2010.

[119] A. Bazylak, "Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 9, pp. 3845–3857, 2009.

[120] S. Tsushima, K. Teranishi, and S. Hirai, "Magnetic Resonance Imaging of the Water Distribution within a Polymer Electrolyte Membrane in Fuel Cells," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 9, p. A269, 2004.

[121] S. Deabate, G. Gebel, P. Huguet, A. Morin, and G. Pourcelly, "3 In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: a critical review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 10, p. 8824, 2012.

[122] S. Chevalier *et al.*, "Synchrotron X-ray Radiography as a Highly Precise and Accurate Method for Measuring the Spatial Distribution of Liquid Water in Operating Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 2, pp. F107–F114, Dec. 2017.

[123] H. Markötter *et al.*, "Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of synchrotron X-ray radiography," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7757–7761, May 2012.

[124] H. Markötter *et al.*, "Influence of cracks in the microporous layer on the water distribution in a PEM fuel cell investigated by synchrotron radiography," *Electrochem. commun.*, vol. 34, pp. 22–24, Sep. 2013.

[125] P. Krüger *et al.*, "Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5250–5255, Jun. 2011.

[126] H. Markötter *et al.*, "Investigation of 3D water transport paths in gas diffusion layers by combined in-situ synchrotron X-ray radiography and tomography," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 9, pp. 1001–1004, Sep. 2011.

[127] N. Kardjilov, I. Manke, R. Woracek, A. Hilger, and J. Banhart, "Advances in neutron imaging," *Mater. Today*, vol. 21, no. 6, pp. 652–672, Jul. 2018.

[128] H. Krieger, "Wechselwirkung von Neutronenstrahlung mit Materie," in *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2004, pp. 213–231.

[129] N. Kardjilov *et al.*, "Neutron tomography for archaeological investigations," *J. Neutron Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 29–36, Mar. 2006.

[130] V. F. Sears, "Neutron scattering lengths and cross sections," *Neutron News*, vol. 3, no. 3, pp. 26–37, Jan. 1992.

[131] N. Kardjilov, I. Manke, A. Hilger, M. Strobl, and J. Banhart, "Neutron imaging in materials science," *Mater. Today*, vol. 14, no. 6, pp. 248–256, Jun. 2011.

[132] N. Kardjilov *et al.*, "New features in cold neutron radiography and tomography Part II: applied energy-selective neutron radiography and tomography," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 501, no. 2–3, pp. 536–546, Apr. 2003.

[133] R. J. Bellows, M. Y. Lin, M. Arif, A. K. Thompson, and D. Jacobson, "Neutron Imaging Technique for In Situ Measurement of Water Transport Gradients within Nafion in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 3, pp. 1099–1103, Mar. 1999.

[134] D. Kramer *et al.*, "In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 13, pp. 2603–2614, Apr. 2005.

[135] T. A. Trabold, J. P. Owejan, D. L. Jacobson, M. Arif, and P. R. Huffman, "In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 1 – Experimental method and serpentine flow field results," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, no. 25–26, pp. 4712–4720, Dec. 2006.

[136] J. P. Owejan, T. A. Trabold, D. L. Jacobson, D. R. Baker, D. S. Hussey, and M. Arif, "In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 2 – Transient water accumulation in an interdigitated cathode flow field," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, no. 25–26, pp. 4721–4731, Dec. 2006.

[137] I. Manke *et al.*, "Quasi– in situ neutron tomography on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 18, p. 184101, Apr. 2007.

[138] D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, J. Scholta, and I. Manke, "Neutron Tomographic Investigation of the Effect of Hydrophobicity Gradients within MPL and MEA on the Spatial Distribution and Transport of Liquid Water in PEMFCs," in *ECS Transactions*, 2018, vol. 85, no. 13, pp. 927–934.

[139] A. Mohseninia *et al.*, "Influence of Structural Modification of Micro-Porous Layer and Catalyst Layer on Performance and Water Management of PEM Fuel Cells: Hydrophobicity and Porosity," *Fuel Cells*, vol. 20, no. 4, pp. 469–476, Aug. 2020.

[140] M. Arif, D. S. Hussey, E. M. Baltic, and D. L. Jacobson, "Neutron Imaging Facility Development and Research Trend at NIST," *Phys. Procedia*, vol. 69, pp. 210–217, Jan. 2015.

[141] A. Tengattini *et al.*, "NeXT-Grenoble, the Neutron and X-ray tomograph in Grenoble," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 968, p. 163939, Jul. 2020.

[142] P. Trtik and E. H. Lehmann, "Progress in High-resolution Neutron Imaging at the Paul Scherrer Institut - The Neutron Microscope Project," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 746, no. 1, p. 012004, Sep. 2016.

[143] S. H. Williams *et al.*, "Detection system for microimaging with neutrons," *J. Instrum.*, vol. 7, no. 02, pp. P02014–P02014, Feb. 2012.

[144] P. Boillat, E. H. Lehmann, P. Trtik, and M. Cochet, "Neutron imaging of fuel cells – Recent trends and future prospects," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 5, no. 1, pp. 3–10, Oct. 2017.

[145] P. Stahl, J. Biesdorf, P. Boillat, J. Kraft, and K. A. Friedrich, "Water Distribution Analysis in the Outer Perimeter Region of Technical PEFC Based on Neutron Radiography," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 7, pp. F677–F685, Apr. 2015.

[146] I. Manke *et al.*, "Characterization of water exchange and two-phase flow in porous gas diffusion materials by hydrogen-deuterium contrast neutron radiography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, p. 244101, Jun. 2008.

[147] P. Boillat, G. G. Scherer, A. Wokaun, G. Frei, and E. H. Lehmann, "Transient observation of 2H labeled species in an operating PEFC using neutron radiography," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 9, pp. 1311–1314, Sep. 2008.

[148] "How did BER II work?" [Online]. Available: https://www.helmholtz-berlin.de/projects/rueckbau/ber/funktion_en.html. [Accessed: 25-Feb-2021].

[149] I. Manke *et al.*, "Fuel Cell Research with Neutron Imaging at Helmholtz Centre Berlin," *Phys. Procedia*, vol. 69, pp. 619–627, Jan. 2015.

[150] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, R. Woracek, and J. Banhart, "CONRAD-2: the new neutron imaging instrument at the Helmholtz-Zentrum Berlin," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, no. 1, pp. 195–202, Feb. 2016.

[151] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, A. Griesche, and J. Banhart, "Imaging with Cold Neutrons at the CONRAD-2 Facility," *Phys. Procedia*, vol. 69, pp. 60–66, Jan. 2015.

[152] N. Kojima, F. Tao, H. Mihara, and S. Aoki, "Methods for Engineering of Multicellular Spheroids to Reconstitute the Liver Tissue," *Stem Cells Cancer Hepatol.*, pp. 145–158, Jan. 2018.

[153] T. Dürig and K. Karan, "Binders in Wet Granulation," *Handb. Pharm. Wet Granulation*, pp. 317–349, Jan. 2019.

[154] "Hauschild SpeedMixer®." [Online]. Available: https://www.speedmixer.de/technologie.

[155] O. M. Orogbemi, D. B. Ingham, M. S. Ismail, K. J. Hughes, L. Ma, and M. Pourkashanian, "Through-plane gas permeability of gas diffusion layers and microporous layer: Effects of carbon loading and sintering," *J. Energy Inst.*, vol. 91, no. 2, pp. 270–278, Apr. 2018.

[156] Y. A. Lebedev, Y. M. Korolev, V. M. Polikarpov, L. N. Ignat'eva, and E. M. Antipov, "X-ray powder diffraction study of polytetrafluoroethylene," *Crystallogr. Reports*, vol. 55, no. 4, pp. 609–614, Jul. 2010.

[157] I. V. Zenyuk, D. Y. Parkinson, L. G. Connolly, and A. Z. Weber, "Gas-diffusion-layer structural properties under compression via X-ray tomography," *J. Power Sources*, vol. 328, pp. 364–376, Oct. 2016.

[158] L. A. Feldkamp, L. C. Davis, and J. W. Kress, "Practical cone-beam algorithm," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 1, no. 6, p. 612, Jun. 1984.

[159] D. Bezmalinović, J. Radošević, and F. Barbir, "Initial conditioning of polymer eelectrolyte membrane fuel cell by temperature and potential cycling.," *Acta Chim. Slov.*, vol. 62, no. 1, pp. 83–7, 2015.

[160] S. Ueda, S. Koizumi, and Y. Tsutsumi, "Initial conditioning of a polymer electrolyte fuel cells: The relationship between microstructure development and cell performance, investigated by small-angle neutron scattering," *Results Phys.*, vol. 12, pp. 1871–1879, Mar. 2019.

[161] X.-Z. Yuan, S. Zhang, J. C. Sun, and H. Wang, "A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9097–9106, Nov. 2011.

[162] A. Pournemat, F. Wilhelm, J. Haußmann, S. Vierrath, S. Thiele, and J. Scholta, "A Steady-State Monte Carlo Study on the Effect of Structural and Operating Parameters on Liquid Water Distribution within the Microporous Layers and the Catalyst Layers of PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 165, no. 13, pp. F1092–F1097, Jan. 2018.

[163] D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, P. Langner, J. Scholta, and I. Manke, "Impact of Porosity Gradients within Catalyst Layer and MPL of a PEM Fuel Cell on the Water Management and Performance: A Neutron Radiography Investigation," *ECS Trans.* , vol. 92, no. 8, pp. 135–146, Jul. 2019.

[164] A. Mohseninia, D. Kartouzian, H. Markötter, U. U. Ince, I. Manke, and J. Scholta, "Neutron Radiographic Investigations on the Effect of Hydrophobicity Gradients within MPL and MEA on Liquid Water Distribution and Transport in PEMFCs," *ECS Trans.*, vol. 85, no. 13, pp. 1013–1021, Jun. 2018.

[165] H. Markötter *et al.*, "Neutron tomographic investigations of water distributions in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks," *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 120–125, 2012.

[166] A. Zlotorowicz, K. Jayasayee, P. I. Dahl, M. S. Thomassen, and S. Kjelstrup, "Tailored porosities of the cathode layer for improved polymer electrolyte fuel cell performance," *J. Power Sources*, vol. 287, pp. 472–477, Aug. 2015.

[167] D. N. Ozen, B. Timurkutluk, and K. Altinisik, "Effects of operation temperature and reactant gas humidity levels on performance of PEM fuel cells," *Renew. Sustain.*

Energy Rev., vol. 59, pp. 1298–1306, Jun. 2016.

[168] A. Pournemat *et al.*, "Nano-scale Monte Carlo study on liquid water distribution within the polymer electrolyte membrane fuel cell microporous layer, catalyst layer and their interfacial region," *J. Power Sources*, vol. 397, pp. 271–279, Sep. 2018.

[169] P. Boillat *et al.*, "In situ observation of the water distribution across a PEFC using high resolution neutron radiography," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 4, pp. 546–550, Apr. 2008.

[170] I. A. Schneider, M. Bayer, P. Boillat, A. Wokaun, and G. G. Scherer, "Recent Insights Obtained from Local in situ Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *ECS Trans.*, vol. 16, no. 2, pp. 2009–2020, Dec. 2019.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Dena Kartouzian
Geburtsjahr	1986
Geburtsort	Teheran

Studium und Ausbildung

09/2016 – 04/2021	**Promotion**, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Baden-Württemberg, Ulm
04/2014 – 12/2015	**Masterstudiengang Verfahrenstechnik**, RWTH, Aachen, Masterarbeit: Herstellung und Charakterisierung von mikroporösen Schichten und deren Einfluss auf die Performance von PEM-Brennstoffzellen, Lehrstuhl für Technische Elektrochemie, Technische Universität München.
10/2008 – 04/2014	**Bachelorstudiengang Maschinenbau**, RWTH, Aachen, Berufsfeld: Energietechnik. Bachelorarbeit: Analyse der Versuchsplanung zur Bestimmung von Kontaktwärmeübergangskoeffizienten und Adaption des Lösungsalgorithmus des inversen Wärmeleitungsproblems
09/2004 – 10/2008	**Bachelorstudiengang Bergbau**, Amirkabir Technische Universität (Teheraner Polytechnik), Iran, Studienschwerpunkt: Abbau.
09/2003 – 06/2004	**Universitäres Vorbereitungsjahr**, Farzanegan-Kolleg, Teheran, Iran
09/2000 – 06/2003	**Gymnasium**, Farzanegan Gymnasium (National organization for development of exceptional Talents), Teheran, Iran.

Publikationen

- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, P. Langner, J. Scholta, and I. Manke, „Impact of Porosity Gradients within catalyst layer and MPL of a PEM fuel cell on the water management and performance: a neutron radiography investigation", Proceedings of EFC 2019, Naples, Italy
- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, P.Langner, J. Scholta and I. Manke, "Impact of Porosity Gradients within Catalyst Layer and MPL of a PEM Fuel Cell on the Water Management and Performance: A Neutron Radiography Investigation", Poster, 11th JOINT BER II AND BESSY II USER MEETING, Dec. 2019, Berlin, Germany
- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, P. Langner, J. Scholta, and I. Manke, "Impact of porosity gradients within catalyst layer and MPL of a PEM fuel cell on the water management and performance: A neutron radiography investigation," in *ECS Transactions*, 2019, vol. 92, no. 8.
- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, P. Langner, J. Scholta, and I. Manke, "Impact of porosity gradients within catalyst layer and MPL of a PEM fuel cell on the water management and performance: A neutron radiography investigation," Vortrag in 236th ECS Meeting, Oct. 2019, Atlanta, USA
- A. Mohseninia, D. Kartouzian (Presenter), P. Langner, M.Eppler, H. Markötter, J. Scholta, I. Manke, „Investigating the Influence of Structural Modification of MicroPorous Layer and Catalyst Layer on Performance and Water Management of PEM Fuel Cells through Neutron Tomography", Vortrag in EFCF 2019, Lucerne, Switzerland
- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, J. Scholta and I. Manke, "Neutron Tomographic Investigation of the Effect of Hydrophobicity Gradients within MPL and MEA on the Spatial Distribution and Transport of Liquid Water in PEMFCs", Poster, 10TH JOINT BER II AND BESSY II USER MEETING, Dec. 2018, Berlin, Germany
- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, J. Scholta and I. Manke, "Neutron Tomographic Investigation of the Effect of Hydrophobicity Gradients within MPL and MEA on the Spatial Distribution and Transport of Liquid Water in PEMFCs ", Poster, 16th Ulm Electro Chemical Talks (UECT), Nov. 2018, Ulm, Germany
- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, J. Scholta, and I. Manke, "Neutron Tomographic Investigation of the Effect of Hydrophobicity Gradients within MPL and MEA on the Spatial Distribution and Transport of Liquid Water in PEMFCs," in *ECS Transactions*, 2018, vol. 85, no. 13, pp. 927–934.
- D. Kartouzian, A. Mohseninia, H. Markötter, J. Scholta, and I. Manke, "Neutron Tomographic Investigation of the Effect of Hydrophobicity Gradients within MPL

and MEA on the Spatial Distribution and Transport of Liquid Water in PEMFCs," Vortrag in 233rd ECS Meeting, May 2018, Seattle, USA

- A. Mohseninia, M. Eppler, D. Kartouzian, H. Markötter, N. Kardjilov, F. Wilhelm, J. Scholta, I. Manke, "PTFE Content in Catalyst Layers and Microporous Layers: Effect on Performance and Water Distribution in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 3, p. 034509, Mar. 2021.
- A. Mohseninia, D. Kartouzian, M. Eppler, P. Langner, H. Markötter, F. Wilhelm, J. Scholta, I. Manke,, "Influence of Structural Modification of Micro-Porous Layer and Catalyst Layer on Performance and Water Management of PEM Fuel Cells: Hydrophobicity and Porosity," *Fuel Cells*, vol. 20, no. 4, pp. 469–476, Aug. 2020.
- A. Mohseninia, D. Kartouzian, R. Schlumberger, H. Markötter, F. Wilhelm, J. Scholta, I. Manke, "Enhanced Water Management in PEMFCs: Perforated Catalyst Layer and Microporous Layers," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 11, pp. 2931–2934, Jun. 2020.
- A. Mohseninia, D. Kartouzian, H. Markötter, U. U. Ince, I. Manke, and J. Scholta, "Neutron Radiographic Investigations on the Effect of Hydrophobicity Gradients within MPL and MEA on Liquid Water Distribution and Transport in PEMFCs," *ECS Trans.*, vol. 85, no. 13, pp. 1013–1021, Jun. 2018.
- A. Mohseninia, D. Kartouzian, H. Markötter, S. Sabe Sulaiman, I. Manke2, N. Kardjilov, and J. Scholta, "Influence of MEA design and gas distribution concepts on water distribution and transport inside PEMFCs using neutron imaging", Poster, 7th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells (FDFC 2017), Jan. & Feb. 2017, Stuttgart, Germany