Entwicklung neuer Simulationsmethoden zur Untersuchung des Wasserhaushalts in Brennstoffzellen-Gasdiffusionslagen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm



Vorgelegt von Katrin Seidenberger
aus Aalen

2014

Die Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von Juli 2009 bis April 2014 am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung durchgeführt.

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Joachim Ankerhold

Erstgutachter: Prof. Dr. Werner Tillmetz

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Schmickler

Tag der Promotion: 22.07.2014

"Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow.
The important thing is not to stop questioning."
–Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **vi**

Abkürzungsverzeichnis **x**

Abbildungsverzeichnis **xvii**

Tabellenverzeichnis **xix**

Kurzfassung **xxi**

Abstract **xxiii**

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation 1

1.2 Ziel der Arbeit 4

2 Grundlagen und Stand der Forschung **5**

2.1 Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle 6

2.1.1 Funktionsweise und Aufbau einer PEMFC 6

2.1.2 Thermodynamik der PEMFC 7

2.1.3 Wirkungsgrad der PEMFC 9

2.1.4 Spannungsverluste in der PEMFC 11

2.1.5 Die Gasdiffusionslage (GDL) 12

2.1.6 Die Polymer-Elektrolyt-Membran 17

2.1.7 Die Katalysatorschicht 18
2.1.8 Die Strömungsverteilerplatte 19
2.1.9 Wasserhaushalt in der PEMFC 20
2.2 Modelle zur Simulation von Wasser in einer PEMFC 26
2.2.1 Computational Fluid Dynamics (CFD) 28
2.2.2 Pore Network (PN) Modelle 29
2.2.3 Lattice Boltzmann (LB) Modelle 33
2.2.4 Weitere Modelle 35
2.3 Theorie zur Markov Chain Monte Carlo Methode 35
2.3.1 Markov-Ketten 36
2.3.2 Eigenschaften von Markov-Ketten 37
2.3.3 Metropolis-Hastings-Algorithmus 39
2.3.4 Metropolis-Algorithmus in der statistischen Mechanik 40
2.4 Verwendung von Monte Carlo Modellen 42
2.5 Benetzungseigenschaften einer GDL 43
2.5.1 Bestimmung des Kontaktwinkels von GDL-Materialien 43
2.6 Inverse Gaschromatographie 46
2.6.1 Grundsätzlicher Messvorgang bei der inversen Gaschromatographie 47
2.6.2 Bestimmung des Kontaktwinkels 48
2.7 Synchrotron-Tomographie 51
2.7.1 Synchrotron-Tomographie zur Untersuchung von Brennstoffzellen 51
2.7.2 PEMFC-Betrieb 52
2.8 Dynamik von Wassertropfen auf unterschiedlichen Oberflächen 53

3 Das Monte Carlo Modell **57**

3.1 Das Monte Carlo Modell – Ausgangsversion des kanonischen Modells . 57
3.1.1 Modelleigenschaften 58

3.1.2 Energieberechnung 59
3.1.3 Simulation eines stationären Betriebszustands 60
3.2 Neue Umsetzung der kanonischen Monte Carlo Methode 63
3.2.1 Neue Umsetzung der Energieberechnung 67
3.2.2 Simulation verschiedener Kontaktwinkel 70
3.3 Großkanonische Monte Carlo 71
3.3.1 Das µ, V, T-Ensemble 71
3.3.2 Grundgleichungen der großkanonischen MC 73
3.3.3 Chemisches Potential 74
3.3.4 Umsetzung im Modell 75
3.4 Kinetische Monte Carlo 77
3.4.1 Von der Monte Carlo Methode zur kinetischen Monte Carlo Methode – methodischer Ansatz 77
3.4.2 Übergangszustand und Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen 81
3.4.3 Konzipierung eines Modells auf der µm-Skala 84
3.5 Poröse Strukturen 90
3.5.1 Künstliche GDL-Strukturen 90
3.5.2 PTFE-Bedeckung 91
3.6 Einlesen von Realdaten 92
3.7 Technische Daten zur Implementierung 93

4 Ergebnisse **95**

4.1 Stationärer Zustand 96
4.2 Analyse-Methoden 97
4.2.1 Porenfüllungsgrad 98
4.2.2 Wasserdichte bezogen auf die Gesamtmenge an Wasser 98
4.2.3 Wasserdichte pro Ebene 99

4.2.4 Wasserverteilungen 99
4.2.5 Clusteranalyse der wässrigen Phase mithilfe des Hoshen-Kopelman Algorithmus 99
4.2.6 Mittlere Wasserverteilung für Simulationen mithilfe des kinetischen Modellansatzes 100
4.3 Experimentelle Bestimmung des inneren Kontaktwinkels einer GDL . . 101
4.4 Alterungsstudie mithilfe des ursprünglichen Monte Carlo Modells . . . 104
4.4.1 Künstliche GDL-Struktur 105
4.4.2 Reale GDL-Struktur 109
4.4.3 Vergleich der Ergebnisse 111
4.5 Ergebnisse mithilfe des neu konzipierten kanonischen Monte Carlo Modells 113
4.5.1 Simulation verschiedener Kontaktwinkel 113
4.6 Ergebnisse des großkanonischen Monte Carlo Modells 115
4.6.1 Simulation verschiedener Randbedingungen 115
4.6.2 Ergebnisse für verschiedene GDL-Strukturen 117
4.6.3 Vergleich mit experimentellen Visualisierungsdaten 122
4.7 Ergebnisse des kinetischen Monte Carlo Ansatzes 137
4.7.1 Wassertropfen auf Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften 137
4.7.2 Simulationen auf zwei unterschiedlichen Oberflächen 150
4.7.3 Mittlere Wasserverteilung beim kinetischen Modellansatz 156

5 Diskussion **165**

5.1 Charakterisierung und Bewertung der einzelnen Modelle 165
5.2 Bedeutung der Modelle für die Brennstoffzellenentwicklung, Ausblick . 168

6 Zusammenfassung und Ausblick **171**

Index **191**

Veröffentlichungen **197**

Lebenslauf **201**

Danksagung **203**

Erklärung **205**

Verzeichnis der Symbole und Bezeichnungen

Angegeben ist jeweils die Seite des ersten Vorkommens bzw. falls vorhanden der Definition oder Erkärung.

Symbol od. Bez.	Bedeutung	Seite
p	Wahrscheinlichkeit	62
r	Zufallszahl	62
C	Oberflächenkoeffizient	55
L	anfängliche Tropfengröße	54
R	Radius	54
R_0	Anfangsradius	55
S	Ausbreitungsparameter	53
α	Exponent	55
θ_D	Kontaktwinkel an der Grenzfläche flüssig / fest	53
$\tilde{F}$	Kraft	54
W_{ij}^a	Adhäsionsarbeit	49
W^c	Kohäsionsarbeit	48
ΔG	freie Oberflächenenergie	48
$\Delta G^{a,AB}$	spezifische Komponente der freien Adhäsionsenergie	48
$\Delta G_{sl}^{a,LW}$	apolare, Lifschitz-van der Waals-Komponente	50
ΔG_{ij}^a	Änderung der freien Oberflächenenergie	49

Symbol od. Bez.	Bedeutung	Seite
ΔG^a_{sl}	Adhäsionsarbeit zwischen fester und flüssiger Phase	49
γ	freie Oberflächenenergie	49
$\gamma^{\ominus}$	basischer Anteil der freien Oberflächenenergie	50
$\gamma^{\oplus}$	saurer Anteil der freien Oberflächenenergie	50
γ^d	dispersive Komponente der freien Oberflächenenergie	48
γ_{lv}	freie Oberflächenenergie zwischen flüssiger Phase und Gasphase	48
γ_{sl}	freie Oberflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase	48
γ_{sv}	freie Oberflächenenergie zwischen Festkörper und Gasphase	48
θ	Kontaktwinkel	48
Λ	thermische de Broglie Wellenlänge	74
β_2	Konstante für die Verdampfung / Kondensation	76
μ	chemisches Potential	74
μ_{Dampf}	chemisches Potential der Gasphase	74
μ_{Fluid}	chemisches Potential der Flüssigphase	74
ρ	Teilchendichte	74
h	Planck-Konstante	74
E_A	Aktivierungsenergie	82
$E_{ab,0}$	Ablösekonstante im kinetischen MC Modell	88
E_{ab}	Ablösearbeit im kinetischen MC Modell	88
ω	Rate	87
ρ	Zufallszahl	87
$\sigma_R(\nu)$	differentieller Streuquerschnitt	83
k	Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitskonstante	82
E_f	Energie des Endzustands	59
E_i	Energie des Ausgangszustands	59
ΔE	Energiedifferenz zwischen End- und Anfangszustand	59
$A = (a_{ij})$	Akzeptanzmatrix	40
P	beliebige stochastische Matrix	36

Symbol od. Bez.	Bedeutung	Seite
Q	Übergangsmatrix	40
S	Zustandsraum	36
α	Wahrscheinlichkeitsvektor	36
π	Gleichgewichtsverteilung	38
s_{ij}	beliebige symmetrische Matrix	40
M	molare Masse	67
N_G	Anzahl der Wassermoleküle innerhalb des Grenzflächenvolumens	67
V	Volumen	67
β_1	Konstante für die Teilchenbewegung im kanonischen MC Modell	67
m	Masse	67
F	Faraday-Konstante	8
N_A	Avogadro-Konstante	67
Q	Wärmemenge	10
R	allgemeine Gaskonstante	41
T	Temperatur	41
U_0	reversible Zellspannung	8
U_{th}	enthalpische Zellspannung	9
ΔG	Gibbs'sche freien Energie	8
ΔH	Änderung der Reaktionsenthalpie	8
ΔS	Änderung der Entropie	8
η_{ges}	Summe aller auftretenden Spannungsverluste	12
η_{prak}	praktischer Wirkungsgrad	11
η_{rev}	thermodynamischer Wirkungsgrad	10
k_B	Boltzmann-Konstante	63
z	Ladungszahl	8

Verzeichnis der Abkürzungen

Angegeben ist jeweils die Seite des ersten Vorkommens.

Abkürzung	**Langform, Bedeutung**	**Seite**
EDX	*energy dispersive X-ray spectroscopy*, energiedispersive Röntgenanalyse	17
IGC	*inverse gas chromatography*, inverse Gaschromatographie	46
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop	17
SEA	*Surface Energy Analyzer*	46
SMS	*Surface Measurements Systems Ltd., London*	46
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung	3
CFD	*Computational Fluid Dynamics*	27
LB	*Lattice Boltzmann*	26
PM	*Pore Morphology*	26
PN	*Pore Network*	26
VOF	*Volume of Fluid*	28
GCMC	*Grand Canonical Monte Carlo*, großkanonische Monte Carlo	71
KMC	*Kinetic Monte Carlo*, kinetische Monte Carlo	77
MCMC	*Markov Chain Monte Carlo*, Markov-Ketten Monte Carlo	36
BPP	Bipolarplatte	7
GDL	*Gas Diffusion Layer*, Gasdiffusionslage	6
MEA	*Membrane Electrode Assembly*, Membran-Elektroden-Einheit	13
MPL	*Microporous Layer*, Mikroporöse Schicht	15
NHE	*Normal Hydrogen Elecrode*, Normalwasserstoffelektrode	9

Abkürzung	**Langform, Bedeutung**	**Seite**
OCV	*open circuit voltage*, Leerlaufspannung	7
PAN	Polyacrylonitril	13
PEM	*Polymer Electrolyte Membrane*, Polymer-Elektrolyt-Membran	17
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle	6
PTFE	Polytetrafluorethylen, z.B. Teflon®	15

Abbildungsverzeichnis

2.1 Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle. 6

2.2 Vereinfacht dargestellter Zusammenhang der Eingangs- und Ausgangsenergien für eine PEMFC. 8

2.3 Theoretischer Wirkungsgrad einer PEMFC im Vergleich zum Carnotschen Wirkungsgrad als Funktion der Temperatur. 10

2.4 Typischer Verlauf der U-I-Kennlinie für eine PEMFC. 12

2.5 3D-Modell einer unverpressten GDL vom Typ 25BC von SGL. 16

2.6 EDX-Bilder einer neuen GDL SGL 25BC. Rot kennzeichnet hierbei Fluor-Atome, grün repräsentiert Kohlenstoff. 16

2.7 Transportpfade von Flüssigwasser von der Membran durch die GDL bis in den Kanal. 25

2.8 Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf zwei unterschiedlichen Oberflächen. 48

2.9 Illustration von Kohäsion und Adhesion. 49

2.10 Ausbreitung eines Flüssigkeitstropfens auf einer komplett benetzenden Oberfläche. 54

3.1 Umsetzung der Energieberechnung in der Ausgangsversion des kanonischen MC Modells. 60

3.2 Veranschaulichung des im MC Modell verwendeten Ausschnitts einer PEMFC. 61

3.3 Bestimmung der Konstanten β_1. 64

3.4 MD-Simulation einer Ansammlung von Wassermolekülen. 64

3.5 Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül als Funktion des Abstands entlang der simulierten Wassermenge. 66

3.6 Bewegung eines Wasservoxels. 68

3.7 Vernichtung eines Wasservoxels. 69

3.8 Erzeugung eines Wasservoxels. 70

3.9 Veranschaulichung des Teilchenaustausches beim großkanonischen Ensemble. 72

3.10 Anwendungsbereiche für die quantenmechanische Dichtefunktionaltheorie (DFT), Molekulardynamik (MD) und kinetische Monte Carlo (KMC). 77

3.11 Veranschaulichung des *process-type list*-Algorithmus anhand eines einfachen Beispiels. 81

3.12 Schematische Veranschaulichung der Energiebarriere, die bei einer chemischen Reaktion überwunden werden muss. 82

3.13 Veranschaulichung der potentiellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate. Der Übergangszustands liegt im Bereich δ. 84

3.14 Bewegung eines Wasservoxels in der kinetischen Monte Carlo. 85

3.15 Betrachtung der relevanten Nachbarn bei der Bewegung eines Wasservoxels. 89

4.1 Konvergenz der Häufigkeiten für Verdampfung und Kondensation. . . . 97

4.2 Prinzip des Hoshen-Kopelman-Algorithmus in drei Dimensionen im MC Modell. 100

4.3 Darstellung einer künstlichen Struktur mit und ohne PTFE. 105

4.4 Momentane Wasserverteilung in einer künstlichen GDL-Struktur nach Erreichen des stationären Zustands. 106

4.5 Mittlere Wasserverteilung nach Erreichen des stationären Zustands für unterschiedliche PTFE-Bedeckungen. 108

4.6 Reale GDL Struktur ausgestattet mit MPL und zwei unterschiedlichen PTFE-Bedeckungen. Grüne Voxel repräsentieren PTFE, graue Graphit. 109

4.7 Mittlere Wasserverteilung nach Erreichen des stationären Zustands für unterschiedliche PTFE-Bedeckungen. 110

4.8 Anteil an Wasser im GDL-Inneren für die einzelnen PTFE-Bedeckungen. 111

4.9 Prozentualer Anteil an Wasser im gesamten Porenraum als Funktion der einzelnen PTFE-Bedeckungen. 112

4.10 Resultierende Wasserverteilung auf Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften. 114

4.11 Simulation eines einfachen Volumens bei vorgegebenen äußeren Bedingungen. 116

4.12 Vergleich der untersuchten GDL-Strukturen. 118

4.13 Simulation auf einer künstlich erzeugten GDL-Struktur. Randbedingungen nach Simulation 1 aus Tab. 4.5. 120

4.14 Simulation für unkomprimiertes SGL-Material. Randbedingungen nach Simulation 1 aus Tab. 4.5. 120

4.15 Simulation auf unkomprimiertem Freudenberg-Material. Randbedingungen nach Simulation 1 aus Tab. 4.5. 121

4.16 Simulation auf unkomprimiertem SGL-Material. Randbedingungen nach Simulation 2 aus Tab. 4.5. 121

4.17 Simulation auf unkomprimiertem Freudenberg-Material. Randbedingungen nach Simulation 2 aus Tab. 4.5. 122

4.18 Verwendete Ausschnitte für die Simulationen. 124

4.19 Spiegelung eines verwendeten Ausschnitts entlang des Kanals 125

4.20 3D-Modelle der Tomogramme. 128

4.21 3D-Modell der Wasserverteilung im verwendeten Ausschnitts. 128

4.22 Experimentelle Wasserverteilungen für die GDL-Ausschnitte. 129

4.23 Auswertung der experimentellen Visualisierungsdaten. 130

4.24 Resultierende mittlere Wasserverteilung der MC Simulationen bei 50°C und einer relativen Feuchte von 99%. 131

4.25 Resultierende mittlere Wasserverteilung der MC Simulationen bei 50°C und einer relativen Feuchte von 99,5%. 131

4.26 Vergleich der mittleren Wassermenge pro Fläche für Simulation und experimentelle Visualisierung (50℃, 99% relative Feuchte). 133

4.27 Vergleich der mittleren Wassermenge pro Fläche für Simulation und experimentelle Visualisierung, (50℃, 99,5% relative Feuchte). 134

4.28 Ausbreitung von Wassertropfen ($R = 0,82 \pm 0,01\,\mathrm{mm}$) auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen. 137

4.29 Ausbreitungsradius r als Funktion der Zeit für unterschiedliche Tropfenradien und Oberflächenkontaktwinkel. 138

4.30 Neuskalierung der Kurven über den anfänglichen Tropfenradius R und eine charakeristische Zeit. 139

4.31 KMC Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 3°. . . . 142

4.32 KMC Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 43°. . . 142

4.33 KMC Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 117°. . . 143

4.34 Ausbreitungsradius $r(t)$ als Funktion der Zeit für unterschiedlich benetzende Oberflächen ($R = 25\,\mu\mathrm{m}$). 144

4.35 Ausbreitungsradius $r(t)$ als Funktion der Zeit für unterschiedlich benetzende Oberflächen ($R = 60\,\mu\mathrm{m}$). 144

4.36 Normierter Ausbreitungsradius als Funktion der Zeit. 145

4.37 Doppeltlogarithmische Auftragung des normierten Ausbreitungsradius gegenüber der radiusunabhängigen Zeit ($R = 25\,\mu\mathrm{m}$). 146

4.38 Doppeltlogarithmische Auftragung des normierten Ausbreitungsradius gegenüber der radiusunabhängigen Zeit ($R = 60\,\mu\mathrm{m}$). 146

4.39 KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 60°. 149

4.40 KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen ($\theta_1 = 100°, \theta_2 = 47°$). . . . 152

4.41 KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen ($\theta_1 = 140°, \theta_2 = 65°$). . . . 153

4.42 KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen ($\theta_1 = 64°, \theta_2 = 5°$). 154

4.43 KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen ($\theta_1 = 64°, \theta_2 = 5°$). 155

4.44 Mittlere Wasserverteilung des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 3°. 157

4.45 Mittlere Wasserverteilung des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 43°. 158

4.46 Mittlere Wasserverteilung des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 117°. 159

4.47 Mittlerer zeitlicher Verlauf der Ausbreitung eines Wassertropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 60°. 160

4.48 Mittlerer zeitlicher Verlauf der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen ($\theta_1 = 64°, \theta_2 = 5°$). 162

Tabellenverzeichnis

3.1 Übersicht über die getesteten Kontaktwinkel und die zugehörigen Werte für $\Delta\gamma$. Mit der Annahme, dass $\gamma_{sl} = 0$ ist, gilt: $\Delta\gamma = \gamma_{sv}$. 71

4.1 Oberflächeneigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten zur Bestimmung des Kontaktwinkels einer GDL 25BC gegen Wasser. 102

4.2 Experimentelle Ergebnisse für den inneren Kontaktwinkel einer SGL 25 BC GDL gemessen mithilfe des IGC. 102

4.3 Simulationsparameter für die Alterungsstudie im Rahmen des EU-Projektes DECODE. 105

4.4 Vergleich der maximalen Clustergröße für die künstliche und die reale GDL-Struktur bei unterschiedlichen PTFE-Bedeckungen. 112

4.5 Übersicht über die eingestellten Simulationsparameter. 119

4.6 Experimentelle Betriebsbedingungen. 123

4.7 Übersicht der eingestellten Simulationsparameter für die Validierungsstudie. 126

4.8 Steigungen der Kurven aus der doppelt-logarithmischen Auftragung für die unterschiedlichen Kontaktwinkel. 147

5.1 Zusammenfassung der Kernmerkmale der einzelnen MC Modelle. 167

Kurzfassung

Brennstoffzellen stellen aufgrund ihres hohen Wirkungsgrads eine zukunftsweisende Technologie dar, um den Herausforderungen hinsichtlich einer nachhaltigen Energieversorgung und Mobilität gerecht zu werden. Bei der Entwicklung von Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzellen (PEMFCs) stellt der Wasserhaushalt einen der Kernaspekte im Hinblick auf einen optimalen Zellbetrieb und eine lange Lebensdauer dar. Hierfür sind nicht nur die gewählten Betriebsbedingungen und das Zelldesign wichtig, sondern auch das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten und die jeweiligen Materialzusammensetzungen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss unterschiedlicher Materialparameter sowie der Betriebsbedingungen der Zelle auf die resultierende Wasserverteilung im Innern der porösen Struktur der Gasdiffusionslage (GDL) mithilfe verschiedener, für diese Anwendung neuartiger Modellansätze untersucht. Bei den im Rahmen dieser Doktorarbeit neu- und weiterentwickelten Modellen handelt es sich um Monte Carlo (MC) Modelle, die auf der µm-Ebene arbeiten und damit eine Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Phasen basierend auf Oberflächenenergien erlauben. In Abhängigkeit von den jeweils zu untersuchenden Parametern kann der entsprechende geeignete MC Ansatz gewählt werden.

Die Simulationsergebnisse zeigen sowohl den Einfluss von Verteilung und Größe der Poren der GDL als auch ihrer Benetzungseigenschaften auf die Wassermenge und -verteilung in ihrem Innern. Weiterhin spielt auch die Wahl der äußeren Betriebsparameter der Brennstoffzelle wie Druck, Temperatur und relative Feuchte eine wichtige Rolle. Die Ergebnisse der einzelnen Modelle konnten unter anderem mithilfe von Ergebnissen anderer Simulationsmethoden oder experimenteller Visualisierungsdaten aus Synchrotron-Tomographie-Messungen validiert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass es unter vorgegebenen Randbedingungen einen Schwellwert für den Anteil an hydrophilen Poren im GDL-Inneren gibt, der dazu führt, dass nahezu der komplette Porenraum mit flüssigem Wasser belegt ist, was zu einer Einschränkung des Gasflusses durch die GDL führen kann. Weiterhin wurde die Wasserverteilung getrennt nach Steg- und Kanalbereich untersucht, um bevorzugte Regionen für das Auftreten von flüssigem Wasser zu identifizieren. Neben der Untersuchung von stationären Wasserverteilungen konnte ein erster Ansatz für ein kinetisches Modell entwickelt werden, der die Betrachtung von zeitlichen Abläufen mithilfe der MC Methode erlaubt.

Abstract

Due to their high energy conversion efficiency, fuel cells offer a perspective to encounter the challenges regarding sustainable energy supply and mobility of the future. Water management is one of the key topics for further development of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) to ensure optimal cell operation and a long life time. For this purpose, not only the operating conditions chosen and the cell design are important, but also the interactions of the components and the respective materials.

In the present work, the influence of both different material parameters and operating conditions of the fuel cell on the water distribution resulting within the porous structure of the gas diffusion layer (GDL) are studied using various modelling approaches that are novel for this application. The models developed in the framework of this thesis are Monte Carlo (MC) models working on the µm-scale which allow for the incorporation of interactions between water and the respective materials based on surface energy values. According to the set of parameters to be investigated, the corresponding suitable MC approach can be chosen for the simulations.

The simulation results show that both the distribution and the size of the GDL pores and their wetting probabilities have a great influence on the amount of water resulting and its distribution inside the GDL. Furthermore, the choice of the external operating parameters of the fuel cell like pressure, temperature and relative humidity also plays an important role. The results of the respective models have been verified by comparing them to other simulation results or experimental visualization data from synchrotron tomography measurements.

It could be demonstrated that, under given boundary conditions, a so-called threshold value for the ratio of hydrophilic pores inside the GDL exists beyond which almost the complete pore space is blocked by liquid water which may constrain the gas flow through the GDL. Furthermore, the water distribution was studied differentiating rib and channel area to identify preferential regions for liquid water accumulations. Beyond the examination of stationary water distributions, a kinetic modelling approach was developed to examine time-dependent processes using the MC method.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Bereits seit mehreren Jahrzehnten erforscht eine Vielzahl an Wissenschaftlern und Ingenieuren alternative Energieträger, um diese bis hin zur Marktreife zu entwickeln. Dieses Bestreben ist im Hinblick auf einen sich immer weiter steigernden Energiebedarf der Industrieländer und auch derer, die diesen Status erreichen möchten, die einzige Chance, die daraus zwangsweise resultierende Resourcenknappheit zu verhindern. Auf der Suche nach umweltfreundlichen Energiequellen spielen die Wind- und Solarenergie, aber auch die Energie aus Erdwärme eine wesentliche Rolle. Allerdings reicht es nicht aus, sich nur nach neuen Energiequellen umzusehen. Vielmehr müssen auch neue Energieträger und Speichertechniken erforscht und weiterentwickelt werden. Insbesondere für die Automobilindustrie ist die Entwicklung von Brennstoffzellen und Akkumulatoren interessant. Neben der immer ersichtlicher werdenden Resourcenknappheit aufgrund der begrenzten Menge an verfügbaren Rohölquellen wird die Suche nach neuen umweltfreundlicheren Energieträgern im Verkehrsbereich auch durch die immer weiter zunehmenden Schadstoffemissionen, den Treibhauseffekt und die Feinstaubbelastung vorangetrieben. Die Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle (PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) bietet aufgrund ihres hohen Wirkungsgrads eine vielversprechende Perspektive speziell für die Automobilindustrie, aber auch für die Energieversorgung in vielen weiteren Bereichen. Wasserstoff ist ein ausgezeichneter Energieträger, da er der leichteste und sauberste Brennstoff ist und man darüber hinaus den für den Brennstoffzellenbetrieb nötigen Wasserstoff mithilfe erneuerbarer Energien herstellen kann, so dass beim Einsatz einer PEMFC keiner-

lei Schadstoffemissionen entstehen.[1] Betrachtet man speziell den Automobilsektor, so sind Reichweite und "Tankzeit" von PEMFC-Autos vergleichbar mit herkömmlichen Fahrzeugen.[2] Allerdings besteht bei der Brennstoffzelle noch Entwicklungsbedarf in der Weise, dass Leistung, Kosten und auch die Lebensdauer noch weiter optimiert werden müssen, um der Technik zur vollen Durchsetzung auch in preissensitiven Marktsegmenten zu verhelfen. Vor allem im Hinblick auf die Kosten und die Lebensdauer ist die gezielte Entwicklung von neuen Materialien und die Verbesserung der bereits vorhandenen von entscheidender Bedeutung.

Um im Automobilsektor mit Verbrennungsmotoren konkurieren zu können, müssen nicht nur Leistung und Lebensdauer von Brennstoffzellensystemen noch weiter verbessert werden, sondern auch die Kosten für die Stacks und die Gesamtsysteme. Erst wenn die Kosten für brennstoffzellenbetriebene Autos mit denen für Autos mit Verbrennungsmotoren vergleichbar sind, werden sie für den Endnutzer attraktiv. Das U.S. Department of Energy (DOE) veröffentlicht jedes Jahr einen Bericht über den aktuellen Stand in der Entwicklung von Brennstoffzellentechnologien,[2] bei dem unter anderem die finanziellen Aspekte der Brennstoffzellenentwicklung beleuchtet werden. So sind die Kosten für Brennstoffzellen für PKWs seit 2002 um mehr als 80% zurückgegangen, seit 2008 nochmals um 30%. 2011 sanken die projektierten Kosten für ein Brennstoffzellensystem im Transportbereich bei einer jährlichen Stückzahl von 500.000 Stacks erstmals auf unter 50 US$/kW. Ziel ist eine Reduzierung dieser Kosten auf nur noch 30 US$/kW bis zum Jahr 2017. Die Gasdiffusionslage (GDL), eine vergleichsweise günstige Brennstoffzellenkomponente, nimmt dennoch auch bei der Kostenreduktion eine wichtige Rolle ein, da sie insbesondere bei hohen Stromdichten oder unter sehr trockenen Betriebsbedingungen einen wesentlichen Faktor für Leistung und Lebensdauer des Gesamtsystems liefert.

Beim Betrieb einer PEMFC sind eine optimale Leistung und eine lange Lebensdauer die beiden wesentlichen technischen Ziele. Da die Lebensdauer und die Leistung nicht nur vom Zelldesign und der Betriebsführung, sondern auch von den für die einzelnen Komponenten der Zelle verwendeten Materialien und deren Wechselwirkung untereinander beeinflusst wird, muss in die Verbesserung dieser noch weitere Forschungsarbeit investiert werden. Der Wasserhaushalt in der PEMFC ist hierbei einer der Kernfaktoren für einen optimalen Zellbetrieb und eine lange Lebensdauer.[3] Eine ausreichende Befeuchtung der Membran-Elektroden-Einheit (Membrane Electrode Assembly, MEA) ist für den Brennstoffzellenbetrieb von entscheidender Bedeutung, da nur auf diese Weise eine optimale Leistung der Zelle erreicht werden kann.[4]

Durch eine Optimierung des Wasserhaushalts kann weiterhin die Lebensdauer der gesamten Brennstoffzelle verbessert werden. Ein besonderes Augenmerk wird hierbei auf die Komponente GDL, einer poröse Schicht, die sich anoden- und kathodenseitig zwischen den Strömungsverteilerplatten und der MEA befindet, gelegt. Sie dient zum einen dazu, die einströmenden Gase auf der Reaktionsschicht zu verteilen und zum anderen das entstehende Produktwasser abzutransportieren. Sie bewältigt weiterhin sowohl den Transport von Wärme als auch von Strom. Außerdem sorgt sie durch ihre mechanische Stabilität für eine gleichmäßige Kompression zwischen den Bipolarplatten und der Katalysatorschicht.[5,6] Die Materialstruktur selbst und auch die hydrophoben Oberflächeneigenschaften der GDL-Fasern haben einen entscheidenden Einfluss auf den Wasseraustrag.[7,8] Auch die Ausrüstung der GDL mit einer zusätzlichen hydrophoben mikroporösen Schicht (MPL) ist einer der Kernaspekte bei ihrer Weiterentwicklung. Diese äußerst feinporige Schicht verhindert bei trockenen Betriebsbedingungen die Austrocknung der MEA, da sie in der Lage ist, das entstehende Produktwasser zurückzuhalten. Wird die Zelle hingegen unter relativ feuchten Bedingungen betrieben, muss das entstehende Produktwasser durch die GDL bis in die Kanalstruktur der Strömungsverteilerplatten transportiert werden, wo es mithilfe des Gasstroms ausgetragen wird. Ist die GDL zu feucht, so wird der Wasseraustrag durch die entstehenden Agglomerationen von Flüssigwasser in den Poren der GDL beeinträchtigt und der Gastransport durch diese eingeschränkt. Dies wiederum beeinträchtigt die elektrochemische Reaktion und hat somit auch Auswirkungen auf die Zellleistung. Des Weiteren stehen Wasseransammlungen in den GDL-Poren im Verdacht, die hydrophobierende Beschichtung der GDL-Fasern zu reduzieren und damit die Benetzungseigenschaften zu verändern. Diese Veränderungen in der Hydrophobierung oder auch Schäden in der porösen Struktur der GDL, wie beispielsweise Faserbrüche, die beim Aufbau der Zelle entstehen können, haben einen Einfluss auf die Flüssigwassertransporteigenschaften der GDL und damit auch auf die Zellleistung und die Lebensdauer. Folglich ist ein ausgeglichener Wasserhaushalt gerade im Hinblick auf hohe Leistungsdichten eines der Kernthemen bei der Optimierung der Brennstoffzellentechnologie. Daher ist ein fundiertes Verständnis der Wirkungszusammenhänge zwischen der porösen Struktur und den Oberflächeneigenschaften der GDL und der resultierenden Wasserverteilung in dieser nötig.

Am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) werden zum einen ganze PEMFC-Stacks konstruiert, aufgebaut und untersucht, zum anderen wird an neuen MEA-Beschichtungen und verbesserten Gasverteilerplatten-Designs gearbeitet.

Darüber hinaus stellt auch die Charakterisierung der einzelnen Komponenten im Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit und Lebensdauer einen wesentlichen Schwerpunkt dar. Neben experimentellen Untersuchungen kommen am ZSW auch verschiedene Simulationsmodelle zum Einsatz. Die Entwicklung von Modellen zur Simulation von verschiedenen Vorgängen in der Brennstoffzelle oder auch eine Vollzellmodellierung können helfen die einzelnen Prozesse innerhalb des Brennstoffzellenbetriebs besser zu verstehen, sowie den Einfluss von unterschiedlichen Betriebsbedingungen auf die Lebensdauer der einzelnen Komponenten zu untersuchen, um somit gezielt Veränderungen am gesamten Zelldesign oder den einzelnen Komponenten vorzunehmen.

1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Doktorarbeit ist die Untersuchung des Wasserhaushalts in der GDL der PEM-Brennstoffzelle mithilfe von Monte Carlo (MC) Simulationen. Für die modellhafte Beschreibung von Wasseransammlungen in porösen Strukturen sollen auf der Basis eines bereits existierenden MC Modells neue Modellansätze entwickelt werden. Die entwickelten Modelle sollen auf der µm-Skala arbeiten, was die Verwendung makroskopischer, messtechnisch zugänglicher Eigenschaften, wie beispielsweise das Benetzungsverhalten gegenüber Wasser, für die Umsetzung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Materialien erlaubt. Es soll versucht werden, Wasseransammlungen im Innern der GDL insbesondere in Abhängigkeit unterschiedlicher Materialeigenschaften und Betriebsbedingungen zu untersuchen. Solche Materialeigenschaften sind beispielsweise die Porosität oder die Benetzbarkeit der einzelnen GDL-Fasern. Die äußeren Betriebsbedingungen, die unter anderem durch die Parameter Temperatur, Druck und relative Feuchte charakterisiert werden können, wirken sich wiederum auch lokal auf die resultierende Menge an flüssigem Wasser in den Poren der GDL aus. Es wird angestrebt, den Einfluss der einzelnen Parameter auf die resultierende Menge und Verteilung von Flüssigwasser zu untersuchen und damit Aussagen über kritische Parameter zu treffen. Dadurch soll es künftig möglich sein, neue GDL-Materialien gezielt zu entwickeln und im Voraus zu testen, ohne hierfür auf kostenintensive Herstellung, Zellaufbau und Tests angewiesen zu sein.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Forschung

Das vorliegende Grundlagen-Kapitel soll einerseits einen Überblick über den Aufbau und die Thermodynamik der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle geben, zum anderen werden bereits existierende Modellansätze zur Simulation des makroskopischen Verhaltens von Wasser näher erläutert. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen der Markov Chain Monte Carlo Methode, die für die Entwicklung eines Modells auf der µm-Skala benötigt werden, beschrieben. Da für die Simulation des Wasserhaushalts in der Brennstoffzellen-GDL experimentelle Werte wie beispielsweise der innere Kontaktwinkel des verwendeten Materials benötigt werden, enthält es einen Abschnitt über die Methode der inversen Gaschromatographie und die daraus resultierende Bestimmung des inneren Kontaktwinkels. Anschließend wird kurz auf die Methode der Synchrotron-Tomographie und die Visualisierung von Wasser in der GDL eingegangen, da für die Validierung des großkanonischen Modells experimentelle Ergebnisse aus derartigen Messungen herangezogen wurden. Da das kinetische MC Modell Aussagen über die Dynamik von Wassertropfen auf unterschiedlichen Oberflächen erlauben soll, werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels die grundlegenden Zusammenhänge skizziert.

2.1 Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

PEMFC steht für “polymer elektrolyte membrane fuel cell” oder “proton exchange membrane fuel cell”. In den folgenden Abschnitten werden die physikalischen Grundlagen zur PEMFC und deren Aufbau näher beschrieben.

2.1.1 Funktionsweise und Aufbau einer PEMFC

Der Aufbau und die Funktionsweise einer PEMFC ist in Abb. 2.1 dargestellt.

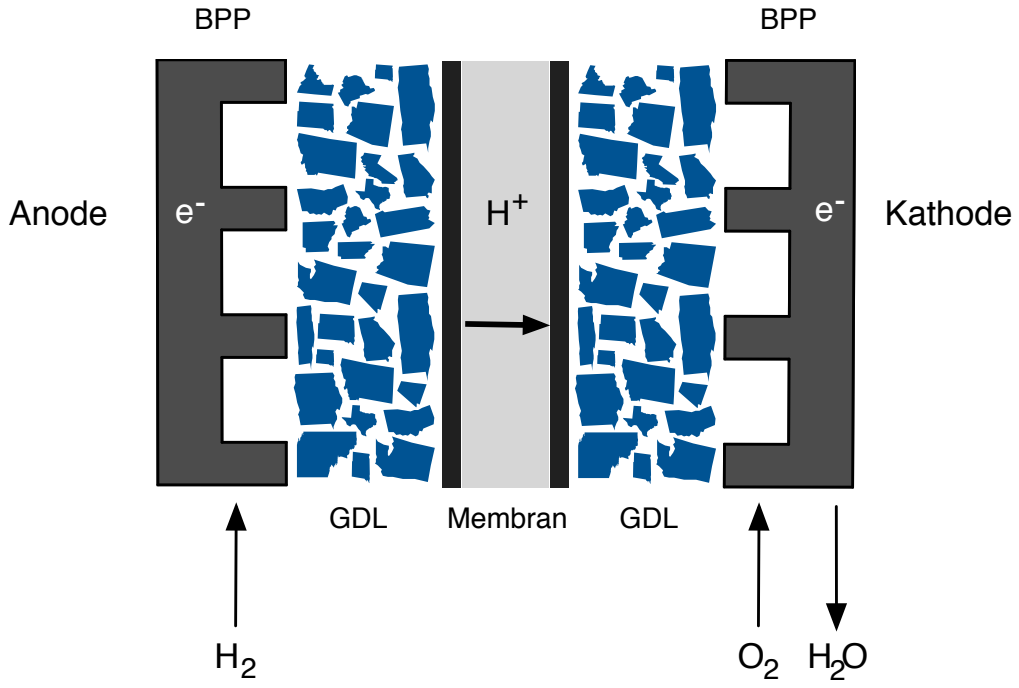


Abb. 2.1: Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle (vergleiche auch.[6])

Das Kernstück einer PEM Brennstoffzelle ist eine Polymermembran,[1,9] die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet: Auf der einen Seite ist sie undurchlässig für Gase, auf der anderen Seite ist sie protonenleitfähig. Die Membran dient demnach als Elektrolyt, der sich zwischen zwei porösen, elektrisch leitfähigen Gasdiffusionslagen (GDL) befindet. Diese bestehen beispielsweise aus Kohlefaserpapier oder auch Kohlefaservlies. Auf die verschiedenen GDL-Typen und ihre Herstellung wird weiter unten näher eingegangen. Zwischen der porösen GDL und der Membran befindet sich die

Katalysatorschicht (Elektrode), die in der Regel aus einer mit Platinpartikeln versehenen Kohlenstoffschicht besteht. Die Platinpartikel dienen hierbei als Katalysator. Die elektrochemische Reaktion der Brennstoffzelle findet an der Oberfläche dieser Katalysatorschicht statt. Die auf der Anodenseite ankommmenden Wasserstoffatome werden in Protonen und Elektronen zerlegt. Die so entstehenden Protonen werden durch die Membran transportiert, die Elektronen hingegen wandern durch die elektrisch leitfähigen GDLs, die Bipolarplatten (BPP) und den äußeren Stromkreis bis sie schließlich auf der anderen Seite der Membran ankommen. An der kathodenseitigen Elektrode treffen sie auf Protonen, die durch die Membran transportiert wurden, und auf den dort zugeführten Sauerstoff. An dieser Stelle der PEMFC kann nun Wasser in einer elektrochemischen Reaktion erzeugt werden, das anschließend über die kathodenseitige GDL abtransportiert werden muss. Diese simultan ablaufenden Reaktionen führen schließlich zu einem elektrischen Strom. Die elektrochemische Reaktion setzt sich aus den folgenden Teilreaktionen zusammen:

Teilreaktion an der Anode:

$$2H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4e^- \tag{2.1}$$

Teilreaktion an der Kathode:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \tag{2.2}$$

Gesamtreaktion:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \tag{2.3}$$

2.1.2 Thermodynamik der PEMFC

In diesem Abschnitt werden die thermodynamischen Zusammenhänge in der Brennstoffzelle näher beleuchtet. Die folgenden Betrachtungen geben Informationen über die 'open circuit voltage' (OCV) und inwieweit die Parameter Druck, Gaskonzentration und Temperatur einen Einfluss auf die Zellspannung haben (vgl. Lit.[10]). Die Zusammenhänge in einer Brennstoffzelle sind viel komplexer als beispielsweise bei einem Windrad, das mithilfe von Wind in Bewegung gesetzt wird. Die so entstehende

kinetsiche Energie wird anschließend in elektrische Energie umgewandelt. Für eine PEMFC sind diese Zusammenhänge in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

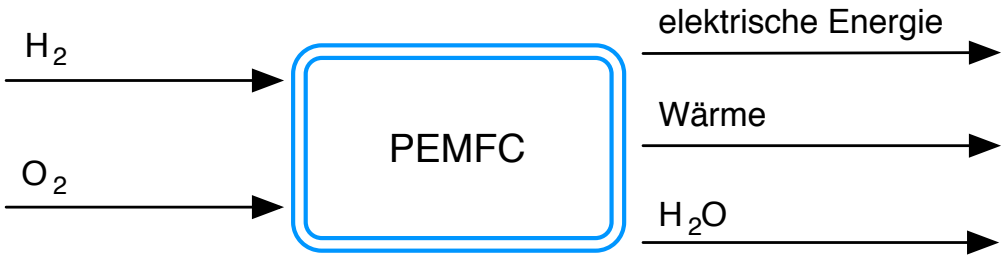


Abb. 2.2: Vereinfacht dargestellter Zusammenhang der Eingangs- und Ausgangsenergien für eine PEMFC nach Lit.[10]

Die Definition von 'chemischer Energie', die dem System in Form von H_2 und O_2 zugeführt und bei der Reaktion zu H_2O freigesetzt wird, lässt sich allerdings nicht so einfach beschreiben. Hierfür wird die Größe der Gibbs'schen freien Energie ΔG benötigt. Das ist die Energie, die dem System in Form von Nutzenergie zur Verfügung steht. Die Gibbs'sche freie Energie plus die Entropie ergeben dann die Enthalpie. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang, der auch als Gibbs-Helmholtz-Gleichung bezeichnet wird.[11]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.4}$$

ΔH bezeichnet hierbei die Änderung der Reaktionsenthalpie und ΔS die Änderung der Entropie aufgrund der elektrochemischen Reaktion.

Die reversible Nutzarbeit ΔG einer PEMFC für eine reversible Zellspannung, d.h. ohne äußeren Stromkreis, wird über die sogenannte Nernst-Gleichung beschrieben.[12]

$$\Delta G = -zFU_0 \tag{2.5}$$

z steht für die Anzahl der Elektronen, die während der elektrochemischen Reaktion ausgetauscht werden und F für die Farady-Konstante. Wird die gesamte freie Enthalpie in elektrische Energie umgesetzt, so spricht man vom Grenzfall des reversiblen Prozesses. Die Brennstoffzelle befindet sich dann im elektrochemischen Gleichgewicht. Für Standardbedingungen (25°C, 1013,25 hPa) ergibt sich für die Nutzarbeit ΔG^0:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 \\ &= \Delta H^0(\mathrm{H_2O}) - T\left[S^0(\mathrm{H_2O}) - S^0(\mathrm{H_2}) - \frac{1}{2}S^0(\mathrm{O_2})\right] \\ &= -285,83\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} + 298,15\,\mathrm{K}\cdot 0,1614\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}} \\ &= -237,13\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\end{aligned} \tag{2.6}$$

wobei die Bildungsenthalpien ΔH^0 für die Elemente H_2 und O_2 definitionsgemäß null sind. Die theoretisch erreichbare, reversible Zellspannung bei 25°C ist damit:

$$U_0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = -\frac{-237,13\,\mathrm{kJ/mol}}{2\cdot 96485\,\mathrm{C/mol}} = 1,23\,\mathrm{V} \tag{2.7}$$

Sie ist unter Normalbedingungen die Differenz der Normalpotentiale der Kathodenreaktion U_K^0 (Reduktion) und der Anodenreaktion U_A^0 (Oxidation).

$$U_0 = \Delta U^0 = U_K^0 - U_A^0 > 0 \tag{2.8}$$

Die Normalpotentiale E^0 werden definitionsgemäß als Spannung einer Halbzelle gegen die Normalwasserstoffelektrode (Normal Hydrogen Electrode = NHE) angegeben. Sie sind immer unabhängig von der Stöchiometrie.

Für die theoretisch maximale thermoneutrale bzw. die enthalpische Zellspannung ergibt sich bei 25°C:

$$U_{th} = -\frac{\Delta H^0}{zF} = -\frac{-285,83\,\mathrm{kJ/mol}}{2\cdot 96485\,\mathrm{C/mol}} = 1,48\,\mathrm{V} \tag{2.9}$$

Diese Spannung wird in der Praxis jedoch nicht errreicht. Die Reaktionsenthalpie ΔH^0 beinhaltet auch die Verdampfungswärme von Feuchte und Produktwasser.

2.1.3 Wirkungsgrad der PEMFC

Der maximale theoretische Wirkungsgrad von thermischen Wärmekraftmaschinen, ohne die Berücksichtigung thermischer und mechanischer Verluste, wird mithilfe des

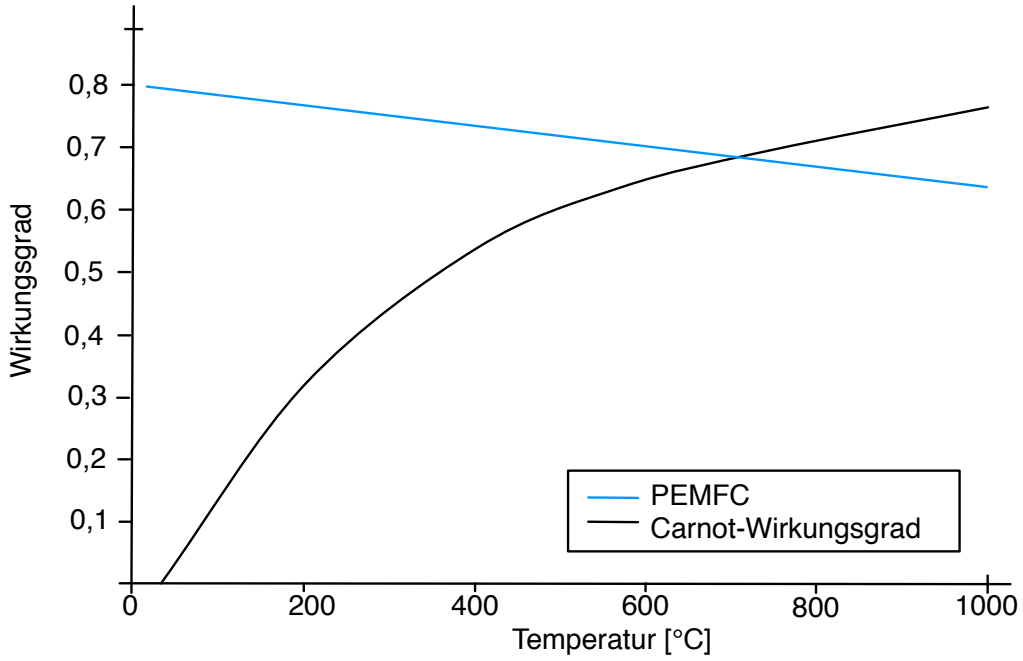


Abb. 2.3: Theoretischer Wirkungsgrad einer PEMFC im Vergleich zum Carnotschen Wirkungsgrad als Funktion der Temperatur nach Lit.[1]

Carnot-Wirkungsgrads beschrieben und gibt an, zu welchem Teil die bei der höheren Temperatur T_1 zugeführte Wärmemenge in mechanische Arbeit umgewandelt wird:[13,14]

$$\eta_{c,max} = \frac{Q_{zu} + Q_{ab}}{Q_{zu}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{2.10}$$

Hierbei ist Q_{zu} die Wärmemenge, die bei der höheren Temperatur T_1 zugeführt wird, Q_{ab} die Wärmemenge, die bei der tieferen Temperatur T_2 abgegeben wird. Der Wirkungsgrad eines Ottomotors liegt somit bei ungefähr 50%. In der Realität ist dieser jedoch deutlich niedriger und hat im Stadtverkehr beispielsweise nur noch einen Wert $< 10\%$.[14]

Für die Brennstoffzelle ergibt sich der folgende Zusammenhang für den thermodynamischen Wirkungsgrad:[1,12]

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = \frac{U_0}{U_{th}} \tag{2.11}$$

Der Wirkungsgrad ist demnach das Verhältnis aus erzeugter elektrischen Energie (re-

versible Nutzarbeit) $\Delta G = -zFU_0$ und Reaktionsenthalpie ΔH. Da bei der Brennstoffzelle elektrische Energie ohne den Umweg über mechanische oder thermische Energie gewonnen werden kann, ist es möglich, hohe Wirkungsgrade bei niedrigen Temperaturen zu erzielen. In Abb. 2.3 ist der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen gegenüber dem von Wärmekraftmaschinen in Abhängigkeit von der Temperatur anschaulich dargestellt.

Unter Standardbedingungen ergibt sich ein theoretischer Wirkungsgrad von $\eta_{rev} = 83,0\%$. Der praktische Wirkungsgrad ist geringer, da er zusätzlich vom Stromfluss in der Zelle abhängig ist:

$$\eta_{prak} = \frac{\Delta G + zF|\eta|}{\Delta H} = -\frac{zFU(I)}{\Delta H} \tag{2.12}$$

Die tatsächlich gemessene Leerlaufspannung bzw. 'open circuit voltage' (OCV) ist kleiner als die reversible Zellspannung U_0=1,23 V. An der Kathode entsteht ein sogenanntes Mischpotential: Hier wird zum einen Sauerstoff reduziert und zum anderen werden Kohle, Platin oder auch Verunreinigungen oxidiert. Weiterhin gibt es auch eine Diffusion von Wasserstoff zur Kathodeseite. Somit wird der tatsächliche Wirkungsgrad auch bei sehr kleinen Strömen um 8-16% kleiner als der theoretische Wert.

Für technisch interessante Stromdichten bei einer Klemmenspannung von 0,8 V ergibt sich ein Wirkungsgrad von $0{,}8/1{,}48 = 0{,}54$. Hierbei sind die 1,48 V die bereits erwähnte enthalpische Zellspannung bei 25°C. Bei der Berechnung des tatsächlichen Wirkungsgrads muss weiterhin berücksichtigt werden, dass 95% der eingespeisten Gase elektrochemisch genutzt werden. Der effektive Wirkungsgrad ist somit $0,95 \cdot 0,54 = 0,51$. Die für den Betrieb nötigen Hilfsysteme verbrauchen außerdem noch 10% der Energie, was schließlich zu einem Wirkungsgrad von 0,46 führt.[14] Dieser Wert liegt demnach deutlich über dem realen Wert für einen Ottomotor.

2.1.4 Spannungsverluste in der PEMFC

Die tatsächliche gemessene Zellspannung U ist eine Funktion des Stromstärke I. Je mehr Strom fließt, desto größer werden die ohmschen Verluste im Elektrolyten und an den Elektroden, was zu einer immer kleiner werdenden gemessene Zellspannung führt (vgl. auch Lit.[1,12,15]). Für die tatsächliche Zellspannung ergibt sich:

$$U(I) = U_0 - \eta_{ges}(I) \tag{2.13}$$

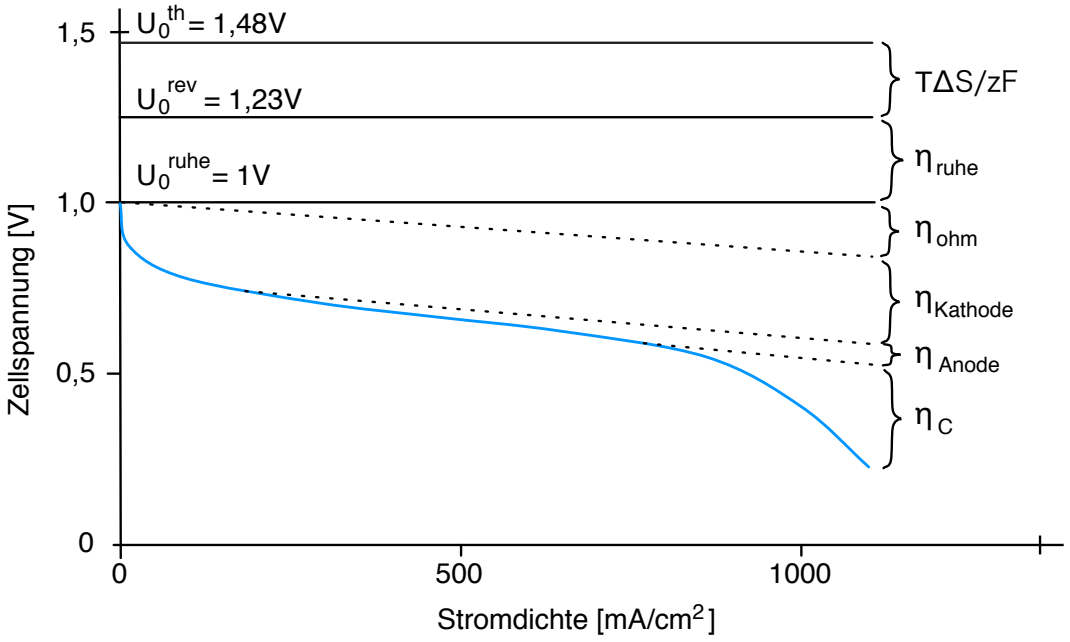


Abb. 2.4: Typischer Verlauf der U-I-Kennlinie für eine PEMFC nach Lit.[10,15,16]

$\eta_{ges}(I)$ ist hierbei die Summe aller auftretenden Spannungsverluste. Diese werden auch als Gesamtüberspannung bezeichnet und gliedern sich folgendermaßen auf:

$$\eta_{ges}(I) = \eta_{ruhe} + \eta_A(I) + \eta_c(I) + \eta_{ohm}(I) \tag{2.14}$$

Die Gesamtüberspannung besteht demnach aus Aktivierungs- η_A und Konzentrationsüberpotentialen η_c, die an beiden Elektroden auftreten, und dem ohmschen Verlust $\eta_{ohm}(I)$ aufgrund des Zellwiderstands. η_{ruhe} gibt den Unterschied zwischen der reversiblen Zellspannung und der tatsächlichen Leerlaufspannung wieder. In Abb. 2.4 ist der typische Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie inklusive der auftretetenden Überspannungen gezeichnet.

2.1.5 Die Gasdiffusionslage (GDL)

Der Name Gasdiffusionslage ist eher missverständlich, da die GDL als Komponente einer Polymer-Elektrolyt Brennstoffzelle (PEMFC) mehr als nur eine Funktion hat:[5,6]

- Gaspermeabilität: Mithilfe der GDL werden die Reaktandengase von den Kanälen des Strömungsverteilerfeldes möglichst gleichmäßig zur Katalysatorschicht

transportiert.

- Produktpermeabilität: Über die GDL wird das entstehende Produktwasser aus der Katalysatorschicht ausgetragen und über die Kanäle der Strömungsverteilerplatten abtransportiert.
- Elektrische Leitfähigkeit: Mithilfe der GDL ist die elektronische Leitfähigkiet zwischen den Bipolarplatten und der Katalysatorschicht gewährleistet.
- Wärmeleitfähigkeit: Die GDL bewältigt den Abtransport von Wärme aus der MEA zu den Bipolarplatten.
- Mechanische Stabilität: Die GDL sorgt für eine gleichmäßige Kompression zwischen den Bipolarplatten und der Katalysatorschicht.

Die heutigen GDL-Materialien, die in PEMFCs zum Einsatz kommen, bestehen aus kohlefaser-basierenden Materialien. Diese eignen sich insbesondere wegen ihrer sehr hohen Porosität (>70%) und ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit für die PEMFCs.[6] Kohlefasern wurden in den 1950ern erstmals kommerziell produziert. Da sie sich durch eine hohe Biegesteifheit, eine hohe Festigkeit und ein sehr geringes Gewicht auszeichnen, eignen sie sich für eine Vielzahl von Anwendungen. Als Ausgangspunkt für die Herstellung von kohlenstoff-basierten Diffusionsmedien wird hauptsächlich ein Mischpolymer, bestehend aus 90% Polyacrylonitril (PAN), verwendet. Die Produktion von PAN-Fasern mit Durchmessern zwischen 12 und 14 µm erfolgt in der Regel mithilfe eines Spinnprozesses aus der Polymerlösung. Vor der Carbonisierung werden die Fasern bei ca. 230°C in Luftatmosphäre stabilisiert, so dass sie bei weiteren Erhitzungsprozessen formstabil bleiben.[6] Nach der Herstellung des Ausgangsmaterials können unterschiedliche GDL-Typen hergestellt werden, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Kohlefaserpapier Bei der Herstellung von Kohlefaserpapier findet zunächst eine Carbonisierung bei 1200-1350°C unter Stickstoffatmosphäre statt. Dabei entstehen Fasern mit einem Durchmesser von $\approx 7\,\mu m$. Anschließend wird ähnlich wie im traditionellen Papierherstellungsprozess Kohlefaserpapier erzeugt.[6] Aufgrund des Herstellungsprozesses existiert oft eine bevorzugte Orientierung der Fasern in Maschinenrichtung. In einem weiteren Fertigungsschritt erfolgt die Imprägnierung des Kohlefaserpapiers mit Phenolharz.[17] Auf diese Weise kann nach und nach die gewünschte Dicke

und Dichte des Kohlefaserpapiers erreicht werden. Nach der Imprägnierung erfolgt eine Erhitzung auf 150°C in Luft, um die noch enthaltenen Lösemittel zu verdampfen und das Harz zu oligomerisieren. Nach der Imprägnierung wird das Kohlefaserpapier in gleichmäßige Stücke geschnitten.[6] In einem weiteren Ausformungsprozess bei 175°C und einem Druck von 400-550 kPa erhalten die Papierstücke die gewünschte Dicke und Dichte. Für den Fall, dass dickeres GDL-Material benötigt wird, können auch einzelne Stücke gestapelt und miteinander verbunden werden. Im letzten Schritt des Herstellungsprozesses findet nochmals eine Wärmebehandlung des Materials unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre oder auch im Vakuum statt. Das Material wird hierbei entweder nochmals carbonisiert (die Temperatur ist hierfür >1200°C) oder auch graphitisiert (T>2000°C). Bei einer Behandlung mit Temperaturen größer als 2000°C findet eine Veränderung der physikalischen Struktur der Fasern von amorphem Kohlenstoff zu kristallin lamellarem Graphit statt.[6]

Gefülltes Kohlefaserpapier Gefülltes Kohlefaserpapier wird zunächst wie das weiter oben beschriebene Kohlefaserpapier hergestellt.[6] Anstelle der Imprägnierung und der zweiten Carbonisierung bzw. der Graphitisierung wird Kohlenstoff- oder Graphitpulver hinzugegeben, um die Leitfähigkeit des Materials zu verbessern. Anschließend wird das Material beispielsweise mithilfe von PTFE gebunden, welches dem Material zusätzlich hydrophobe Eigenschaften verleiht.

Kohlefasergewebe Bei der Herstellung von Kohlefasergewebe werden PAN-Fasern mithilfe eines Webprozesses miteinander verbunden. Anschließend wird das so erhaltene Gewebe carbonisiert oder graphitisiert oder auch beides. Mithilfe von Harz wird die gewebte Struktur zusammengehalten, so dass die nötige mechanische Stabilität gewährleistet wird.[6] Ein Hersteller von Kohlefasergewebe ist beispielsweise die Firma Ballard Material Systems aus Kanada.

Kohlefaservlies Kohlefaserflies wird mithilfe von unbehandelten PAN-Fasern hergestellt. Die Fasern werden hierfür als dünnes Faservlies übereinandergelegt und anschließend mithilfe eines sehr dünnen Wasserstrahls (Dicke des Wasserstrahls: 80-150 µm) verfilzt. Bei diesem Prozess werden die Fasern teilweise senkrecht zur Vliesmatte orientiert, was einen besseren Zusammenhalt der Fasern bewirkt. Anschließend wird die erhaltene Vliesmatte bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500°C carbonisiert. Weiterhin ist eine Füllung des Vlies mit Kohlenstoff- oder Graphitpulver und

einem Binder aus Harz möglich, so dass man nach anschließender Carbonisierung bzw. Graphitisierung eine Gasdiffusionslage erhält. Die deutsche Firma Freudenberg stellt beispielsweise Gasdiffusionslagen auf diese Art her.[6]

Die Firma Toray aus Japan beispielsweise stellt papierartige GDLs her. Diese GDLs haben typischerweise eine Porosität >70%, eine Dichte von 0,5 gcm^{-3}, eine Dicke von 0,3 mm, einen elektrischen Widerstand von 0,005 Ωcm (in-plane) und eine Gaspermeabilität von 3 mm^2mm^{-1}.[17] Auch die Firma SGL hat sich auf die Herstellung papierartiger GDLs spezialisiert.

Das beim Brennstoffzellenbetrieb entstehende Produktwasser muss effizient über die Poren der Gasdiffusionslage abtransportiert werden können. Eine GDL sollte demnach hydrophobe Benetzungseigenschaften aufweisen, um eine "Flutung" der Poren mit Flüssigwasser zu verhindern. Aus diesem Grund kommt auch der Nachbehandlung und Beschichtung von GDLs eine große Bedeutung zu, da diese für einen besseren Abtransport von Flüssigwasser aus der GDL sorgen soll.[6] Im Folgenden werden diese Nachbehandlungs- / Beschichtungsmethoden kurz erläutert.

Behandlung der GDL-Fasern mit PTFE Hierbei wird eine zusätzliche Hydrophobierung der GDL-Fasern erreicht. Unbehandelte Kohlenstofffasern verändern sich während des Brennstoffzellenbetriebs, da sich die Oberflächenchemie der Fasern verändert. In der Regel sind die anodenseitigen und die kathodenseitigen GDLs PTFE-beschichtet. Der Anteil an PTFE in einer GDL liegt zwischen 5 und 30 Gew.-%. Das PTFE kann auf unterschiedliche Weise in die GDL eingebracht werden. Eine Methode ist, die GDL in eine PTFE-Suspension zu tränken und anschließend das PTFE in einem Sinterprozess bei über 350°C auf der Oberfläche zu fixieren.

Beschichtung der GDL-Fasern mit einer mikroporösen Schicht (MPL) Neben der Behandlung der gesamten GDL mit PTFE ist auch eine einseitige Beschichtung der GDL-Oberfläche mit Kohlenstoff- oder Graphitpartikeln gemischt mit einem polymeren Binder (üblicherweise PTFE) möglich. Während das Substrat Porenradien zwischen 10 und 50 µm hat (teilweise findet man auch Radien > 100 µm), findet man in der MPL hauptsächlich Porenradien zwischen 30 und 100 nm. Die MPL hat üblicherweise eine Dicke von ca. 50 µm. Mithilfe einer MPL kann zum einen das Produktwasser effizient von der Katalysatorschicht in die GDL transportiert werden, zum

anderen verringert sie den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen GDL und Katalysatorschicht.

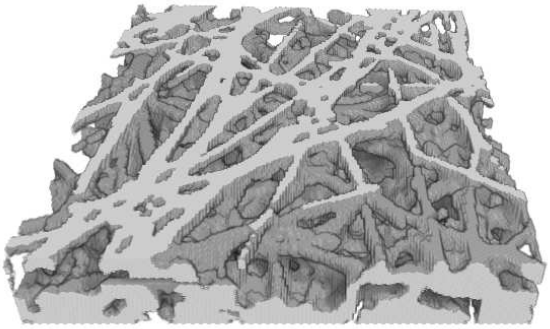
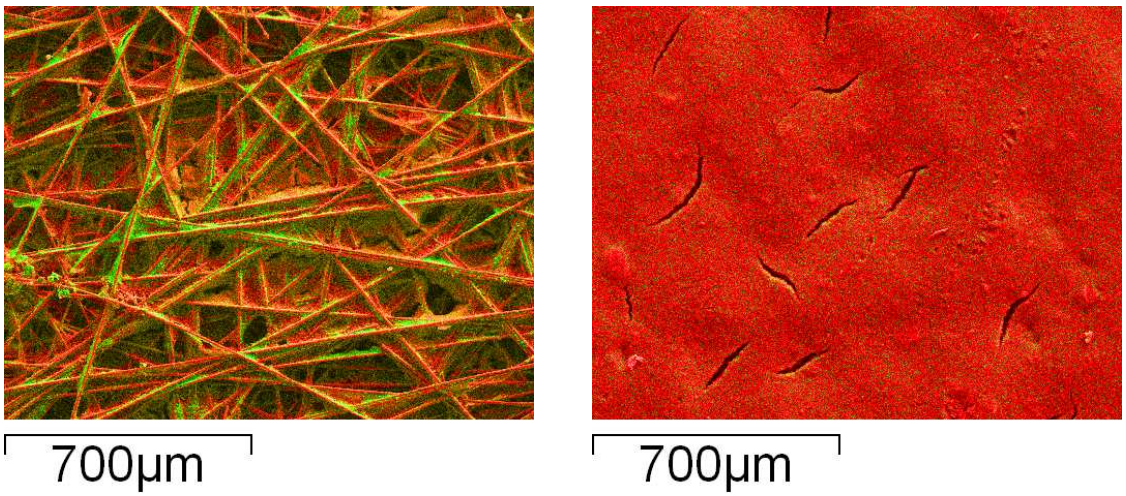


Abb. 2.5: 3D-Modell einer unverpressten GDL vom Typ 25BC von SGL.

Zur Veranschaulichung wird hier eine Struktur einer GDL vom Typ 25BC (GDL SIGRACET®, SGL CARBON GMbH, Meitingen, Deutschland) gezeigt, die mithilfe des am ZSW zur Verfügung stehenden µ-CT mit einer Auflösung von 5 µm gescannt wurde (siehe Abb. 2.5). Dieses Material hat einen 5% Anteil an PTFE im Substrat und 23% PTFE in der MPL. Der Anteil an PTFE ist jeweils in Gew.-% angegeben.[18]



(a) Substrat einer SGL 25BC (b) MPL einer SGL 25BC

Abb. 2.6: EDX-Bilder einer neuen GDL SGL 25BC. Rot kennzeichnet hierbei Fluor-Atome, grün repräsentiert Kohlenstoff.

Des Weiteren sind in Abb. 2.6 EDX-Aufnahmen (EDX steht für energy dispersive X-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenanalyse) der Substrat- und der MPL-Seite für dieses GDL-Material gezeigt, die einen Einblick in die Fluor- und Kohlenstoffver-

teilung der Substrat-Fasern und der MPL ermöglichen. Es wird deutlich, dass die MPL-Oberfläche deutlich mehr Fluor aufweist als das Substrat, was an der vorherrschenden roten Färbung zu erkennen ist. Nur an den Rissen oder auch "Cracks" der MPL-Oberfläche dominiert Kohlenstoff.

2.1.6 Die Polymer-Elektrolyt-Membran

Die Polymer-Elektrolyt-Membran ist das Herzstück der PEM-Brennstoffzelle und muss folgende Eigenschaften aufweisen:[19]

- Sehr gute Protonenleitfähigkeit,
- Sehr geringe elektrische Leitfähigkeit (Isolator),
- Gute mechanische und chemische Stabilität.

In den 1970ern entwickelte Du Pont eine perfluorierte Membran mit einer PTFE-haltigen Grundstruktur, die der Membran eine gute Stabilität verschaffte.[19,20] Diese ist bis heute unter dem Namen "Nafion®" bekannt und wurde schnell zur Standardmembran in den PEM-Brennstoffzellen, wo sie auch heute noch wegen ihrer sehr guten Protonenleitfähigkeit, mechanischen und chemischen Stabilität eingesetzt wird.[21] Der Nachteil an Nafion®-haltigen Membranen liegt im sehr komplexen Herstellungsprozess, wodurch Kosten in Höhe von $700 pro Quadratmeter Membran entstehen (siehe auch Lit.[19]). Die Dicke einer Membran liegt je nach Hersteller zwischen 10 und 100 µm (18 µm für Gore™ 18 und 175 µm für Nafion® 117).[20]

Die Leistung einer Membran hängt im Wesentlichen von zwei Dingen ab: Zum einen von der Befeuchtung und zum anderen von ihrer Dicke.[19] Die Protonen-Leitfähigkeit der Membran hängt von ihrer Befeuchtung dahingehend ab, dass ein höherer Feuchtegrad in der Membran zu einer besseren Leitfähigkeit führt. Eine zu starke Befeuchtung der Membran kann jedoch zu einer Flutung der Kathode führen, was wiederum die Oxidationsreaktion behindert. Dieses Phänomen des "elektro-osmotischen drags" findet man häufig bei Nafion®-behandelten Membranen. Der elektro-osmotische drag wurde experimentell von Zadowzinski et al.[22] untersucht. Der sogenannte "elektro-osmotic drag coefficient (EODC)" ist ein quantitaives Maß dafür, wie viele Wassermoleküle pro Proton (unabhängig vom Typ der Nafion®-Membran) transportiert werden.

Eine Möglichkeit die Leistung einer PEMFC zu verbessern besteht darin, die Dicke der Membran zu verringern, was zu einer Verringerung des elektroosmotischen Wassertransports führt.[19] Allerdings kann die Dicke der Membran nicht beliebig verringert werden, da sie sonst an mechanischer Stabilität verliert und auch an Lebensdauer einbüßt.

2.1.7 Die Katalysatorschicht

Die Katalysatorschicht einer PEMFC muss die nachfolgenden Anforderungen erfüllen:[9,23]

- Elektrische Leitfähigkeit und Protonenleitfähigkeit,
- Bildung einer möglichst homogenen Mischung mit dem Ionomer,
- Zuführung der Reaktanden zu den Katalysator-Partikeln und Abführung des Produktwassers,
- Hohe Reaktionsrate,
- Geringe Kosten.

Um diesen gerecht zu werden, besteht die Katalysatorschicht überwiegend aus Kohlenstoff, der mit kleinen Platin-Partikeln ausgestattet ist. Zusätzlich wird eine Ionomerlösung zugegeben, die wiederum die Protonenleitfähigkeit der Katalysatorschicht gewährleistet. Mithilfe der Ionomerschicht wird eine elektrolytische Anbindung des ganzen Clusters erreicht.[24]

Der Katalysator wird in Form einer sogenannten “Tinte” als dünne Schicht, deren Dicke in der Größenordnung der Membran selbst liegt, auf die Membran aufgebracht.[25] Da die Katalysatorschicht sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode die Schicht ist, in der jeweils die Reaktionen ablaufen, ist es entscheidend, dass die Platin-Partikel oder auch die Platinlegierung einen sehr guten Kontakt zur jeweiligen GDL und zur Membran hat.[26] Da Platin sehr teuer ist, wird versucht mit immer geringeren Mengen auszukommen, ohne dabei die Zellleistung zu vermindern. Für die Brennstoffzellenentwicklung im Automobilsektor konnten Ahluwalia et al.[27] zeigen, dass eine Reduzierung der Platinbeladung der Membran auf die Hälfte (von 0,29 auf 0.14 g Platin pro kW) zwar einen Verlust in der Leistung des Brennstoffzellensystems von

etwa 10% bewirkt, dies jedoch die Kosten für den Stack um mehr als 46% senken kann. Um dies zu erreichen, wird die Katalysatorschicht beispielsweise durch Sputtern auf die Membran aufgebracht.[26] Neben Platinlegierungen werden auch Konzepte wie Pt-Monolagen oder gar Pt-freie Katalysatorschichten zur Optimierung und Kostenreduzierung erforscht.[28] Soboleva et al.[29] zeigten weiterhin, dass die Mikrostruktur der Katalysatorschicht einen großen Einfluss auf die Wassersorption und damit auch auf die Zellleistung hat. Je größer der Anteil an Poren mit einem Porenradius $<$ 20 nm, desto mehr Wasser bleibt in der Katalysatorschicht zurück. Außerdem bewirkt die Einbringung von großen Mengen des Ionomers eine Zunahme der Wassersorption. Sie empfehlen daher, den Anteil des Ionomers für die Kathode und die Anode unterschiedlich hoch zu wählen und darüber hinaus auch die jeweiligen Betriebsbedingungen anzupassen.

2.1.8 Die Strömungsverteilerplatte

Die Strömerverteilerplatten haben innerhalb der PEMFC folgende Aufgaben:[9]

- Leitung des elektrischen Stroms,
- Ermöglichung / Steuerung des Gasflusses,
- Wärmeleitung,
- Abtransport des entstehenden Produktwassers.

Für die Gewährleistung dieser Aufgaben werden geeignete Designs für die Strömungsverteilerplatten und auch geeignete Materialien benötigt. Metha und Cooper[30] geben in ihrem Review-Artikel einen guten Überblick über verwendete Designs und Materialien. Neben Geradkanalstrukturen für Strömungsverteilerplatten gibt es auch serpentinenartige Strukturen oder Interdigitated-Strömungsverteilerplatten.[9] Als Materialien werden nicht-poröse Graphitplatten, beschichtete Metallplatten oder auch Graphitkomposit-Platten verwendet.[30] Die verwendeten Materialien müssen sich durch Korrosionsbeständigkeit, Herstellbarkeit und überschaubare Produktionskosten auszeichnen, um für die Serienproduktion eingesetzt werden zu können. Nicht-poröse Strömungsverteilerplatten zeichnen sich dadurch aus, dass sie während des Betriebs chemisch besonders stabil sind. Sie werden sowohl aus natürlich vorkommendem als auch aus synthetischem Graphit hergestellt. Metallische Varianten hingegen müssen

beispielsweise mit Graphit, leitfähigen Polymeren oder auch Metallnitriden beschichtet werden, um Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Durch Korrosion der Strömungsverteilerplatten kommt es zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstands der Zelle, was Auswirkungen auf die Zellleistung hat. Bei Komposit-Platten unterscheidet man zwischen kohlenstoffbasierten und metallbasierten Varianten.

Beim Aufbau eines Brennstoffzellenstacks wird die Strömungsverteilerstruktur auf beiden Seiten der Strömungsverteilerplatte benötigt, wobei die eine Seite die Aufgaben der kathodenseitigen Platte übernimmt, die andere die der anodenseitigen Platte. Man spricht dann auch von einer sogenannten Bipolarplatte.[9] Im Inneren einer solchen Bipolarplatte befindet sich meist noch ein Kühlmittel-Strömungsverteilerfeld für Wasser zum Abtransport der entstehenden Wärme.

2.1.9 Wasserhaushalt in der PEMFC

Für die Leistung und den effizienten Betrieb einer PEMFC ist der Wasserhaushalt von entscheidender Bedeutung.[31] Um eine gute Protonenleitfähigkeit in der Membran zu erhalten, muss diese ausreichend befeuchtet werden. Sind die Betriebsbedingungen jedoch zu feucht, so kann das entstehende Produktwasser nicht mehr ausreichend abtransportiert werden, was zu einer Flutung der GDL-Poren führen kann. Weiterhin kann auch der Sauerstofftransport hin zur aktiven Schicht eingeschränkt werden, was wiederum zu einer Verringerung der Leistung der Brennstoffzelle führt. Der Wassertransport in den verschiedenen Komponenten der PEMFC hängt von den jeweiligen Betriebsbedingungen ab. Des Weiteren beeinflussen auch die geometrischen Eigenschaften der Strömungsverteilerstrukturen sowie die physikalischen Eigenschaften der Membran und der GDL den Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle.[32] Die GDL spielt wie bereits in Abschnitt 2.1.5 erwähnt eine entscheidende Rolle für die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Allerdings kann die Verbesserung mancher Eigenschaften der GDL dazu führen, dass wiederum andere negativ beeinflusst werden. So wird durch Erhöhung der GDL-Porosität zwar die Luft- und Wasserpermeabilität erhöht, jedoch muss man dann eine Verminderung der mechanischen Stabilität sowie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit in Kauf nehmen.[31]

Der Wassertransport durch die GDL wird im Wesentlichen durch folgende Faktoren beeinflusst:[31]

- GDL-Dicke,

- Zusätzliche MPL,
- Imprägnierung,
- PTFE-Gehalt der GDL,
- Porosität von Substrat und MPL,
- Kompression der GDL.

Für stationäre Betriebsbedingungen nimmt der Wassertransport durch die GDL für höhere Porositäten und Kontaktwinkel des Materials gegen Wasser zu. In diesem Fall sind die Transportpfade durch die GDL und damit auch der Transportwiderstand kleiner.[31,33] Je dicker hingegen die GDL ist, desto stärker nimmt der Wassertransport durch die Poren der GDL ab.

Eine zusätzliche Beschichtung der GDL mit einer MPL bringt einige Vorteile: So kann eine sehr dünne MPL von nur einigen Mikrometern eine Flutung der MEA verhindern.[33] Die MPL wirkt außerdem wie ein Filter, wodurch das Produktwasser nur begrenzt in das Substrat eintreten kann. Dies führt wiederum zu einer deutlich niedrigeren Wassersättigung.[34] Die MPL verhindert darüber hinaus, dass die Fasern des GDL-Substrats die MEA beschädigen können,[35,36] wodurch die Lebensdauer verlängert wird. Bei GDLs ohne mikroporöse Schicht konnte mithilfe von Röntgentomographie-Aufnahmen das Eindringen der Fasern in die Katalysatorschicht veranschaulicht werden.[35] Kitahara et al.[37] konnten zeigen, dass eine Reduzierung der Porengröße und des PTFE-Gehalts der MPL bei Betriebsbedingungen mit geringen Feuchten eine Austrocknung der MEA verhindern kann. Auch durch eine Vergrößerung der MPL-Dicke kann im Betrieb eine ausreichende Befeuchtung der MEA gewährleistet werden. Zwar führt eine zu dicke MPL zu einer Einschränkung des Sauerstofftransports und damit zu einem Leistungsverlust, grundsätzlich kann mithilfe einer zusätzlichen MPL geeigneter Dicke jedoch eine höhere Leistung beim Zellbetrieb erzielt werden, da insgesamt eine bessere Kontaktierung und damit eine höhere elektrische Leitfähigkeit gegeben ist.[38] Auch die mechanische Stabilität der GDL wird durch eine zusätzliche mikroporöse Schicht verbessert.[39] Die Austragung des Flüssigwassers aus der GDL wird durch einen Gradienten in der Porosität entlang der Dicke der GDL begünstigt.[33]

Eine zusätzliche MPL kann allerdings die Gaspermeabilität, den Wassertransport[40] oder auch den Transport des Wasserdampfs durch die GDL[41] reduzieren. Die MPL

kann außerdem, bedingt durch den Herstellungsprozess, in das Fasermaterial des Substrats eindringen und damit Diffusionspfade durch das Substrat blockieren.[42] Die Vorteile, die eine MPL für den Brennstoffzellenbetrieb bringt überwiegen jedoch deutlich, so dass diese Nachteile akzeptiert werden können.

Die Hydrophobierung des GDL-Substrats mit PTFE erhöht den Gas- und Wassertransport durch die GDL insbesondere bei sehr feuchten Betriebsbedingungen. Allerdings verringert ein zu großer Anteil an PTFE die hydrophilen Pfade in der GDL, über die das Flüssigwasser abtransportiert werden kann, was auch zu einer Flutung der Elektrode führen kann.[40] Park et al.[38] konnten ebenfalls in Experimenten zeigen, dass mit steigendem PTFE-Gehalt auch die Kapillarkräfte zunehmen, die nötig sind, das entstandene Produktwasser zu entfernen. Weiterhin kann Wasser leichter auskondensieren. Die Autoren sprechen von einem "capillary condensation phenomen" bei dem Wasser bei niedrigem Dampfdruck und kleineren Porenradien auskondensieren kann. Weiterhin wird das Wasser in diesem Fall (es sind jeweils GDLs ohne zusätzliche MPL gemeint) über Scheerkräfte in der Flüssigkeit oder Verdampfung und nicht über Kapillarkräfte ausgetragen.

Beim Verpressen der GDL können Faserbrüche entstehen, die wiederum zu lokalen hydrophilen Stellen im Substrat führen, wodurch bevorzugte Transportpfade von Flüssigwasser durch die GDL entstehen. Durch Faserbrüche können auch größere Poren entstehen, so dass der Strömungswiderstand in den hydrophoben Regionen abnimmt. Weiterhin können sich PTFE-Partikel beim Komprimieren der GDL von den Fasern ablösen. Diese können dann anschließend mit dem Flüssigwasser aus der GDL ausgetragen werden, wodurch sich der Gesamt-PTFE-Gehalt der GDL gegenüber des Neumaterials reduziert.[43]

Transportprozesse in der GDL und im Gasverteilerfeld

Wasser tritt in drei unterschiedlichen Formen in der PEMFC auf:[44]

- In Form von Wasserdampf im Reaktandengasstrom.
- Als Flüssigwasser in Folge der elektrochemischen Reaktion in der Katalysatorschicht, GDL und den Kanälen des Strömungsverteilerfeldes je nach gewählten Betriebsbedingungen.

- Als von der Membran absorbiertes Wasser. Wasser wird zurück zur Membran transportiert als Resultat eines Konzentrationsgradienten (Rückdiffusion) oder in Form des sogenannten “elektro-osmotic drags” (siehe auch Lit.[45]).

Während der Wassertransport in der Membran auf molekularer Ebene stattfindet, werden durch die porösen Strukturen von GDL und MPL Wassertröpfchen auf der nm- bis µm-Skala transportiert. Beim Übergang GDL–Gasverteilerplatten findet man sogar Wassertröpfchen mit Durchmessern im mm-Bereich.[44]

Der Wasserhaushalt in einer GDL wird überwiegend durch den Transport von Flüssigwasser und den gasförmigen Reaktanden durch diese bestimmt. Hierbei sind der Kapillardruck des Flüssigwassers in der GDL und die Wassersättigung von entscheidender Bedeutung für die Bewegung des Wassers durch die GDL und dem anschließenden Austreten aus dieser in den Kanal (“water breakthrough”).[46] Die Autoren konnten weiterhin zeigen, dass eine zusätzliche MPL den Transport durch die GDL beeinflusst. Während es bei GDLs ohne MPL viele Transportpfade gibt, findet man bei GDLs mit MPL nur an den sogenannten “Cracks” in der MPL durchgängige Wasserschlangen.

Der Gastransport durch die GDL kann durch Wasseransammlungen in den Poren der GDL behindert werden. Die Autoren von Lit.[46–48] nehmen einen baumartigen Transport von Flüssigwasser durch die GDL an. Es wird vermutet, dass sich Mikrotröpfchen, die aus der Gasphase auskondensieren, zu größeren Tropfen agglomerieren und dann als solche durch die GDL wandern und im Kanal aus dieser austreten. Litster et al.[49] untersuchten den Wassertransport durch die GDL mithilfe eines Fluoreszenz-Mikroskops. Auf diese Weise konnten die Autoren beobachten, dass das Wasser über bevorzugte Pfade durch die GDL an deren Oberfläche austritt. Man spricht vom sogenannten “fingering and channeling mechanism”. Die Transportpfade des flüssigen Wassers durch die GDL werden weiterhin durch die Komprimierung der GDL unter den Stegen bestimmt. Kandlikar et al.[50] konnten in ihrem Artikel zeigen, wie stark das Eindringen der GDL in die Kanalstruktur vom Verpressungsdruck abhängt. Durch die Kompression der GDL kann es weiterhin zu Faserbrüchen und damit zu einer Teilhydrophilierung der GDL kommen, wodurch man an diesen Stellen bevorzugt viele Transportpfade findet. Die bei der Kompression herausgelösten PTFE-Partikel werden wiederum über das Produktwasser aus der GDL ausgetragen.[43] Manke et al.[51,52] sowie Hartnig et al.[53] untersuchten den Transport von Flüssigwasser mithilfe von Synchrotronradiographie in einer betriebenen Zelle. Dabei konnte ein sogenannter “eruptiver” Wassertransport in GDL-Poren, die sich in der Nähe des Kanals befinden, beobachtet

werden. Die Wassertropfen treten dabei sehr schnell an der GDL-Oberfläche aus und werden in den Kanal transportiert.

Pasaogullari und Wang[54] beschreiben den Wassertransport durch die GDL ebenfalls als baumartig (vergleiche auch Abb. 2.7). Sobald der Dampfdruck des Wassers das Sättigungsniveau erreicht, kann Wasser in der Dampfphase auskondensieren und sich durch die GDL bewegen. Beim Erreichen der Grenzfläche GDL / Kanal verlässt das Wasser tröpfchenförmig die GDL. Innerhalb der GDL wird das flüssige Wasser über die in der GDL herrschende Verteilung des Kapillardrucks bewegt (siehe Lit.[48]). Der Kapillardruck p_c ist hierbei definiert als Druckdifferenz zwischen flüssiger (p_l) und gasförmiger (p_g) Phase:[54]

$$p_c = p_g - p_l \tag{2.15}$$

Der Kapillardruck ist von den Benetzungseigenschaften der GDL abhängig. Für eine hydrophobe GDL ist er negativ, für eine hydrophile GDL positiv.

$$\begin{aligned} p_c > 0 \Leftrightarrow p_g > p_l \quad \text{für} \quad \theta_c < 90^\circ \\ p_c < 0 \Leftrightarrow p_g < p_l \quad \text{für} \quad \theta_c > 90^\circ \end{aligned} \tag{2.16}$$

Zusätzlich erhöht sich der Druck p_l mit dem vom flüssigen Wasser belegten freien Porenraum in der GDL. Es resultiert zum einen ein Druckgradient zwischen gesättigten und weniger gesättigten Regionen in der GDL und zum anderen auch ein Gradient in den Porenradien. Diese Gradienten stellen die treibende Kraft für den Transport von Flüssigwasser in der GDL dar.

In einer betriebenen Brennstoffzelle ist die Sättigung an Flüssigwasser in der Katalysatorschicht höher als in der GDL, da hier das Wasser entsteht. Der daraus resultierende Druckgradient führt dazu, dass das Wasser vom Katalysator durch die GDL in die Kanäle des Strömungsverteilerfeldes transportiert wird.

Pasaogullari und Wang[54] beschreiben weiterhin einen Ansatz für den Zweiphasentransport in “through-plane” -Richtung z.B. von der Anode zur Kathode. Nam und Kaviany[48] beschreiben in ihrer Veröffentlichung ein eindimensionales Modell für den Wassertransport in der Flüssigphase durch eine hydrophobe GDL. Der Transport von Flüssigwasser erfolgt in einer hydrophoben GDL aufgrund des sich entsprechend der

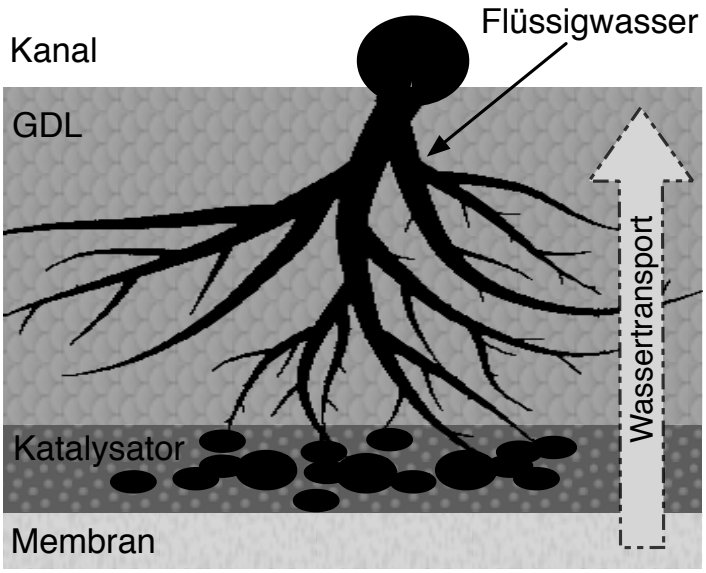


Abb. 2.7: Transportpfade von Flüssigwasser von der Membran durch die GDL bis in den Kanal (vergleiche auch Lit.[54])

zugehörigen Benetzungseigenschaften und Porenradien einstellenden Kapillardrucks p (Formel siehe Lit.[55]):

$$p = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \tag{2.17}$$

Hierbei ist r der Porenradius, γ die Oberflächenspannung von Wasser und θ der Kontaktwinkel.

Pasaogullari und Wang[54] verwenden ebenfalls einen eindimensionalen Ansatz zur Beschreibung des Zweiphasentransports in hydrophilen und hydrophoben GDLs. In einer weiteren Veröffentlichung untersuchten sie den Einfluss einer zusätzlichen MPL auf den Wasserhaushalt in der GDL.[56,57] Hierbei wurden insbesondere verschiedene Eigenschaften der MPL wie Porosität, Dicke und Benetzungsverhalten und ihr Einfluss auf den Zweiphasentransport in der GDL untersucht.

Wu und Djilali[58] untersuchten mithilfe eines Modells für einen kathodenseitigen Kanal experimentell die Dynamik von Wassertropfen bei Querströmung der Luft durch den Kanal. Sie konnten hierbei drei unterschiedliche Arten des Wassertransports durch den Kanal identifizieren. Bei geringen Luftströmungen können große Tropfen den Gasstrom durch den Kanal behindern ("slug flow"). Durch Erhöhen der Luftströmung wird das Wasser ebenfalls tropfenartig bewegt, jedoch sind die Tröpfchen klein genug,

um nicht den Kanal zu blockieren. Bei sehr hohen Strömen wird das Wasser filmartig durch den Kanal transportiert.

Um den Flüssigwassertransport durch die GDL zu verbessern, gibt es beispielsweise Ansätze bei denen die GDL mithilfe von Lasern perforiert wird.[59] Hierzu werden sehr kleine Löcher mit einem Durchmesser von 80 µm und in einem Abstand von 1 mm in die GDL gelasert. Beim Betrieb der Zelle mit und ohne perforierte GDLs zeigte sich eine Zunahme der maximal möglichen Stromdichte für die perforierte GDL um 8-22% und eine Zunahme des Abtransports des Flüssigwassers. Durch die systematische Platzierung von Löchern in der GDL könnten Inhomogenitäten in der Befeuchtung, Sättigung und Temperatur bei großen Brennstoffzellenstacks kompensiert werden.

2.2 Modelle zur Simulation von Wasser in einer PEMFC

Es gibt bereits unterschiedliche Modellansätze, die den Wassertransport in unterschiedlichen Komponenten der PEMFC oder auch den Einfluss verschiedener Materialparameter auf die Zellleistung oder die Lebensdauer untersuchen. Je nach zu untersuchender Komponente eignen sich verschiedene Modellansätze. Die Bücher von Sahimi[60] und Dullien[61] geben einen allgemeinen Einblick in verschiedene Modellansätze zur Simulation von Strömungen und Transportmechanismen (einphasig oder mehrphasig) in porösen Materialien. Der Artikel von Mukherjee et al.[62] gibt einen Überblick über verschiedene Modelle zur Simulation des Wassertransports in der GDL und des Katalysators einer PEMFC. Makroskopische Modelle sind aufgrund der geringen räumlichen Auflösung nicht in der Lage, die entscheidenden Merkmale in der Struktur der Katalysatorschicht oder der GDL zu berücksichtigen und sind daher meist nicht geeignet, den Wassertransport in diesen Strukturen zu untersuchen. Mithilfe von Lattice Boltzmann (LB), Pore Morphology (PM) oder auch Pore Network (PN) Modellen ist es möglich, den Zweiphasentransport in Strukturen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften zu simulieren. Mithilfe von zweiphasigen LB Modellen kann der Einfluss der Struktur der GDL / des Katalysators auf den Wassertransport im Bereich zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen Skala in Abhängigkeit der Benetzbarkeit des Materials untersucht werden. Neben LB Modellen werden auch PM Modelle eingesetzt, um den Zusammenhang zwischen der Kompression der Mikrostruktur und einer übermäßigen Füllung des Porenraums mit Flüssigwasser zu

untersuchen. PN Modelle eignen sich für die Simulation des Zweiphasentransports unter realen Betriebsbedingungen. Der Artikel von Wu et al.[63] gibt einen Überblick über Zweiphasen-Transportmodelle auf der Mesoskala für die PEMFC. Im Wesentlichen wird über PN und LB Modelle und den aktuellen Stand der Technik berichtet. Im Folgenden soll eine kurze Einordnung der existierenden Modellansätze nach der Größenskala, auf der sie Anwendung finden, vorgenommen werden.

Makroskopische Transportmodelle In die Kategorie der makroskopischen Modelle zählen beispielsweise die Computational Fluid Dynamics (CFD) Modelle. Hierbei wird zwischen zwei Ansätzen unterschieden: Ein Ansatz ist ein Mehrphasenansatz, bei dem alle Erhaltungssätze für jede Phase eingehen. Die Gleichungen werden durch Druck- und Austauschkoeffizienten der Phasen miteinander gekoppelt (siehe beispielsweise Lit.[64]). Beim zweiten Ansatz spricht man von einem Mehrphasenmischansatz, bei dem die Impulsgleichungen der Mischphase gelöst und anschließend die Relativgeschwindigkeiten berechnet werden (siehe beispielsweise Lit.[65]). Möchte man poröse Materialien mittels CFD berücksichtigen, so kann zum einen die tatsächliche Geometrie eingelesen werden, zum anderen kann die Struktur durch die Vorgabe makroskopischer Strukturparameter berücksichtigt werden. CFD-Simulationen auf der Basis von makroskopischen Strukturparametern geben hinreichend genaue Informationen, um eine gute Strömungsauslegung des Strömungsverteilerfelds zu erreichen.

Auch LB Modelle gehören zur Kategorie der makroskopischen Transportmodelle. Hierbei wird die Navier-Stokes-Gleichung indirekt über die Boltzmann-Gleichung für die Bewegung von Flüssigteilchen gelöst.[66] LB Modelle arbeiten auf gleichmäßigen Gittern, deren Zellen entweder mit fester oder flüssiger Phase belegt sind.

PN Modelle werden entwickelt, um die Transporteigenschaften (siehe beispielsweise Lit.[67]), nicht aber die Morphologie des porösen Materials, zu untersuchen. Das poröse Material geht beispielsweise über die Verwendung von zylindrischen Poren in das verwendete Modell ein.[68]

CFD und LB Modelle werden gewöhnlich makroskopisch verwendet, eignen sich grundsätzlich aber auch für die µm-Skala, wie in der Dissertation von S. Donath gezeigt.[69]

Nano- und Mikroskopische Modelle Zur Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkeit eignen sich makroskopische Modelle bis hin zur µm-Skala. Will man jedoch das Verhalten auf noch kleineren Skalen untersuchen, bei-

spielsweise in den Poren der MPL mit Porenradien im nm-Bereich, so sind die makroskopischen Anahmen nicht länger gültig. Vielmehr muss nun die Wechselwirkung der einzelnen Partikel berücksichtigt werden, um die Flüssigkeit angemessen zu beschreiben. Mittels MD Simulationen kann das Verhalten von Flüssigkeiten auf molekularer Ebene beschrieben werden. Es ist möglich, das zeitabhängige Verhalten über durch empirische Kraftfelder repräsentierte Teilchenwechselwirkungen oder auch mit quantenmechanischen Ansätzen zu beschreiben. MD Modelle werden routinemäßig verwendet, um die thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften von Flüssigkeiten, beispielsweise in porösen Materialien, zu untersuchen (siehe z.B. Lit.[70–73]).

Im Folgenden werden die einzelnen Modelle hinsichtlich ihrer Anwendung im Brennstoffzellensektor näher beschrieben.

2.2.1 Computational Fluid Dynamics (CFD)

Siegel et al.[74] beschreiben ein stationäres zweidimensionales Modell zur Simulation des Wassertransports in der PEMFC. Das numerische Modell berechnet sowohl den Transport von Gasen, Protonen und Energie als auch den Wassertransport. Der Wassertransport wird in der GDL und in der Katalysatorschicht durch Kapillarkräfte dominiert, während im Gaskanal die Advektion die treibende Kraft ist. Weiterhin gehen Parameter wie Geometrie, Porosität und Materialeigenschaften in die Berechnungen ein. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass Flüssigwasser den Zellbetrieb beeinflusst und zu einer Verringerung der Zellleistung führen kann. Scholta et al.[75] untersuchten mittels CFD-Simulationen den Einfluss von Strömungsverteilerstrukturen auf die Stackleistung, indem sie die Parameter der Strömungsverteilerplatte (Kanaltiefe und -breite, Stegtiefe und -breite) variierten. Ein optimaler Wert für die Zellleistung konnte für Kanal- und Stegbreiten zwischen 0,7 und 1 mm erreicht werden. Shimpalee et al.[76] untersuchten die Leistung einer GDL mit mikroporöser Schicht experimentell und numerisch mithilfe von CFD-Simulationen. Mithilfe der Simulationen ist es möglich, eine ortsaufgelöste Verteilung von Stromdichte, Membranleitfähigkeit, Temperatur und Transportraten zu bekommen, die wiederum Aussagen über die Zellleistung ermöglichen.

Bazylak et al.[77] untersuchten das dynamische Verhalten von flüssigem Wasser in und auf der GDL experimentell mithilfe von Fluoreszenzmikroskopie und Kapillardruckmessungen und theoretisch mithilfe von Mehrphasensimulationen (VOF, Volume of Fluid). Die VOF Methode wurde ursprünglich von Hirt und Nichols[78] entwickelt und

berechnet die Phasengrenzflächen in mehrphasigen Systemen. Bazylak et al.[77] konnten experimentell und theoretisch nachweisen, dass die Wasserpfade durch die GDL ein dynamisches Netzwerk darstellen. Die VOF Simulationen bestätigten, dass ein neuer günstigerer Transportpfad durch die GDL weniger bevorzugte Pfade ablösen kann.

Le und Zhou[79] kombinierten ein dreidimensionales Mehrphasen-PEMFC-Modell mit einem VOF Algorithmus. Auf diese Weise können verschiedene Faktoren, die die Zell- / Stackleistung wie z.B. Stack-Design, Massentransport und Strömungsdynamik beeinflussen, untersucht werden.

Der effektive Abtransport des Flüssigwassers aus den Kanälen der Strömungsverteilerplatte wurde von Mondal et al.[80] mithilfe eines VOF Modells analysiert. Hierfür wurde die Bewegung von Wassertröpfchen in einem einzelnen Kanal mit hydrophilen Benetzungseigenschaften simuliert. Es wurden sowohl unterschiedliche Kontaktwinkel für die Kanalwände verwendet als auch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten der Gasströmung durch den Kanal. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die Bewegung der Wassertröpfchen für sehr hydrophile Kanalwände sehr langsam ist. Durch Erhöhung des Kontaktwinkels und der Gasgeschwindigkeit kann das Flüssigwasser schneller abtransportiert werden.

Quan et al.[81] untersuchten ebenfalls das Transportverhalten von Flüssigwasser in einer gasdurchströmten Kanalstruktur (serpentinartige Kanalstruktur) mittels VOF Simulationen bei unterschiedliche Betriebsbedingungen. Die Autoren konnten nachweisen, dass der Bogen in der serpentinenartigen Strömungsverteilerstruktur einen entscheidenden Einfluss auf das Transportverhalten des Flüssigwassers hat. So kann es, nachdem das Wasser den Bogen passiert hat, zu einer großen Ansammlung an Wasser in diesem Bereich kommen, die folglich auch den Gasstrom durch den Kanal behindern kann.

2.2.2 Pore Network (PN) Modelle

Luo et al.[82] entwickelten ein PN Modell, mit dem es möglich ist, den Einfluss der Morphologie der GDL-Poren auf den Wassertransport zu untersuchen. Es wurde der Wassertransport in zwei verschiedenen GDL-Typen simuliert, wobei die GDL-Strukturen hierfür detailiert nachgebildet wurden, so dass makroskopische Unterschiede aufgrund der Unterschiede in der mikroskopischen Porenstruktur abgeleitet werden konnten. Es zeigte sich, dass sich das Wasser im Fall von homogen hydrophobierten GDL-Strukturen fingerförmig durch die GDL bewegt.

Kuttanikkad et al.[83] untersuchten den Einfluss unterschiedlich benetzender, künstlicher GDL-Strukturen mithilfe von PN Simulationen. Es zeigte sich, dass die untersuchten makroskopischen Eigenschaften unabhängig vom Anteil an hydrophilen Poren innerhalb der GDL sind, solange dieser Anteil unterhalb eines bestimmten Schwellwertes liegt. Dieses Verhalten kann mit experimentellen Untersuchungen korreliert werden, die zeigen, dass die Kapillardruckkurve im Wesentlichen unabhängig vom PTFE-Anteil der GDL ist, solange dieser einen Wert größer als 5 Gew.-% hat. Pauchet et al.[84] kombinierten in einer weiteren Veröffentlichung das eben beschriebene PN Modell mit einem Leistungsmodell (Performance Modelling (PM)) für PEMFCs. Dieses kombinierte Leistungsmodell liefert den Leistungsverlust einer PEMFC in Abhängigkeit der GDL-Alterung. Die zunehmende Benetzbarkeit einer GDL durch den Brennstoffzellenbetrieb ist ein Maß dafür, wie die Leistung der Zelle im Langzeitbetrieb abnimmt. Mit dem PN Modell wird die Gasdiffusionsrate für GDLs mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften abgeleitet. Diese geht anschließend als Eingangsparameter in das Leistungsmodell ein, um mit diesem die elektrische Leistung der Zelle zu berechnen und anschließend die Alterungsrate der Leistungsdichte einer Zelle aufgrund der zunehmenden Hydrophilierung der GDL abzuschätzen.

Ceballos und Prat[85] verwendeten einen sogenannten “invasion percolation (IP)” Algorithmus in ihrem PN Modell, um den Wassereintrag in die GDL / MPL zu beschreiben. Im Gegensatz zu den üblichen IP-Algorithmen wurde angenommen, dass flüssiges Wasser an vielen Stellen in die GDL eintritt. Die Simulationsergebnisse zeigten die Bildung von Wassertröpfchen an der Grenzfläche GDL / Kanal und stimmen gut mit verfügbaren experimentellen Daten überein.

Gostick et al.[86] entwickelten ein PN Modell zur Untersuchung des Mehrphasentransports in PEMFC GDLs. Die im Modell verwendete GDL ist hierbei eine idealisierte Struktur bestehend aus einem regelmäßigen kubischen Netzwerk von Porenkörpern. Die geometrischen Eigenschaften dieser künstlichen GDL-Struktur wurden dahingehend angepasst, dass sie zu den Porosimetrie- und Permeabilitätsmessungen zweier standardmäßg verwendeter GDL-Materialien passen. Das so aufgestellte Modell kann für unterschiedliche Betriebsbedingungen in PEMFCs verwendet werden; so kann beispielsweise die Gasdiffusion durch eine teilweise mit Wasser gefüllte GDL simuliert werden. Das entwickelte PN Modell stellt Gostick auch in seiner Dissertation[87] vor. Weiterhin wurde dieses Modell verwendet, um den Grenzstrom in einer PEMFC abzuschätzen, die so betrieben wird, dass der Transport durch die GDL den Massentransportwiderstand dominiert. Er fand heraus, dass eine trockene GDL die Leistung der

Zelle nicht limitiert, während die Flutung der GDL diese maßgeblich beeinflusst. In der neuesten Veröffentlichung von Gostick[88] wurden zwei verschiedene Algorithmen zur Erzeugung der GDL-Struktur verwendet, einer für den Porenraum und einer für die Fasern. Der Vorteil hierbei ist, dass nur wenige Parameter für die Erzeugung der GDL-Struktur bekannt sein müssen (Faserdurchmesser, Porosität und Anisotropie zur Repräsentation des Diffusivitätstensors).

El Hannach et al.[89] untersuchten mit ihrem PN Modell den Wassereintrag in die kathodenseitige Katalysatorschicht einer PEMFC. Für die Umsetzung wurden zwei verschiedene Algorithmen (sog. sequentieller Algorithmus und kinetischer Ansatz) entwickelt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Beim sequentiellen Algorithmus wird zunächst zufällig ein Agglomerat ausgewählt und der gesamte umgebende Porenraum mit Wasser gefüllt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis das betrachtete Cluster einen "breakthrough"-Punkt erreicht oder auf ein anderes Cluster stößt. Beim kinetischen Ansatz hingegen wird in allen Agglomeraten gleichzeitig Wasser erzeugt. Es zeigte sich, dass der kinetische Ansatz die besseren Resultate liefert. Des Weiteren wurde auch der Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit der Katalysatorschicht und dem Anteil an Wasser in dieser untersucht. So findet man bei zunehmend hydrophileren Katalysatorschichten auch eine zunehmende Menge an Wasser in dieser. In der folgenden Veröffentlichung von El Hannach et al.[90] wurde die Erweiterung des PN Modells um die Verdampfung von Flüssigwasser vorgestellt. Des Weiteren gibt es eine vollständige Kopplung von Zwei-Phasen-Transport, Wärmetransport und Ladungstransport. Durch die Simulationen konnte der Einfluss der strukturellen Eigenschaften der Katalysatorschicht auf den Wasserhaushalt der PEMFC und damit auch auf die Zellleistung gezeigt werden.

Wu et al.[91] verwenden ebenfalls ein PN Modell zur Untersuchung der Transport- und Reaktionsprozesse in der Katalysatorschicht der Kathode. Sie konnten zeigen, dass durch eine Reduzierung der Dicke der Katalysatorschicht die Zellspannung bei hohen Stromdichten zunimmt, während sie für niedrige Stromdichten einen nachteiligen Effekt hat.

Hinebaugh und Bazylak[92] entwickelten ein zweidimensionales PN Modell zur Simulation des "through-plane"-Transports von Flüssigwasser, das aufgrund von Kondensation in der GDL entsteht. Im PN Modell werden sowohl Kapillar- als auch viskose Kräfte für unterschiedliche Kondensationsraten und Keimbildungsplätze berechnet. Des Weiteren wird der Massentransport in der GDL mithilfe einer konstanten Wasserdampfströmung repräsentiert, wodurch die Simulationen wenig rechenintensiv bleiben. Die

Simulationsergebnisse zeigen, dass ein Sättigungszustand in der GDL bevorzugt dann auftritt, wenn die Entstehungskeime für flüssiges Wasser in einiger Entfernung von der Katalysatorschicht angenommen werden. Weiterhin untersuchten Hinebaugh et al.[93] die Sättigungsprofile von flüssigem Wasser für unterschiedliche Porositätsverteilung innerhalb der GDL. Die Fasern der GDL wurden hierfür zufällig generiert. Die Porositätsverteilungen in der GDL wurden mithilfe von experimentellen Tomographieuntersuchungen für verschieden kommerziell zugängliche Materialien abgeleitet. Die Simulationen zeigten, dass sich flüssiges Wasser bevorzugt in GDL-Regionen mit hoher Porosität anlagert, da dort die Kapillardrücke niedriger sind. In einer neueren Veröffentlichung verwendeten Hinebaugh und Bazylak[94] das PN-Modell außerdem zur Simulation eines Wassereindringungsexperiments, bei dem flüssiges Wasser mithilfe einer Spritze in eine hydrophobe GDL, in der ein konstanter geringer Gasfluss herrscht, eingebracht wurde. Somit konnte der Einfluss der Probengröße und der Wassereingangsfläche auf Wasserdurchbruchsättigung und -druck simuliert werden. Es zeigte sich, dass es günstig ist, wenn es zwischen Katalysatorschicht und GDL nur wenige abgegrenzte Kondensationskeime gibt. Yablecki et al.[95] verwendeten das von Hinebaugh und Bazylak[94] vorgestellte PN Modell zur Simulation von zwei Sättigungsmustern mithilfe definierter Wassereingangsflächen bei konstanter GDL-Struktur. Weiterhin wurde in der Veröffentlichung ein Zweiphasen-LB Modell verwendet, um den Einfluss von zurückbleibendem Wasser auf die thermischen Leitfähigkeiten “trough-plane” und “in-plane” zu ermitteln. Es zeigte sich, dass die thermischen Leitfähigkeiten mit der Flüssigwassersättigung ansteigen.

Lee et al.[96] beschäftigten sich in ihrer Veröffentlichung mit der Veränderung der Porenstruktur in der GDL zur Verbesserung des Flüssigwassertransports in dieser. Die Simulationsergebnisse, auch hier mithilfe eines PN Modells erzielt, zeigten, dass das Einbringen von vertikalen und horizontalen Transportpfaden in die GDL die Sättigung von Flüssigwasser um 11 bis 14% in hydrophoben GDLs reduzieren kann. Kombiniert man horizontale und vertikale Pfade, verringert sich die Sättigung sogar um bis zu 30%, verglichen mit nicht-modifizierten GDLs. In einem weiteren Artikel zeigten Lee et al.,[97] dass der Flüssigwassertransport in hydrophoben GDLs sehr stark von den vorherrschenden Kapillarkräften abhängt. Die Simulationen zeigten weiterhin, dass die Sättigung in dünneren GDLs niedriger ist.

2.2.3 Lattice Boltzmann (LB) Modelle

Brinkmann et al.[98] entwickelten ein Modell zur Simulation eines Gasstroms, bestehend aus ein oder zwei Komponenten, durch eine künstlich generierte GDL-Struktur in einer High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell (HT-PEFC). Das hierfür verwendete stochastische Modell zur Erzeugung künstlicher GDL-Strukturen wurde von Thiedmann et al.[99,100] entwickelt. Die Beschreibung des Gastransports durch die GDL erfolgt mithilfe der Lattice Boltzmann (LB) Methode. Eine genaue Beschreibung dieser Methode findet man beispielsweise in Lit.[66,101] Durch die Anwendung der LB Methode auf den künstlich erzeugten Strukturen können Aussagen über die makroskopischen Eigenschaften des Gasstroms wie beispielsweise Dichte oder Geschwindigkeit getroffen werden.

Chen et al.[102] untersuchten den Wassertransport in der GDL und dem Kanal der Strömungsverteilerstruktur mithilfe eines Mehrphasen-LB Modells. Im Vordergrund steht hierbei der Transport von Flüssigwasser in der GDL selbst aber auch an der Grenzfläche GDL / Kanal und innerhalb des Kanals. Für diese Untersuchung wurde das von Shan und Chen entwickelte Mehrphasen-LB Modell (SC-Modell)[103–105] verwendet, um den Transport des Flüssigwassers auf der Mikroskala darzustellen. Weiterhin gehen auch die Benetzungseigenschaften des Kanals in die Simulationen ein. Chen et al. beschreiben den Transport von Flüssigwasser als sogenanntes “capillary fingering”. An der Kontaktfläche GDL / Kanal dominiert die Ausbildung von runden Wassertropfen. Durch das Hinzufügen einer Kanalwand mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften kann das Transportverhalten im Kanal selbst untersucht werden. So kann sich im Falle eines hydrophilen Kanals ein Wasserfilm auf den Kanalwänden ausbilden, während runde Wassertröpfchen im Falle einer hydrophoben Wand beobachtet werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass hydrophile Kanalwände den Austrag von Flüssigwasser aus der GDL begünstigen können.

Han et al.[106] verwendeten ebenfalls das von Shan und Chen entwickelte Zweiphasen-LB Modell. Sie untersuchten damit im Zweidimensionalen die Ausbreitung von Flüssigwassertropfen in einem Gaskanal. Ihre Simulationsergebnisse bestätigten, dass eine erhöhte Gasgeschwindigkeit im Kanal in Kombination mit einem größeren Abstand zwischen zwei entstehenden Flüssigwassertropfen, den Wasseraustrag im Kanal begünstigen. Weiterhin zeigten die Simulationen, dass eine hydrophobe GDL den Wasserhaushalt in der PEMFC begünstigt, da sie die Wechselwirkung zwischen einzelnen Tropfen im Kanal reduziert und zum Austrag des Flüssigwassers aus dem Kanal bei-

tragen kann.

Hao und Cheng[107] simulierten den Wassertransport durch eine künstliche GDL, die mithilfe einer stochastischen Methode erzeugt wurde, mithilfe eines LB Modells. Das hierfür verwendete LB Modell ist ein auf der freien Energie basierendes Multiphasenmodell. Mithilfe einer einheitlichen Geschwindigkeit wird Flüssigwasser durch GDL-Strukturen mit einheitlichen oder auch unterschiedlichen Benetzungseigenschaften bewegt. Für eine einheitliches, sehr hydrophobes GDL-Material, konnte die Annahme bestätigt werden, dass sich das Flüssigwasser fingerförmig durch die GDL ausbreitet. Im Falle einer nahezu neutralen Benetzbarkeit der GDL sind die Kapillarkräfte die treibenden Kräfte für den Wassertransport durch die GDL.

Tabe et al.[108] entwickelten ein LB Modell zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens von kondensiertem Wasser im Kanal einer PEMFC. Des Weiteren konnte auch die fingerförmige Ausbreitung von Flüssigwasser in einer GDL-Struktur simuliert werden. In einer späteren Veröffentlichung von Salah et al.[109] wurde das Verhalten von kondensierten Wassertröpfchen für verschiedene Kanalgeometrien mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften simuliert. Ein Ergebnis dieser Simulationen ist, dass flüssiges Wasser in Kanälen mit hydrophilen Wänden schneller aus der GDL abtransportiert werden kann und damit den Gasstrom durch die Poren der GDL nicht blockiert.

Donath et al.[110–115] entwickelten ein LB Modell, das die Simulation von Blasenströmungen und sogar Metallschäumungsprozessen erlaubt. Hierfür wird ein VOF Ansatz und zusätzlich eine Methode, die das explizite “Tracking” der Oberfläche unter Berücksichtigung der Veränderung der Oberflächenspannung aufgrund der Krümmung der Oberfläche erlaubt, verwendet. Da diese Simulationen äußerst rechenintensiv sind, wurde ein Algorithmus zur effizienten Parallelisierung des Modells entwickelt, der die Simulation auf mehreren Tausend Prozessoren gleichzeitig erlaubt. Damit sind für technische Anwendungen relevante Simulationen wie beispielsweise die Simulation von flüssigem Wasser in einer PEMFC möglich. In seiner Dissertation untersuchte Donath[69] den sogenannten “Hydrohead” von Flüssigwasser, d.h. den Druck, bei dem flüssiges Wasser die GDL-Oberfläche durchbricht, in einer GDL-Struktur in Abhängigkeit der Hydrophobierung des GDL-Materials und des auf einer Seite der GDL angelegten Drucks. Durch den angelegten Druck strömt das Wasser in die GDL. Ist die GDL jedoch hydrophobiert, so verhindert der Kapillardruck im Innern der GDL das Heraustreten des Wasser an der Oberfläche. Erst wenn dieser Druck (Hydrohead) überwunden wird, kann das Wasser aus der GDL austreten. Des Weiteren untersuchte Donath auch die Bildung von Flüssigwassertropfen im Kanal um die bevorzugten

Austrittsorte (Kanalmitte oder Stegbereich) von Wassertropfen zu ermitteln. Es zeigte sich je nach verwendeter GDL-Struktur ein anderes Muster an Flüssigtropfen an der GDL-Oberfläche. Tropfen können in der Nähe der Kanalwände schneller entstehen, wenn das Wasser dort einen geringeren Gegendruck aufgrund der hydrophilen Benetzungseigenschaften der Kanalwände erfährt.

2.2.4 Weitere Modelle

Neben den bereits beschriebenen gängigen Modellen zur Untersuchung von einzelnen PEMFC-Komponenten, gibt es auch noch weitere Simulationsansätze. Ramos-Alvarado et al.[116] stellen in ihrer Veröffentlichung zwei Modelle, ein 1D- und ein 2D-Modell für die Luft-Kathode einer PEMFC vor. Mithilfe des eindimensionalen Modells wurde anhand von experimentell verfügbaren Transporteigenschaften des Flüssigwassers in der GDL die Wassersättigung in dieser abgeleitet. Das zweidimensionale Modell erlaubte die Nachbildung von experimentellen Polarisationskurven.

Hutzenlaub et al.[117] rekonstruierten ein Stück einer Gore MEA auf der Nanometer-Skala und verwendeten anschließend eine neue Simulationsmethode, die es ermöglichte diese rekonstruierte Struktur schrittweise mit Wasser zu füllen. Der Methode liegt eine dreideimensionale Porenradienverteilung zugrunde und erlaubt die Simulation von Katalysatorschichten mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften. Anschließend konnte der effektive Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Stickstoff für alle Raumrichtungen berechnet werden. Unter einer Wassersättigung von 50% ist der Sauerstofftransport unabhängig von den Benetzungseigenschaften der Katalysatorschicht. Oberhalb von 50% hingegen ist der berechnete Diffusionskoeffizient für den hydrophoben Fall höher.

2.3 Theorie zur Markov Chain Monte Carlo Methode

Von Neumann, Ulam und Metropolis entwickelten gegen Ende des 2. Weltkriegs eine Methode zur Untersuchung von Neutronendiffusion in spaltbarem Material.[118,119] Bei dieser Methode handelt es sich um die Monte Carlo (MC) Methode, die ihren Namen aufgrund der Vielzahl an Zufallszahlen, die für die Berechnungen nötig sind, bekam.

Zufallsexperimente waren auch vorher schon bekannt. Das wirklich neue an dieser Methode war allerdings, dass man diese nun auf mathematisch determinierte Probleme anwenden konnte, indem man ein wahrscheinlichkeitstheoretisches Gegenstück mittels stochastischem Zufallsexperiment löst.[120] Rubinstein[121] bezeichnet die MC Methode 1981 als die mächtigste und am Häufigsten verwendete Technik zur Analyse komplexer Probleme. Allen und Tildesley geben eine Einführung in verschieden Simulationstechniken, unter anderem in Monte Carlo Methoden.[122] Kroese und Rubinstein[123] geben einen Überblick über moderne Monte Carlo Methoden und neue Anwendungen, angefangen bei den Zufallszahlengeneratoren bis hin zu Anwendungsbeispielen im Hinblick auf Optimierung und Schätzung.

Die Markov Chain Monte Carlo (MCMC, Markov-Ketten Monte Carlo) ist eine Methode, die es erlaubt, ausgehend von einer zufälligen Anfangsverteilung eine näherungsweise Abschätzung des resultierenden Zustands vorzunehmen. Dahinter steht die Idee, dass die resultierende Grenzverteilung der realen Verteilung entspricht.[119,123]

2.3.1 Markov-Ketten

Unter einer Markov-Kette versteht man eine nichtleere endliche Menge aller möglichen Zustände (auch den sogenannten Zustandsraum genannt) $S = \{1, 2, \ldots, l\}$[123–125] mit $l \in \mathbb{N}$. Für jedes $i \in S$ sei α_i die Wahrscheinlichkeit des Systems sich zu Beginn im Zustand i zu befinden. Es gilt:

$$\alpha_i \in [0, 1], \qquad \sum_{i=1}^{l} \alpha_i = 1 \tag{2.18}$$

Der Wahrscheinlichkeitsvektor $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_l)^T$ enthält die Wahrscheinlichkeiten für den Anfangszustand des Systems. Das System ist demnach mit einer Wahrscheinlichkeit α_i zu Beginn einer Simulation im Zustand i.

Des Weiteren sei $P = (p_{ij})_{i,j \in S}$ eine stochastische Matrix, für die gilt:

$$p_{ij} \geq 0, \qquad \sum_{j=1}^{l} p_{ij} = 1 \tag{2.19}$$

Für jedes Paar i, j gebe p_{ij} die Wahrscheinlichkeit für den Übergang des Systems vom Zustand i in den Zustand j an. Die Matrix P wird auch Übergangsmatrix genannt. Die Elemente einer Markov-Kette werden nacheinander erzeugt.

Damit lässt sich nun eine Definition für eine Markov-Kette aufstellen. Sei $X_0, X_1, \ldots : \Omega \to S$ eine Folge von Zufallvariablen mit Werten im Zustandsraum $S = \{1, 2, \ldots, l\}$. $X_0, X_1, \ldots$ wird als Markov-Kette mit Anfangsverteilung $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_l)^\top$ und Übergangsmatrix $P = p_{ij}$ bezeichnet, wenn gilt (siehe auch Lit.[124–126]):

$$P(X_0 = i_0, X_1 = i_1, \ldots, X_n = i_n) = \alpha_{i_0} p_{i_0 i_1} \ldots p_{i_{n-1} i_n} \tag{2.20}$$

Hierbei ist $n \in \mathbb{N}$ und $i_0, \ldots, i_n \in S$.

2.3.2 Eigenschaften von Markov-Ketten

Sokal[125] gibt die wesentlichen Eigenschaften von Markov-Ketten an, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Irreduzibilität Eine Markov-Kette ist irreduzibel, wenn es möglich ist von jedem Zustand aus in jeden anderen Zustand zu gelangen. Das bedeutet, dass es für jedes Paar $i, j \in S$ ein $n \geq 0$ gibt, für das gilt:

$$p_{ij}^{(n)} > 0 \tag{2.21}$$

Aperiodizität Für jeden Zustand $i \in S$ sei d_i gegeben durch:

$$d_i = ggT\{n \geq 1 : p_{ii}^{(n)} > 0\} \tag{2.22}$$

Für $d_i = 1$ ist der Zustand i aperiodisch. Es kann gezeigt werden, dass in einer irreduziblen Markov-Kette alle Zustände dieselbe Periode d haben. Damit hat auch die Markov-Kette die Periode d. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass eine Markov-Kette genau dann irreduzibel und aperiodisch ist, wenn für jedes Paar $i, j \in S$ ein N_{ij} mit $p_{ij}^{(n)} > 0$ gibt für alle $n \geq N_{ij}$.

Stationarität Das Ziel bei der Verwendung von Markov-Ketten zur Simulation physikalischer Systeme liegt darin, dass das System nach endlich vielen Schritten gegen den physikalisch eindeutigen Gleichgewichtszustand konvergiert, sofern es diesen gibt.

Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $\pi = \{\pi_x\}_{x \in S}$ heißt stationäre Verteilung oder auch Gleichgewichtsverteilung einer Markov-Kette, wenn gilt:

$$\sum_{i \in S} \pi_i p_{ij} = \pi_j \qquad \text{für alle } j \in S \tag{2.23}$$

Eine solche stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung muss nicht zwingend existieren. Gibt es allerdings eine solche Verteilung, können weitere Eigenschaften abgeleitet werden. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

Sei P die Übergangsmatrix einer irreduziblen Markov-Kette mit der Periode d. Gibt es eine stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung π, so ist diese eindeutig und $\pi_i > 0$ für alle i. Außerdem gilt für alle i, j:

$$\lim_{n \to \infty} p_{ij}^{(nd+r)} = \begin{cases} d\pi_j & \text{wenn } i \in S_l,\ j \in S_k \text{ mit } k - l = r \pmod d \\ 0 & \text{wenn } i \in S_l,\ j \in S_k \text{ mit } k - l \neq r \pmod d \end{cases} \tag{2.24}$$

Ist P aperiodisch, so gilt weiterhin:

$$\lim_{n \to \infty} p_{ij}^{(n)} = \pi_j \tag{2.25}$$

Damit konvergiert jede Markov-Kette für $n \to \infty$ gegen die Gleichgewichtsverteilung π unabhängig von der gewählten Anfangsverteilung α. Demnach wird nur eine Übergangsmatrix $P = \{p_{ij}\} = \{p(i \to j)\}$ benötigt, die den folgenden Bedingungen genügt:

(i) P muss irreduzibel *und*

(ii) stationär sein.

Die Bedingung (ii) wird genau dann erfüllt, wenn für jedes Paar $i, j \in S$ gilt:

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji} \tag{2.26}$$

Das bedeutet, dass die zugrundeliegende Markov-Kette reversibel ist.

Reversibilität Eine stationäre Markov-Kette $X_0, X_1, ...$ heißt reversibel, falls (siehe beispielsweise Lit.[127]):

$$P(X_0 = i_0, ..., X_n = i_n) = P(X_n = i_0, ..., X_0 = i_n) \tag{2.27}$$

$\forall\, n \in \mathbb{N}\ \forall\ i_0, ..., i_n \in S$.

Eine Markov-Kette $X_0, X_1, ...$ mit dem Zustandsraum $S = \{1, 2, ..., l\}$, Anfangsverteilung $\alpha = (\alpha_1, ..., \alpha_l)^\top$ und Übergangsmatrix $P = (p_{ij})$ ist genau dann reversibel, wenn gilt:

$$\alpha_i p_{ij} = \alpha_j p_{ji} \tag{2.28}$$

für alle $i, j \in S$.

2.3.3 Metropolis-Hastings-Algorithmus

Hastings[126] veröffentlichte 1970 eine verallgemeinerte Version des Metropolis Algorithmus von 1953 aus Lit.[119]

Für eine gegebene Verteilung π sei P eine Markov-Kette mit stationärer Verteilung π. Die Matrix P sei reversibel für alle i, j, so dass gilt:

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji} \tag{2.29}$$

Es gilt weiterhin:

$$\sum \pi_i p_{ij} = \pi_j \text{ für alle } j \tag{2.30}$$

Gleichung 2.30 stellt sicher, dass π eine stationäre Verteilung der Übergangsmatrix P ist. Des Weiteren muss P irreduzibel sein. Das bedeutet, dass für den Übergang von einem beliebigen Zustand i in einen beliebigen Zustand j sichergestellt werden muss, dass dieser Übergang eine positive Wahrscheinlichkeit hat.

Für die Übergangsmatrix gilt:

$$p_{ij} = q_{ij} a_{ij} \qquad (i \neq j) \tag{2.31}$$

mit

$$p_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} p_{ij} \tag{2.32}$$

Die Matrix $Q = \{q_{ij}\}$ ist dabei die Übergangsmatrix einer beliebigen Markov-Kette mit den Zuständen $0, 1, \ldots, S$. Für die Matrix $A = \{a_{ij}\}$ gilt:

$$a_{ij} = \frac{s_{ij}}{1 + t_{ij}}, \text{ mit } t_{ij} = \begin{cases} \frac{\pi_i q_{ij}}{\pi_j q_{ji}}, & \text{falls } q_{ij} > 0 \\ 0, & \text{falls } q_{ij} = 0 \end{cases} \tag{2.33}$$

s_{ij} ist hierbei eine beliebige symmetrische Matrix, so dass $0 \leq a_{ij} \leq 1$ für alle i, j. Damit ist auch gewährleistet, dass die Matrix P reversibel ist. Weiterhin gilt allgemein für die Matrix s_{ij}:

$$0 < s_{ij} \leq 1 + \min\{t_{ij}, t_{ji}\} = 1 + \min\left\{\frac{\pi_i q_{ij}}{\pi_j q_{ji}}, \frac{\pi_j q_{ji}}{\pi_i q_{ij}}\right\} \tag{2.34}$$

2.3.4 Metropolis-Algorithmus in der statistischen Mechanik

An dieser Stelle soll auf den sogenannten Metropolis-Algorithmus eingegangen werden, der einen Spezialfall des Metropolis-Hastings-Algorithmus darstellt.[118,119,127] Hierbei gilt für die symmetrische Matrix s_{ij}:

$$s_{ij} = 1 + \min\{t_{ij}, t_{ji}\} \tag{2.35}$$

Damit nimmt die Akzeptanzmatrix $A = (a_{ij})$ folgende Form an:

$$a_{ij} = \min\left\{1, \frac{\pi_j q_{ji}}{\pi_i q_{ij}}\right\} \tag{2.36}$$

Sei die Auswahlmatrix $Q = (q_{ij})$ nun stochastisch, irreduzibel, aperiodisch und außerdem symmetrisch, so vereinfacht sich die Akzeptanzmatrix zu:

$$a_{ij} = \min\left\{1, \frac{\pi_j}{\pi_i}\right\} \tag{2.37}$$

Handelt es sich bei dem zu untersuchenden physikalischen System um eines, dessen

Grenzverteilung mithilfe der Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann, so kann die Grenzverteilung π dieses Systems gemäß

$$\pi_i = \left(\frac{\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right)} \right) \tag{2.38}$$

beschrieben werden. R ist dabei die allgemeine Gaskonstante. Mithilfe dieser Grenzverteilung nimmt die Akzeptanzmatrix $A = (a_{ij})$ die folgende Form an:

$$a_{ij} = \min\left\{1, \frac{\pi_j}{\pi_i}\right\} = \min\left\{1, \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}\right\} = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{RT}\right)\right\} \tag{2.39}$$

Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für die Veränderung, beispielsweise die Verschiebung, eines Elements von einem Zustand i in einen Zustand j kann demnach durch

$$\min\left\{1, \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{RT}\right)\right\} \tag{2.40}$$

angegeben werden. Übertragen auf die Simulation einer Wasserverteilung in einer kathodenseitigen PEMFC GDL bedeutet das, dass zunächst ein Wasservoxel mit der Energie E_i zufällig aus einer beliebigen Anfangsverteilung ausgewählt wird. Dieses wird probeweise auf einen neuen, zufällig gewählten, freien Platz verschoben, an dem es die Energie E_j hat. Ist die Bedingung 2.40 erfüllt, so verbleibt das Voxel an seinem neuen Platz, andernfalls wird es wieder an seine ursprüngliche Position verschoben. Diesen Vorgang bezeichnet man als MC-Schritt. Werden nun nacheinander alle Wasservoxel in zufälliger Reihenfolge ausgewählt und für jedes überprüft, ob es an einen neuen, zufällig gewählten, freien Platz verschoben werden kann, so spricht man von einer MC Iteration. Durchläuft das vorliegende System hinreichend viele Iterationen, so erhält man ein gemäß der Boltzmann-Verteilung verteiltes System.

Für eine detaillierte Beschreibung der MC-Algorithmen im kanonischen, großkanonischen und kinetischen Modell wird auf Kapitel 3 verwiesen.

2.4 Verwendung von Monte Carlo Modellen

MC Modelle werden in vielen Bereichen der Wissenschaft von der Finanzmathematik bis hin zur Kernforschung verwendet. In der theoretischen Chemie werden sie üblicherweise auf molekularer Ebene zur Vorhersage unterschiedlicher Eigenschaften wie z.B. dem Verhalten von Adsorbaten auf Oberflächen eingesetzt. Im Bereich der Untersuchung von porösen Materialien gibt es einige Arbeiten auf dem Gebiet der Phasenübergänge[128] oder auch Modelle, die sich mit Zweiphasenströmungen, ohne Phasenübergänge zu berücksichtigen, beschäftigen (siehe beispielsweise Lit.[129]). Weiterhin gibt es MC Modelle, die sich mit der Perkolationstheorie[130] oder auch Diffusion, wie beispielsweise Knudsen Diffusion[131] beschäftigen. All diesen Modellen liegt zugrunde, dass zunächst für die Simulation in porösen Strukturen ein physikalisches Modell gefunden werden muss, das in der Lage ist, diese in geeigneter Weise wiederzugeben. Es kommen je nach gewünschter Struktur z.B. einfache zweidimensionale zylindrische Poren[128] oder auch sphärische Cluster[131] in Frage.

Neben den bereits genannten Anwendungen von MC Modellen, kann die Methode auch dann zum Einsatz kommen, wenn es darum geht eine geeignete poröse Struktur künstlich zu erzeugen und mit gewissen physikalischen Merkmalen auszustatten (siehe auch Lit.[128–135]). Darüber hinaus wird mithilfe von MC Modellen auch versucht, bestimmte Parameter einer porösen Struktur abzuleiten, wie beispielsweise in den Veröffentlichungen von Tomadakis und Sotirchos[134] oder auch Transvalidou und Sotirchos,[135] die mithilfe ihres Modells die effektive Diffusivität einer Struktur berechnen, die aus zufällig überlappenden Fasern besteht.

Weiterhin gibt es auch Veröffentlichungen, bei denen die MC Simulationen im Brennstoffzellenbereich Anwendung finden. So untersuchten Abel et al. [132] mithilfe eines MC Modells die elektrische Leitfähigkeit von chemischen Bindungen zwischen Metall und Elektrolyt im Bereich von SOFC-Materialien. Van Doormaal und Pharoah[133] verwendeten MC Simulationen zur Erzeugung einer geometrischen Struktur, die wiederum als Input für ein LB Modell verwendet wurde, mithilfe dessen Permeabilitäten berechnet werden können.

Darüber hinaus gibt es bereits MC Modelle zum Verhalten von Partikeln, die nicht auf molekularer Ebene arbeiten, sondern vielmehr das zu untersuchende Material auf einem sehr kleinen Maßstab beschreiben. Hierbei wird mit Algorithmen gearbeitet, die einzelne Materialkörner zufällig verteilen. Diese Vorgehensweise wird beispielsweise bei der Untersuchung des Porenraums in Sandstein, Schaum oder Fasergeflechten

verwendet.[136–139]

2.5 Benetzungseigenschaften einer GDL

Die Untersuchung der Benetzungseigenschaften einer GDL ist insofern nicht einfach, da zwischen einem äußeren (oberflächlichem) und einem inneren Kontaktwinkel unterscheidet werden muss. Während der äußere Kontaktwinkel auf der makroskopischen Oberfläche der GDL gemessen wird, ermöglicht der innere Kontaktwinkel Einblicke in die Benetzungseigenschaften der porösen Struktur im GDL-Inneren auf der Mikroskala. Die Tatsache, dass sich diese beiden Kontaktwinkel unterscheiden, wurde in den letzten Jahren beispielsweise von Gurau et al. und Wood et al. beschrieben.[140,141] Der Review-Artikel von Arvay et al.[3] z.B. gibt einen Überblick über wesentliche GDL-Charakterisierungsmethoden.

Setzt man einen Flüssigkeitstropfen auf die Oberfläche einer GDL, so gibt es aufgrund der porösen Struktur der GDL kleine Luftpolster zwischen der stark inhomogenen GDL-Oberfläche und dem Flüssigkeitstropfen. Diese Luftpolster findet man nicht, wenn man einen Tropfen auf einen Festkörper mit einer glatten Oberfläche bringt. Somit wird der Kontaktwinkel auf der GDL-Oberfläche von den Eigenschaften des Materials und zusätzlich der Struktur der Oberfläche geprägt, während bei einer glatten Oberfläche lediglich die Benetzbarkeit des Festkörpers eine Rolle spielt. Des Weiteren können auch einzelne Fasern aus der GDL-Oberfläche herausragen, an denen Flüssigkeitstropfen anhaften können und die auf diese Weise den Kontaktwinkel beeinflussen.[142]

Cassie und Baxter[143,144] veröffentlichten bereits in den 1940er Jahren erste Untersuchungen zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften von einfachen porösen hydrophoben Materialien. Für die modernen GDL-Materialien ist es jedoch sehr schwierig, den inneren Kontaktinkel nur aufgrund einer Messung des äußeren Kontaktwinkels abzuschätzen (siehe auch Lit.[145]).

2.5.1 Bestimmung des Kontaktwinkels von GDL-Materialien

Der Review-Artikel von Arvay et al.[3] beschreibt unter anderem Methoden zur Bestimmung des äußeren Kontaktwinkels von GDL-Oberflächen wie beispielsweise die

Wilhelmy-Platten-Methode oder auch die Sessile-Drop-Methode. Bei der Sessile-Drop-Methode wird ein Flüssigkeitstropfen auf die Oberfläche der GDL gesetzt und anschließend der Kontaktwinkel bestimmt, indem man mithilfe einer Videokamera und eines entsprechenden Auswerteprogramms eine Tangente an den sogenannten 3-Phasen-Punkt fittet. An diesem Punkt berührt die Oberfläche des Tropfens die Festkörperoberfläche. Veröffentlichungen zu dieser Methode findet man beispielsweise in den Artikeln von Wang et al.,[146] Lee und Mérida[147] oder auch Pai et al.[148] Der Tropfen darf bei der Sessile-Drop-Methode allerdings nicht zu groß sein, da sonst das Eigengewicht des Tropfens einen Einfluss auf den zu messenden Kontaktwinkel hat.[6]

Die Benetzungseigenschaften einer GDL können außerdem durch die Bestimmung des sogenannten Abrollwinkels beurteilt werden (siehe Lit.[149,150]). Die zu untersuchende GDL befindet sich hierfür auf einem kippbaren Tisch. Nach dem Aufbringen von Flüssigkeitstropfen auf die GDL-Oberfläche, wird der Tisch solange gekippt, bis die Tropfen beginnen abzurollen. Je nach Hydrophobierung der jeweiligen GDL-Oberfläche geschieht dies bei einem niedrigeren oder höheren Neigungswinkel des Tisches.

Bei der Wilhelmy-Platten-Methode[17,151] wird ein rechteckiges Stück GDL-Probe mit einer konstanten Rate in eine Flüssigkeit mit bekannten Oberflächeneigenschaften getaucht. Anschließend wird die Probe ebenfalls mit einer konstanten Rate aus der Flüssigkeit herausgezogen. Dies ermöglicht die Bestimmung zweier Kontaktwinkel gegenüber der verwendeten Flüssigkeit, einer spiegelt die Anziehung gegenüber der Flüssigkeit beim Einbringen der Probe wider, der andere die Hydrophobierung beim Herausnehmen der Probe.[6] Diese Methode eignet sich allerdings nur für GDLs ohne MPL.[6]

Der innere Kontaktwinkel einer GDL kann mithilfe eines dynamischen Sorptionsexperiments nach der Washburn-Methode bestimmt werden.[152] Da eine GDL im Allgemeinen hydrophob ist, eignet sich Wasser in diesem Fall nicht. Indem man allerdings mit mehreren verschiedenen benetzenden Flüssigkeiten arbeitet, ist es möglich, den Kontaktwinkel der GDL gegenüber Wasser mithilfe von Extrapolation beispielsweise nach dem Owens-Wendt-Verfahren[153] zu bestimmen. Das Owens-Wendt-Verfahren wurde bereits auf GDLs angewendet, um den inneren Kontaktwinkel gegen Wasser zu bestimmen (siehe auch Lit.[140,141]), ist jedoch sehr aufwändig.

Die Autoren von Lit.[140] und Lit.[141] untersuchten verschiedene GDL-Materialien mithilfe des Owens-Wendt-Verfahrens. Die gemessenen Kontaktwinkel nehmen hierbei Werte zwischen 88° (± 7°) und 110° an. In einer neueren Studie[154] wurde die Washburn-

Methode bei einer Temperatur von 66°C zur Untersuchung von drei verschiedenen GDLs verwendet. Hierbei ergab sich ein einheitliches Benetzungsverhalten für alle untersuchten GDLs. Der Kontaktwinkel gegen Wasser beträgt jeweils 89°. Weiterhin wurde auch das Owens-Wendt-Verfahren auf diese GDL-Materialien bei Raumtemperatur angewendet. Die resultierenden Kontakwinkel haben Werte zwischen 90° und 93°.

Bei der Messung des inneren Kontaktwinkels einer GDL erhält man deutlich niedrigere Werte als bei Anwendung der Sessile-Drop-Methode zur Messung des äußeren Kontaktwinkels. Nach Lit.[140] ergeben sich für den äußeren Kontaktwinkel je nach GDL-Typ Werte zwischen 120° und 140°. Auch deutlich höhere Werte (146,5°) wurden gemessen.[155] Berücksichtigt man, dass der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einer glatten PTFE-Oberfläche einen Wert von 108° annimmt,[153] und die Faseroberfläche neben PTFE-bedeckten Bereichen auch aus hydrophilen Kohlenstoff-Oberflächen bestehen kann, so kann davon ausgegangen werden, dass die Messung des inneren Kontaktwinkels mithilfe von Sorptionsmessungen die zuverlässigere Methode darstellt (siehe auch Lit.[3]). Die Sessile-Drop-Methode eignet sich jedoch zum qualitativen Nachweis von GDL-Alterung.[155] Unter der Annahme, dass die strukturellen Eigenschaften der GDL trotz Alterung erhalten bleiben, konnte eine Abnahme des Kontaktwinkels um ca. 15° nach chemischer Oxidation nachgewiesen werden.

Neben der Untersuchung der Benetzbarkeit von ganzen GDLs, ist es auch möglich, einzelne GDL-Fasern zu extrahieren und anschließend den Kontaktwinkel der Einzelfaser mittels Wilhelmy-Methode zu bestimmen.[141] Die so gefundenen Kontaktwinkel für die Einzelfasern liegen zwischen 80° und 95° und sind damit etwa 13°-19° niedriger als die Werte für die inneren Kontaktwinkel, die nach der Methode von Owens und Wendt für dieselbe GDL gemessen wurden. Dieser Unterschied wird auf Kapillarkräfte im Innern der GDL zurückgeführt, die es bei Einzelfasermesungen nicht gibt. Weiterhin ist die sogenannte Washburn-Konstante, auch Kapillarkonstante genannt, die bei der Extrapolation nach Owens und Wendt bestimmt werden muss, stark vom zu untersuchenden GDL-Material abhängig und kann einen wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis haben.

Für das hier entwickelte MC Modell spielen die Benetzungseigenschaften der GDL eine entscheidende Rolle. Die Untersuchung von Einzelfasern erscheint hierbei als eine verlässliche Methode, wenn man die inneren Materialeigenschaften als Eingangsparameter verwenden möchte. Allerdings ist die Extraktion von Einzelfasern sehr aufwendig und man benötigt mehrere Fasern je GDL-Material für einen statistisch re-

präsentativen Mittelwert. Weiterhin besteht die Gefahr, dass beim Extrahieren der GDL-Fasern die Materialeigenschaften verändert werden, insbesondere dann, wenn die zu extrahierende Faser mit Bindermaterial oder anderen Fasern verbunden ist. Demnach erscheint es sinnvoll, sich nach einer alternativen Methode zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften im Innern der GDL umzusehen. Eine vielversprechende Methode stellt hierbei die inverse Gaschromatographie (IGC) dar, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

2.6 Inverse Gaschromatographie

Mithilfe der inversen Gaschromatographie ist es möglich, die Oberflächeneigenschaften des jeweiligen GDL-Materials gegenüber den verwendeten Flüssigkeiten unabhängig vom Einfluss der Materialstruktur zu bestimmen. Die Methode wurde bereits in zahlreichen Studien sowohl in der Forschung als auch in der Industrie für Materialuntersuchungen verwendet (siehe beispielsweise Lit.[156,157]).

Man spricht von *inverser* Gaschromatographie, da hierbei eine unbekannte Probe, in unserem Fall ein poröser Festkörper (GDL) dahingehend untersucht wird, wie er bekannte Stoffe, die sich in der Gasphase befinden, adsorbiert. Diese Methode wird bereits seit 50 Jahren, insbesondere im Bereich der Pharmaindustrie,[158] für die Untersuchung von Polymeren[159] und auch bei porösen Materialien wie beispielsweise Kieselerde[160] verwendet. Ein relativ neuer Review-Artikel hierzu ist der von Jones et al.[157] Eine Einführung in das Prinzip der Methode der inversen Gaschromatographie findet man in dem Artikel von Thielmann.[156]

Zur Bestimmung der Benetzbarkeit der hier verwendeten GDLs wurde ein ICG Surface Energy Analyzer (SEA) der Firma SMS (Surface Measurements Systems Ltd., London) verwendet. Dieses Messgerät ermöglicht die Charakterisierung der gesamten GDL-Oberfläche, da bei der Adsorption der hierfür verwendeten Gasmoleküle eine Oberflächenbedeckung von bis zu einer Monolage möglich ist.

In diesem Kapitel wird beschrieben, welche Komponenten der mittels IGC gemessenen Oberflächenspannung nötig sind, um die Benetzbarkeit und den Kontaktwinkel gegen Wasser für die jeweilige Probe zu bestimmen. Für die Berechnung wird die Theorie von van Oss und Good[161] verwendet. In der Literatur findet man einige Diskussionen diese Theorie betreffend. Dabei geht es hauptsächlich um die Auswahl der Flüssigkeiten und darum, eine sinnvolle Zuordnung der basischen und sauren Anteile

zu verwenden.[162,163] Solange allerdings eine in sich konsistente Auswahl an basischen und sauren Anteilen gewählt wird, sollte dies keinen Einfluss auf den berechneten Wert des Kontaktwinkels haben. Bislang gibt es nur eine Veröffentlichung, die sich mit der Bestimmung von Oberflächenenergien einer GDL mithilfe eines IGC beschäftigt.[164] Eine Berechnung des Kontaktwinkels aus diesen IGC-Daten wurde erstmals im Rahmen dieser Dissertation publiziert.[165]

2.6.1 Grundsätzlicher Messvorgang bei der inversen Gaschromatographie

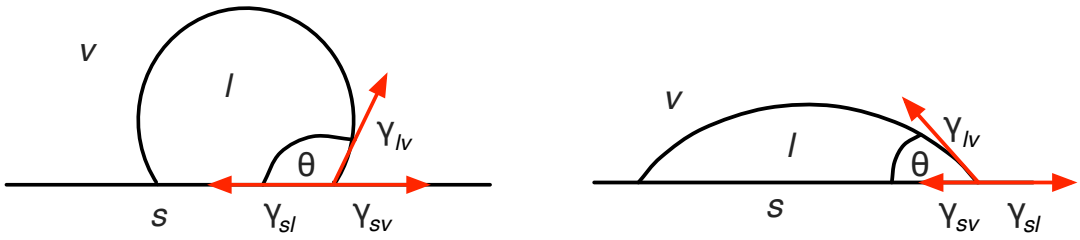
Eine bestimmte Menge an gasförmigem Lösungsmittel wird in den Gasstrom des Trägergases (Helium) eingebracht. Der Gasstrom wird anschließend durch ein Glasröhrchen, dass die zu untersuchende Probe enthält, geleitet. Die Moleküle des Lösungsmittels können dabei an der Oberfläche der Probe adsorbiert werden. Die Eigenschaften der Probenoberfläche können anschließend mithilfe der Nettoretentionszeiten des jeweiligen Lösungsmittels und den zugehörigen Volumina bestimmt werden. Das zugehörige Volumen wird mittels Integration der Fläche unter dem aufgenommenen Peak berechnet. Mithilfe der Methoden nach Dorris und Gray oder auch der Polariationsmethode,[166,167] welche in der Auswertesoftware implementiert sind, können die dispersiven und spezifischen Anteile der freien Oberflächenenergie der Probe berechnet werden.

Kennt man die spezifische Oberfläche der Probe – diese kann beispielsweise nach der Stickstoff-B.E.T.-Methode oder auch mithilfe des SEA gemessen werden – so kann die mögliche Oberflächenbedeckung, die mit dem jeweiligen Lösungsmittel erreicht werden kann, angepasst werden. Damit wird die jeweils richtige Menge an Lösungsmittel in den Gasstrom injiziert. Das hier verwendete SEA ermöglicht die Verwendung von unterschiedlichen Oberflächenbedeckungen zwischen Werten unter einem Prozent bis hin zu 100%, was einer Monolage entspricht. Die möglichen Oberflächenbedeckungen sind allerdings vom jeweiligen B.E.T.-Wert und der Probenmasse abhängig. Je nachdem, welche Bedeckungen für die Analyse interessant sind, muss die Probenmenge gegebenenfalls variiert werden. So wird relativ viel Masse benötigt, um sehr kleine Oberflächenbedeckungen zu untersuchen, während man eine sehr geringe Masse benötigt, um hohe Bedeckungen zu untersuchen. Indem man den gesamten Bereich der möglichen Oberflächenbedeckungen untersucht, wird verhindert, das nur solche Teile der Oberfläche in das Ergebnis eingehen, welche eine sehr hohe Oberflächenenergie

aufweisen. Man erhält auf diese Weise repräsentative Ergebnisse für die gesamte Oberfläche der Probe.

2.6.2 Bestimmung des Kontaktwinkels

Im folgenden Abschnitt wird ein mathematisches Modell nach van Oss zur Berechnung des Kontaktwinkels eines Festkörpers gegenüber Wasser mithilfe von IGC-Messungen vorgestellt. Das verwendete IGC liefert neben der dispersiven (Wechselwirkung beruht auf van der Waals-Kräften) Komponente der freien Oberflächenenergie γ^d auch die spezifische (polare) Komponente der freien Adhäsionsenergie $\Delta G^{a,AB}$. AB steht hierbei für die sauer-basischen Wechselwirkungen nach Lewis.



(a) Flüssigkeit auf hydrophober Oberfläche (b) Flüssigkeit auf hydrophiler Oberfläche

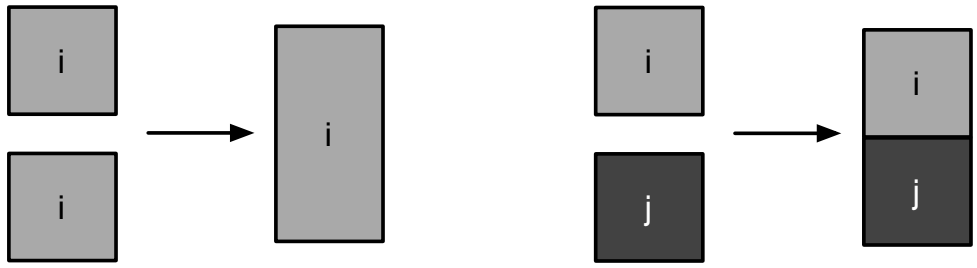
Abb. 2.8: Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf zwei unterschiedlichen Oberflächen. Bei Kontaktwinkeln $> 90\,^\circ$ spricht man von hydrophoben Verhalten der Flüssigkeit zum Festkörper, bei Kontaktwinkeln $< 90\,^\circ$ befindet sich der Flüssigkeitstropfen auf einer hydrophilen Oberfläche.

Die Young-Gleichung (siehe beispielsweise Lit.[168]) gibt hierbei den Zusammenhang zwischen den freien Oberflächenenergien in den unterschiedlichen Aggregatszuständen (Festkörper / Gas γ_{sv} , Festkörper / Flüssigkeit γ_{sl} und Flüssigkeit / Gas γ_{lv}) und dem Kontaktwinkel θ zwischen fester und flüssiger Phase wider (siehe auch Abb. 2.8).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} cos\theta \tag{2.41}$$

Im Folgenden werden die beiden Begriffe Kohäsion und Adhäsion näher beschrieben, die erstmals von Dupré[169] definiert wurden. Von Kohäsionsarbeit W^c spricht man, wenn man zwei gleichartige Flüssigkeiten zusammenbringt und sich diese zu einer einheitlichen Flüssigkeit verbinden.

Die freie Oberflächenenergie ΔG ist dabei definiert als:



(a) Kohäsion zwischen gleichartigen Stoffen.

(b) Adhäsion zwischen verschiedenartigen Stoffen.

Abb. 2.9: Illustration von Kohäsion und Adhesion nach Abb. 3 aus dem Artikel von Good.[168] Hierbei sind i und j die jeweiligen Stoffe im kondensierten Zustand. Die Versuchsanordnung befindet sich im Vakuum.

$$\Delta G^c = -2\gamma = -W^c \tag{2.42}$$

γ wird die freie Oberflächenenergie pro Flächeneinheit genannt. Bringt man dagegen zwei ungleiche Stoffe i und j zusammen, so spricht man bei der Änderung der freien Oberflächenenergie von Adhäsionsarbeit. Diese ist definiert als:

$$\Delta G^a_{ij} = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j = -W^a_{ij} \tag{2.43}$$

Die Oberflächenenergien mit nur einem Index beschreiben die Wechselwirkung des jeweiligen Stoffes in kondensiertem Zustand gegenüber dem Vakuum. Dieses Verhalten wird anhand von Abb. 2.9 exemplarisch erläutert.

Kombiniert man nun Gleichung 2.41 und 2.43, so erhält man die sogenannte Young-Dupré Gleichung

$$\Delta G^a_{sl} = -\gamma_{lv}(1 + cos\theta) \tag{2.44}$$

ΔG^a_{sl} ist dabei die sogenannte Adhäsionsarbeit. Die Adsorption zwischen den Phasen fest / gasförmig und flüssig / gasförmig wird hierbei vernachlässigt.

Nach van Oss und Good[161] kann die freie Adhäsionsenergie in eine apolare und eine polare Komponente geteilt werden. Die apolare Komponente wurde ursprünglich als *Lifschitz-van der Waals-Komponente (LW)* bezeichnet, die polare mit *acid-base (AB)*.

$$\Delta G_{sl}^{a} = \Delta G_{sl}^{a,LW} + \Delta G^{a,AB} \tag{2.45}$$

In einer späteren Veröffentlichung[168] wird die LW-Komponente auch Wechselwirkungen zugeschrieben, die alle elektromagnetischen Wechselwirkungen umfasst; demnach kann es sich um permanente, induzierte oder auch temporäre Dipolwechselwirkungen handeln. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen mithilfe von IGC-Messungen wurde die dispersive Komponente der freien Oberflächenenergie γ^d mithilfe von n-Alkanen nach der Methode von Dorris und Gray[166] bestimmt. Hierbei werden nur Moleküle berücksichtigt, die keine permanenten Dipole haben. Mithilfe des Polarisationsansatzes von Dong et al.[167] ergibt sich $\Delta G^{a,AB}$ aus der Differenz zu γ^d. Um Verwirrungen zu vermeiden, wird im Folgenden die verbreiterte Bezeichnung dispersiv (d) anstelle von Lifschitz-van der Waals (LW) verwendet.

Durch Anwenden der (Lewis) Säure-Base-Theorie kann die spezifische Komponente der freien Adhäsionsenergie als eine Funktion des sauren $\gamma^{\oplus}$ und des basischen $\gamma^{\ominus}$ Anteils der freien Oberflächenenergie des Festkörpers und der Flüssigkeit angegeben werden.

$$\Delta G_{sl}^{a,AB} = -2\left(\sqrt{\gamma_{sv}^{\oplus}\gamma_{lv}^{\ominus}} + \sqrt{\gamma_{sv}^{\ominus}\gamma_{lv}^{\oplus}}\right) \tag{2.46}$$

Berücksichtigt man an dieser Stelle noch die Young-Dupré Gleichung (siehe Gl. 2.44), so erhält man:

$$\gamma_{lv}(1 + cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_{sv}^{\mathrm{d}}\gamma_{lv}^{\mathrm{d}}} + \sqrt{\gamma_{sv}^{\oplus}\gamma_{lv}^{\ominus}} + \sqrt{\gamma_{sv}^{\ominus}\gamma_{lv}^{\oplus}}\right) \tag{2.47}$$

Für die Berechnung des Kontaktwinkels θ benötigt man neben den Daten für Wasser nur die Komponenten fest / gasförmig der freien Oberflächenenergie des Festkörpers. Wie bereits beschrieben, kann die dispersive Komponente γ_{sv}^{d} direkt mithilfe der Auswertung nach Dorris und Gray aus den IGC-Messungen unter Berücksichtigung der n-Alkane bestimmt werden. Die sauren und basischen Anteile $\gamma^{\oplus}$ und $\gamma^{\ominus}$ können durch geeignete Wahl monopolarer Flüssigkeiten für die IGC-Messungen mittels Polarisationsmethode berechnet werden. Durch die Verwendung monopolarer Flüssigkeiten, die jeweils entweder nur einen basischen oder einen sauren Anteil der polaren Oberflächenenergie haben, vereinfacht sich Gleichung 2.46 zu:

$$\gamma_{sv}^{\ominus} = \frac{\left(\Delta G_{sl}^{a,AB}\right)^2}{4\gamma_{lv}^{\oplus}}, \quad \text{l} = \text{Dichlormethan} \tag{2.48}$$

$$\gamma_{sv}^{\oplus} = \frac{\left(\Delta G_{sl}^{a,AB}\right)^2}{4\gamma_{lv}^{\ominus}}, \quad \text{l} = \text{Ethylacetat} \tag{2.49}$$

2.7 Synchrotron-Tomographie

2.7.1 Synchrotron-Tomographie zur Untersuchung von Brennstoffzellen

Die Methode der Synchrotron-Tomographie ermöglicht die zerstörungsfreie Visualisierung von Flüssigwasser in einer im stationären Zustand betriebenen Brennstoffzelle. Damit erlaubt sie beispielsweise die Untersuchung des Einflusses der Stromdichte auf die Wassermenge in den Poren der GDL[170] oder kann als Validierungsmethode für das MC Modell herangezogen werden. Die Synchrotron-Tomographie ermöglicht die dreidimensionale Visualisierung von Wasser auf der µm-Skala. In der vorliegenden Arbeit eignet sie sich insbesondere deshalb sehr gut für die Validierung des großkanonischen MC Modells, da die Auflösung der Tomogramme und die Voxelgröße im Modell sehr gut übereinstimmen.

Es gibt bereits einige Veröffentlichungen, die die Wasserverteilung in der Brennstoffzelle mithilfe von Synchrotron-Radiographie untersuchten.[171,172] Hierbei wurde die zweidimensionale Wasserverteilung sowohl “through-plane” als auch “cross-sectional” (siehe auch Lit.[173]) untersucht. Die Wasserverteilung kann radiographisch allerdings nur integral bestimmt werden, d.h. es ist nicht möglich, bevorzugte Regionen für die Wasseransammlungen dreidimensional ortsaufgelöst zu identifizieren. Im Rahmen einer Studie wurde von Krüger et al.[170] eine sogenannte Mini-Brennstoffzelle entwickelt, mit der es möglich ist, Wasseransammlungen auf der µm-Skala tomographisch zu untersuchen. In einer weiteren Studie konnten Transportpfade von Flüssigwasser durch die GDL identifiziert werden.[174,175] Allerdings war es bis vor kurzem nicht möglich, die GDL-Fasern auf direkte Weise hinreichend gut vom Flüssigwasser zu trennen. Mithilfe von Neutronenstrahlung dagegen konnte diese Unterscheidung bereits aufgrund der unterschiedlichen Abschwächung des Neutronenstrahls durch Wasser und Kohlenstoff erzielt werden.[176] Einige ältere Studien belegen eine gute Detektierbarkeit

von Wasser in Brennstoffzellen mittels Neutronenradiographie-Untersuchungen[52,177] oder auch Neutronentomographie-Messungen[178]. Für Tomographie-Messungen, die ein dreidimensionales Bild der untersuchten Probe liefern, ist es wichtig, dass sich das zu untersuchende Objekt nicht bewegt. Um Flüssigwasser in einer betriebenen Brennstoffzelle quasi "einzufrieren", wird die Zelle auf konstanter Temperatur gehalten.[179] Allerdings ist die Auflösung bei Neutronenuntersuchungen nicht geeignet, um einzelne Wasseransammlungen in der GDL zu detektieren.

Durch die Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Synchrotron-Tomographie-Messungen konnte die Detektion von Flüssigwasser verbessert werden. Hierbei wird die zu untersuchende Brennstoffzelle zunächst im trockenen Zustand tomographiert und anschließend ein weiteres Mal in einem dem stationären Betrieb entsprechenden Zustand ("quasi in-situ"). Durch Bilden der Differenz aus diesen beiden Tomogrammen, erhält man die Wasserverteilung in der GDL. Dieses Verfahren wurde erstmals von Eller et al.[180] veröffentlicht.

2.7.2 PEMFC-Betrieb

Zur Verifikation der Simulationsergebisse der vorliegenden Arbeit wurde die Wasserverteilung in einer GDL experimentell mithilfe eines Tomographie-Experiments untersucht und anschließend mit den Simulationsergebnissen verglichen. Für Untersuchungen des Wassergehalts in PEMFCs mithilfe von Synchrotron-Tomographie wurde am ZSW im Rahmen einer Doktorarbeit die schon erwähnte Mini-Brennstoffzelle entwickelt. Das Design dieser Zelle basiert auf früheren Untersuchungen, die von Ph. Krüger[170] im Rahmen seiner Dissertation am ZSW durchgeführt wurden. Die Weiterentwicklung verbessert die Minizelle dahingehend, dass die mechanische Stabilität und die thermische sowie elektrische Leitfähigkeit erhöht wurden. Für die vorliegende Studie wurde eine MEA vom Typ Gore™ Primea® 5761 mit einer GDL SIGRACET® 25BC GDL (SGL CARBON GmbH, Meitingen, Deutschland) in der Minizelle verbaut. Als Strömungsverteilerstruktur wurde ein Einfach-Meander mit einer Kanalbreite und -tiefe von je 0,5 mm und einer Stegbreite von 0,5 mm gewählt. Die Zelle wurde bei einer Temperatur von 50 °C und 100% relativer Feuchte betrieben. Die Stöchiometrie betrug anodenseitig 2 für den Wasserstoff, kathodenseitig hatte sie einen Wert von 4 für die Luft. Die Stromdichte erreichte einen Wert von 1.0 A/cm^2. Die Minizelle wurde für 30 min unter konstanten Bedingungen betrieben. Anschließend wurden die Gasflüsse gestoppt, Gaseinlass und -auslass verschlossen und die Zelle wurde auf

Raumtemperatur abgekühlt, damit sich das in der Zelle vorhandene Flüssigwasser während der Tomographie nicht bewegt. Markötter et al.[179] zeigten, dass nach dem Abschalten der Zelle, d.h. alle Flüsse werden gestoppt, alle Zuleitungen verschlossen und die Zelle selbst wird auf Raumtemperatur gekühlt, die Wasserverteilung in dieser über einen Zeitraum von 5 h nahezu identisch mit der kurz nach dem Abschalten ist. Nach 9 h findet man eine Zunahme der Gesamtwassermenge in der Zelle von ca. 3%. Das Wasser, das beim Herunterkühlen auf Zimmertemperatur auskondensiert wird, kann somit vernachlässigt werden. Die benötigte Zeitspanne für die Durchführung der Synchrotron-Tomographie beträgt gerade mal 2 h und ist damit deutlich kürzer als die Zeitspanne, in der die Wasserverteilung als konstant angesehen werden kann.

2.8 Dynamik von Wassertropfen auf unterschiedlichen Oberflächen

Eine Beschreibung der Dynamik von Flüssigkeitstropfen auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen stellt den Schwerpunkt bei der Entwicklung eines kinetischen MC Modells im Rahmen dieser Arbeit dar. Die Ausbreitung von Öltropfen auf komplett benetzenden Oberflächen wurde erstmals 1979 von Tanner[181] untersucht. Er kam zu dem Schluss, dass dieser Tropfen quasi als spärische / ebene Linse betrachtet werden kann, die sich durch eine bestimmte Brennweite, einen Krümmungsradius oder auch mithilfe eines Kontaktwinkels charakterisieren lässt. Lellah und Marmur[182] untersuchten die Zunahme des horizontalen Radius $R(t)$ von unterschiedlichen Flüssigkeitstropfen auf Glasoberflächen. Diese Untersuchungen lassen sich mithilfe der folgenden Gleichung, die als Tanner's Gesetz bezeichnet wird, zusammenfassen:[183]

$$\theta_D(t) \propto t^{-3/10} \tag{2.50}$$

θ_D bezeichnet dabei den Kontaktwinkel an der Grenzfläche flüssig / fest, der als eine Funktion der Zeit beschrieben werden kann. Diese Gleichung gilt für glatte, saubere Oberflächen auf die nicht-flüchtige Flüssigkeitstropfen aufgebracht werden.

$$F = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} cos\theta_D \cong \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} = S \tag{2.51}$$

S wird als sogenannter Ausbreitungsparameter des Flüssigkeitstropfens bezeichnet.

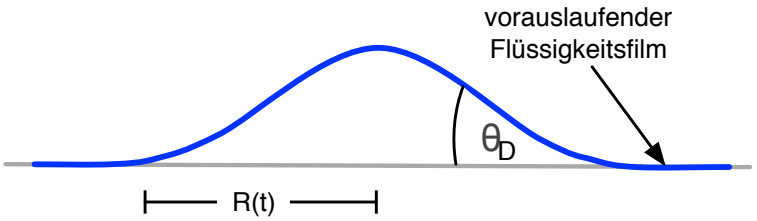


Abb. 2.10: Ausbreitung eines Flüssigkeitstropfens auf einer komplett benetzenden Oberfläche (vgl. Lit.[183]).

Für den Fall, dass $S > 0$ ist, spricht man von einer vollständig benetzenden Oberfläche, andernfalls von teilweiser Benetzbarkeit. Das Gleichheitszeichen in Gl. 2.51 gilt nur dann, wenn die Oberfläche vollständig benetzend ist.

Weiterhin entdeckte Hardy,[184] dass bei der Ausbreitung eines Tropfens auf einer Oberfläche ein Flüssigkeitsfilm mit einer Dicke von einigen Nanometern vorausläuft, der sich deutlich weiter auf der Oberfläche ausbreitet, als der Tropfen selbst (siehe auch Abb. 2.10). Dieser Flüssigkeitsfilm entsteht durch die Kraft, die an der Grenzfläche flüssig / fest entsteht.[181,183] Innerhalb des Tropfens wirkt die Zugkraft $-\gamma_{sl} - \gamma_{lg} cos\theta_D$. Im vorauslaufenden Flüssigkeitsfilm, der die Oberfläche vollständig benetzt wird die Bewegung durch die Kraft $\gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ getrieben. Die auf den Tropfen wirkende resultierende Kraft setzt sich wie folgt zusammen:

$$\tilde{F} = \gamma_{lg} - \gamma_{lg} cos\theta \cong \gamma_{lg} \frac{\theta_D^2}{2} \tag{2.52}$$

Somit können schließlich Aussagen über den Kontaktwinkel θ_D und den Radius R in Abhängigkeit der Zeit getroffen werden:

$$\theta_D \approx \left(\frac{L}{V \cdot t}\right)^{3/10} \tag{2.53}$$

L gibt hierbei die Größe des anfänglichen Tropfens an.

$$R \propto L \left(\frac{V \cdot t}{L}\right)^{1/10} \tag{2.54}$$

Bird et al.[185] untersuchten die Ausbreitung von Wassertropfen mit einem Durchmesser im Millimeterbereich experimentell mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera. Sie

fanden heraus, dass sich für den Radius $R(t)$, mit dem sich der Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche ausbreitet, folgender Zusammenhang aufstellen lässt:

$$R(t)/R_0 = C(t/\tau)^{\alpha} \tag{2.55}$$

R_0 ist hierbei der Anfangsradius des Flüssigkeitstropfens beim Aufbringen auf die Oberfläche. Je hydrophober die Oberfläche ist, desto kleiner wird der Koeffizient C und der Exponent α.

Donath[69] untersuchte in seiner Dissertation die Ausbreitung von Wassertropfen auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen mithilfe eines dreidimensionalen LB Modells. Das hierfür entwickelte "Wetting model" basiert auf folgendem Prinzip: An der Dreiphasengrenze geht die Grenzfläche der Flüssigkeit quasi in den Festkörper über, was zu einem veränderten Laplace-Druck führt. Die Ergebnisse seiner Simulationen werden im Ergebnisteil dieser Dissertation (siehe Kapitel 4.7.2) zur Verifikation des kinetischen MC Modells herangezogen. Des Weiteren wird auch das LB Modell von Dupuis et al.[186,187] zur Validierung der KMC Simulationsergebnisse herangezogen. Dupuis et al. analysisierten ebenfalls die zeitliche Entwicklung der Tropfenform nach dem Aufbringen eines Flüssigkeitstropfen auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen. Leopoldes et al.[188] und Yeomans und Kusumaatmaja[189] setzten Flüssigkeitströpfchen auf der Mikrometerskala auf Oberflächen, die ein bestimmtes Muster aus hydrophoben und hydrophilen Materialeigenschaften aufweisen, um anschließend die Dynamik dieser Tröpfchen experimentell und theoretisch zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

Kapitel 3

Das Monte Carlo Modell

In den folgenden Abschnitten werden die unterschiedlichen MC Modelle mit ihren jeweiligen Eigenschaften und Einsatzbereichen für die PEMFC vorgestellt. Je nach Modellkonzept können unterschiedliche Parameter variiert und ihr Einfluss auf die Wasserverteilung im Innern einer kathodenseitigen GDL untersucht werden. Die Porenradien der gängigen GDLs liegen für die Substratseite zwischen 10 und 60 µm.[190] Wassertropfen, die sich in den Poren der GDL anlagern, müssen daher ähnliche Radien aufweisen. Da bei diesen Tropfengrößen die Gravitation vernachlässigbar ist,[191] konnte in allen Modellkonzepten auf die Implementierung derselben verzichtet werden.

3.1 Das Monte Carlo Modell – Ausgangsversion des kanonischen Modells

Am ZSW wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Ulm ein Monte Carlo Modell entwickelt mit dem Ziel, die Wasserverteilung in einer GDL abzuschätzen. An der ursprünglichen Idee zur Entwicklung eines solchen MC Modells auf der µm-Skala waren zunächst unter anderem Dr. E. Santos, Prof. Dr. W. Lehnert, Prof. Dr. W. Schmickler und Dr. Ch. Hartnig beteiligt. Zu Beginn dieser Doktorarbeit lag eine korrigierte und verbesserte Neuimplementierung eines Modells auf der Basis dieser Ideen vor (F. Wilhelm, ZSW). Ausgehend von dieser Version des Modells wurden erste Untersuchungen im Rahmen des EU-Projektes DECODE gemacht, die den Einfluss der PTFE-Bedeckung auf die Wasserverteilung im Innern der GDL untersuchten. Für die Auswertungen der Wasserverteilung wurden zusätzliche Auswerteroutinen implemen-

tiert wie z.B. die Wasserclusteranalyse mithilfe des Hoshen-Kopelman Algorithmus, die im späteren Verlauf der Arbeit vorgestellt wird. Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Erweiterung entwickelt, die Simulationen auf realen GDL-Strukturen anstelle von künstlich erzeugten ermöglicht. Die eigentliche Modellbeschreibung sowie erste Ergebnisse wurden erstmals 2011 im "*Journal of Power Sources*" veröffentlicht.[192] Die Ergebnisse, insbesondere die GDL-Alterungsstudie, die mithilfe dieses Modells erzielt wurden, stellen einen Teil der hier vorliegenden Arbeit dar. Daher soll zunächst auf dieses ursprünglich vorhandene Modell eingegangen werden, bevor die Weiterentwicklungen hinsichtlich Berücksichtigung echter Oberflächenenergien und eines großkanonischen und kinetischen Modells beschrieben werden.

3.1.1 Modelleigenschaften

Die wesentlichen Eigenschaften des ursprünglichen MC Modells werden im Folgenden beschrieben und basieren auf der Veröffentlichung von Seidenberger et al.[192] Das MC Modell arbeitet auf einem dreidimensionalen Gitter mit einer Voxelgröße von $5\,\mathrm{x}\,5\,\mathrm{x}\,5\,\mu\mathrm{m}^3$. Die Gitterplätze können mit Fasermaterial (Graphit oder PTFE), flüssigem Wasser oder der Gasphase, die allerdings nicht explizit bahandelt wird, belegt sein. Standardmäßig werden für alle drei Raumrichtungen periodische Randbedingungen gesetzt, die jedoch durch die Vorgabe einer begrenzenden Wand aufgehoben werden können. Das Wandmaterial selbst, hat nur die Aufgabe die periodischen Randbedingungen für die jeweilige Raumrichtung außer Kraft zu setzen. Eine Wechselwirkung mit benachbarten Wasserteilchen findet nicht statt. In jedem MC Schritt wird ein Wasservoxel zufällig ausgewählt und probeweise auf einen freien benachbarten Gitterplatz bewegt. Die Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Wasservoxel und seinen Nachbarn sind als sogenannte Paar-Wechselwirkungen umgesetzt. Die Energiewerte für diese Wechselwirkungen sind abgeschätzte spezifische Werte der Gasphase, die allerdings nicht explizit behandelt wird, die auf Oberflächenenergien beruhen. Es werden folgende Werte angenommen:

- Wasser-Wasser Wechselwirkung: $-72\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}$ bei einer Temperatur von 20°C
- Graphit-Wasser Wechselwirkung: $-95\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}$
- PTFE-Wasser Wechselwirkung: $+30\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}$

Die Oberflächenspannung von Wasser ist abhängig von der Temperatur. Nach Vargaftik et al.[193] ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E_{\mathrm{H_2O}} = B\left[\frac{T_c - T}{T_c}\right]^{\mu}\left[1 + b\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)\right] \tag{3.1}$$

Die kritische Temperatur T_c hat hierbei einen Wert von 647,15 K. Weiterhin gilt: $B = 0,2358\,\frac{N}{m}$, $b = -0,625$ und $\mu = 1.256$

Für die Wasser-Wasser Wechselwirkung im MC Modell wird ein vereinfachter Zusammenhang für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie angenommen (siehe beispielsweise Lit.[194]):

$$E_{\mathrm{H_2O}} = 0,07275\left(1 - 0,002\left(\frac{T}{\mathrm{K}} - 291\right)\right)\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m^2}} \tag{3.2}$$

Für die Energieberechnung des betrachteten Anfangs- bzw. Endzustands werden alle direkten Nachbarn vollständig berücksichtigt. Diagonale Nachbarn hingegen gehen mit einem Gewichtungsfaktor von $\frac{1}{r^6}$ ein. Die daraus resultierende Energie wird anschließend in eine molare Energie umgerechnet. Die Wahrscheinlichkeit a_{if} für die Bewegung des betrachteten Wasserteilchens hängt von der Energiedifferenz $\Delta E = E_f - E_i$ zwischen dem Endzustand E_f und dem Anfangszustand E_i gemäß der Boltzmann-Verteilung ab:

$$a_{if} = \min\left\{1, \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)\right\} \tag{3.3}$$

3.1.2 Energieberechnung

Die Energiedifferenz aus neuem und altem Zustand bestimmt die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für die Bewegung eines Wasservoxels. Die Energie des jeweiligen Zustands hängt dabei nur von der jeweiligen Nachbarschaft des betrachteten Wasservoxels vor und nach der Verschiebung ab. Die Energieberechnung soll mithilfe von Abb. 3.1 veranschaulicht werden.

Das betrachtete Wasservoxel befindet sich hierbei an der Position (1, 1, 1). Dieses Voxel hat insgesamt 26 Nachbarn. Es gibt sechs direkte Nachbarn, 12 Kantennachbarn und acht diagonale Nachbarn. Direkte Nachbarn gehen bei der Berechnung der Paar-Wechselwirkung voll ein, Kantennachbarn mit einem Gewichtungsfaktor von 0,125 und

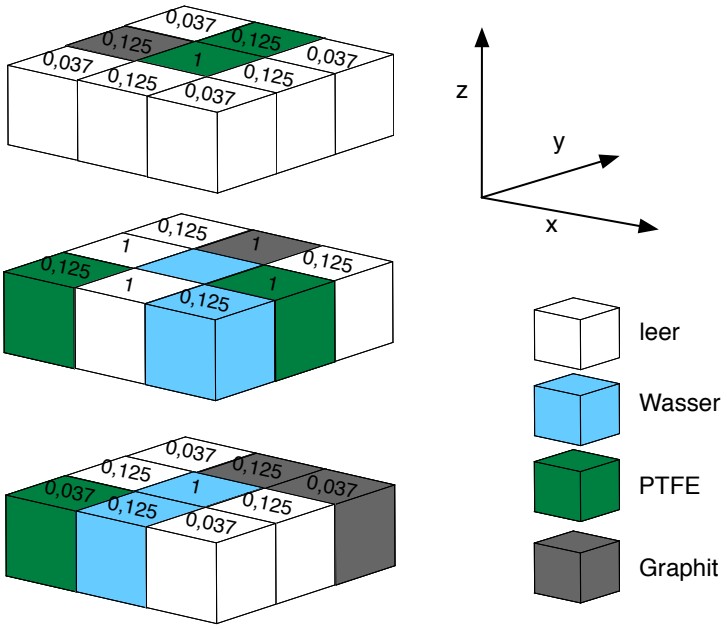


Abb. 3.1: Umsetzung der Energieberechnung in der Ausgangsversion des kanonischen MC Modells.

Diagonalnachbarn mit einem Faktor von 0,037. Nach Berücksichtigung der Gewichtungsfaktoren für direkte und indirekte Nachbarn ergeben sich folgende Nachbarwerte für das betrachtete Wasservoxel: Es hat 1,25 Nachbarn aus Wasser, 1,287 Nachbarn bestehend aus Graphit und 2,287 Nachbarn aus PTFE. Die Energie des betrachteten Zustands ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned} E &= 1,25 \cdot \left(-72,9 \frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}\right) + 1,287 \cdot \left(-95 \frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}\right) + 2,287 \cdot \left(30 \frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}\right) \\ &= -144,78 \frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2} \end{aligned} \tag{3.4}$$

3.1.3 Simulation eines stationären Betriebszustands

Ein stationärer Betriebszustand kann durch eine konstante Stromdichte und konstante Gasflüssen charakterisiert werden. Da es innerhalb der klassischen MC Simulation keine Möglichkeit gibt, einen zeitlichen Verlauf zu beschreiben, ist es nicht möglich, Simulationen durch Vorgabe von unterschiedlichen Stromdichten oder Gasflüssen durchzuführen. Stattdessen wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt solche stationären Betriebszustände auf andere Weise nachzubilden. Bei konstantem Betrieb wird real

eine bestimmte Menge an Wasser, das in der Reaktionsschicht der Kathode entsteht, pro Zeiteinheit durch die Poren der GDL transportiert und anschließend mithilfe des Gasstroms im Kanal ausgetragen. Dieses Verhalten kann in geeigneter Weise durch die Vorgabe sogenannter Erzeugungs- und Vernichtungsraten nachgebildet werden. Diese Wahrscheinlichkeiten geben vor, wieviel Wasser pro MC Iteration in bestimmten Regionen erzeugt oder vernichtet wird. Da es sich dabei um eine bestimmte Anzahl an Ereignissen pro Iteration handelt, wird im Folgenden auch von "Rate" gesprochen, obwohl keine Zeit vorliegt. Das vorliegende MC Modell simuliert die kathodenseitige Wasserverteilung der GDL. Der hierbei betrachtete Ausschnitt der Brennstoffzelle ist in Abb. 3.2 gezeigt.

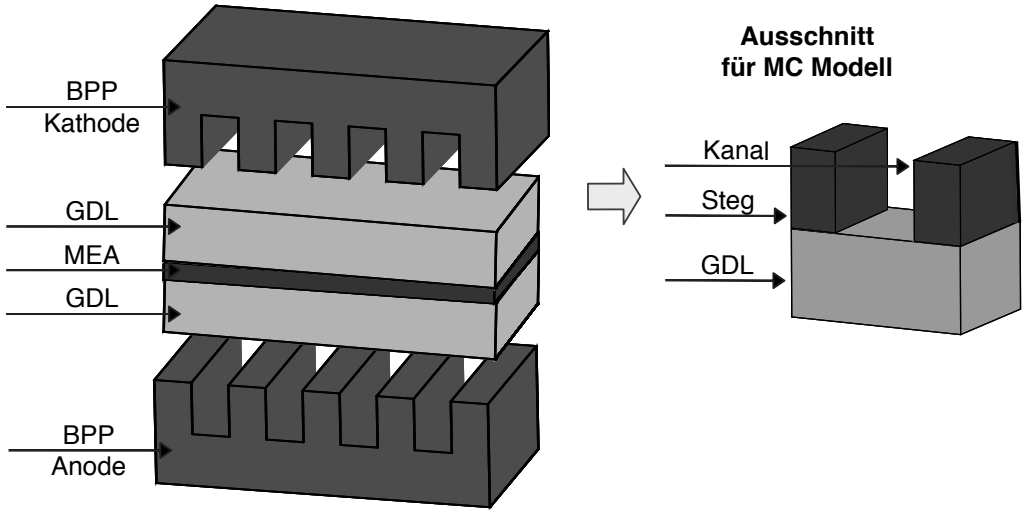


Abb. 3.2: Veranschaulichung des im MC Modell verwendeten Ausschnitts einer PEMFC. Das rechte Bild zeigt den im Modell verwendeten Ausschnitt der kathodenseitige GDL mit der zugehörigen Steg-Kanal-Steg-Strukur.

Die Wasserentstehung im Modell findet in den acht untersten Ebenen der GDL statt und imitiert somit den Eintrag von flüssigem Wasser bzw. die Kondensation von, aus der Reaktionsschicht stammendem, Wasserdampf. Durch die Vorgabe einer sogenannten positiven a-priori-Entstehungswahrscheinlichkeit (Wert < 1) wird die Entstehung von Wasser simuliert. Das Gebiet für die Wasserentstehung wird hierzu in x- und y-Richtung in kleinere Regionen unterteilt. Eine Erzeugung von Wasser in einer dieser Regionen ist allerdings nur möglich, wenn das Verhältnis von Wasservoxeln zu insgesamt verfügbarem Porenraum, die sogenannte Sättigung S, unter 60% liegt. Andernfalls ist die Sättigung bereits erreicht und es kann kein neues Wasser mehr in die betrachtete Region eingebracht werden. In diesem Fall wird die Entstehungswahr-

scheinlichkeit auf den Wert null gesetzt. Auf diese Weise ist es möglich, die Folgen einer Verarmung an Reaktionsgasen mithilfe eines sehr groben Modells zu imitieren. Für den ungesättigten Fall wird die Entstehungswahrscheinlichkeit durch folgende Gleichung beschrieben:

$$p_{\text{add}} = p_{\text{a-priori}_{\text{add}}} \cdot (1 - S)^2 \tag{3.5}$$

Auf diese Weise wird für jede Region die tatsächliche Entstehungswahrscheinlichkeit berechnet. Die Erzeugung neuer Wasserteilchen geschieht folgendermaßen: Für jedes leere Voxel dieser Schicht wird jeweils eine Zufallszahl $r \in [0, 1]$ berechnet. Ist diese Zufallszahl kleiner als die tatsächliche Entstehungswahrscheinlichkeit der Region, in der sich das Voxel befindet, so wird das leere Voxel in ein mit Wasser belegtes Voxel umgewandelt.

Um den Wasseraustrag über die Gasflüsse im Kanal nachbilden zu können, wird eine positive a-priori Vernichtungswahrscheinlichkeit vorgegeben (Wert < 1). Mithilfe eines Algorithmus werden alle mit Wasser besetzten Voxel, die sich im Kanal befinden, untersucht. Für jedes Wasservoxel wird überprüft, wie viele direkte Nachbarvoxel leer sind. Sind drei oder mehr Nachbarn leer, so wird eine Zufallszahl $r \in [0, 1]$ berechnet. Wenn die berechnete Zufallszahl kleiner als die a-priori-Vernichtungswahrscheinlichkeit ist, wird das Wasservoxel durch ein leeres Voxel ersetzt.

$$r < p_{\text{a-priori}_{\text{remove}}} \quad \text{mit } r \in [0, 1] \tag{3.6}$$

Durch die Betrachtung der Nachbarschaften der Wasservoxel wird verhindert, dass Wasservoxel aus dem Inneren eines größeren Clusters entfernt werden. Auch in der Realität können größere Wassertropfen unter den im Kanal herrschenden Bedingungen nur von außen nach innen über Verdampfung bzw. Verdunstung aufgelöst werden.

Ein stationärer Zustand ist genau dann erreicht, wenn die Erzeugungs- und die Vernichtungsraten zu demselben Wert konvergiert sind. Weiterhin muss auch die mittlere Anzahl an MC Schritten pro Iteration und die mittlere Wassermenge im System konvergieren. Nur wenn alle drei Kriterien erfüllt sind, kann von einem stationären Zustand gesprochen werden.

3.2 Neue Umsetzung der kanonischen Monte Carlo Methode

Bei der kanonischen Monte Carlo Methode wird bei konstanter Temperatur, Volumen und Teilchenzahl gearbeitet (siehe Lit.[195]). Die Moleküle bei einem molekularen Ansatz bzw. die Wasserteilchen für das vorliegende Modell werden zufällig bewegt, die Teichenzahl bleibt aber konstant. Die Teilchenbewegung wird beschrieben durch:

$$a_{if} = \min\{1, \exp(-\beta(E_f - E_i))\} \tag{3.7}$$

In einem molekularen kanonischen MC Modell ist β definiert als:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{3.8}$$

Auf molekularer Ebene werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen meist als Paar-Wechselwirkungen beschrieben. Da das hier konzipierte Modell nicht auf molekularer Ebene arbeitet (die Kantenlänge eines Voxels beträgt 5 µm), sind Paar-Wechselwirkungen im herkömmlichen Sinn ungeeignet. Stattdessen wird mit Oberflächenenergien bzw. Grenzflächenenergien gearbeitet, die immer dort zum Tragen kommen, wo ein Wasservoxel mindestens eine Grenzfläche zu einem Nicht-Wasservoxel besitzt. Das bedeutet, dass Energie aufgewendet werden muss, wenn ein Wasservoxel von einem anderen wegbewegt wird, und somit eine neue Grenzfläche zu einem Nicht-Wasservoxel (beispielsweise Luft oder Graphit) entsteht. Da diese Grenzflächenenergien, wie der Name schon vorgibt, nicht auf die Stoffmenge im gesamten Voxelvolumen wirken, wird im Folgenden zu einer temperaturunabhängigen Konstante β_1 übergegangen, die nur die Wassermoleküle N_G berücksichtigt, die zur Grenzflächenenergie beitragen. Der Index G steht dabei für Grenzfläche. Damit gilt für die Teilchenbewegung:

$$a_{if} = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{\beta_1}{T}(E_f - E_i)\right)\right\} \tag{3.9}$$

$$\beta_1 = \frac{1}{N_G k_B} \tag{3.10}$$

Die Herleitung von β_1 wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Definition von β_1 Wie aus Gleichung 3.8 hervorgeht ist β nach der üblichen Definition temperaturabhängig. Im Folgenden soll β_1 (siehe Gl. 3.10) eine temperaturunabhängige Konstante darstellen, die nur von der Anzahl der Wassermoleküle abhängig ist, welche einen Beitrag zur Oberflächenenergie liefern. In Abb. 3.3 ist dieses Grenzflächenvolumen exemplarisch dargestellt. Das hellblaue Volumen enthält die Wassermoleküle, die einen Beitrag zur Oberflächenenergie der betrachteten Oberfläche liefern. Die Moleküle des restlichen Volumens hingegen tragen nicht dazu bei.

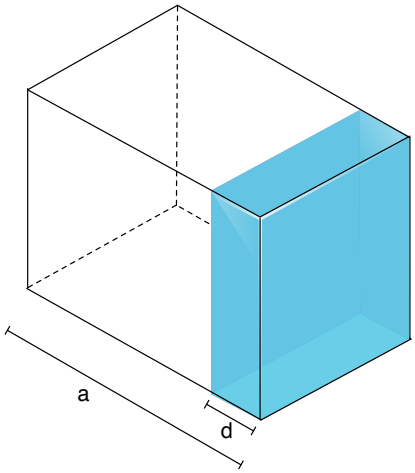


Abb. 3.3: Bestimmung der Konstanten β_1: Schematische Darstellung eines Voxels. Die Moleküle, die einen Beitrag zur Grenzflächenenergie der betrachteten Oberfläche liefern, befinden sich in dem hellblau dargestellten Volumen.

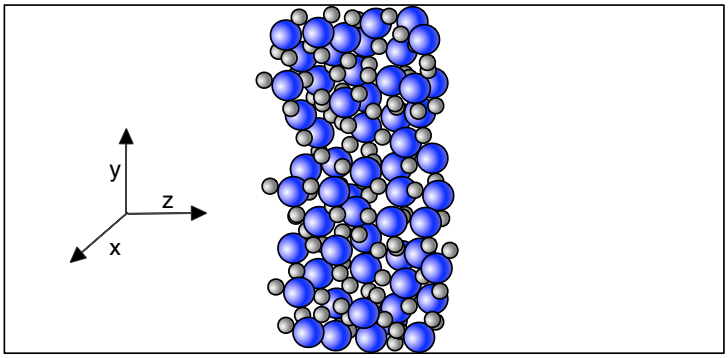


Abb. 3.4: MD-Simulation einer Ansammlung von Wassermolekülen (nach Lit.[196]). Anhand dieser Simulation wird die mittlere Anzahl an Wasserstoffbrücken pro Molekül abgeleitet.

Die Anzahl der Wassermoleküle, die einen Beitrag zur Oberflächenenrgie liefern, wird

im Folgenden direkt mit der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen korreliert, die ein Wassermolekül nahe der Oberfläche haben kann. Die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro H_2O-Molekül ändert sich, je näher sich das Molekül der Grenzfläche H_2O / Luft befindet. In Lit.[196] wurde dies mithilfe von MD-Simulationen untersucht. Abb. 3.4 zeigt dabei die in Lit.[196] verwendete Simulationsbox. In Abb. 3.5 ist dann die mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro H_2O-Molekül in Abhängigkeit des Abstands vom Inneren einer Ansammlung von Wassermolekülen dargestellt. (Die Abbildung wurde mithilfe der Daten aus Lit.[196] erstellt). Es zeigt sich, dass die mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen im Innern einen Wert von $\approx 3,7$ Wasserstoffbrücken pro Molekül annimmt. Je weiter man an den Randbereich kommt, desto stärker nimmt diese Anzahl bis auf einen Wert von 2 an der Grenzfläche Wasser / Luft ab. Die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen wurde dabei so bestimmt, dass für ein Sauerstoffatom alle Wasserstoffatome berücksichtigt werden, die an andere Sauerstoffatome gebunden sind, die sich in einem Radius von 2,5 Å des Sauerstoffatoms eines jeden Wassermoleküls befinden. Je näher man der Grenzflächenregion kommt, desto weniger Wasserstoffbrückenbindungen gibt es. Die Stärke der Bindungen hingegen nimmt zur Grenzfläche hin zu. Diese Zunahme der Bindungsenegie findet man auch bei gefrorenem Wasser. Dennoch ähnelt diese Umgebung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe der Grenzfläche mehr der flüssigen Wassers als der von Eis, da ja die Anzahl der Bindungen zur Grenzfläche hin zurückgeht.

Mithilfe der Informationen aus Lit.[196] ist es nun möglich, die Anzahl der Wassermoleküle, die einen Beitrag zur Grenzflächenenergie liefern, abzuschätzen. Es wird dafür die Annahme getroffen, dass der Grenzflächenbereich dort beginnt, wo auch mit einer Abnahme der mittleren Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zu rechnen ist. Die Dicke des Randbereichs kann mithilfe von Abb. 3.5 abgeschätzt werden und hat einen Wert von $\approx$ 7,5 Å. Nach Lit.[197] ist die Dicke der Grenzfläche sehr stark vom jeweiligen MD Modell abhängig, das verwendet wird. So findet man je nach Modell Werte zwischen ca. 3 und 8 Å. Experimentelle Werte sind ungefähr um einen Faktor 2 größer (7-18 Å bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 350 K).[198] Nach Lit.[197] ändert sich aber nicht nur die mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen im Grenzflächenbereich, sondern auch die Dichte. Diese beträgt im Randbereich im Mittel 90 % des Wertes den man im Innern einer Wasseransammlung findet.

Für die im MC Modell verwendete Abschätzung wurde angenommen, dass alle Wassermoleküle, die in einem Abstand $r \leq d$ von der Oberfläche eines Wasservoxels ent-

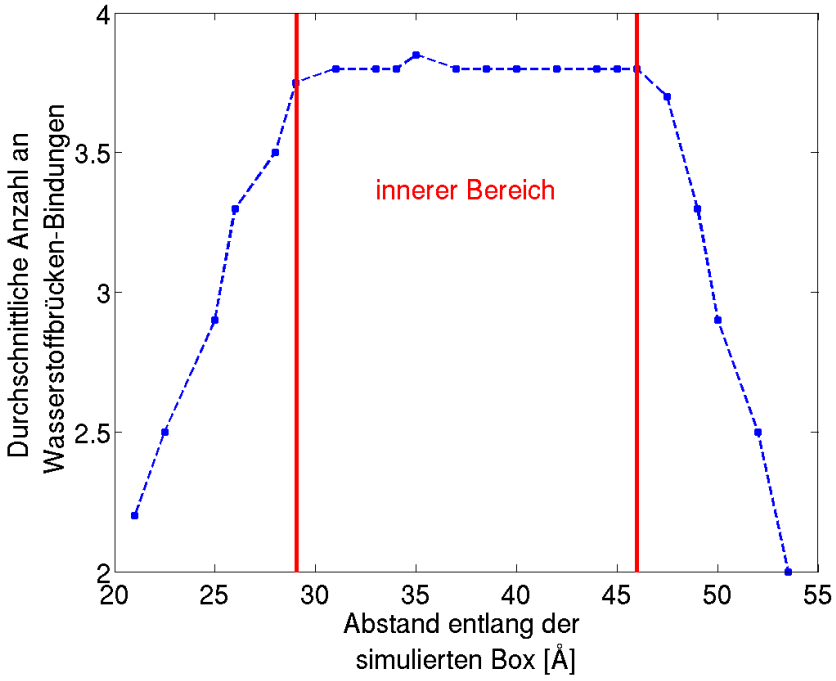


Abb. 3.5: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül als Funktion des Abstands entlang der simulierten Wassermenge. Skizze gezeichnet nach den Simulationsdaten aus Lit.[196]

.

fernt sind, einen Beitrag zur Grenzflächenenergie liefern. Für die Berechnung von β_1 wurde eine Reichweite von $\mathrm{d} = 6{,}75\,\text{Å}$ angenommen. Die Dichte von Wasser beträgt $\rho_{\mathrm{H_2O}} = 0,9982\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{dm}^3}$.[13] Im Randbereich wird von einer geringeren Dichte $\rho_{\mathrm{H_2O},G} \approx 0,9 \cdot 0,9982\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{dm}^3} = 898,4\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ ausgegangen. Die Kantenlänge eines Wasservoxels beträgt $\mathrm{a} = 5\,\mu\mathrm{m}$.

Das zur Oberflächenenergie beitragende Volumen V_G für eine Oberfläche eines Wasservoxels kann nun berechnet werden:

$$V_G \approx 5 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot 6,75 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}^3 = 1,69 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{m}^3 \tag{3.11}$$

Für die Masse des zur Oberflächenenergie beitragenden Volumens m_G gilt:

$$m_G \approx \rho_{\mathrm{H_2O},G} \cdot V_G = 1,52 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{kg} \tag{3.12}$$

Mithilfe der molaren Masse von Wasser $M_{\mathrm{H_2O}} = 18\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}} = 0,018\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}$ kann nun die Molanzahl und damit die Anzahl der Wassermoleküle innerhalb des Grenzflächenvolumens berechnet werden:

$$n_G = \frac{m_G}{M_{\mathrm{H_2O}}} = 8,42 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{mol} \tag{3.13}$$

$$N_G = N_A \cdot n_G = 5,07 \cdot 10^{8} \tag{3.14}$$

$$N_G \cdot k_B = 0,7 \cdot 10^{-14}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \tag{3.15}$$

$$\beta_1 = \frac{1}{N_G k_B} = 1,4 \cdot 10^{14}\,\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{J}} \tag{3.16}$$

Mithilfe von β_1 kann man nun zu echten Oberflächenenergien zwischen benachbarten Voxeln übergehen. Während beim ursprünglichen MC Modell zur Simulation der Wasserverteilung innerhalb einer Brennstoffzelle die Wechselwirkung zwischen Wasser und dem jeweiligen Feststoff durch Paar-Wechselwirkungen basierend auf abgeschätzten Werten für die Grenzflächenenergien beschrieben wurde, und auch die Wechselwirkung Wasser / Luft nur implizit in die Energieberechnung einging, werden nun diese abgeschätzten Werte durch „echte Oberflächenenergien“ ersetzt. Diese Grenzflächenenergien können, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben, mithilfe eines Surface Energy Analysers, kurz SEA, der Firma SMS bestimmt werden. Mit dieser Methode werden somit alle Grenzflächenenergien berücksichtigt.

3.2.1 Neue Umsetzung der Energieberechnung

Die neue Umsetzung der Energiebilanz soll an dieser Stelle zunächst mithilfe einfacher Beispiele veranschaulicht werden. Hierbei ist γ_{lv} die freie Oberflächenenergie bzw. Grenzflächenenergie zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase.

Beispiel 1: *Bewegung eines Wasservoxels.*

Bei der Berechnung der Energie des neuen wie des alten Zustands werden zum einen die Oberflächenenergien des betrachteten Wasservoxels zu den benachbarten Voxeln berücksichtigt, zum anderen muss für eine korrekte Enegiebilanz auch die Oberflächenenergie der benachbarten Materialvoxel zu den leeren Voxeln eingehen, die vor bzw. nach der Verschiebung / Verdampfung / Kondensation eine Rolle bei der Energieberechnung spielen. Das bedeutet, dass insgesamt jeweils die Grenzflächenenergien von

vier Voxeln eingehen. Die berücksichtigten Voxel sind: das Wasservoxel mit den zugehörigen Grenzflächenenergien vor dem Verschieben $E_{Wasser,i}$, die Energie des leeren Voxel, bevor das Wasservoxel seinen Platz einnimmt $E_{leer,i}$, die Energie des Wasservoxels nach dem Verschieben $E_{Wasser,f}$ und die Grenzflächenenegie des neu entstehenden leeren Voxels $E_{leer,f}$. Die Energie des neuen und des alten Zustands berechnet sich nach dem Beispiel (siehe Abb. 3.6) wie folgt:

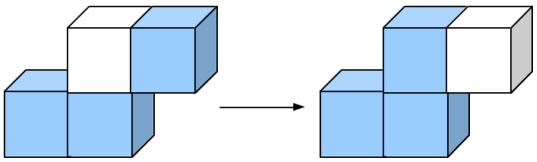


Abb. 3.6: Bewegung eines Wasservoxels.

$$E_{Wasser,i} = 6 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.17}$$

$$E_{leer,i} = 2 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.18}$$

$$E_{Wasser,f} = 5 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.19}$$

$$E_{leer,f} = 1 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.20}$$

Damit ist die Energiedifferenz der beiden Zustände:

$$\Delta E = E_{ges,f} - E_{ges,i} = -2 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.21}$$

Der neue Energiezustand ist günstiger als der alte, da sich die Gesamtenergie des Systems verkleinert. Man beachte, dass bei dem geschilderten Algorithmus die Fläche durch die die zu bewegende Wassermenge quasi hindurchtritt sowohl für das leere als auch für das gefüllte Voxel und damit doppelt berücksichtigt wird. Da dies jedoch im Ausgangs- und Endzustand geschieht, ist die berechnete Energiedifferenz dennoch korrekt, auch wenn so natürlich keine Absolutenergien berechnet werden könnten. Der Grund für dieses Verfahren liegt in der so möglichen effizienten Implementierung des Algorithmus.

Da das bestehende MC Modell zu einem großkanonischen Modell erweitert werden soll, indem neben der Teilchenbewegung auch Verdampfung und Kondensation von Wasservoxeln möglich ist, wird an dieser Stelle auch die Energiebilanz bei der Erzeugung / Vernichtung eines Wasservoxels mittels neuer Energieberechnung vorgestellt.

Beispiel 2: *Vernichtung eines Wasservoxels.* Ein Wasservoxel mit genau einer Kontaktfläche zu einem weiteren Wasservoxel wird vernichtet. Das verbleibende Wasservoxel hat anschließend nur noch Kontakt zu Luft. Der Energiezustand vor der Vernichtung des Wasservoxels wird mit E_i, der Energiezustand danach mit E_f bezeichnet. Für die beiden Zustände gilt:

$$E_i = 5 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.22}$$

$$E_f = 1 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.23}$$

Damit ergibt sich für die Energiedifferenz zwischen neuem und altem Zustand:

$$\Delta E = E_f - E_i = -4 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.24}$$

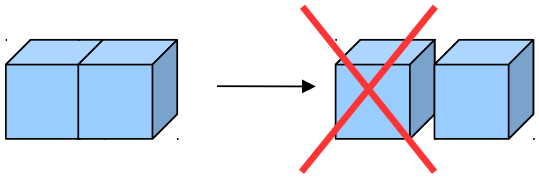


Abb. 3.7: Vernichtung eines Wasservoxels.

Beispiel 3: *Erzeugung eines Wasservoxels.* Ein Wasservoxel wird an einem anderen Wasservoxel erzeugt.

$$E_i = 1 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.25}$$

$$E_f = 5 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.26}$$

Damit ist die Energiedifferenz der beiden Zustände:

$$\Delta E = E_f - E_i = 4 \cdot \gamma_{lv} \tag{3.27}$$

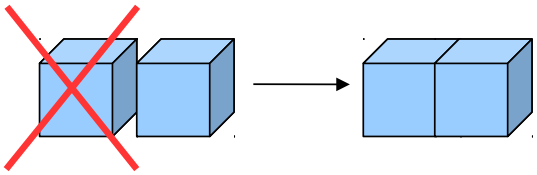


Abb. 3.8: Erzeugung eines Wasservoxels.

Die Beispiele 2 und 3 beeinhalten allerdings nur den Aspekt der Oberflächenenergie, für eine vollständige Beschreibung eines Verdampfungs- und Kondensationsvorgangs muss natürlich zusätzlich die Änderung des chemischen Potentials für das gesamte Voxel berücksichtigt werden.

3.2.2 Simulation verschiedener Kontaktwinkel

Der Zusammenhang zwischen Grenzflächenenergien und Kontaktwinkel ist durch die Young-Gleichung gegeben (siehe Gl. 2.41). Es ist somit möglich – bei vorgegebenem Kontaktwinkel – die Grenzflächenenergien für Wasser auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen zu bestimmen. Die Grenzflächenenergie zwischen Wasser und Luft ist dabei gegeben als $\gamma_{lv} = 72,9\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}$ nach Lit.[199] Mit $\Delta\gamma = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ ergibt sich:

$$cos\theta = \frac{\Delta\gamma}{\gamma_{lv}} \tag{3.28}$$

Für beliebige Kontaktwinkel ist es nun möglich diese Differenz $\Delta\gamma$ zu bestimmen. Sie ist unmittelbar korreliert mit dem Kontaktwinkel von Wasser auf der betrachteten Oberfläche. Jede Kombination γ_{sv} und γ_{lv}, deren Differenz $\Delta\gamma$ ergibt, führt demnach zu demselben Kontaktwinkel. Für den Fall, dass nur γ_{lv} und der Kontaktwinkel Wasser / Festkörper bekannt sind, kann daher folgende Annahme getroffen werden: $\Delta\gamma = \gamma_{sv}$ und $\gamma_{sl} = 0$. Zur Überprüfung der Energieberechnung wurden unterschiedlich benetzende Oberflächen simuliert. Die nachfolgende Tabelle zeigt die im Modell getesteten Kontaktwinkel und die zugehörigen Grenzflächenenergien. Die Ergebnisse der Simulationen werden in Kapitel 4.5.1 vorgestellt.

Tab. 3.1: Übersicht über die getesteten Kontaktwinkel und die zugehörigen Werte für $\Delta\gamma$. Mit der Annahme, dass $\gamma_{sl} = 0$ ist, gilt: $\Delta\gamma = \gamma_{sv}$.

Kontaktwinkel [°]	$\Delta\gamma[\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}]$
10	71,8
45	51,5
65	30,8
85	6,4
110	-24,9
130	-46,9

3.3 Großkanonische Monte Carlo

3.3.1 Das µ, V, T-Ensemble

Während das System beim N, V, T-Ensemble bei konstanter Teilchenzahl, Temperatur und Volumen betrachtet wird, werden beim großkanonischen Ensemble chemisches Potential, Volumen und Temperatur als feste Größen gesetzt. Die Teilchenzahl hingegen ist nun variabel. Diese Eigenschaft des µ, V, T-Ensembles erweist sich im Bereich der Simulation des Wasserhaushalts in einer Brennstoffzelle als sehr nützlich, da im realen Betrieb Wasser in der Reaktionsschicht entsteht und mithilfe des Gasstroms durch die GDL und anschließend über die Kanäle der Strömungsverteilerplatten abtransportiert wird (siehe auch Kapitel 2.1.1 und 2.1.9).

Weiterhin kann im realen Betrieb von einem Temperaturgradienten zwischen Reaktionsschicht und Kanal ausgegangen werden, wobei das Temperaturmaximum nahe der Reaktionsschicht liegt. Zum Strömungsverteilerfeld hin nimmt die relative Feuchte ab, so dass Flüssigwasser verdampft werden kann. Ströme können mithilfe der großkanonischen MC nicht repräsentiert werden, da die Methode keine Zeitachse vorsieht. Vielmehr können unter der Annahme, dass diese nicht durch gegebenenfalls auftretende gerichtete Flüsse im Kanal beeinflusst werden, stationäre Wasserverteilungen in der GDL unter konstanten Betriebsbedingungen simuliert werden. Über die Vorgabe des Partialdrucks des Wassers in jedem Punkt des dreidimensionalen Systems können auch Regionen innerhalb der GDL simuliert werden, in denen die Phasenübergänge von Wasser zu erwarten sind. Die daraus resultierende Wasserverteilung innerhalb der GDL – nach Erreichen eines stationären Zustands – kann anschließend analysiert werden. Da Flüssigwasser im realen Betrieb als Reaktionsprodukt innerhalb der MEA

entsteht, kann – solange keine geeigneten realen Eingangsparameter zur Verfügung stehen – in dieser Region der Partialdruck des Wassers gleich dem Sattdampfdruck angenommen werden. In Kanalnähe hingegen, wo der Gasstrom für den Abtransport des Flüssigwassers sorgt, können verdampfende Bedingungen angenommen werden, was Partialdrücken kleiner dem zugehörigen Sattdampfdruck entspricht.

Nach Lit.[195] eignet sich die großkanonische MC insbesondere dann, wenn man die mittlere Wasserverteilung in einem System als Funktion äußerer Bedingungen, sogenannter Randbedingungen, näher betrachten möchte. Im Fall der Brennstoffzelle sind dies Temperatur und Feuchte und natürlich die Oberflächeneigenschaften des jeweiligen GDL-Materials und des Materials der Strömungsverteilerstruktur (Kontaktwinkel bzw. Grenzflächenenergien).

Großkanonische Simulationen eignen sich allerdings hauptsächlich für sehr einfache Systeme (siehe Lit.[195]). Bei komplexen Systemen dauert es sehr lange, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Daher sind die Systeme, die im folgenden betrachtet werden sollen, nur kleine Ausschnitte des Gesamtsystems (in unserem Fall der Brennstoffzelle), um bei akzeptablen Rechenzeiten zu bleiben. Die Systemgröße, die zur Analyse der Wasserverteilung innerhalb der GDL verwendet wird, entspricht $250 \,\mathrm{x}\, 250 \,\mathrm{x}\, 290 \mu\mathrm{m}^3$ bzw. $50 \,\mathrm{x}\, 50 \,\mathrm{x}\, 58$ Voxel. Die z-Komponente, d.h. die Dicke der GDL, ist abhängig vom untersuchten porösen Material, und variiert je nach Hersteller. Bei der Fallstudie zur Validierung des großkanonischen MC Modells mithilfe von experimentellen Visualisierungsdaten (siehe Abschnitt 4.6.3), wurde z.B. eine Systemgröße von $480 \,\mathrm{x}\, 240 \,\mathrm{x}\, 245 \mu\mathrm{m}^3$ verwendet.

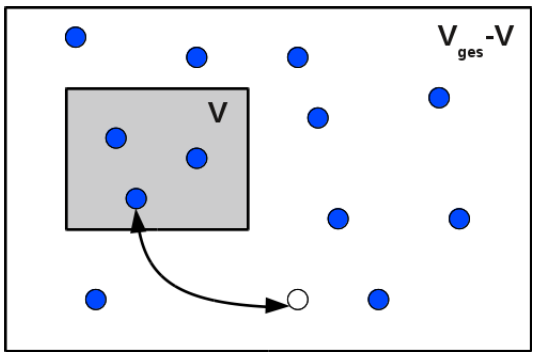


Abb. 3.9: Veranschaulichung des Teilchenaustausches beim großkanonischen Ensemble.

Teilchenaustausch beim großkanonischen Ensemble Frenkel[195] gibt eine gute Beschreibung des Teilchenaustauschs zur Realisierung der variablen Teilchenzahl

im System im großkanonischen Ensemble: es werden zwei verschiedene Volumina V und $\mathrm{V_{ges}} - \mathrm{V}$ betrachtet, in denen sich identische Teilchen befinden (siehe Abb. 3.9). Während die Teilchen im Volumen V untereinander wechselwirken können, werden die Teilchen im großen Volumen als ideales Gas betrachtet. Darüber hinaus gibt es einen Teilchenaustausch zwischen den beiden Volumina. Das Volumen V entspricht der Simulationsbox, in der Teilchenbewegung und Teilchenaustausch möglich sind. Die Grundgleichungen zur Beschreibung des großkanonischen Ensembles werden im Folgenden beschrieben.

3.3.2 Grundgleichungen der großkanonischen MC

Unter der Annahme, dass das äußere Volumen $\mathrm{V_{ges}} - \mathrm{V}$ sehr groß gegenüber dem betrachteten Volumen V ist, ergeben sich im Fall der großkanonischen MC folgende Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für die Teilchenbewegung sowie für deren Erzeugung und Vernichtung.[195]

Teilchenbewegung Ein Teilchen wird zufällig ausgewählt und versuchsweise an einen zufällig ausgewählten möglichen neuen Ort verschoben. Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für diese Bewegung ist gegeben durch:

$$a_{if} = \min\left\{1, \exp\left[-\beta\left[E_f(N) - E_i(N)\right]\right]\right\} \tag{3.29}$$

E_i repräsentiert dabei die Energie des Ausgangszustands, E_f die des neuen Zustands. Die Teilchenbewegung alleine entspricht der kanonischen MC.

Erzeugung von Teilchen Wird die Teilchenzahl von N auf N+1 erhöht, so ergibt sich folgende Akzeptanzwahrscheinlichkeit für diesen neuen Zustand:

$$a_{N\to N+1} = \min\left\{1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)}\exp\left[\beta\left[\mu - U(N+1) + U(N)\right]\right]\right\} \tag{3.30}$$

Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit ist demnach vom chemischen Potential μ und der Energiedifferenz des alten und des neuen Zustands abhängig. Dieselbe Abhängigkeit findet man bei der Vernichtung eines Teilchens.

Vernichtung von Teilchen

$$a_{N\to N-1} = \min\left\{1, \frac{\Lambda^3 N}{V}\exp\left[-\beta\left[\mu + U(N-1) - U(N)\right]\right]\right\} \tag{3.31}$$

Dabei ist β gegeben durch:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{3.32}$$

Λ ist die thermische de Broglie Wellenlänge

$$\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T} \tag{3.33}$$

Das Modell zur Simulation des Wasserhaushalts in einer Brennstoffzelle arbeitet auf der µm-Skala, so dass der standardmäßig auf molekularer Größenordnung verwendete Ansatz eines großkanonischen MC Modells zunächst auf das hier entwickelte Modell angepasst werden muss.

3.3.3 Chemisches Potential

Das chemische Potential für molekulare GCMC Simulationen ist folgendermaßen definiert:

$$\mu = k_B T \ln\Lambda^3 \rho \tag{3.34}$$

ρ ist dabei die Teilchendichte. Da beim vorliegenden MC Modell allerdings Simulationen auf der µm-Skala durchgeführt werden, muss auch die Berechnung des chemischen Potentials angepasst werden. Die chemischen Potentiale der Flüssig- und der Dampfphase werden, wie in der Thermodynamik üblich, folgendermaßen berechnet:

$$\mu_{\mathrm{Fluid}} = \mu_0 - c_{\mathrm{p,Fluid}} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + RT\ln\left(\frac{p_{\mathrm{vap}}}{p_0}\right) \tag{3.35}$$

$$\mu_{\mathrm{Dampf}} = \mu_0 - c_{\mathrm{p,Dampf}} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + RT\ln\left(\frac{p_{partial}}{p_0}\right) \tag{3.36}$$

Ob ein Wasservoxel verdampft oder kondensiert wird, hängt von der Differenz der beiden chemischen Potentiale und den zugehörigen Grenzflächenenergien ab. Für die chemischen Potentiale gilt bei Verdampfung / Kondensation unter Vernachlässigung der Oberflächeneffekte idealisiert folgender Zusammenhang mit den Phasenübergängen:

$$\mu_{\text{Fluid}} > \mu_{\text{Dampf}} \Leftrightarrow \text{Verdampfung} \tag{3.37}$$

$$\mu_{\text{Fluid}} < \mu_{\text{Dampf}} \Leftrightarrow \text{Kondensation} \tag{3.38}$$

Des Weiteren wird im vorliegenden Modell die Wahrscheinlichkeit von Kondensation oder Verdampfung am Ort eines bestimmten Voxels zusätzlich von den Grenzflächenenergien bestimmt. Demnach ist es viel wahrscheinlicher, dass ein Wasservoxel, das sich an der Oberfläche einer größeren Wasseransammlung befindet, verdampft wird, als ein Voxel, welches sich im Innern dieser befindet. Ebenso wird ein Wasservoxel eher an einer hydrophilen Oberfläche kondensieren als irgendwo frei im Raum mit großer Oberfläche zur Dampfphase.

3.3.4 Umsetzung im Modell

Nach der Bestimmung der Gleichungen für die chemischen Potentiale können nun, ausgehend von den allgemeinen Akzeptanzwahrscheinlichkeiten beim großkanonischen Ansatz, die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten auf das vorliegende Modell angepasst werden.

Wasserbewegung

$$a_{if} = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{\beta_1}{T}(E_f - E_i)\right)\right\} \tag{3.39}$$

Verdampfung von Wasser

$$a_{N\to N-1} = \min\left\{1, \exp\left[-\frac{\beta_2}{T}\left((\mu_{\text{Dampf}} - \mu_{\text{Fluid}}) \cdot n + (E_{\text{Dampf}} - E_{\text{Fluid}})\right)\right]\right\} \tag{3.40}$$

Kondensation von Wasser

$$a_{N\to N+1} = \min\left\{1, \exp\left[-\frac{\beta_2}{T}\left((\mu_{\text{Fluid}} - \mu_{\text{Dampf}}) \cdot n + (E_{\text{Fluid}} - E_{\text{Dampf}})\right)\right]\right\} \quad (3.41)$$

Definition von β_2 Bei der Berechnung des Boltzmann-Faktors wird die Energie jeweils auf ein Voxel bezogen. Für die Berechnung von β_1 wurden nur diejenigen Moleküle berücksichtigt, die tatsächlich einen Beitrag zur Oberflächenenergie liefern. Die Differenz der chemischen Potentiale alleine wäre für die gesamte Stoffmenge Wasser im Voxel, $n \cdot R$, zu berücksichtigen. Bei der Phasenumwandlung im Zusammenhang mit solch kleinen Tröpfchen wie im vorliegenden Modell spielt aber sowohl das chemische Potential als auch die Grenzflächenenergie eine Rolle. Daher kann für β_2 nicht einfach $\frac{1}{nR}$ verwendet werden. Vielmehr beschreibt hier der Kehrwert aus dem geometrischen Mittel von nR und $N_G k_B$ diese Größe sinnvoll.

$$\beta_2 = \frac{1}{\sqrt{N_G k_B \cdot nR}} \quad (3.42)$$

mit

$$\sqrt{N_G k_B \cdot nR} = 6,34 \cdot 10^{-13}\,\frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (3.43)$$

$$\beta_2 = 1,58 \cdot 10^{12}\,\frac{\text{K}}{\text{J}} \quad (3.44)$$

Der Vorfaktor in den Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für die Kondensation bzw. die Verdampfung wie er in den molekularen Gleichungen 3.30 und 3.31 zu finden ist, ist auf der µm-Skala so nicht anwendbar. Daher sind die verwendeten Gleichungen 3.40 und 3.41 ohne einen solchen angegeben. In der Implementierung selbst werden die Versuche zur Kondensation und Verdampfung im Verhältnis zu den versuchten Bewegungen mit einer geringeren Häufigkeit durchgeführt, was letztlich einem festen Vorfaktor in den Gl. 3.40 und 3.41 entsprechen würde. Auf diese Weise wird erreicht, daß bei natürlich a priori gleicher Häufigkeit der Verdunstungs- und Kondensationsversuche (siehe hierfür auch Lit.[122]) die relativen Häufigkeiten aller Prozesse in der gleichen Größenordnung liegen, wenn das System in Richtung Konvergenz geht. Letztlich sollte die genaue Wahl dieses Verhältnisses nur die Konvergenzgeschwindigkeit beeinflussen.[122] In den im Ergebnisteil vorgestellten Simulationsergebnissen wurde eine relative Häufigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ angenommen.

3.4 Kinetische Monte Carlo

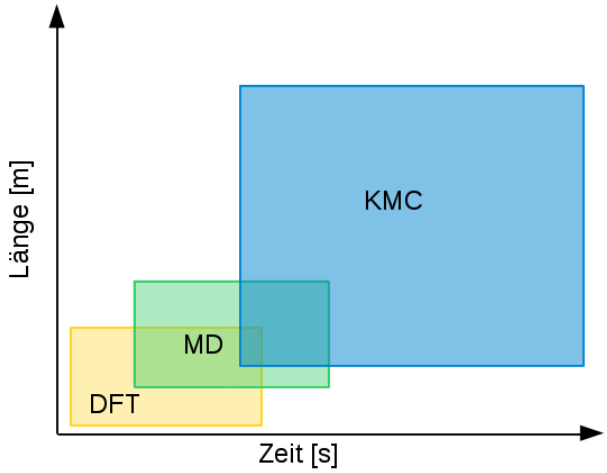


Abb. 3.10: Anwendungsbereiche für die quantenmechanische Dichtefunktionaltheorie (DFT), Molekulardynamik (MD) und kinetische Monte Carlo (KMC). Graphik erstellt nach Lit.[200]

3.4.1 Von der Monte Carlo Methode zur kinetischen Monte Carlo Methode – methodischer Ansatz

Es gibt keine physikalische Basis, mit deren Hilfe man in der „klassischen“ MC Schritte mit physikalischen Zeiten identifizieren könnte. In der Thermodynamik spielt die Zeit nach Erreichen des theromdynamischen Gleichgewichts keine Rolle mehr. Um Herauszufinden, wie schnell ein System das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, muss dagegen der Faktor Zeit berücksichtigt werden. Die Zeit, die für einen einzelnen Teilprozess nötig ist, gibt die kürzeste relevante Zeitspanne vor. Um solche zeitlichen Verläufe “im Mittel” beschreiben zu können, wurde die Technik der KMC entwickelt.

Für eine detaillierte Beschreibung der KMC muss zunächst der Begriff *Markov-Prozess* eingeführt werden.[200] Das zu betrachtende System befinde sich zum Zeitpunkt t_i im Zustand x_i, wobei x_i ein Punkt in einem d-dimensionalen Zustandsraum ist. Eine spezifische Veränderung des Systems, bei der alle Punkte x_i zu den Zeitpunkten t_i gefunden werden, kann mithilfe der Wahrscheinlichkeit $P_n(x_1, t_1; ...; x_n, t_n)$ beschrieben werden. $P_1(x; t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an das System zum Zeitpunkt t in der Konfiguration x vorzufinden. Eine Markov-Kette zeichnet sich dadurch aus, dass jeder Übergang in einen neuen Zustand nur vom vorigen abhängig ist (siehe auch Kapitel 2.3).

Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit ein System im Zustand (x_n, t_n) zu finden bedingt, dass es bereits die Zustände $(x_{n-1}, t_{n-1})...(x_1, t_1)$ durchlaufen hat. Dazu müssen an dieser Stelle bedingte Wahrscheinlichkeiten $p_{1|n}(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1}; ...; x_1, t_1)$ eingeführt werden. Es ist jedoch ausreichend für aufeinanderfolgende Übergänge nur eine bedingte Wahrscheinlichkeit $p_{1|1}$ zu berücksichtigen. Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit kann aus den vorigen Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden und ist wie folgt definiert:

$$P_n(x_1, t_1; ...; x_n, t_n) = p_{1|1}(x_n, t_n|x_{n-1}, t_{n-1})P_{n-1}(x_1, t_1; ...; x_{n-1}, t_{n-1}) \tag{3.45}$$

In zeit-diskreten Systemen wird dieser Prozess als *Markov-Kette* bezeichnet. Die bedingten Wahrscheinlichkeiten einer Markov-Kette erfüllen die sogenannte Chapman-Kolmogorov Gleichung

$$p_{1|1}(x_3, t_3|x_1, t_1) = \int dx_2 \; p_{1|1}(x_3, t_3|x_2, t_2)p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1) \tag{3.46}$$

Für einen stationären Markov-Prozess gilt weiterhin:

$$\begin{aligned} P_1(x, t) &= P_{eq}(x); \\ p_{1|1}(x_2, t_2|x_1, t_1) &= p_t(x_2|x_1); \quad t = t_2 - t_1 \end{aligned} \tag{3.47}$$

P_{eq} ist hierbei die Verteilung im thermodynamischen Gleichgewicht, p_t die Übergangswahrscheinlichkeit im Zeitintervall t für den Übergang vom Zustand x_1 in den Zustand x_2.

Nach weiteren Zwischenschritten unter Benutzung der Chapman-Kolmogorov Gleichung erhält man schließlich die differentielle Variante der Chapman-Kolmogorov Gleichung für einen stationären Markov-Prozess:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_t(x_3|x_1) = \int dx_2 \; \omega(x_3|x_2)p_t(x_2|x_1) - \int dx_2 \; \omega(x_2|x_3)p_t(x_3|x_1) \tag{3.48}$$

Sei nun der Markov-Prozess nicht stationär mit $P_1(x_1, t) \neq P_{eq}(x)$ und es gelte weiterhin Zeithomogenität der Übergangsraten, d.h. die Übergangsraten sind nur abhängig von Zeitunterschieden, so erhält man durch Multiplikation mit $P_1(x_1, t)$ und Integration über x_1:

$$\frac{\partial}{\partial t}P_1(x_3,t) = \int dx_2\ \omega(x_3|x_2)P_1(x_2,t) - \int dx_2\ \omega(x_2|x_3)P_1(x_3,t) \tag{3.49}$$

Diese Gleichung ist beispielsweise für das "detaillierte Gleichgewicht" erfüllt werden. In diesem Fall ist der Netto-Wahrscheinlichkeitsfluss im Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion null.

$$\frac{\omega(x|x')}{\omega(x'|x)} = \frac{P_{eq}(x)}{P_{eq}(x')} \tag{3.50}$$

P_{eq} im kanonischen Ensemble ist definiert als:

$$P_{eq}(x) = \frac{1}{Z}\exp\left(\frac{-H(x)}{k_BT}\right) \tag{3.51}$$

$H(x)$ ist hierbei die potentielle Energie, Z die Zustandssumme.

Damit ergibt sich:

$$\frac{\omega(x|x')}{\omega(x'|x)} = \exp\left(\frac{-(H(x)-H(x'))}{k_BT}\right) \tag{3.52}$$

Für den Fall, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten das detaillierte Gleichgewicht erfüllen, gilt also immer:

$$P_1(x, t\to\infty) = P_{eq}(x) \tag{3.53}$$

Da das detailierte Gleichgewicht auf unterschiedliche Art erfüllt werden kann, gibt es auch keine eindeutige Wahl der Übergangsraten. Üblicherweise wird die Übergangsrate für einen Prozess über die *Metropolis-Rate* oder die *Glauber-Rate* berechnet. Für die Metropolis-Rate gilt:

$$\omega(x'|x) = \omega_0(x'|x)\min([1;\exp(-(H(x')-H(x))/k_BT)]) \tag{3.54}$$

$\omega_0(x'|x) = \omega_0(x|x')$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Paar an Zuständen x, x' vom einen Zustand in den anderen übergeht.

Der ursprüngliche Gedanke beim Übergang vom Metropolis-Algorithmus auf einen Algorithmus für die KMC bestand darin, dass vermieden werden sollte, dass MC-Schritte abgelehnt werden können, wie es beim Metropolis-Algorithmus der Fall sein

kann. Mithilfe des sogenannten *N-fold way Algorithmus* nach Lit.[201] wird dies umgangen. Bevor im Folgenden auf die Funktionsweise dieses Algorithmus näher eingegangen wird, sollen zunächst die Begriffe "Prozess" und "Klasse", übertragen auf das zu entwickelnde Modell, definiert werden.

Definition eines Prozesses Unter einem Prozess versteht man das Verschieben eines Wasservoxels auf einen der sechs möglichen freien benachbarten Gitterplätze, womit für jedes Wasservoxel maximal sechs verschiedene Prozesse möglich sind. Die zu den jeweiligen Prozessen gehörigen Übergangsraten sind abhängig von den Materialien der benachbarten Voxel vor und nach dem Verschieben.

Definition einer Klasse Alle Prozesse mit derselben Raten können einer gemeinsamen Klasse zugeordnet werden. Eine Klasse bezeichnet hierbei alle Elemente des Systems, die dieselben Eigenschaften aufweisen wie beispielsweise dieselbe Anzahl an Verbindungen, dieselbe Nachbarschaft etc. Übertragen auf das hier zu entwickelnde kinetische Modell bedeutet das, dass alle Wasservoxel mit einer bestimmten Nachbarschaft vor dem Verschieben des Voxels und einer bestimmten Nachbarschaft nach dem Verschieben, einer bestimmten Klasse zugeordnet werden können.

Der N-fold way Algorithmus besteht aus den folgenden Einzelschritten (nach Lit.[200]):

1. Wähle eine Klasse i bestehend aus n_i Prozessen derselben Rate ω_i mit einer Wahrscheinlichkeit $n_i\omega_i / \sum_i n_i\omega_i$ mit Hilfe einer Zufallszahl ρ_1 aus.
2. Wähle aus dieser Klasse i einen Prozess mithilfe einer Zufallszahl ρ_2 aus.
3. Führe den Prozess aus.
4. Aktualisiere die Liste der n_i bezüglich der neuen Konfiguration.

Bislang gibt es noch keine Verknüpfung eines MC-Schrittes mit einem zugehörigen Zeitschritt. An dieser Stelle bietet es sich daher an, den später verwendeten *process-type list* Algorithmus, der diesen Zusammenhang herstellt, vorzustellen und zu erläutern. Das Prinzip dieses Algorithmus ist in Abb. 3.11 für ein zweidimensionales System dargestellt (linke Abbildung). Zunächst müssen alle möglichen Prozesse der gegebenen Konfiguration bestimmt werden. Für jedes der fünf Wasservoxel (blau) ergeben sich maximal vier mögliche Prozesse, da ein Wasservoxel nur auf leere benachbarte

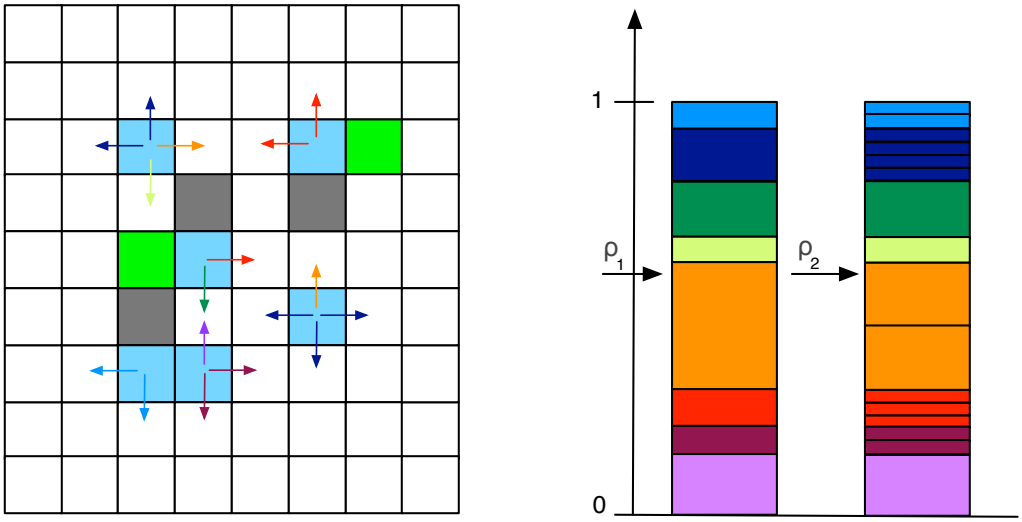


Abb. 3.11: Veranschaulichung des *process-type list*-Algorithmus anhand eines einfachen Beispiels (links). Blaue Voxel repräsentieren flüssiges Wasser, grün steht für PTFE und grau für Graphit. Die Pfeile geben die möglichen Prozesse an, die dann in der rechten Abbildung in einer Klassenliste und einer Prozessliste zusammengefasst werden.

Gitterplätze verschoben werden kann. Die einzelnen Prozesse sind mithilfe der farbigen Pfeile veranschaulicht, wobei gleichfarbige Pfeile Prozesse mit derselben Rate repräsentieren. Je ungünstiger der Prozess ist, desto kleiner ist seine Rate und damit die Wahrscheinlichkeit mit der er ausgewählt wird. Im vorliegenden Beispiel gibt es acht verschiedene Klassen mit unterschiedlich vielen Prozessen je Klasse. Nun wird die Gesamtrate R mit $R = \sum_i \omega_i n_i$ berechnet, die die mittlere Wartezeit R^{-1} zwischen zwei aufeinanderfolgenden Prozessen bestimmt. Im nächsten Schritt werden drei Zufallszahlen $\rho_1,\ \rho_2,\ \rho_3 < 1$ erzeugt. Mithilfe der ersten Zufallszahl ρ_1 wird zunächst eine Klasse k mit $\sum_{i=0}^{k} \omega_i n_i \geq \rho_1 R > \sum_{i=0}^{k-1} \omega_i n_i$ ausgewählt. Anschließend wird mittels ρ_2 ein Prozess $\mathrm{int}(n_k \rho_2)$ der Klasse k ausgewählt und ausgeführt. Abschließend wird die Uhr mithilfe der dritten Zufallszahl über $t \rightarrow t - R^{-1}\log\rho_3$ aktualisiert (siehe auch Lit.[200]).

3.4.2 Übergangszustand und Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen

Will man die zeitliche Entwicklung eines Systems in dem eine chemische Reaktion abläuft bis es das thermodynamische Gleichgewicht erreicht analysieren, so beschreibt

die sogenannte *Reaktionsgeschwindigkeit*, wie schnell das System den Gleichgewichtszustand erreicht. Für eine Einführung siehe "Lehrbuch der physikalischen Chemie" von Gerd Wedler.[202] Die Reaktionsgeschwindigkeit ist beispielsweise abhängig von der Temperatur oder der Konzentration. Arrhenius fand mittels experimenteller Untersuchungen heraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit k_n proportional zu einer e-Funktion ist:[202]

$$k_n = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{3.55}$$

E_A heißt Aktivierungsenergie und gibt die Energiebarriere an, die im Fall einer chemischen Reaktion überwunden werden muss. Diese Energie ist nötig, um die Bindungen innerhalb der Moleküle zu lockern und sie auf diese Weise reaktionsfähig zu machen. Diese Aktivierungsenergie soll in Abb. 3.12 veranschaulicht werden.

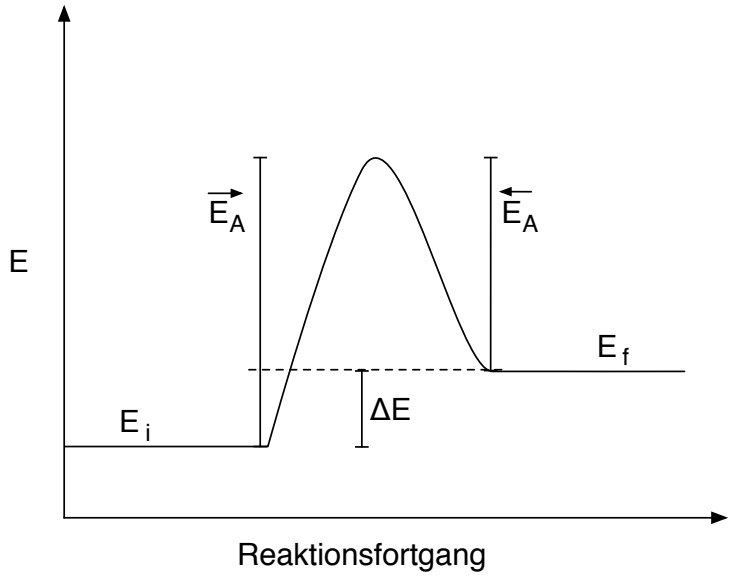


Abb. 3.12: Schematische Veranschaulichung der Energiebarriere, die bei einer chemischen Reaktion überwunden werden muss nach Lit.[202]

Will man die Geschwindigkeitskonstante theoretisch berechnen, so muss man den Reaktionsmechanismus und die vorliegenden Wechselwirkungen kennen. Die Geschwindigkeitskonstante gibt an, wie sich die Konzentrationen über die Zeit ändern und ist daher eine makroskopisch beobachtbare Größe. Diese Konzentrationsänderung setzt sich aus vielen Einzelprozessen zusammen. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten benötigt man daher entweder theoretische Informationen über alle einzelnen Prozesse oder man geht von Mittelwerten aus, wie beispielsweise einer mittleren

Geschwindigkeit für alle Teilchen. Geht man von den Gesetzen der statistischen Thermodynamik aus, lässt sich ein allgemeiner Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit aufstellen.

Damit überhaupt eine Reaktion stattfinden kann, müssen die einzelnen Teilchen oder Moleküle miteinander wechselwirken, was allerdings nur möglich ist, wenn es Stöße zwischen ihnen gibt. In diesem Abschnitt soll allerdings nur sehr kurz auf die Stoßtheorie eingegangen werden. Für detailliertere Informationen wird wieder auf das Buch von Wedler[202] verwiesen.

Für den einfachen Fall, dass alle reagierenden Teilchen diesselbe kinetische Energie haben, ergibt sich für eine Geschwindigkeit ν folgende Geschwindigkeitskonstante $k(\nu)$:[202]

$$k_2(\nu) = \sigma_R(\nu) \cdot \nu \tag{3.56}$$

$\sigma_R(\nu)$ ist hierbei der differentielle Streuquerschnitt.

Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_2(T)$ ergibt sich dann zu:[202]

$$k_2(T) = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{\mu}} \varepsilon^{1/2} \sigma_R(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{3.57}$$

$f(\varepsilon)$ ist die Maxwell-Boltzmann Energieverteilung und μ die reduzierte Masse.

Evans, Polanyi und Eyring fanden heraus, dass sich die Geschwindigkeitskonstante auch über die Potentialfläche mithilfe der statistischen Thermodynamik berechnen lässt, ohne dabei Kenntnis über das Verhalten der einzelnen Moleküle haben zu müssen.[202] Hierfür wird die folgende Reaktion betrachtet:

$$\mathrm{A} + \mathrm{BC} \rightarrow \mathrm{A} + \mathrm{B} \cdots \mathrm{C} \rightarrow \underbrace{\mathrm{A} \cdots \mathrm{B} \cdots \mathrm{C}}_{\text{aktivierter Komplex}} \rightarrow \mathrm{A} \cdots \mathrm{B} + \mathrm{C} \rightarrow \mathrm{AB} + \mathrm{C} \tag{3.58}$$

Der aktivierte Komplex ist der energetisch ungünstigste Zustand auf dem Reaktionspfad. Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit ist der Übergangszustand im Bereich δ, also der aktivierte Komplex, entscheidend (siehe auch Abb. 3.13).

Eine allgemeine Reaktionsgleichung kann unter Berücksichtigung des aktivierten Komplexes wie folgt formuliert werden:

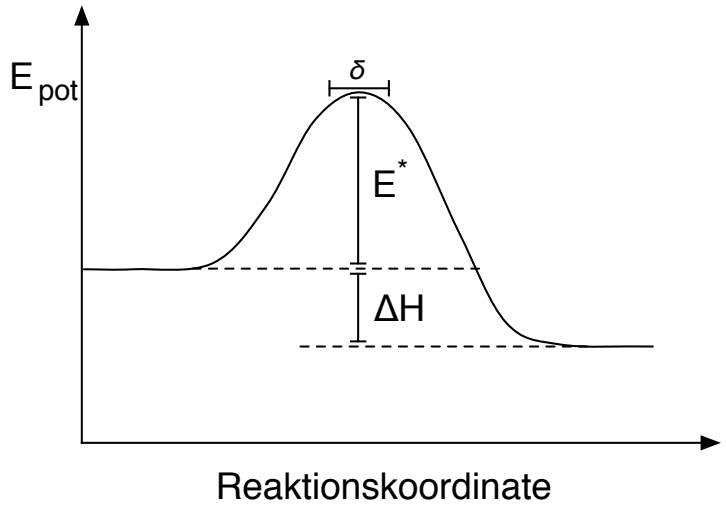


Abb. 3.13: Veranschaulichung der potentiellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate. Der Übergangszustands liegt im Bereich δ. Skizze gezeichnet nach Lit.[202]

$$\mathrm{A} + \mathrm{BC} \rightleftharpoons \mathrm{M}^{\ddagger}_{\rightleftharpoons} \rightleftharpoons \mathrm{AB} + \mathrm{C} \tag{3.59}$$

Die makroskopisch beobachtbare Gesamtreaktionsgeschwindigkeit im Gleichgewicht ist null, da beide Reaktionspfade im Mittel gleich oft durchlaufen werden, d.h. im sogenannten dynamischen Gleichgewicht sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_n wird die Gleichgewichtskonstante $K^{\ddagger}$ des Aktivierungsgleichgewichts benötigt. Aus der Thermodynamik lassen sich die Größen freie Standardaktivierungsenergie $\Delta G^{0\ddagger}$, Standardaktivierungsenthalpie $\Delta H^{0\ddagger}$ und Standardaktivierungsenthropie $\Delta S^{0\ddagger}$ berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante lässt sich damit schließlich folgendermaßen schreiben:

$$k_n = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right) \tag{3.60}$$

$\frac{kT}{h}$ ist hierbei ein universeller Frequenzfaktor.

3.4.3 Konzipierung eines Modells auf der µm-Skala

In den vorigen Abschnitten wurden die Begriffe Markov-Prozess, Klasse, Übergangsrate und Geschwindigkeitskonstante eingeführt und beschrieben. Unter der Annahme,

dass sich die Theorie formal auf die Bewegung von Wassertropfen auf der µm-Skala übertragen lässt, wird im Folgenden zunächst auf die möglichen Übergänge bzw. Klassen eingegangen. Weiterhin wird die zugrundeliegende Idee bei der Definition einer Rate auf der µm-Skala vorgestellt.

Anzahl der verschiedenen Klassen

In der Regel ist es bei der Konzipierung einer kinetischen MC üblich, sich zunächst alle möglichen Klassen und die zugehörigen Raten zu überlegen, zu berechnen und abzuspeichern. Dies hat den Vorteil, dass während der Simulation auf deren Berechnung verzichtet werden kann und man so die Rechenzeit reduziert. Im Folgenden wird gezeigt, dass es für das zu entwickelnde Modell nicht realistisch ist, alle möglichen Klassen vorher zu berechnen. Jedes Wasservoxel hat sechs direkte Nachbarn. Diese können bislang mit sechs verschiedenen Materialien belegt sein: Luft, flüssiges Wasser, Stegmaterial (Graphit), Graphit, PTFE und Wandmaterial. Das Wandmaterial geht allerdings nicht in die Energieberechnung ein, es dient nur dazu die periodischen Randbedingung aufzuheben.



Abb. 3.14: Bewegung eines Wasservoxels in der kinetischen Monte Carlo, wobei blau für Wasser, grün für PTFE und grau für Graphit steht. Der hier dargestellte formale Übergangszustand wird im nachfolgenden Abschnitt definiert.

Wird nun ein Wasservoxel auf einen benachbarten freien Gitterplatz bewegt, dann ändert sich seine Nachbarschaft. Diese Bewegung ist für den zweidimensionalen Fall in Abb. 3.14 dargestellt. Auf die Beschreibung des Übergangszustands wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

Bei der Berechnung der möglichen Klassen müssen beide Nachbarschaften berücksichtigt werden. Für jede Nachbarschaft gibt es im dreidimensionalen vier Nachbarn, die für die Bewegung wichtig, aber untereinander vertauschbar sind. Das sind die Nach-

barn, die in einer Ebene senkrecht zur Bewegungsachse liegen. Mithilfe der Kombinatorik lässt sich die Anzahl der möglichen Zusammensetzungen einer Nachbarschaft berechnen. Hierfür wird die Formel zur Berechnung der Kombinationen mit Wiederholung verwendet (siehe auch Lit.[203]). Die Anzahl an Möglichkeiten aus n verschiedenen Elementen k Elemente ohne Berücksichtigung der Reihenfolge, aber bei Zulassung beliebig vieler Wiederholungen jedes der Elemente auszuwählen, gilt allgemein:

$$C_n^{(k)} = \binom{n+k-1}{k} \tag{3.61}$$

Übertragen auf eine Nachbarschaft ist n die Anzahl der Materialien und k die Anzahl an Nachbarn, die untereinander vertauscht werden können. Damit ergibt sich:

$$\binom{6+4-1}{4} = \binom{9}{4} = \frac{9!}{5! \cdot 4!} = 126 \text{ Möglichkeiten} \tag{3.62}$$

Da für die Verschiebung die alte und die neue Nachbarschaft eingehen gibt es $126 \cdot 126$ Möglichkeiten. An den "Enden der beiden Nachbarschaften" befinden sich weiterhin sechs unabhängig wählbare Materialvoxel. Schließlich findet man $126 \cdot 126 \cdot 6 \cdot 6 = 571536$ verschiedene Klassen für die Teilchenbewegung. Die Anzahl wäre durch Symmetrieüberlegungen reduzierbar, allerdings nicht in akzeptabler Größenordnung.

Bei dieser großen Anzahl an Klassen ist es sinnvoll, die möglichen Raten des zu untersuchenden Systems in jeder Interation quasi "on the fly" auszurechnen und den Ratenvektor (siehe oben) nach jeder Wasserbewegung zu aktualisieren. Auch im Hinblick darauf, sich die Option offen zu halten, weitere Materialien zu berücksichtigen, wobei jedes zusätzliche Material die Anzahl an Klassen noch weiter erhöht, erscheint dieses Vorgehen zweckmäßig.

Durch den Verzicht auf die Sortierung des Ratenvektors nach Klassen, spart man sich bei der Auswahl des möglichen Prozesses eine Zufallszahl. Anstatt zunächst mithilfe der ersten Zufallszahl die Klasse und mit der zweiten Zufallszahl einen Prozess in der ausgewählten Klasse zu bestimmen, wird nur eine Zufallszahl für die Auswahl des Prozesses benötigt. Eine weitere ist anschließend für das Aktualisieren der Uhr verantwortlich. Zusammengefasst ergibt sich folgender Algorithmus (siehe auch Lit.[204]):

1. Setze $t = 0$.
2. Erzeuge einen Liste mit allen möglichen Raten r_i.

3. Berechne $R_i = \sum_{j=1}^{i} r_j$ mit $i = 1, \ldots, N$, wobei N die Anzahl der möglichen Übergänge ist.
4. Erzeuge eine Zufallszahl $\rho_1 \in [0, 1]$.
5. Wähle einen Prozess i aus, für den gilt: $R_{i-1} < \rho_1 R \leq R_i$
6. Führe den Prozess i aus, d.h. verschiebe das Wasservoxel auf die neue Position.
7. Aktualisiere den Ratenvektor.
8. Erzeuge eine weitere Zufallszahl $\rho_2 \in [0, 1]$.
9. Aktualisiere die Uhr mit $t = t + \Delta t$, wobei für $\Delta t = -\frac{\log \rho_2}{R}$ gilt.
10. Gehe wieder zu Schritt 3.

Raten für die Teilchenbewegung

Nach der Theorie von Evans, Polanyi und Eyring ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Potentialfläche im Bereich δ (siehe auch Abb. 3.13) und damit auch von der Form und Größe des Energieberges abhängig. Der aktivierte Komplex ist der Zustand, bei dem auf molekularer Ebene die Bindungen zwischen den Molekülen gelockert werden und noch keine neue Bindung eingegangen wurde.[202] Das Lockern der Molekülbindungen kann, übertragen auf die µm-Skala, gleichgesetzt werden mit der Überwindung der Haftreibungskräfte zwischen dem zu bewegenden Wasserteilchen und den benachbarten Voxeln. Es ist anzunehmen, dass ein Wasservoxel von einer hydrophoben Oberfläche schneller gelöst werden kann, als von einem benachbarten Wasservoxel oder von einer hydrophilen Oberfläche. Für diesen Ablösevorgang lässt sich ein Energiebetrag definieren, der formal analog ist zur Aktivierungsenergie im Bereich der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Rate für die Bewegung von flüssigem Wasser für das hier entwickelte Modell wird in Anlehnung an die Metropolis-Rate (Gl. 3.54) folgendermaßen definiert, wobei die Rate die Einheit $[\omega_{if}] = \frac{1}{s}$ hat:

$$\omega_{if} = \omega_0 \cdot \exp\left[-\frac{\beta_1}{T} \cdot \Delta E\right] \tag{3.63}$$

ω_0: Normierung der Rate
β_1: siehe Abschnitt 3.2.1 (neuen Energieberechnung)
ΔE: Energiedifferenz
T: Temperatur

Hierbei wird ΔE folgendermaßen angesetzt:

$$\Delta E = E_f - E_i + E_{ab} \tag{3.64}$$

ΔE beeinhaltet zwei Komponenten: Die Differenz $E_f - E_i$ der Energien des alten und des neuen Zustands und einen Term E_{ab} mithilfe dessen die Massenträgheit und die Überwindung der Haftreibung berücksichtigt wird. Durch den Ausdruck $E_f - E_i$ wird erreicht, dass auch im kinetischen Modell die Oberflächenenergie von Wasseransammlungen minimiert und somit der physikalisch korrekte Gleichgewichtszustand erreicht wird. Makroskopisch laufen Prozesse, die eine Verringerung der potentiellen Energie bewirken schneller ab als der entsprechende umgekehrte Prozess, wie beispielsweise daran zu sehen ist, dass eine Flüssigkeitsfront auf einer Oberfläche, deren Benetzungseigenschaften einen Gradienten aufweisen, in Richtung des hydrophileren Bereichs bewegt wird.[205,206] Je größer hierbei der Gradient ist, desto schneller wird der Wassertropfen auf der Oberfläche bewegt. E_{ab} berücksichtigt, dass das Ablösen eines Tropfens von einer hydrophilen Oberfläche schwerer und damit auch langsamer erfolgt als von einer hydrophoben.

Analog zur chemischen Reaktionskinetik wird im Folgenden der Term ΔE auch als formale Aktivierungsenergie bezeichnet. Die Berechnung des Terms E_{ab} soll im Folgenden anhand eines Beispiels erläutert werden. Dazu betrachtet man das in Abb. 3.15 von der ursprünglichen Position bei (1,1,1) auf die Position (0,1,1) bewegte Wasservoxel.

Das Wasservoxel muss für die Bewegung auf den neuen Gitterplatz von zwei Wasservoxeln, einem Graphitvoxel und zwei PTFE-Voxel gelöst werden. Für das Ablösen von den beiden PTFE-Voxeln sollte deutlich weniger Ablösearbeit nötig sein als für das Ablösen vom Graphit- oder von den beiden Wasservoxeln. Die formale Aktivierungsenergie für das KMC Modell sollte die Abhängigkeit des Ablöseprozesses von den Benetzungseigenschaften des jeweiligen benachbarten Voxels demnach in geeigneter Weise wiedergeben können. Daher bietet es sich an, auch hier für die Umsetzung auf Oberflächenenergien zurückzugreifen. E_{ab} wird daher folgendermaßen gesetzt:

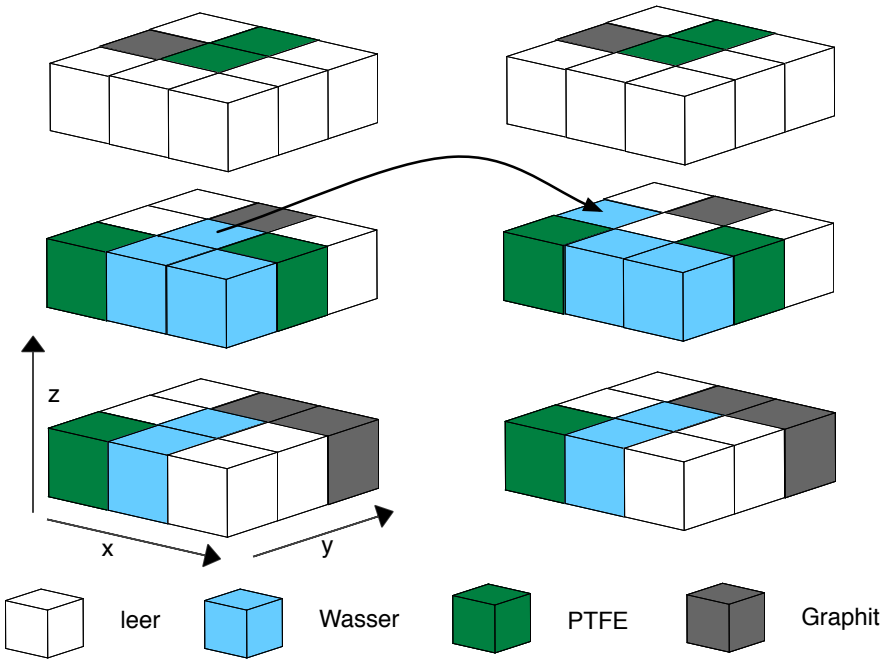


Abb. 3.15: Betrachtung der relevanten Nachbarn bei der Bewegung eines Wasservoxels. Das Wasservoxel muss für die Bewegung von zwei Wasservoxeln, einem Graphitvoxel und zwei PTFE-Voxeln gelöst werden.

$$E_{ab} = E_{ab,0} \cdot \left(\sum_i \Delta\gamma_i + \gamma_{lv} \cdot n_{\text{Wasser}} \right) \tag{3.65}$$

$E_{ab,0}$: Ablösekonstante
$\Delta\gamma_i$: Differenz der Grenzflächenenergie für Feststoffnachbarn $\Delta\gamma = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$
γ_{lv}: Oberflächenenergie von Wasser
n_{Wasser}: Anzahl der Wassernachbarn

Damit lässt sich für die Übergangsrate ω wie folgt schreiben:

$$\omega_{if} = \omega_0 \cdot \underbrace{\exp\left[-\frac{\beta_1}{T} \cdot (E_f - E_i)\right]}_{\text{Minimierung der Oberflächen}} \cdot \underbrace{\exp\left[-\frac{\beta_1}{T} \cdot \left(E_{ab,0} \cdot \left(\sum_i \Delta\gamma_i + \gamma_{lv} \cdot n_{\text{Wasser}}\right)\right)\right]}_{\text{Ablösen des Wasservoxels aus der alten Nachbarschaft}} \tag{3.66}$$

Die so definierte Übergangsrate hat somit formal dieselbe Form wie die Geschwindigkeitskonstante in Gl. 3.60. Für das hier verwendete Modellkonzept besteht sie aus einem Frequenzfaktor ω_0, einem Anteil zur Minimierung der Oberflächen und einem

Anteil, der für das Ablösen des Wasservoxels aus seiner Nachbarschaft verantwortlich ist. Die Übergangsrate enthält demnach bis auf ω_0 und $E_{ab,0}$ nur Differenzen von Oberflächenenergien, die direkt aus experimentellen Daten entnommen werden können. Für die Anpassung der Parameter ω_0 und $E_{ab,0}$ müssen experimentelle Daten in der Form vorliegen, dass sie zeitliche Verläufe beschreiben. Nach der Bestimmung der Parameter kann die Bewegung eines makroskopischen Wassertröpfchens zeitlich korrekt wiedergegeben wird (siehe Kapitel 4.7).

3.5 Poröse Strukturen

3.5.1 Künstliche GDL-Strukturen

Algorithmen zur Erzeugung von künstlichen GDL-Strukturen sind einerseits notwendig, wenn keine realen Strukturdaten als Grundlage für Simulationen zur Verfügung stehen und bieten andererseits die Möglichkeit mögliche Variationen oder Verbesserungen zu testen, ohne diese GDLs aufwendig herzustellen und sie anschließend hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit zu charakterisieren.

Daino und Kandlikar[207] entwickelten ein numerisches Simulationsmodell zur Erzeugung von dreidimensionalen GDL-Strukturen, das in der Lage ist, die so erzeugte Geometrie mit Bindermaterial und PTFE auszustatten. Die Methode ermöglicht die Erzeugung von realistischen Strukuren, indem es den Herstellungsprozess für die Verteilung von Binder und PTFE nachahmt. Weiterhin ist es möglich, die zu erzeugende Struktur individuell durch die Vorgabe des Faserdurchmessers oder der Porosität zu gestalten. Es ist allerdings auch möglich, 3D-Informationen von gängigen GDLs mithilfe von Herstellerdaten zu erzeugen. Als Ergebnis erhält der Nutzer nicht nur Informationen über die Gesamtporosität, den Volumenanteil an Binder und PTFE, sondern auch eine dreidimensionale Struktur der GDL in einem Gitter, dessen Plätze mit den verschiedenen Materialien belegt sind. Das so erzeugte dreidimensionale Feld kann beispielsweise von kommerziell verfügbaren CFD-Programmen eingelesen werden, um die Transporteigenschaften in der vorliegenden Struktur zu untersuchen. Weiterhin können mithilfe des Algorithmus unterschiedliche neuartige GDL-Strukturen erzeugt werden und kostengünstig charakterisiert werden.

Da “echte GDL-Strukturen” oftmals schwer zugänglich sind, gibt es innerhalb des MC Modells ebenfalls einen einfachen Algorithmus zur Erzeugung künstlicher Faserstruk-

turen. Diese künstlichen Faserstrukturen sollen die Eigenschaften einer papierartigen GDL möglichst gut nachbilden. Außerdem können bei der Verwendung von künstlichen Strukturen Parameter wie Faserdicke, Porosität oder mittlere Faserlänge ohne großen Aufwand variiert werden. Die hier verwendeten künstlichen Strukturen wurde folgendermaßen erzeugt: es werden GDL-Fasern mit einer Dicke von 10 µm angelegt und einem stochastischen Wachstumsprozess unterzogen. Das Faserwachstum kann in allen Raumrichtungen stattfinden und zwar solange, bis die maximale Faserlänge erreicht ist oder ein Hindernis (beispielsweise eine andere Faser) das weitere Wachstum verhindert. Somit wird auch verhindert, dass Fasern sich schneiden. Das Faserwachstum findet solange statt, bis eine vorgegebene Porosität erreicht ist. Bei den hier benutzten künstlichen Strukturen beträgt diese 76%. Des Weiteren findet das Faserwachstum bevorzugt in x- und y-Richtung statt, was zu einer "papierartigen" GDL-Struktur führt. Zusätzlich kann die künstlich erzeugte Faserstruktur mit einer MPL-artigen hydrophoben Schicht ausgestattet werden.

3.5.2 PTFE-Bedeckung

Bei kommerziell hergestellten GDL-Materialen wird zusätzlich PTFE auf die Kohlenstofffasern aufgebracht. Je nach GDL-Typ ist das Fasermaterial auch mit einer zusätzlichen PTFE-haltigen MPL ausgestattet. Ein erster Ansatz, die Oberflächeneigenschaften von GDLs richtig zu beschreiben wurde innerhalb des EU-Projektes DECODE entwickelt. Hierbei wurde angenommen, dass eine GDL keinen einheitlichen Kontaktwinkel gegenüber Wasser hat, sondern vielmehr aus einem benetzenden (Graphit) und einem unbenetzenden (PTFE) Material besteht, das in zufälliger Weise auf der GDL-Oberfläche verteilt ist. Um unterschiedlich mit PTFE ausgestattete oder gealterte GDL-Materialien zu simulieren, wurde ein Algorithmus entwickelt, der eine zufällige Verteilung von PTFE auf den GDL-Fasern vornimmt bis der gewünschte Oberflächenbedeckungsgrad erreicht ist. Hierfür werden zufällig ausgewählte Graphitvoxel an der Faseroberfläche durch PTFE-Voxel ersetzt. Bei der vom Algorithmus durchgeführten PTFE-Bedeckung handelt es sich um die prozentuale Bedeckung der Oberfläche mit PTFE. Viele GDL-Hersteller geben allerdings nur den Anteil an PTFE in Gew.-% an. Der Anteil an PTFE an der Oberfläche der GDL-Fasern bleibt somit eine im Grundsatz unbekannte Größe. Da es für die MC Simulationen nur entscheidend ist, welche Eigenschaften die GDL-Oberfläche hat, beziehen sich alle weiteren hier angegebenen Prozentangaben auf die Oberflächenbedeckung der GDL.

Der Algorithmus zur Belegung der GDL-Fasern mit PTFE kann auf künstliche und reale GDL-Strukturen angewandt werden und ermöglicht somit beispielsweise die Charakterisierung von GDLs mit unterschiedlichen PTFE-Bedeckungen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, entstehendes Flüssigwasser aus ihrem Inneren abzutransportieren. Durch die Vorgabe von unterschiedlichen PTFE-Bedeckungen kann mithilfe des MC Modells der Einfluss der prozentualen Oberflächenbedeckung an PTFE auf die resultierende mittlere Wasserverteilung im Innern der GDL untersucht werden (siehe auch Kapitel 4.4).

3.6 Einlesen von Realdaten

Ein zusätzliches Programm erlaubt das Einlesen von intern und extern generierten Daten. Für intern generierte Daten hat man auf diese Weise ein geeignetes Hilfsmittel, um beispielsweise die PTFE-Bedeckung einer künstlich erzeugten Struktur zu variieren und den Zusammenhang zwischen PTFE-Bedeckunggrad und Wasserverteilung herauszustellen. Weiterhin ist es auch möglich, reale GDL-Strukturen, z.B. aus Synchrotron-Tomographie Messungen, einzulesen und die resultierende Wasserverteilung in derartigen Strukturen zu simulieren.

Im Rahmen des EU-Projektes DECODE wurden von den Projektpartnern Synchrotron-Tomographie Messungen durchgeführt. Die Daten wurden anschließend so aufbereitet, dass alle im Projekt genutzten theoretischen Modelle sie in gewünschter Weise verwenden konnten. Das untersuchte GDL-Material war hierbei eine SGL 25 BA GDL, d.h. ohne MPL, aber mit PTFE-Ausstattung des Fasersubstrats. Da man bei der Aufnahme von Tomogrammen nur die geometrische Struktur des Materials, nicht aber dessen Zusammensetzungen, erhält, wurde die PTFE-Belegung der Fasern mithilfe des oben beschriebenen Algorithmus vorgenommen. Für weitere Details wird auf Kapitel 4.4 verwiesen.

Weiterhin wurde innerhalb des BMBF Projektes PEMCad eine Mini-Zelle sowohl im trockenen Zustand als auch nach dem Betrieb tomographiert (für weitere Details siehe auch Kapitel 2.7). Die extrahierte GDL-Geometrie konnte für die Validierung des großkanonischen Modellansatzes verwendet werden (siehe Kapitel 4.6.3).

Auch am ZSW selbst ist es mithilfe eines Mikro-Computer-Tomograph (µ-CT) möglich, dreidimensionale GDL-Strukturen zu erzeugen. Je nach Größe der Probe kann eine Auflösung von bis zu ca. 1 µm erreicht werden.

Bei der Verwendung von Tomographiedaten erhält man die dreidimensionalen Information der untersuchten Struktur in sehr guter Auflösung. Enthält die GDL Probe neben der Faserstruktur eine mikroporöse Schicht (MPL), deren mittlere Porengröße im nm-Bereich liegt, so ist es nicht möglich, diese Porenstruktur mittels dieser Tomographie-Messungen aufzulösen. Gröbere Strukturen in der MPL wie beispielsweise Risse im Bereich einiger 10 µm sind jedoch darstellbar. Die Materialeigenschaften wie Benetzungseigenschaften, PTFE-Bedeckung der Oberfläche oder Anteil an Bindermaterial stehen allerdings nicht zur Verfügung, da diese Materialien in den Tomogrammen nicht unterscheidbar sind.

3.7 Technische Daten zur Implementierung

Sowohl für die Ausgangsversion des kanonischen Modells als auch für die Umsetzung der neuen Modellkonzepte wurde C++ für die Implementierung verwendet. Die für die Simulation benötigten Zufallszahlen werden mithilfe eines Zufallszahlengenerators, bekannt unter dem Namen “Mersenne Twister” aus der Gnu Scientific Library (GSL),[208] generiert.

Kapitel 4

Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Wasserverteilung in einer PEMFC GDL und ihrer Abhängigkeit von äußeren Parametern. Als äußere Parameter können beispielsweise Unterschiede in der Struktur und der Oberflächenbehandlung von GDL-Materialen genannt werden, die sich in unterschiedlichen Porengrößen, Faserdicken oder auch Benetzungseigenschaften widerspiegeln. Weiterhin spielen auch die Parameter Temperatur und Druck, relative Feuchte, sowie die bei vorgegebener Spannung gemessene Stromdichte eine entscheidende Rolle bei der entstehenden Wasserverteilung.

Um den Einfluss eines oder mehrerer Parameter auf die resultierende Wasseransammlung in geeigneter Weise untersuchen zu können, wird in Abhängigkeit des Parameters auf einen der vorgestellten MC-Ansätze zurückgegriffen. Für die Untersuchung des Einflusses der PTFE-Oberflächenbedeckung auf die resultierende mittlere Wasserverteilung wurde bislang nur die Ausgangsversion des kanonischen MC Modells verwendet. Will man die Wirkung von unterschiedlichen Betriebsbedingungen, die sich in unterschiedlichen relativen Feuchten und Temperaturen widerspiegeln, auf die entstehenden Wasseransammlungen näher analysieren, bietet sich das großkanonische Modell an, da hier der Wasseraustrag und die Wasserentstehung über Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für die Verdampfung und Kondensation berücksichtigt werden. Die gemessene Stromdichte ist direkt mit der Reaktionsrate und somit auch mit der Wasserentstehung in der PEMFC verknüpft. Um einen direkten, quantitativen Zusammenhang zwischen der Wasserentstehungsrate und der einer MC Iteration abzuleiten, ist ein Übergang zu einem kinetischen MC Modell erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wurde ein erster Ansatz für ein solches kinetisches Modell entwickelt.

Bevor die Ergebnisse im Detail vorgestellt werden, soll zunächst ein Überblick über die verschiedenen Analysemethoden gegeben werden. Je nach gewünschter Information über die resutierende Wasserverteilung stehen hierfür ganz unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse für die Messung des inneren Kontaktwinkels für das in den Simulationen verwendete GDL-Material vorgestellt. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die Simulationsergebnisse für die einzelnen Modellansätze ausführlich beschrieben, diskutiert und auch, wenn möglich, mit experimentellen Daten validiert.

4.1 Stationärer Zustand

In der Ausgangsversion des kanonischen MC Modells ist ein stationärer Zustand erreicht, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Konvergenz der mittleren Anzahl an MC Bewegungen pro Iterationen.
2. Konvergenz der Erzeugungs- und Vernichtungsraten zu demselben Wert.
3. Konvergenz der mittleren Anzahl an mit Wasser belegten Voxeln im System.

Im großkanonischen Modell wurde auf die, auf Erfahrungswerten beruhenden, Erzeugungs- und Vernichtungsraten verzichtet und stattdessen Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für die Verdampfung und Kondensation auf der Basis der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Gesetzmäßigkeiten definiert. Ein stationärer Zustand ist im großkanonischen MC Modell genau dann erreicht, wenn die folgenden Konvergenzkriterien erfüllt sind:

1. Konvergenz der mittleren Anzahl an MC Bewegungen pro Iterationen.
2. Konvergenz der mittleren Anzahl an verdampfenden und kondensierenden Wasserteilchen zu demselben Wert.
3. Konvergenz der mittleren Anzahl an mit Wasser belegten Voxeln im System.

Die Konvergenz der mittleren Anzahl an verdampfenden und kondensierenden Wasserteilchen zu demselben Wert ist in Abb. 4.1 exemplarisch für eine großkanonische Simulation von Wasser in einer GDL für die ersten 7 Mio Iterationen dargestellt. Nach

ca. 5 Mio Iterationen ist für dieses Beispiel ein stationärer Zustand erreicht. Die Anzahl an Iterationen, die bis zum Erreichen eines stationären Zustandes nötig sind, ist allerdings immer von der anfänglich gewählten Wassermenge im System abhängig. Liegt dieser Wert schon in der Nähe der mittleren Wassermenge des stationären Zustandes, so sind erfahrungsgemäß weniger Iterationen nötig, um diesen stationären Zustand zu erreichen. Bei einem schlecht gewählten Startwert hingegen kann es unter Umständen bis zu 30 Mio Iterationen dauern, bis die Konvergenzkriterien erfüllt werden können. An dieser Stelle kann noch einmal hervorgehoben werden, dass jede beliebige Anfangsverteilung gegen dieselbe statistische Verteilung konvergiert, nur die Anzahl der Iterationen, die dafür nötig ist, unterscheidet sich.

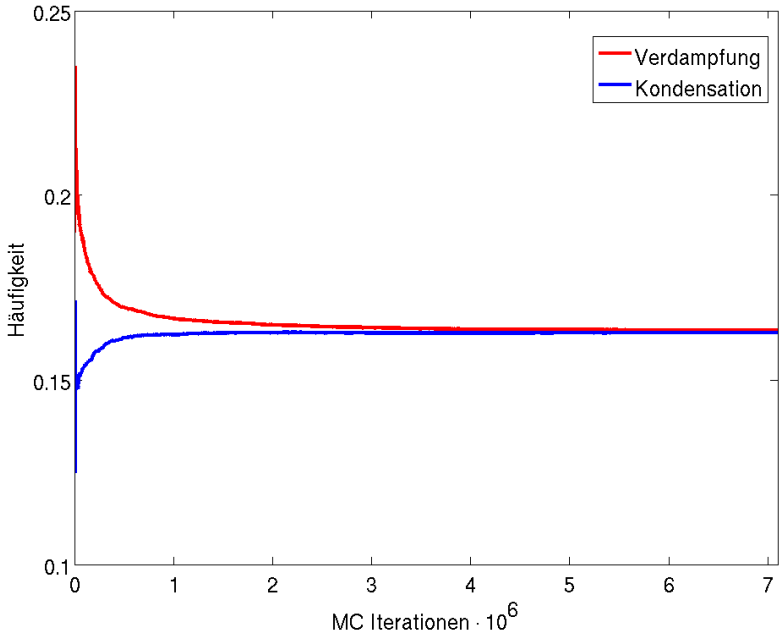


Abb. 4.1: Konvergenz der Häufigkeiten für Verdampfung und Kondensation.

4.2 Analyse-Methoden

Um statistisch belastbare Ergebnisse zu erhalten, sollte nach Erreichen eines stationären Zustands stets eine mittlere Wassserverteilung, gemittelt über eine größere Anzahl an Iterationen, herangezogen werden. Hierfür werden nach Erreichen des stationären Zustands weitere 0,5 Mio MC Iterationen durchgeführt und anschließend ausgewertet. Es hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist, ein Voxel als mit Wasser be-

legt zu interpretieren, wenn es mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% während dieser 0,5 Mio Iterationen mit Wasser belegt ist. In diesem Fall kann man sicher sein, dass es sich bei den so gefundenen Wasseransammlungen um signifikante Ansammlungen handelt, während bei einem Wert zu nahe an 100% die Gefahr besteht, dass eine signifikante Wasseransammlung wegen bei einer MC Simulation normalen Fluktuationen nicht berücksichtigt wird. Der Schwellwert ist so gewählt, dass die resultierende Wasserverteilung nicht stark vom genauen Wert abhängt.

Für die weiteren Methoden werden die folgenden Bezeichnungen verwendet:

$N(i)$: Anzahl aller Wasservoxel einer Ebene
$\overline{N}$: mittlere Anzahl an Wasservoxel im stationären Zustand

4.2.1 Porenfüllungsgrad

Mithilfe des Porenfüllungsgrades Ξ kann ermittelt werden, welcher Anteil des verfügbaren Porenraums mit Wasser gefüllt ist. Es kann sowohl der Füllungsgrad für eine Ebene als auch für das Gesamtsystem berechnet werden. Für eine Ebene i sei der Porenfüllungsgrad wie folgt definiert:

$$\Xi(i) = \frac{\overline{N(i)}}{N_p(i)} \tag{4.1}$$

$N_p(i)$ ist hierbei die Gesamtzahl der Voxel in einer Ebene i, die leer oder mit Wasser belegt sind und somit zum Porenraum beitragen. $\overline{N(i)}$ ist die Anzahl der mit flüssigem Wasser belegten Voxel.

4.2.2 Wasserdichte bezogen auf die Gesamtmenge an Wasser

Die Wasserdichte ρ gibt den Anteil an Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasser im System an. Für eine Ebene i wird folgender Zusammenhang verwendet:

$$\rho(i) = \frac{\overline{N(i)}}{\overline{N}} \tag{4.2}$$

Die Wasserdichte ist normiert. Das bedeutet, dass die Summe der Wasserdichten über alle Ebenen k immer den Wert 1 ergibt:

$$\sum_{0}^{k} \rho(i) = 1 \tag{4.3}$$

4.2.3 Wasserdichte pro Ebene

Hier wird die Wassermenge immer auf die Fläche einer Ebene bezogen.

$$\rho_A(i) = \frac{\overline{N(i)}}{A} \tag{4.4}$$

wobei A die Fläche einer Ebene ist.

4.2.4 Wasserverteilungen

Die oben beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Porenfüllungsgrads und der Wasserdichte können für jede Richtung (beispielsweise MPL → Substrat → Kanal / Steg (z–Richtung), Steg → Kanal → Steg (x–Richtung) oder entlang der Stege bzw Kanäle (y–Richtung)) analysiert werden. Des Weiteren ist eine Trennung nach Steg- und Kanalbereich möglich. Für den Vergleich mit experimentellen Visualisierungsdaten sind insbesondere die Verteilungen entlang der x– oder z–Richtung von Bedeutung.

4.2.5 Clusteranalyse der wässrigen Phase mithilfe des Hoshen-Kopelman Algorithmus

Der Hoshen-Kopelman Algorithmus wurde 1976 von J. Hoshen und R. Kopelman[209] vorgestellt und erlaubt die Analyse von zusammenhängenden Bereichen für zwei- und dreidimensionale Strukturen. Überträgt man den zugrundeliegenden Algorithmus auf die Wasseransammlungen im Porenraum der PEMFC GDL, so ist es möglich, zusammenhängende Agglomerationen von flüssigem Wasser zu finden und die Größe der einzelnen Cluster zu bestimmen. Auf diese Weise können zusätzliche Informationen über die Wasserverteilungen in Systemen mit unterschiedlichen Randbedingungen gewonnen werden.

Die Implementierung des hier genutzten Hoshen-Kopelmann Algorithmus war u.a. Gegenstand der am ZSW von Tanja Schmitt durchgeführten Bachelorarbeit. Das Prinzip

des Algorithmus ist in Abb. 4.2 veranschaulicht. Die blau dargestellten Voxel in dieser dreidimensionalen Matrix repräsentieren das flüssige Wasser, die weiß dargestellten alle anderen Materialien. Im ersten Schritt des Algorithmus wird, angefangen bei der ersten Ebene, diese Matrix zeilenweise nach Wasservoxeln durchsucht. Wird ein Wasservoxel gefunden wird diesem eine Nummer zugewiesen. Für jedes weitere gefundene Wasservoxel wird überprüft, ob es in direkter Nachbarschaft benachbarte Wasservoxel gibt, die schon zugeordnet wurden. Wenn ja, wird dem Wasservoxel dieselbe positive Zahl zugewiesen, andernfalls eine neue positive Zahl. Auf diese Weise erhält man die Nummerierung der Wasservoxel links in Abb. 4.2. Wie zu erkennen ist, konnten in diesem ersten Schritt noch nicht alle zusammenhängenden Wasservoxel mit derselben Nummer versehen werden. Dies geschieht im zweiten Schritt und man erhält als Ergebnis die mittlere Matrix. Abschließend werden die einzelnen Cluster fortlaufend nummeriert (Matrix rechts).

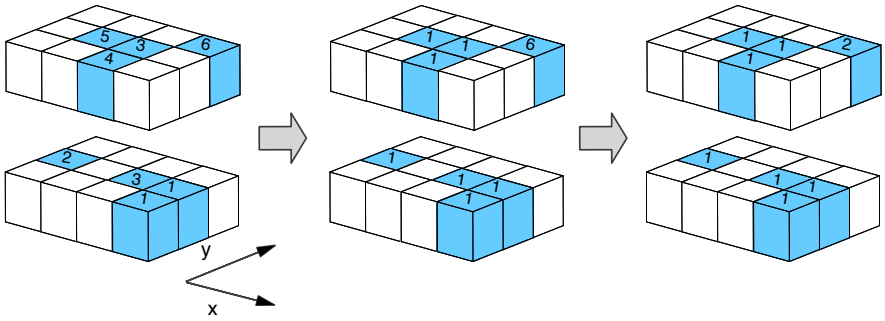


Abb. 4.2: Prinzip des Hoshen-Kopelman-Algorithmus in drei Dimensionen im MC Modell, gezeigt sind zwei benachbarte Schichten. Blau dargestellte Voxel sind mit Wasser belegt.

Jede zusammenhängende Ansammlung von Wasservoxeln bekommt in der dreidimensionalen Darstellung des simulierten Systems eine entsprechende Farbe zugewiesen. Auf diese Weise ist es möglich, mehrere nicht-zusammenhängende Cluster innerhalb des Systems, und insbesondere in der porösen Struktur der GDL, zu unterscheiden.

4.2.6 Mittlere Wasserverteilung für Simulationen mithilfe des kinetischen Modellansatzes

Beim kinetischen Ansatz ist sowohl die zeitliche Entwicklung des Systems bis zum Erreichen eines stationären Zustandes als auch der stationäre Zustand selbst interessant. Die bislang aufgezeigten Analysemethoden können nur verwendet werden, wenn

bereits ein stationärer Zustand erreicht wurde. Will man hingegen eine mittlere Wasserverteilung für einen bestimmten Zeitpunkt erzeugen, um so eine bessere statistische Belastbarkeit der Ergebnisse zu erhalten, so sollten für jedes zu untersuchende System mehrere Simulationen aufgesetzt werden. Anschließend ist es möglich für jeden Zeitpunkt eine mittlere Wasserverteilung über alle Simulationen zu ermitteln, indem man eine bestimmte Wahrscheinlichkeit vorgibt, mit der ein Voxel mit Wasser besetzt sein muss.

4.3 Experimentelle Bestimmung des inneren Kontaktwinkels einer GDL

Für die MC Simulationen auf tomographierten GDL-Strukturen werden die Benetzungseigenschaften der jeweiligen GDL als Eingangsparameter benötigt. Kennt man den inneren Kontaktwinkel des zu unteruchenden GDL-Materials, so können daraus die zugehörigen Oberflächenenergien berechnet werden. Der innere Kontaktwinkel einer GDL wird in der vorliegenden Arbeit mithilfe eines IGC der Firma SMS bestimmt. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich, wie bereits erwähnt, um einen Surface Energy Analyzer (SEA). Für die Messung wird ein 3 mm breiter Streifen einer GDL (SIGRACET 25BC GDL, SGL CARBON GMbH, Meitingen, Deutschland) mit einer Masse von ca. 30 mg in ein silanisiertes Glasröhrchen ($\varnothing = 4\,\text{mm}$, Länge $= 300\,\text{mm}$) gebracht. Um sicherzustellen, dass die Oberfläche sauber und trocken ist, wird die Probe vor der eigentlichen Messung bei 30°C für zwei Stunden mit Helium (10 sccm) gepült. Anschließend wird die eigentliche Messung bei 25°C, 0% relativer Feuchte und einem konstanten Fluss von 10 sccm durchgeführt. Zur Messung des dispersiven Anteils der freien Oberflächenenergie werden vier n-Alkane verwendet: Hexan, Heptan, Oktan und Nonan. Der spezifische Anteil wird mithilfe von fünf polaren Flüssigkeiten bestimmt: Ethanol, Dichlormethan, Aceton, Ethylacetat und Acetonitril. Für die Bestimmung des Kontaktwinkels werden hier nur die beiden Flüssigkeiten Dichlormethan und Ethylacetat verwendet, da sich bei diesen Flüssigkeiten die verwendeten Gleichungen sehr stark vereinfachen lassen (siehe Gl. 2.48 und 2.49). Für jede der verwendeten Flüssigkeiten werden je 12 Injektionen bei Soll-Oberflächenbedeckungen zwischen 2% und 100% durchgeführt. Eine Bedeckung von 100% bedeutet, dass die Oberfläche mit genau einer Monolage des injizierten Gases bedeckt ist. Auf diese Weise ist es möglich, aus der Verteilung der Werte repräsentative Mittelwerte für die gesamte Oberfläche

zu bekommen (γ50, dG50). Die verwendeten Lösungsmittel haben alle den höchsten Reinheitsgrad (HPLC-Reinheit) und wurden bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland bestellt. Methan-Injektionen dienen als Referenz zur Berechnung der Netto-Retentionszeiten der jeweiligen Substanzen. Für die Messungen wurde die CIRRUS SEA control software Version 1.2.0 von SMS verwendet. Die Berechnung des dispersiven Anteils der freien Oberflächenenergie erfolgt nach der von Dorris und Gray entwickelten Methode.[166] Der spezifische Anteil der freien Energie der Adhäsion wird über die sogenannte Polarisationsmethode nach Dong et al.[167] bestimmt. Beide Methoden stehen in der CIRRUS PLUS analysis software 1.1.0 von SMS zur Verfügung. Für die Berechnung der noch fehlenden Komponenten zur Bestimmung des Kontaktwinkels der Probe gegen Wasser wurde ein Matlab-Programm geschrieben, das auf den in Abschnitt 2.6.2 vorgestellten Gleichungen basiert. Die Eigenschaften der hierfür verwendeten Flüssigkeiten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Oberflächeneigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten zur Bestimmung des Kontaktwinkels einer GDL 25BC gegen Wasser. Alle Werte sind in mJ/m^2 angegeben und wurden der Flüssigkeitsdatenbank der Firma SMS Ltd, London, UK entnommen.

Flüssigkeit	$\gamma_{\mathbf{lv}}$	$\gamma_{\mathbf{lv}}^{\mathbf{d}}$	$\gamma_{\mathbf{lv}}^{\oplus}$	$\gamma_{\mathbf{lv}}^{\ominus}$
Wasser	71.98	21.8	25.5	25.5
Dichlormethan			124.58	0.0
Ethylacetat			0.0	475.67

Für die MC Simulationen auf einer realen GDL-Struktur benötigt man die Benetzungseigenschaften des verwendeten Materials. Hierzu wurden, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben, Messungen mithilfe des IGC an einer SGL 25 BC durchgeführt.

Tab. 4.2: Experimentelle Ergebnisse für den inneren Kontaktwinkel einer SGL 25 BC GDL gemessen mithilfe des IGC. Die Oberflächenenergien werden in mJ/m^2 angegeben. DM steht für Dichlormethan, EA für Ethylacetat. Der Wert für DM wird auf 0,0 gesetzt, wenn die Nettoretentionszeiten für alle Oberflächenbedeckungen unterhalb eines Grenzwerts liegen, d.h. nicht signifikant sind.

Material	$\gamma_{\mathbf{sv}}^{\mathbf{d}}$	$\Delta\mathbf{G}_{\mathbf{sl}}^{\mathbf{a,AB}}(\mathbf{DM})$	$\Delta\mathbf{G}_{\mathbf{sl}}^{\mathbf{a,AB}}(\mathbf{EA})$	θ
25 BC	42,9	0,0	35,7	92,0°

Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Der experimentell berechnete Wert für

den inneren Kontaktwinkel beträgt 92°. Hierbei handelt es sich um einen mittleren Kontaktwinkel der gesamten GDL-Probe. Es ist nicht möglich, einen seperaten inneren Kontaktwinkel für das Substrat und die MPL zu messen. Der gemessene Wert kann nicht direkt mit Literaturwerten verglichen werden, da es bislang meines Wissens noch keine Veröffentlichungen für genau diesen Materialtyp gibt. Jedoch findet man bereits veröffentlichte Werte für Kontaktwinkel für andere, vergleichbare SGL-Materialien. Der Kontaktwinkel einer SGL GDL 24 BC wird mit einem Wert von 99,2° angegeben.[141] Hierbei wurde der Kontaktwinkel durch Sorptionsmessungen mit verschiedenen benetzenden Flüssigkeiten und einer Extrapolation nach dem Owens-Wendt-Verfahren bestimmt. Die Autoren geben außerdem Kontaktwinkel für weitere SGL Materialien an: 100,8° für ein 24 BA Material, 99,7° für eine GDL 10 BC und 101,2° für eine GDL des Typs 10 BA. Für diese untersuchten GDLs ist zudem der PTFE-Anteil in Gew.-% bekannt. Die Typbezeichnung BC hat laut dieser Veröffentlichung einen Anteil von 5 Gew.-% an PTFE im Substrat und 23 Gew.-% in der MPL. Bei dem GDL-Material des Typs BA gibt es keine MPL, der Anteil an PTFE im Substrat beträgt ebenfalls 5 Gew.-%. Das Substrat ist demnach vergleichbar mit dem hier untersuchten 25 BC Material. Die 24er Serie von SGL unterscheidet sich von der 25er Serie in der GDL-Dicke. Im Hinblick auf den Einfluss der MPL lohnt ein Blick auf die Ergebnisse, die Wood et al.[141] für die 10er Serie erhalten haben. Der Unterschied im Kontaktwinkel für den Typ 10 BA und 10 BC ist nicht sehr groß. Damit beeinflusst eine zusätzliche MPL das Messergebnis nicht sehr stark. In dem Artikel von Wood et al. werden außerdem Einzelfasermessungen an einer 24 BA GDL nach der Wilhelmy-Methode beschrieben. Der so bestimmte Kontaktwinkel hat einen Wert von ca. 82° und ist damit um 19° niedriger als der Wert, der mithilfe des Owens-Wendt-Verfahrens gemessen wurde. Wie bereits im Grundlagen-Kapitel beschrieben, liefert die IGC-Methode Ergebnisse, die mit Einzelfasermessungen vergleichbar sind, da beide Methoden Aussagen über das Benetzungsverhalten im Innern der GDL ermöglichen. Die Werte für die Einzelfasermessung wurden jedoch für eine GDL des Typs 24 BA, einer GDL ohne MPL, durchgeführt und können damit nicht direkt mit den Messungen für die SGL 25 BC verglichen werden. Darüber hinaus findet man in der Literatur weitere Messwerte. So untersuchten Parry et al.[154] eine GDL mit ebenfalls einem 5%igen Gewichtsanteil an PTFE. Sorptionsmessungen und wiederum Extrapolation nach dem Verfahren von Owens und Wendt ergaben hierbei einen Kontaktwinkel von $90° \pm 3°$ bei einer Temperatur von 20°C. Mithilfe der Washburn-Methode ergab sich ein Wert von 89°. Bei einer Messung wurde direkt mit Wasser bei

einer Temperatur von 66°C gemessen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der hier mithilfe des IGC gemessene Wert für die GDL 25 BC sehr gut mit den Werten übereinstimmt, die man in der Literatur für vergleichbare Materialien von SGL findet. Ein direkter Vergleich ist allerdings nicht möglich, da entweder andere GDL-Typen untersucht wurden oder die genaue Typbezeichnung der untersuchten GDLs nicht veröffentlicht wurde.

4.4 Alterungsstudie mithilfe des ursprünglichen Monte Carlo Modells

Im Rahmen des EU-Projektes DECODE wurde die Ausgangsversion des kanonischen MC Modells verwendet, um den Einfluss der PTFE-Bedeckung einer GDL auf die resultierende Wassermenge zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Studie wurden in den zugehörigen Projektberichten festgehalten und durch die EU-Komission veröffentlicht. Ein Teil der Ergebnisse finden sich auch im Artikel von Seidenberger et al.[192]

Bei einer Reduzierung des PTFE-Gehalts der Faseroberflächen einer GDL verändert sich das Benetzungsverhalten gegenüber Wasser. Eine mögliche Ursache für eine Abnahme des PTFE-Gehalts kann im eigentlichen Brennstoffzellenbetrieb gefunden werden: Durch große Ansammlungen von Flüssigwasser kann es zu einer Abnahme der Hydrophobierung kommen, was wiederum zusätzliche Wasseransammlungen begünstigt.[210] Des Weiteren kann es aber auch beim Aufbau eines Stacks zu Schäden an der GDL kommen. Durch die Verpressung der einzelnen Brennstoffzellenkomponenten beim Stackaufbau kann es insbesondere im Übergangsbereich Steg-Kanal zu Faserbrüchen in der GDL aufgrund des vorherrschenden Verpressungsdrucks kommen (siehe hierfür auch Lit.[43]).

Bei der Alterungsstudie im Rahmen des DECODE-Projektes wurden unterschiedliche PTFE-Bedeckungen simuliert. Unter der Annahme, dass eine neue GDL eine PTFE-Oberflächenbedeckung von 85% hat, wurden auch Simulationen bei Bedeckungen von 75%, 65% und 55% durchgeführt. Auf diese Weise sollen verschiedene Alterungsstadien repräsentiert werden.

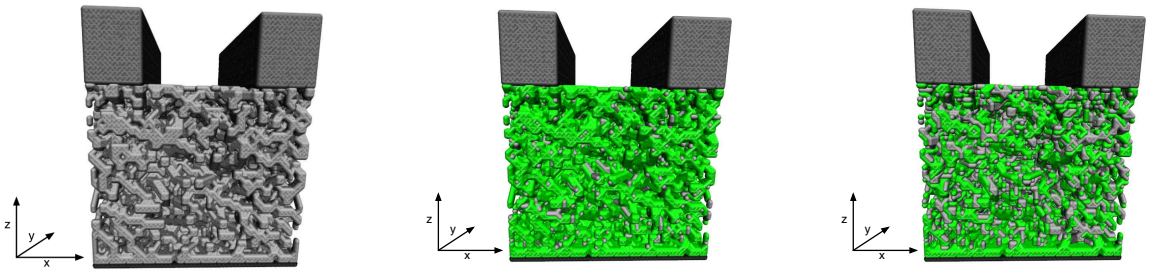
Die Simulationsparameter sind in Tab. 4.3 für die künstliche GDL-Struktur und die reale Struktur zusammengefasst.

Tab. 4.3: Simulationsparameter für die Alterungsstudie im Rahmen des EU-Projektes DECODE. T_{RL} ist hierbei die Temperatur an der Reaktionsschicht, ΔT_x and ΔT_z sind Temperaturgradienten in x- bzw. z-Richtung.

	künstliche Struktur	25 BA Material
T_{RL}	360 K	360 K
ΔT_x	-7 K	-7 K
ΔT_z	-2,5 K	-2,5 K
a-priori Erzeugung	0,0001	0,0001
a-priori Vernichtung	$5e^{-5}$	$5e^{-5}$
GDL-Porosität	76%	–

4.4.1 Künstliche GDL-Struktur

Zur Untersuchung des Einflusses der PTFE-Bedeckung auf die Wasserverteilung in einer künstlich erzeugten GDL-Struktur muss zunächst eine geeignete Struktur erzeugt werden. Durch Vorgabe der Porosität und des mittleren Faserdurchmessers, kann eine künstliche GDL generiert werden (vergleiche auch Abschnitt 3.5.1). Die Struktur berücksichtigt allerdings kein Bindermaterial und ist insgesamt viel gleichmäßiger als reale Strukturen. Die so erzeugte Struktur dient als Ausgangspunkt für alle weiteren Simulationen mit unterschiedlichem PTFE-Bedeckungsgrad (vgl. auch Kapitel 3.5.2). Auf diese Weise kann ein Einfluss unterschiedlicher geometrischer Strukturen auf die resultierende Wasserverteilung ausgeschlossen werden. In Abb. 4.3 sind die reine künstliche Faserstruktur, sowie diesselbe Struktur mit zwei verschiedenen PTFE-Bedeckungen dargestellt. Das PTFE ist hierbei durch grüne Farbe gekennzeichnet.

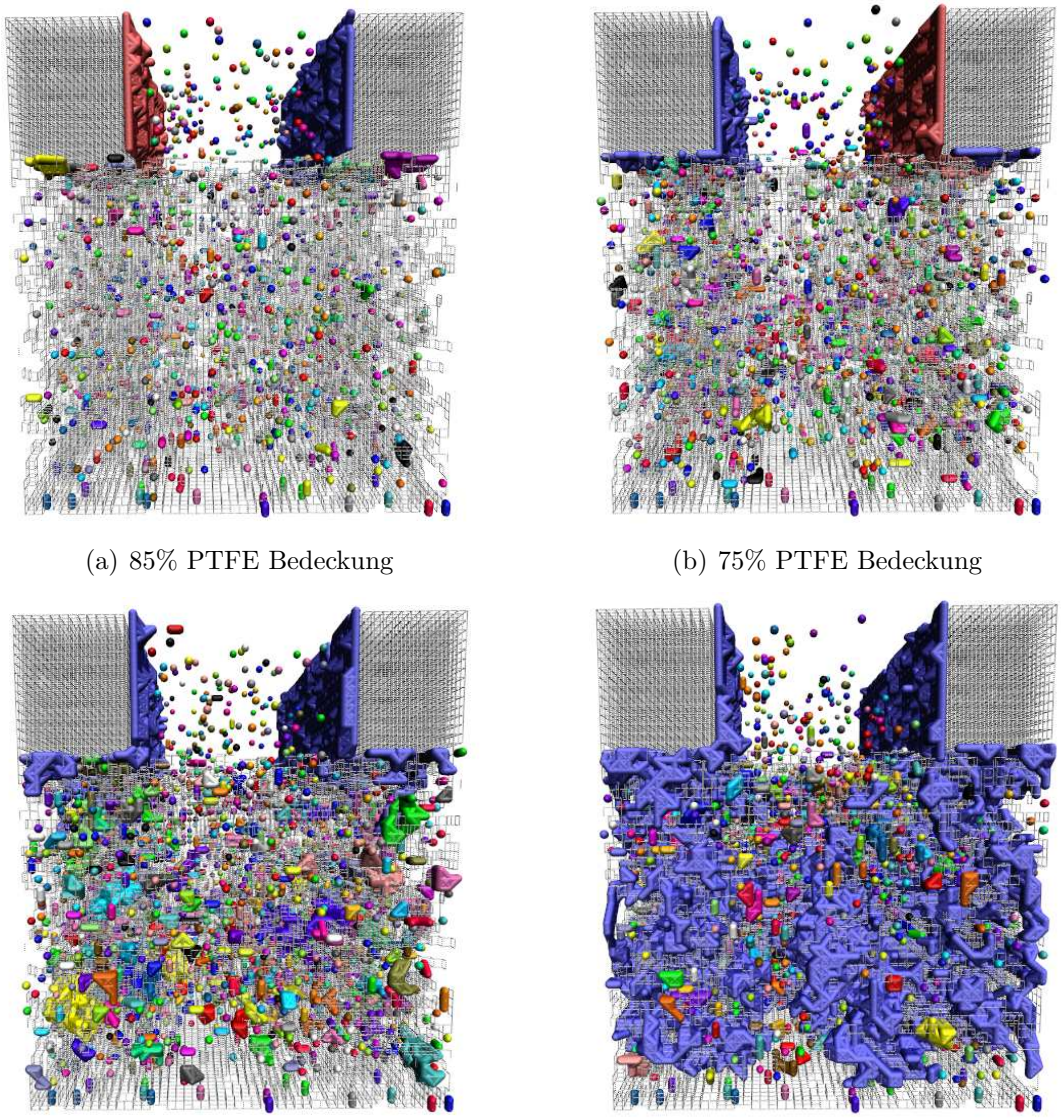


(a) Reine Struktur (b) 85% PTFE Bedeckung (c) 55% PTFE Bedeckung

Abb. 4.3: Darstellung einer künstlichen Struktur mit und ohne PTFE-Ausstattung. Das PTFE ist hierbei grün eingefärbt, die Graphit-Voxel grau.

Eine Auswertung der Wasserverteilung mithilfe des Hoshen-Kopelman-Algorithmus

erlaubt eine Unterscheidung der einzelnen Wassercluster, da zusammenhängende Wasseransammlungen mit einer einheitlichen Farbe gekennzeichnet werden. Die beiden größten Cluster erhalten hierbei immer die Farben blau und rot. Alle weiteren Cluster werden nach dem Zufallsprinzip eingefärbt (für nähere Informationen zur Funktionsweise des Hoshen-Kopelman Algorithmus siehe auch Abschnitt 4.2.5).



(a) 85% PTFE Bedeckung

(b) 75% PTFE Bedeckung

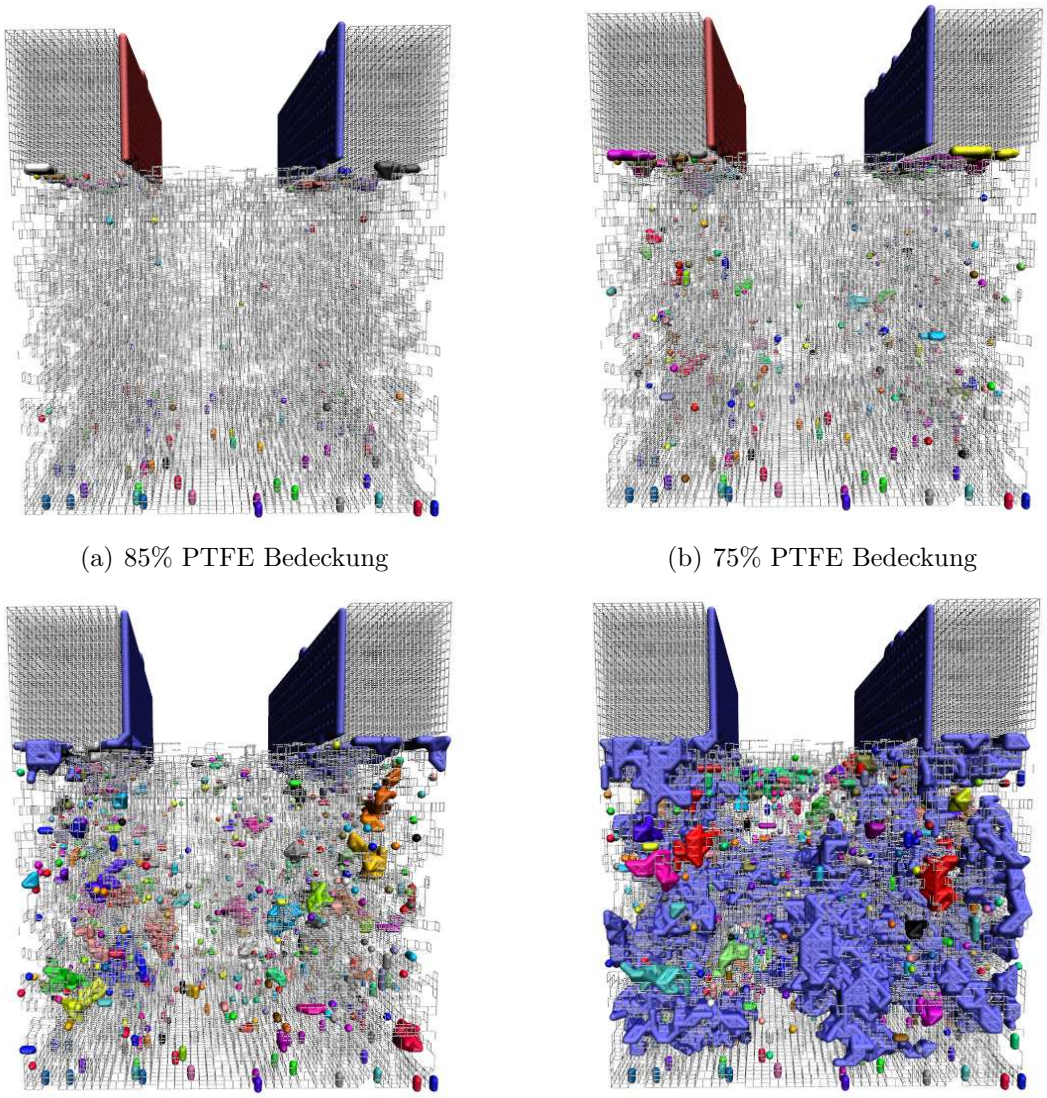
(c) 65% PTFE Bedeckung

(d) 55% PTFE Bedeckung

Abb. 4.4: Momentane Wasserverteilung in einer künstlichen GDL-Struktur nach Erreichen des stationären Zustands.

Abbildung 4.4 zeigt Momentanaufnahmen der Wasserverteilung für die einzelnen Simulationen nach dem Erreichen des stationären Zustands. Betrachtet man die Ver-

teilung in der als neu deklarierten GDL, so erkennt man nur einzelne, sehr kleine Wasseransammlungen in der porösen GDL-Struktur. Nur unterhalb der Stege und an den Kanalwänden bildet sich ein erkennbarer, zusammenhängender "Wasserfilm" aus. Mit abnehmender PTFE-Bedeckung wird die Anzahl an Wasserclustern größer. Auch die Größe der Wasseransammlungen wächst an. Bei der kleinsten PTFE-Bedeckung von noch 55% verbinden sich diese kleineren Wassercluster zu einem sehr großen Cluster, wodurch der Großteil des Porenraums mit Wasser gefüllt ist. Doch auch an den und unterhalb der Stege hat die Wassermenge deutlich zugenommen. Bei diesen Momentaufnahmen sieht man auch viele einzelne schwebende Wasservoxel im Bereich des Kanals. Diese Voxeln sollten allerdings nicht als frei schwebende Wasserteilchen interpretiert werden. Vielmehr ist es so, dass bei einer Monte Carlo Simulation Wasservoxel durchaus auch auf Gitterpätze bewegt werden können, die energetisch ungünstig sind. Diese Zustände sind dann beispielsweise schwebende Wassertröpfchen, bei denen ein Wasservoxel nur Kontaktflächen zu Luft hat, was einer sehr hohen Oberflächenenergie entspricht. Es handelt sich jedoch um Momentaufnahmen einer MC Iteration. Die frei schwebenden Tröpfchen entsprechen im Mittel keiner signifikanten Wasseransammlung und tragen somit bei einer statistischen Mittelung über tausende Konfigurationen nicht in relevanter Weise zur Verteilung bei. Wie bereits erläutert, werden nach Erreichen eines stationären Zustands weitere 0,5 Mio Iterationen simuliert und daraus eine mittlere Wasserverteilung berechnet. Diese Wasserverteilungen sind für die einzelnen Simulationen in Abb. 4.5 dargestellt. Hier wurde ebenfalls eine Clusteranalyse mithilfe des Hoshen-Kopelman Algorithmus durchgeführt. Diese mittleren Wasserverteilungen geben die stationäre Wasserverteilung in der Weise wieder, wie sie dem System nach Minimierung seiner Energie unter den gegebenen Randbedingungen entspricht. Folglich findet man auch keine schwebenden Wassertröpfchen mehr im Kanal. Bei den PTFE-Bedeckungen zwischen 85% und 65% nimmt die Anzahl und die Größe der Wassercluster nur geringfügig zu. Bei einer Bedeckung von nur noch 55% hingegen ändert sich dies maßgeblich. Wie auch schon aus den Momentanaufnahmen ersichtlich wurde, ist hier nahezu der gesamte Porenraum mit einem großen Wassercluster, das sich von der MPL bis hin zum Kanal erstreckt, gefüllt. Für einen realen Brennstoffzellenbetrieb würde dies bedeuten, dass der Gasstrom durch die Poren der GDL stark eingeschränkt oder gar zum Erliegen kommen würde und damit im Bereich der blockierten Poren auch die chemische Reaktion in der Aktivschicht zu wenig oder keine Reaktanden mehr zugeführt bekommen würde.



(a) 85% PTFE Bedeckung

(b) 75% PTFE Bedeckung

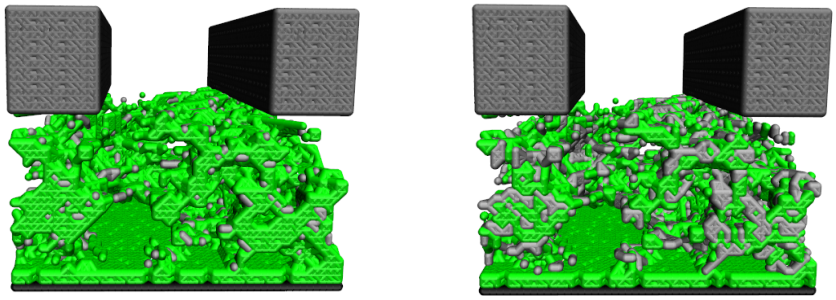
(c) 65% PTFE Bedeckung

(d) 55% PTFE Bedeckung

Abb. 4.5: Mittlere Wasserverteilung nach Erreichen des stationären Zustands für unterschiedliche PTFE-Bedeckungen. Voxel, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt sind, werden als Wasser gewertet. Für die Mittelung der Wasserverteilung wurden 0,5 Mio MC Iterationen verwendet.

4.4.2 Reale GDL-Struktur

Anschließend wurde eine Alterungsstudie auf der Basis einer realen GDL-Struktur durchgeführt. Dazu wurde, wie bereits erwähnt, im Rahmen des DECODE-Projektes eine GDL vom Typ 25 BA der Firma SGL tomographiert. Dieses GDL-Material besitzt, wie erwähnt, eine PTFE-beschichtete Faserstruktur, jedoch keine mikroporöse Schicht. In dieser Studie wurden Simulationen nur auf einem sehr kleinen Ausschnitt dieses Materials durchgeführt, um bei akzeptablen Rechenzeiten zu bleiben. Trotzdem ist es möglich, einen ersten Einblick in die stationären Wasserverteilungen in einer realen Struktur zu gewinnen.



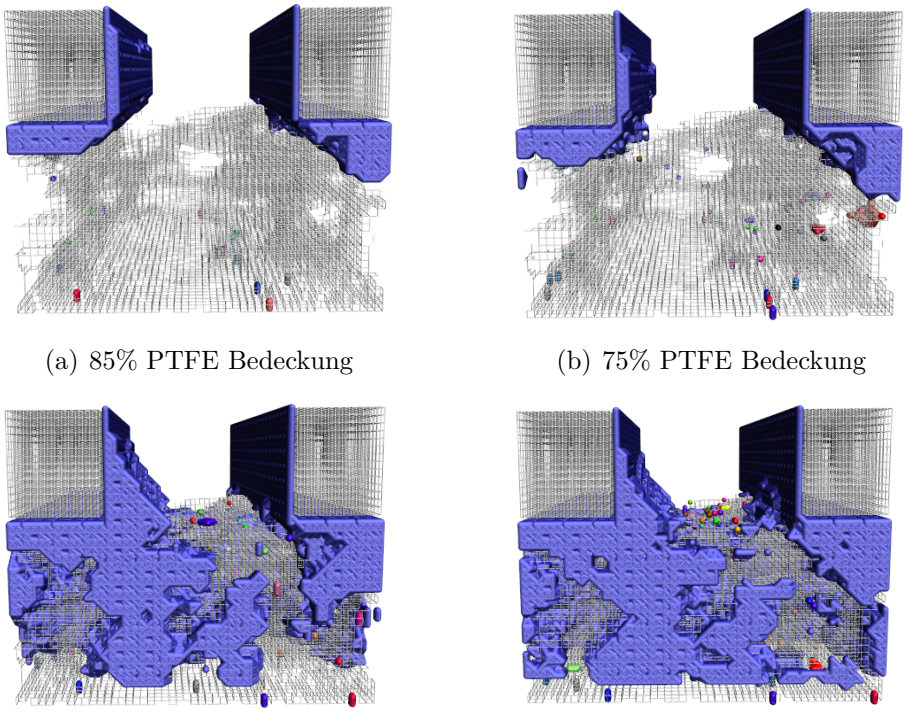
(a) 85% PTFE Bedeckung (b) 55% PTFE Bedeckung

Abb. 4.6: Reale GDL Struktur ausgestattet mit MPL und zwei unterschiedlichen PTFE-Bedeckungen. Grüne Voxel repräsentieren PTFE, graue Graphit.

Der verwendete GDL-Ausschnitt ist in Abb. 4.6 für zwei verschiedene PTFE-Bedeckungen dargestellt. Die Ausstattung mit PTFE wird wiederum mithilfe des bereits beschriebenen Algorithmus durchgeführt und ist nötig, da bei der Rekonstruktion der GDL nur die strukturellen Informationen zugänglich sind. Der Faserstruktur der 25 BA wurde außerdem eine künstliche MPL hinzugefügt. Es fällt auf, dass diese reale GDL-Struktur insgesamt viel gröber als die künstlich erzeugte ist. Während sich die künstliche GDL durch eine gleichmäßige poröse Struktur auszeichnet, hat die echte Struktur eine sehr ungleichmäßige Faserstruktur mit teils deutlich größeren Poren.

Abb. 4.7 zeigt die resultierenden mittleren Wasserverteilungen für das 25 BA GDL-Material. Bei näherer Betrachtung der Wasserverteilung fällt auf, dass bei den PTFE-Bedeckungen von 85% und 75% nur Wasseransammlungen unterhalb der Stege und an den Kanalwänden zu finden sind. Diese gehören aufgrund der periodischen Randbedingungen in x- und y-Richtung auch zu demselben Cluster, wie man an der einheitlichen Färbung erkennt. Innerhalb der porösen GDL-Struktur finden sich bei der

neuen GDL keine zusätzlichen Wassercluster, und auch bei 75% PTFE-Bedeckung gibt es davon nur sehr wenige. Bei einer PTFE-Bedeckung von 65% ergibt sich allerdings ein völlig anderes Bild: Ein Großteil des Porenraums ist mit einem zusammenhängenden Wassercluster gefüllt. Diese Füllung des Porenraums nimmt bei einer zusätzlichen Reduzierung des PTFE-Gehalts auf nur 55% nochmals zu. Hierbei erscheint der Porenraum nahezu vollständig gefüllt. Die Ausdehnung des Clusters reicht von der MPL bis in den Kanal hinein, wo es auch Wasseransammlungen auf der GDL im Bereich des linken Steges (für 65% und 55% PTFE) gibt. Im Vergleich zu den Wasserverteilungen, die für die künstliche Struktur gefunden wurden, gibt es bei der realen Struktur einen noch ausgeprägteren Sprung von dem Zustand "fast alle Poren innerhalb der GDL sind frei" bis zu dem Zustand "nahezu der gesamte Porenraum ist gefüllt". Für den realen Brennstoffzellenbetrieb würde dies bedeuten, dass schon eine geringere Alterung aufgrund von PTFE-Verlust an den Faseroberflächen zu einer Beeinflussung des Gasstroms durch die GDL und damit auch zu Auswirkungen auf den Brennstoffzellenbetrieb führen kann.



(a) 85% PTFE Bedeckung

(b) 75% PTFE Bedeckung

(c) 65% PTFE Bedeckung

(d) 55% PTFE Bedeckung

Abb. 4.7: Mittlere Wasserverteilung nach Erreichen des stationären Zustands für unterschiedliche PTFE-Bedeckungen. Voxel, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser bedeckt sind, werden als Wasser gewertet. Für die Mittelung wurden wiederum 0,5 Mio MC Iterationen verwendet.

4.4.3 Vergleich der Ergebnisse

In Abb. 4.8 ist der mittlere Anteil an Wasser im Innern der GDL als Funktion der PTFE-Bedeckung für die künstliche GDL und die reale Struktur dargestellt. Die für die Auswertung berücksichtigte Dicke der GDL ist bei der realen Struktur 125 µm und bei der künstlich erzeugten Struktur 205 µm. Dass dieser Bereich bei der künstlichen Struktur größer ist, liegt an der deutlich größer gewählten Dicke bei der Erzeugung dieser Struktur. Das Wasser im Kanal und an den Stegen geht jeweils nicht in die Berechnung ein. Man erkennt sehr deutlich, dass sich bereits bei einer neuen realen GDL (85% PTFE) insgesamt eine deutlich größere Wassermenge ergibt. Bei beiden Materialien ist ein deutlicher Sprung in der Wassermenge erkennbar, bei der künstlich erzeugten Struktur tritt dieser erst bei einer Bedeckung von 55% PTFE auf, während man ihn bei dem 25 BA Material bereits bei Bedeckungen zwischen 75% und 70% findet. Auch die Zunahme an Wasser insgesamt ist für die reale Struktur viel ausgeprägter als bei der künstlichen GDL. So ergibt sich bei einer PTFE-Bedeckung von 55% eine Wassermenge von ca. 35% für die künstliche Struktur und ein Wert größer 80% bei der tomographierten GDL.

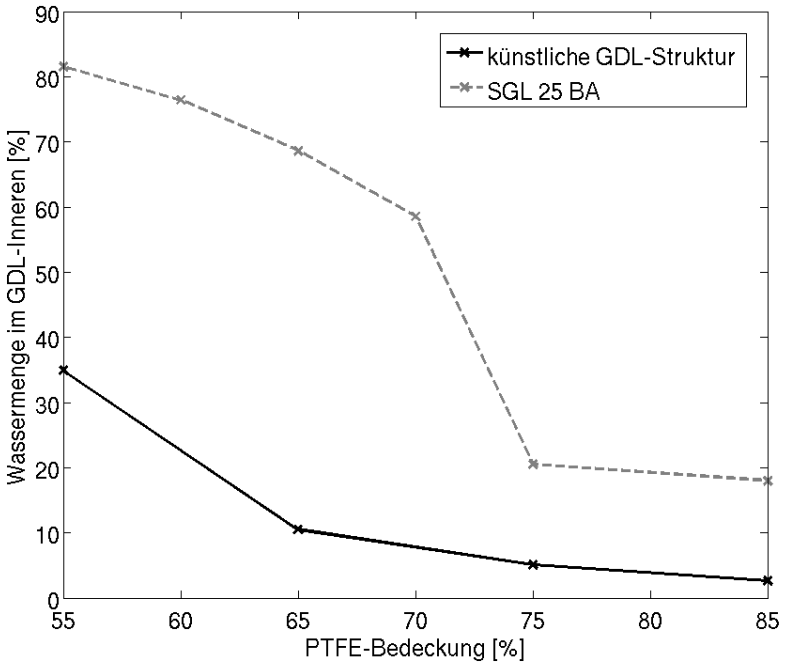


Abb. 4.8: Anteil an Wasser im GDL-Inneren für die einzelnen PTFE-Bedeckungen.

Betrachtet man den insgesamt mit Wasser gefüllten Porenraum inklusive des Kanal-

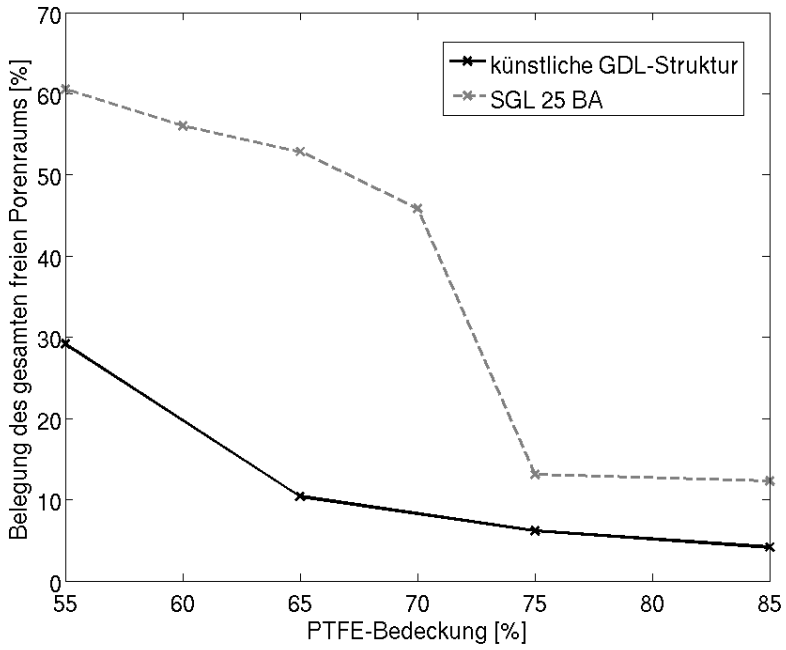


Abb. 4.9: Prozentualer Anteil an Wasser im gesamten Porenraum als Funktion der einzelnen PTFE-Bedeckungen.

und Stegbereichs, so ergibt sich die in Abb. 4.9 dargestellte prozentuale Füllung des Porenraums für die verschiedenen Simulationen. Der Kurvenverlauf ist sehr ähnlich zu dem in Abb. 4.8. Bei der realen Struktur liegt die Füllung des gesamten Porenraums bei ca. 60% und damit deutlich über dem Wert für die künstliche GDL (ca. 30%).

Tab. 4.4: Vergleich der maximalen Clustergröße für die künstliche und die reale GDL-Struktur bei unterschiedlichen PTFE-Bedeckungen.

Clustergröße [Voxel] / PTFE-Bedeckung [%]	künstliche GDL	SGL 25 BA
55	22472	38896
60	–	35821
65	2701	33781
70	–	29134
75	1067	7504
85	981	7165

In Tab. 4.4 ist die maximale Clustergröße für die gerechneten Simulationen dargestellt. Das bisher beschriebene unterschiedliche Verhalten der beiden untersuchten GDLs

wird auch hier wieder deutlich. Bereits bei einer neuen GDL 25 BA ist die Größe des ausgedehntesten Clusters um einen Faktor 7 größer als bei dem in der künstlichen Struktur gefundenen. Bei 65% PTFE ist es sogar ein Faktor 12. Erst bei einer PTFE-Bedeckung von 55% ist der größte Cluster in der realen Struktur nur noch doppelt so groß wie der größte in der künstlichen Struktur. Der Grund für diese Unterschiede liegt wohl in der sehr inhomogenen, großporigen Struktur der realen GDL im Vergleich zur feinporigen, deutlich homogeneren Struktur des künstlichen Materials.

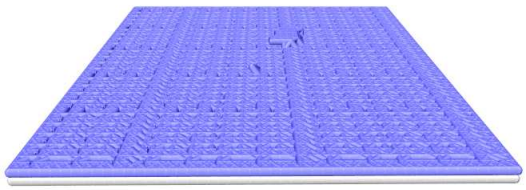
Auch Kuttanikkad et al.[83] konnten mithilfe von PN-Simulationen die Zunahme an Flüssigwasser in den GDL-Poren in Abhängigkeit der Benetzungseigenschaften der porösen Struktur finden. Sie bestimmten einen Schwellwert f_c des Anteils an hydrophilen Poren, ab dem die Menge an Flüssigwasser sprungartig zunimmt, weil es einen durchgängigen hydrophilen Pfad innerhalb der GDL gibt. Dieser Schwellwert liegt in ihren PN-Simulationen bei einem Wert von ca. 0,7. Oberhalb dieses Schwellwertes nimmt die Wassermenge noch immer kontinuierlich, aber deutlich langsamer, zu. Die Ergebnisse aus den MC Simulationen stimmen damit qualitativ gut mit den Ergebnissen von Kuttanikkad et al. überein.

4.5 Ergebnisse mithilfe des neu konzipierten kanonischen Monte Carlo Modells

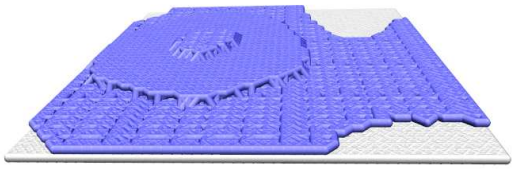
Beim neu entwickelten kanonischen MC Modell können die einzelnen Wasservoxel, unter Verwendung der neuen Energieberechnung (siehe Abschnitt 3.2), bewegt werden. Dementsprechend kann mithilfe dieses Modells überprüft werden, ob sich die physikalisch zu erwartenden Tropfenformen von Wasser auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen korrekt ausbilden. So sollte sich im Falle einer hydrophoben Oberfläche ein runder Tropfen mit einer sehr kleinen Kontaktfläche zur nicht-benetzenden Oberfläche ausbilden, während bei benetzenden Oberflächen eine möglichst große Bedeckung mit Wasser erreicht werden sollte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

4.5.1 Simulation verschiedener Kontaktwinkel

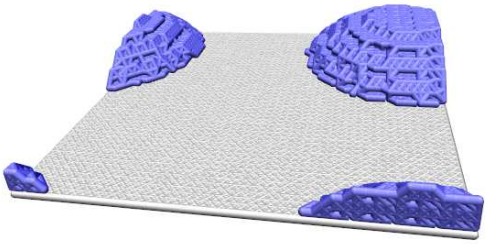
Die in Kapitel 3.2.2, Tab. 3.1 angegebenen Kontaktwinkel sowie die zugehörigen Grenzflächenenergien wurden verwendet, um Oberflächen mit unterschiedlichen Be-



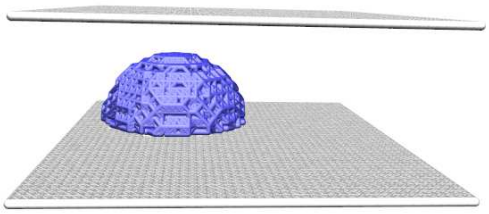
(a) Kontaktwinkel 10° an der Grenzfläche flüssig/fest.



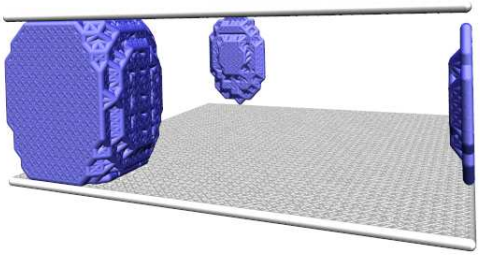
(b) Kontaktwinkel 45° an der Grenzfläche flüssig/fest.



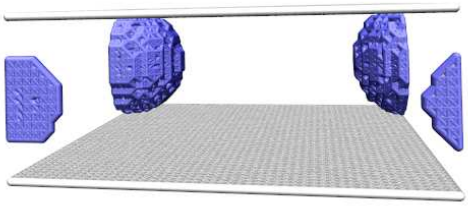
(c) Kontaktwinkel 65° an der Grenzfläche flüssig/fest.



(d) Kontaktwinkel 85° an der Grenzfläche flüssig/fest.



(e) Kontaktwinkel 110° an der Grenzfläche flüssig/fest.



(f) Kontaktwinkel 130° an der Grenzfläche flüssig/fest.

Abb. 4.10: Resultierende Wasserverteilung, gemittelt über 0,5 Mio Iterationen, auf Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften. Je nach gewählten Benetzungseigenschaften der Oberfläche stellen sich verschiedene Kontaktwinkel an der Grenzfläche Wasser / Festkörper ein. In x- und y-Richtung wurden periodische Randbedingungen verwendet.

netzungseigenschaften zu simulieren. Dazu wurden die Simulationen ausgehend von einer zufälligen Wasserverteilung im Raum gestartet. Die Gesamtmenge an Wasservoxeln bleibt über alle Iterationen konstant, es handelt sich hierbei also um ein kanonisches oder auch N,V,T–Ensemble.

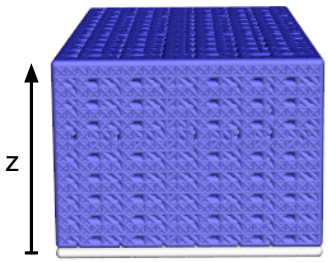
Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustands (Zustand minimaler Energie durch Minimierung der Oberfläche des Wassertropfens) werden die resultierenden Wasserverteilungen über 0,5 Mio Iterationen gemittelt. Diese sind für die einzelnen Kontaktwinkel in Abb. 4.10 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass es durch die Vorgabe der in Tab. 3.1 aufgeführten Grenzflächenenergien möglich ist, unterschiedlich benetzende Oberflächen und ihre zugehörigen Kontaktwinkel in sehr realistischer Weise zu simulieren. Wie zu erkennen ist, können auch Kontaktwinkel >90° simuliert werden, ohne dass der resultierende Wassertropfen frei im Raum schwebt. Dies ist nicht selbstverständlich, da bei den neu konzipierten Modellansätzen auf die Einbettung der Gravitation verzichtet wurde, da diese für die verwendeten Tropfengrößen vernachlässigbar ist (siehe auch Kapitel 3). Da die Brennstoffzellen-GDLs, die innerhalb des großkanonischen MC Modells verwendet werden sollen, Kontaktwinkel von ca. 90° aufweisen, und damit genau zwischen hydrophob und hydrophil liegen, ist dieses Ergebnis eine wichtige Bestätigung für das Funktionieren des Modells.

4.6 Ergebnisse des großkanonischen Monte Carlo Modells

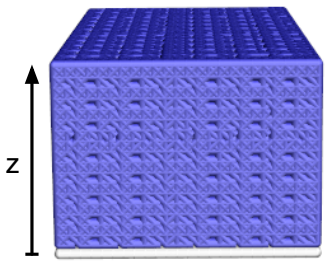
4.6.1 Simulation verschiedener Randbedingungen

Zur Überprüfung der Plausibilität der Simulationsergebnisse, die mithilfe des großkanonischen Modellansatzes erzielt wurden, wurde zunächst eine einfache Fallstudie durchgeführt, bei der ein halb gefülltes System im Gleichgewichtszustand simuliert wurde. Die Grundfläche des Systems wurde als Glasfläche definiert, wobei die Werte für die Grenzflächenenergie Wasser / Glas ($\sigma_{sl} = 73\,\frac{\mathrm{mN}}{\mathrm{m}^2}$) sowie der Kontaktwinkel $\theta_{\mathrm{Wasser/Glas}} = 8°$ aus dem Buch Fluidmechanik von P. von Böckh[211] entnommen wurden. Daraus konnte die Grenzflächenenergie Glas / Luft ($\sigma_{sv} = 145\,\frac{\mathrm{mN}}{\mathrm{m}^2}$) berechnet werden, womit alle benötigten Parameter für die Simulation einer Wasserverteilung auf einer Glasoberfläche gegeben sind.

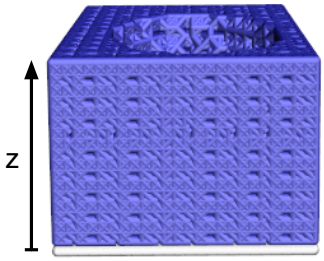
Weiterhin wurde bei einem Partialdruck des Wassers in der Gasphase von 1,013 bar



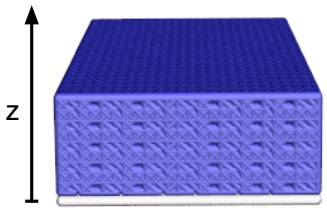
(a) T=370,15 K, p=1 bar.



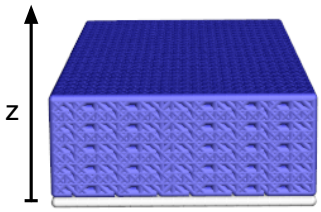
(b) 372,15 K, p=1 bar.



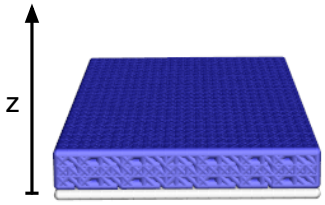
(c) 372,65 K, p=1 bar.



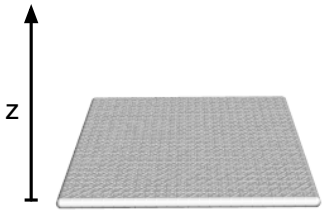
(d) 373,15 K, p=1 bar.



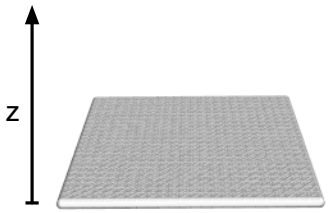
(e) 373,15 K, p=1 bar. Zu Beginn: zufällige Wasserverteilung.



(f) 373,65 K, p=1 bar.



(g) 374,15 K, p=1 bar.



(h) 376,15 K, p=1 bar.

Abb. 4.11: Simulation eines einfachen Volumens bei vorgegebenen äußeren Bedingungen. Die Simulationen wurden außer in e) ausgehend von einem halbgefüllten System gestartet. In Abb. e) wurde dieselbe Wassermenge zufällig verteilt. Auch hier stellt sich ein Phasengleichgewicht ein.

und einer Temperatur von 373,15 K simuliert. Ein halbgefülltes System sollte somit immer halb gefüllt bleiben, unabhängig davon, ob die Simulation ausgehend von einer zufälligen Wasserverteilung oder vom stationären Zustand aus gestartet wird. In einem nächsten Schritt wurde die Temperatur um $\Delta T = \pm 0{,}5\,K$, $\Delta T = \pm 1\,K$ bzw. $\Delta T = \pm 3\,K$ verändert und somit das System aus dem Gleichgewichtszustand gebracht. Außerhalb des Gleichgewichtszustands bei 373,15 K und 1 bar muss sich das System nun in einen neues Phasengleichgewicht bringen. Dieses sollte dann erreicht sein, wenn das System entweder nahezu vollständig geleert oder gefüllt ist.

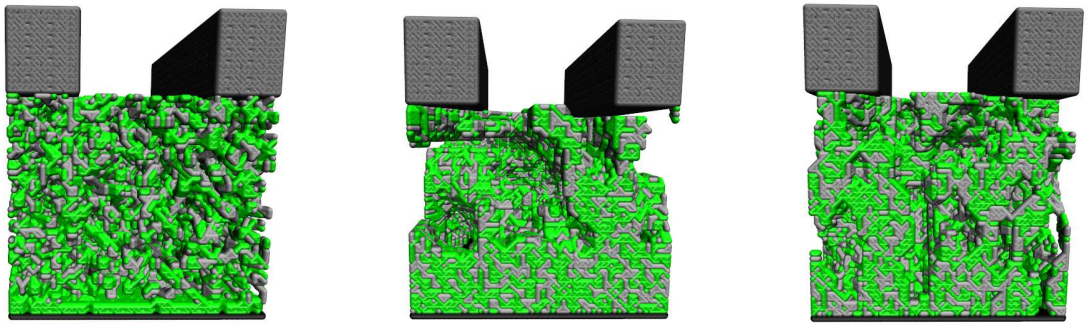
Die aus diesen Simulationen resultierenden mittleren Wasserverteilungen werden in Abb. 4.11 zusammengefasst. Wird ein Gleichgewichtszustand simuliert, so bleibt das halbgefüllte System immer halbgefüllt, unabhängig davon, ob die Simulation ausgehend vom stationären Zustand oder von einer zufälligen Wasserverteilung aus gestartet wurde. Wird die Temperatur erhöht bzw. erniedrigt, so stellen sich verdampfende bzw. kondensierende Bedingungen ein und das System wird solange geleert oder gefüllt bis sich erneut ein Phasengleichgewicht einstellt. Mithilfe dieser Fallstudie konnte gezeigt werden, dass das zu erwartende physikalische Verhalten bei Veränderung der äußeren Randbedingungen (Temperatur und Partialdruck des Wassers in der Flüssigphase) in geeigneter Weise durch das Modell beschrieben wird. Demnach können auch Simulationen auf komplexeren Systemen, wie beispielsweise Wasserverteilungen in einer GDL, durchgeführt werden. Diese werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

4.6.2 Ergebnisse für verschiedene GDL-Strukturen

Nachdem die Ergebnisse des großkanonischen Modells zunächst mithilfe von einfachen Modellsystemen auf ihre physikalische Plausibilität geprüft wurden, sollen nun Simulationen auf GDL-Strukturen bei unterschiedlichen äußeren Randbedingungen und Materialeigenschaften vorgestellt werden. Es wurden hierfür drei verschiedenen GDL-Strukturen verwendet:

- Künstlich generierte GDL-Struktur.
- Material des Herstellers SGL mit MPL.
- Material von Freudenberg mit MPL.

Für die realen GDL-Strukturen wurden kleine GDL-Proben (Ø=4 mm) mithilfe des am ZSW zur Verfügung stehenden µ-CT (µ-Computertomograph) gescannt. Die GDL-



(a) 55% PTFE, künstliche GDL-Struktur.

(b) 55% PTFE, SGL Material.

(c) 55% PTFE, Freudenberg Material.

Abb. 4.12: Vergleich der untersuchten GDL-Strukturen. Der Ausschnitt zeigt jeweils die GDL-Struktur, wobei die grauen Voxel Graphit und die grünen PTFE darstellen. Auf der GDL ist ein Teil der Strömungsverteilerstruktur (Steg-Kanal-Steg) zu sehen. Der Steg besteht ebenfalls aus Graphit.

Proben wurden in unverpresstem Zustand tomographiert, was natürlich nicht vollständig den Bedingungen in einem realen Brennstoffzellenaufbau entspricht, zum Zeitpunkt der Untersuchungen war jdeoch noch keine Tomographie unter Verpressung realisierbar. Für einen ersten Vergleich der mittleren Wasserverteilungen in verschiedenen GDL-Strukturen bei unterschiedlichen Randbedingungen ist dies aber ausreichend. Für die Tomogramme wurde eine Auflösung von 5 µm verwendet, was auch der Voxelgröße innerhalb des MC Modells entspricht und somit keine zusätzliche Skalierung der Strukturen erforderlich macht. Die Tomographiedaten wurden mithilfe eines C++–Programms entsprechend konvertiert, so dass sie vom MC Modell eingelesen werden können. Des Weiteren wurde das GDL-Material mit unterschiedlichen PTFE-Bedeckungen, nach dem in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Algorithmus, ausgestattet.

Abb. 4.12 zeigt, wie stark sich schon das optische Erscheinungsbild der verschiedenen GDLs je nach Hersteller unterscheidet (PTFE-Bedeckung ist jeweils 55%). Während das künstlich generierte Material viele kleine Poren hat, zeigen reale Strukturen auch hier eine viel gröbere Struktur mit deutlich größeren Poren. Diese Unterschiede wurden bereits in der Alterungsstudie, die mithilfe der Ausgangsversion des kanonischen MC Modells durchgeführt wurden, deutlich. Für die drei verschiedenen Strukturen hier wurden Wasserverteilungen bei zwei verschiedene PTFE-Bedeckungen, 85% und 55% PTFE, und unter zwei verschiedenen Sätzen äußerer Randbedingungen simuliert. Die simulationsrelevanten Parameter sind in Tab. 4.5 zusammengefasst.

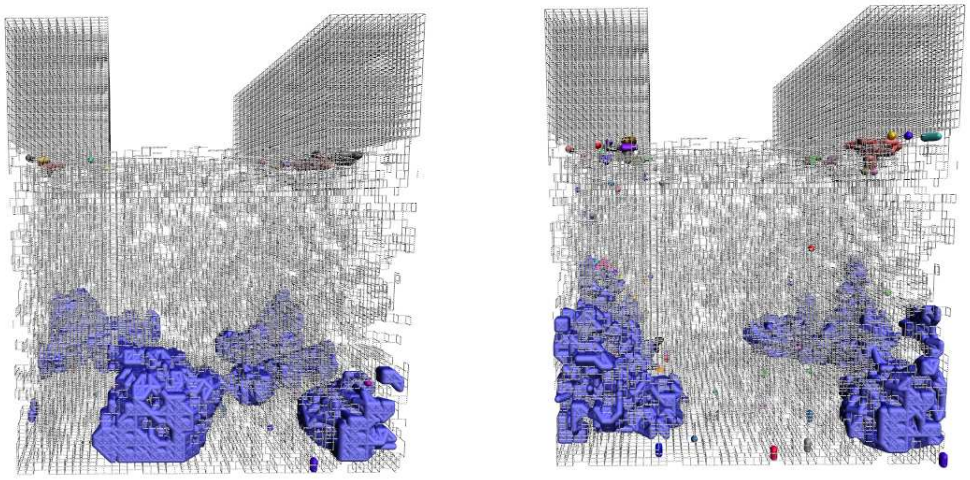
Tab. 4.5: Übersicht über die eingestellten Simulationsparameter. T_{RL} ist hierbei die Temperatur in der Reaktionsschicht, ΔT_z der Temperaturgradient in z-Richtung, p_{RL} der Partialdruck in der Reaktionsschicht und Δp_x und Δp_z die Druckgradienten in x- bzw. z-Richtung. $\theta_{Wasser/Graphit}$ und $\theta_{Wasser/PTFE}$ die Kontaktwinkel von Wasser gegen Graphit bzw. PTFE.

	Simulation 1	Simulation 2
T_{RL}	348 K	348 K
ΔT_z	-5 K	-5 K
p_{RL}	385.5 hPa	385,5 hPa
Δp_x	50 hPa	50 hPa
Δp_z	-136.2 hPa	-105,1 hPa
relative Feuchte (MPL)	100%	100%
relative Feuchte (Kanal)	80%	90%
$\theta_{Wasser/Graphit}$	65°	65°
$\theta_{Wasser/PTFE}$	110°	110°

Durch die Vorgabe eines dreidimensionalen Temperaturfeldes mit Gradient in z-Richtung sowie eines dreidimensionalen Feldes für den Partialdruck von Wasser (Gradienten in x- und z-Richtung möglich) können unterschiedlich feuchte Betriebsbedingungen in einer GDL simuliert werden. Für die Kontaktwinkel von Wasser / PTFE und Wasser / Graphit wurden auf den Eigenschaften der entsprechenden Vollmaterialien beruhende Werte verwendet, da zu diesem Zeitpunkt noch keine iGC-Messungen möglich waren.

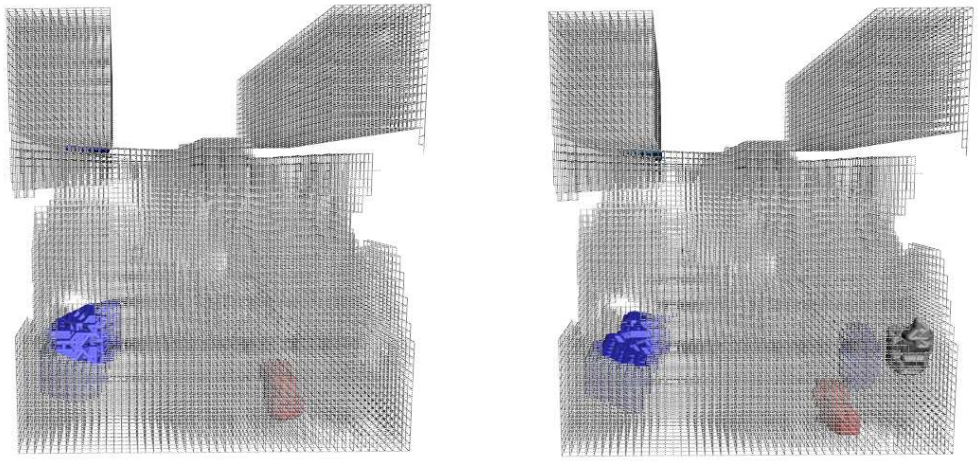
Bei Simulation 2 ist zu erwarten, dass aufgrund der sehr feucht gewählten Bedingungen eher eine größere Menge an Flüssigwasser innerhalb der GDL-Struktur entsteht. Während die resultierende Wassermenge vor allem von den vorgegebenen Parametern Partialdruck des Wassers in der Dampfphase, Temperatur und den jeweiligen Gradienten bestimmt wird, wird die Form der resultierenden Wassercluster durch die Benetzungseigenschaften des GDL-Materials bestimmt (siehe auch Abb. 4.11).

Die Abbildungen 4.13–4.15 zeigen jeweils die resultierenden mittleren Wasserverteilungen nach Erreichen eines stationären Zustands, wiederum gemittelt über 0,5 Mio Iterationen. Es zeigen sich durchaus unterschiedliche resultierende Wasserverteilung bei der Simulation verschiedener PTFE-Bedeckungen, allerdings nicht dahingehend, dass bei einer niedrigeren PTFE-Bedeckung mehr Wasser in der GDL zu finden ist. Die Bedingungen in Simulation 1 waren relativ trocken gewählt. Der Feuchte- und Temperaturgradient zum Kanal hin schafft dort verdunstende Bedingungen, die bis mit in das Innere der GDL reichen, wodurch eine geringe Wassermenge nahe der Reak-



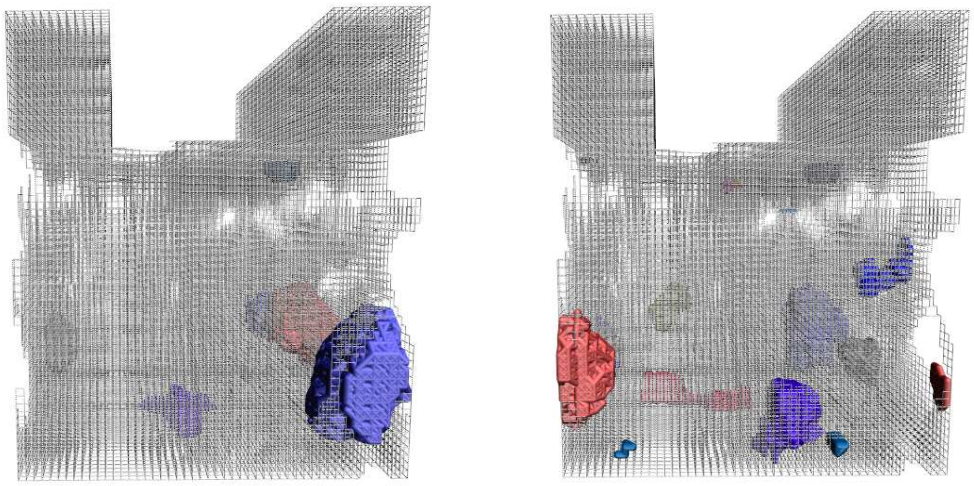
(a) 85% PTFE. (b) 55% PTFE.

Abb. 4.13: Simulation auf einer künstlich erzeugten GDL-Struktur. Randbedingungen nach Simulation 1 aus Tab. 4.5.



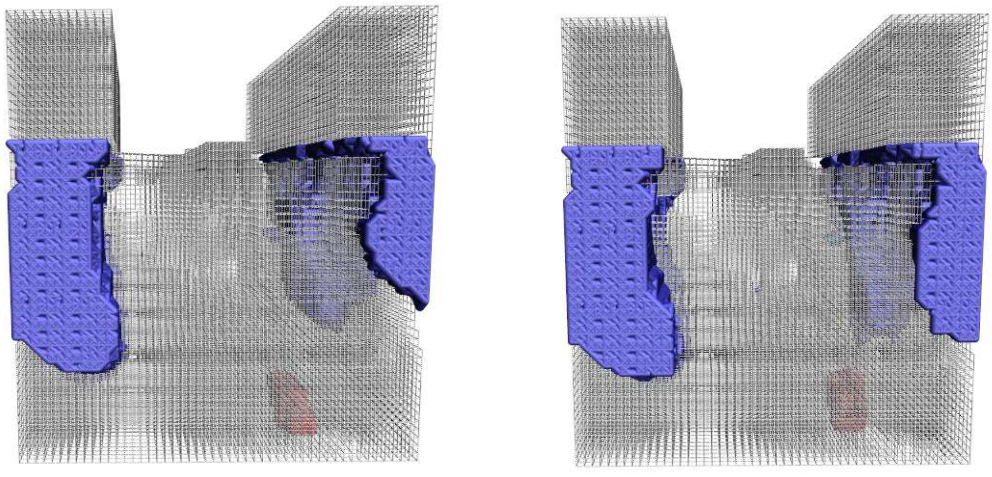
(a) 85% PTFE. (b) 55% PTFE.

Abb. 4.14: Simulation für unkomprimiertes SGL-Material. Randbedingungen nach Simulation 1 aus Tab. 4.5.



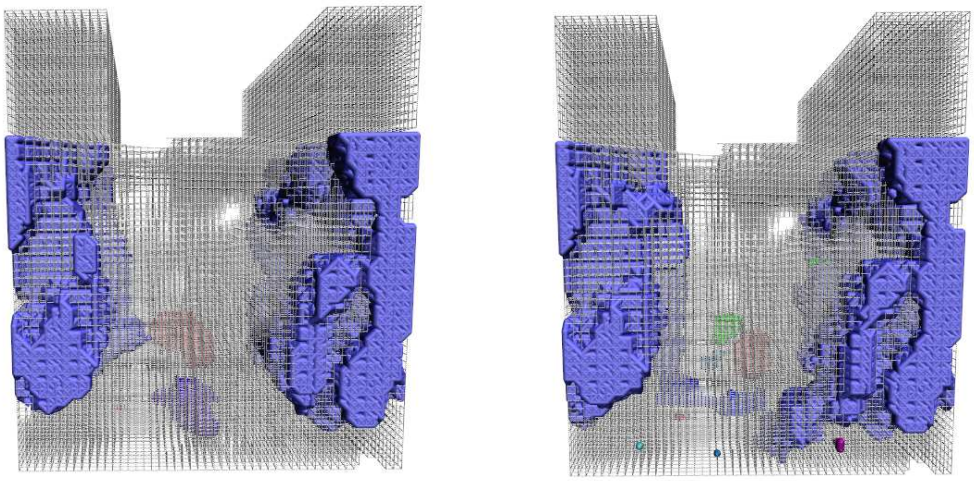
(a) 85% PTFE. (b) 55% PTFE.

Abb. 4.15: Simulation auf unkomprimiertem Freudenberg-Material. Randbedingungen nach Simulation 1 aus Tab. 4.5.



(a) 85% PTFE. (b) 55% PTFE.

Abb. 4.16: Simulation auf unkomprimiertem SGL-Material. Randbedingungen nach Simulation 2 aus Tab. 4.5.



(a) 85% PTFE. (b) 55% PTFE.

Abb. 4.17: Simulation auf unkomprimiertem Freudenberg-Material. Randbedingungen nach Simulation 2 aus Tab. 4.5.

tionsschicht resultiert. Wasseransammlungen bei relativen Feuchten $< 100\%$ können demnach als Oberflächeneffekt interpretiert werden. Die PTFE-Bedeckung hat weiterhin einen Einfluss auf die Form der sich ausbildenden Wassercluster. So findet man im Fall von 55% PTFE mehrere kleinere Wassercluster (siehe Abb. 4.15) im Vergleich zu einer PTFE-Bedeckung von 85%. Das Wasser hat demnach bei 55% PTFE-Bedeckung eine viel größere hydrophile Oberfläche zur Verfügung, auf der es sich verteilen kann, um auf diese Weise die Gesamtenergie des Systems zu minimieren.

Eine Erhöhung der relativen Feuchte im Bereich des Kanals bewirkt eine Zunahme der Gesamtwassermenge im System, die in durchgehenden Wasserpfaden von Seiten der MPL bis unter die Stege resultiert, wie aus Abb. 4.16 und Abb. 4.17 ersichtlich wird. Die durchgängigen Wasserschlangen von der Reaktionsschicht bis hin zu den Stegen könnten bereits zu Massentransportproblemen in der Brennstoffzelle führen.

Mit dieser sehr vereinfachten Studie konnte gezeigt werden, dass die Grundtendenzen für die Wasseransammlungen, beispielsweise dass sich Wasser bevorzugt in großen Poren oder unter den hydrophil gewählten Stegen ansammelt, bereits erkennbar sind.

4.6.3 Vergleich mit experimentellen Visualisierungsdaten

Für eine aussagekräftige Validierung des großkanonischen MC Modells unter für den Brennstoffzellenbetrieb realistischen Bedingungen wurde ein Vergleich zwischen ex-

perimentellen Wasserverteilungen und mittleren simulierten Wasserverteilungen vorgenommen. Die experimentellen Daten wurden mithilfe einer quasi-in-situ Tomographie gewonnen. Die Randbedingungen für den Betrieb dieser Minizelle sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Die Bedingungen sind so gewählt, dass sich möglichst keine Temperatur- oder Feuchtegradienten zwischen der Reaktionsschicht und dem Kanal ausbilden.

Tab. 4.6: Experimentelle Betriebsbedingungen.

T	Relative Feuchte	Stromdichte
323,15 K	$\approx 100\%$	$1,0\,\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{cm}^2}$

Die experimentelle Visualisierung von Flüssigwasser in der Brennstoffzelle wurde an der BAMline[212] am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin, Deutschland, durchgeführt. Dazu wurde die Zelle nach dem Abschalten der Gasflüsse und dem Abkühlen auf einem rotierenden Tisch angebracht. Dieser Tisch kann während der Tomographie schrittweise um 180° gedreht werden.[213] Für die Tomographie werden insgesamt 1800 Bilder in einem Abstand von 3 s aufgezeichnet. Die resultierenden Bilder haben eine Auflösung von 4,8 µm. Die verwendete Synchrotronstrahlung hat eine Energie von 17 keV.[214]

Ziel der Synchrotron-Tomographie ist die dreidimensionale Visualisierung von flüssigem Wasser in einer Brennstoffzelle. Um die notwendigen Informationen zu erhalten, wird die zu untersuchende Zelle wie oben schon beschrieben zum einen im trockenen Zustand (Zustand vor dem eigentlichen Betrieb) tomographiert und zum anderen nach dem Betrieb nochmals tomographiert.[215] Nach der Rekonstruktion beider Tomogramme, erhält man durch die Bildung der Differenz der Diagramme die 3D Informationen des Wasser in der Zelle. Diese Wasserverteilung kann zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen herangezogen werden.

Da die Minizelle sowohl im trockenen Zustand als auch nach dem Betrieb tomographiert wurde, ist es möglich die resultierende Wasserverteilung in der GDL darzustellen und diese direkt mit den Simulationsergebnissen zu vergleichen. Diese Studie wurde bereits in Lit.[165] veröffentlicht.

Das Tomogramm im trockenen Zustand enthält alle strukturellen Informationen über die Zelle wie beispielsweise die Struktur der GDL und der Strömungsverteilerplatten und wurde daher als Input für das MC Modell herangezogen. Um akzeptable Rechenzeiten zu erhalten, musste jedoch die Systemgröße innerhalb des MC Modells

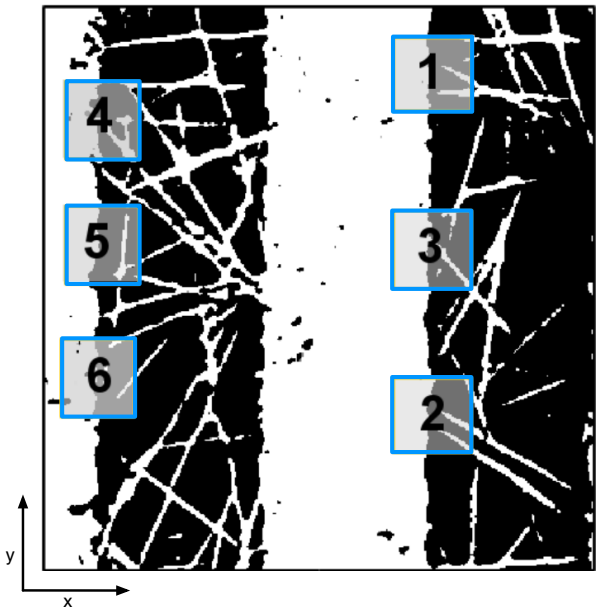


Abb. 4.18: Verwendete Ausschnitte für die Simulationen. Der Ausgangsauschnitt aus den Tomographiedaten hat eine Größe von ca. 1800 x 1845 µm^2. Darin wurden sechs Regionen mit einer Grundfläche von jeweils 240 x 240 µm^2 für MC Simulationen definiert, die anschließend am Kanal gespiegelt wurden. Gezeigt ist die Aufsicht auf das Substrat der GDL.

entsprechend relativ klein gewählt werden, so dass pro MC Simulation nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Zelle verwendet werden konnte. Für spätere, quantitative Analysen wird dann eine Mittelung der resultierenden Wasserverteilungen über mehrere Ausschnitte durchgeführt. Auf diese Weise werden strukturelle Einflüsse der GDL, wie z.B. die Inhomogenität der Porenverteilung und deren Einfluss auf die lokale mittlere Wasserverteilung des simulierten Ausschnitts, kompensiert. Um entsprechende Aussagen treffen zu können, wurden hiefür sechs verschiedene GDL-Ausschnitte aus dem Tomogramm verwendet. Ein Ausschnitt hat hierbei eine Grundfläche von 240 x 240 µm^2 und liegt jeweils halb unter dem Steg (siehe auch Abb. 4.18). GDL und Steg sind in den Tomographie-Daten nicht unterscheidbar und gehen scheinbar ineinander über. Daher wurde der Steg für die Simulationen künstlich mit den Abmessungen der Originalstruktur erzeugt, um auch diesem Material geeignete Benetzungseigenschaften zuweisen zu können. Durch die künstliche Erzeugung der Stegstruktur geht allerdings die tatsächliche Rauhigkeit der Oberfläche, die beim Fräsen der Strömungsverteilerstruktur dieser spezifischen Zelle entstand, verloren. Bei der Produktion von graphitischen Bipolarplatten in größerer Stückzahl findet man diese Rauhigkeiten typischerweise nicht.

In unserem Fall ergibt die künstliche Erzeugung der Stegstruktur einen Steg in einheitlicher Größe, was die Auswertung der Wasserverteilung getrennt nach Steg- und Kanalbereich vereinfacht.



Abb. 4.19: Spiegelung eines verwendeten Ausschnitts entlang des Kanals, um periodische Randbedingungen in geeigneter Weise anwenden zu können. Dargestellt ist wiederum die Draufsicht auf die Steg-Kanal-Steg Struktur.

Da das MC Modell mit periodischen Randbedingungen in x- und y-Richtung, d.h. in der Zellebene, arbeitet, macht es nur Sinn, eine symmetrische Anordnung Steg-Kanal-Steg in x-Richtung für die MC Simulationen zu verwenden. Um diese zu ermöglichen, müssen die verwendeten Ausschnitte entlang des Kanals gespiegelt werden. Das Resultat ist exemplarisch für eine Ebene in Abb. 4.19 dargestellt. Die so resultierende Systemgröße beläuft sich nun auf $480\,\mathrm{x}\,240\,\mathrm{x}\,245\,\mu\mathrm{m}^3$. Ohne diese Spiegelung hätte man bei x=0 µm eine unter dem Steg komprimierte GDL, die im periodischen Bild auf die bei x=240 µm weniger stark komprimierte GDL-Struktur unter dem Kanal treffen würde, was unrealistische Verfälschungen der Ergebnisse erwarten lassen würde. Eine Begrenzung durch Wände würde möglicherweise die interessanten Bereiche, die der Kanal- bzw. Stegmitte entsprechen, beeinflussen. Aus diesem Grund scheint eine Spiegelung die beste Lösung zu sein.

Der mittlere Kontaktwinkel des SGL Standardmaterials wurde, wie bereits beschrieben, mithilfe der Methode der inversen Gaschromatographie bestimmt. Der aus den gemessenen Oberflächenenergien errechnete Wert für den inneren Kontaktwinkel beträgt 92°, gemittelt über die gesamte untersuchte Probe. Da die tomographierten Daten des GDL-Materials auch hier nur Informationen über die Geometrie der porösen Struktur liefern, nicht jedoch über die Benetzungseigenschaften, müssen diese nachträglich hinzugefügt werden. Hierfür wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt: Im ersten Fall hat das GDL-Material einheitliche Oberflächeneigenschaften, d.h. die gesamte Oberfläche hat einen Kontaktwinkel von 92° gegenüber Wasser. Im zweiten Ansatz werden hydrophobe und hydrophile Oberflächeneigenschaften so kombiniert, dass sich im Mittel wieder ein Kontaktwinkel von 92° einstellt. Für die Umsetzung des

zweiten Ansatzes wurden zwei unterschiedlich benetzende Materialien zufällig auf der gesamten GDL-Oberfläche verteilt. Eines der Materialien hat dabei einen Kontaktwinkel von 55° gegen Wasser, das andere einen Kontaktwinkel von 100°. Die jeweiligen prozentualen Anteile können über folgendes Gleichungssystem bestimmt werden. Die Oberflächeneigenschaften der beiden Materialien werden durch geeignete Werte für $\Delta\gamma$ repräsentiert. So entspricht $\Delta\gamma = -2.89\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}$ einem Kontaktwinkel von 92° gegen Wasser, $\Delta\gamma = -12,7\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}$ einem Kontaktwinkel von 100° und $\Delta\gamma = -41,8\,\frac{\mathrm{mJ}}{\mathrm{m}^2}$ einem Kontaktwinkel von 55°.

$$\begin{aligned} -12,7x + 41,8y &= -2,89 \\ x + y &= 1 \\ \Rightarrow \quad x = 0,82;\ y &= 0,18 \end{aligned}$$

Die Lösung des Gleichungssystems ergibt einen Anteil von 82% für das hydrophobe Material und 18% für das hydrophile Material. Daher wird soviel hydrophobes Material zufällig auf der gesamten GDL-Oberfläche verteilt, bis 82% der Oberfläche damit bedeckt sind.

Tab. 4.7: Übersicht der eingestellten Simulationsparameter für die Validierungsstudie. Temperatur und relative Feuchte wurden konstant gehalten. Der mittlere Kontaktwinkel des GDL-Materials beträgt jeweils 92°. Es wurde für zwei verschiedene Betriebsbedingungen, die durch Vorgabe von zwei unterschiedlichen Werten für die relativen Feuchten bewerkstelligt wurden, jeweils eine Simulation basierend auf einer Kontaktwinkelverteilung und eine auf GDL-Material mit einem einheitlichem Kontaktwinkel durchgeführt.

	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 3	Simulation 4
T_{RL}	323,15 K	323,15 K	323,15 K	323,15 K
ΔT_z	–	–	–	–
p_{RL}	121,9 hPa	121,9 hPa	122,6 hPa	122,6 hPa
Δp_x	–	–	–	–
Δp_z	–	–	–	–
rel. Feuchte (RL)	99%	99%	99,5%	99,5%
rel. Feuchte (Kanal)	99%	99%	99,5%	99,5%
$\theta_{\mathrm{Wasser/Graphit}}$	55°	55°	55°	55°
$\theta_{\mathrm{Wasser/GDL-Material1}}$	100°	–	100°	–
$\theta_{\mathrm{Wasser/GDL-Material2}}$	55°	–	55°	–
$\theta_{\mathrm{Wasser/GDL-Material}}$	–	92°	–	92°

Der Ansatz der Kontaktwinkelverteilung liegt darin begründet, dass das GDL-Material

aus Kohlenstofffasern mit PTFE-Bedeckung plus MPL besteht. Die in Abb. 2.6 vorgestellten EDX-Messungen der SGL 25 BC konnten einen Einblick in die Verteilung von PTFE auf den GDL-Fasern geben. Des Weiteren kann es beim Komprimieren der GDL zwischen den Bipolarplatten zu einer Beschädigung kommen, die sich beispielsweise im Brechen von GDL-Fasern bemerkbar macht, wodurch zusätzliche Bereiche mit hydrophilen Benetzungseigenschaften entstehen. Die Verteilung von PTFE auf dem Substrat sowie hydrophile Spots aufgrund von Faserbrüchen können durch die Kontaktwinkelverteilung simuliert werden. Da bei IGC-Messungen jeweils die gesamte Probe gemessen wird und es nicht möglich ist, die MPL vom Substrat zu trennen, wurde die zufällige Verteilung der hydrophilen Spots auf die gesamte GDL inklusive der MPL angewandt.

In Tab. 4.7 sind alle Eingangsparameter für die durchgeführten MC Simulationen zusammengefasst. Es wurde mit zwei verschiedenen Partialdrücken des Wassers in der Gasphase simuliert, da der gemessene Wert für die relative Feuchte von 100% eine relativ große Messunsicherheit aufwies. Für jeden Partialdruck wurde jeweils eine Simulation auf GDL-Material mit einheitlichem Kontaktwinkel und auf GDL-Material, das sowohl mit hydrophoben als auch hydrophilen Benetzungseigenschaften ausgestattet ist, durchgeführt.

Experimentelle Ergebnisse zur Wasserverteilung in der GDL

Durch Tomographie der Minizelle vor und nach dem Betrieb, wie in Kapitel 2.7 beschrieben, kann die Wasserverteilung im Innern der GDL und des Kanals extrahiert werden. Die Tomogramme wurden, wie bereits erwähnt, von J. Haußmann (ZSW) und H. Markötter (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, HZB) im Rahmen des Projektes PEMCad aufgenommen und für diese Vergleichsstudie zur Verfügung gestellt. In Abb. 4.20 ist ein Ausschnitt (Größe des Ausschnitts: $1728 \,\mathrm{x}\, 1771\,\mu\mathrm{m}^2$) der tomographierten Minizelle einmal mit und einmal ohne Wasser dargestellt. Abb. 4.21 zeigt einen Schnitt entlang der Kanal-Steg-Kanal Struktur. Es bilden sich insbesondere an den Kanalwänden und unterhalb der Stege Wasseransammlungen aus. Auch im GDL-Inneren findet man Wassercluster. Um die simulierten Wasserverteilungen mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, sind in Abb. 4.22 genau die GDL-Ausschnitte inklusive der jeweiligen Wasserverteilung dargestellt, deren Strukturinformationen auch als Input für das MC Modell verwendet wurden. Die Wasserverteilungen in der GDL sind, je nach Ausschnitt, sehr unter-

schiedlich. Wasseransammlungen an und unterhalb der Stege findet man allerdings bei allen Ausschnitten in mehr oder weniger ausgeprägter Form.

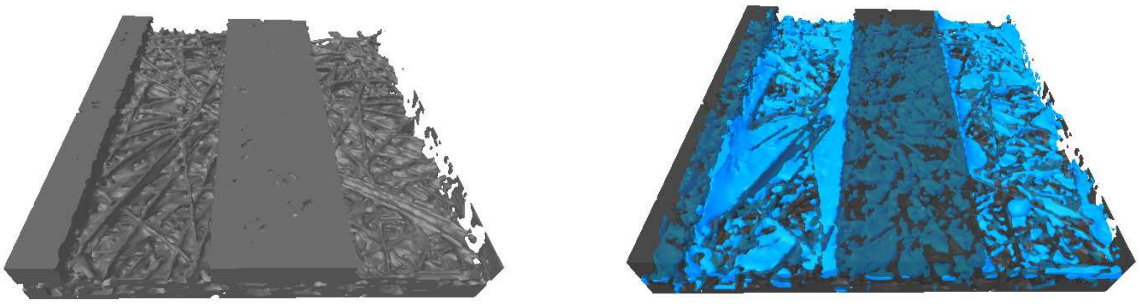


Abb. 4.20: 3D-Modelle des Trockentomogramms (links) und der Kombination aus Trockentomogramm und Tomogramm nach dem Betrieb (rechts) für den verwendeten Ausschnitts. Die Tomographie-Daten wurden von J. Haußmann zur Verfügung gestellt.

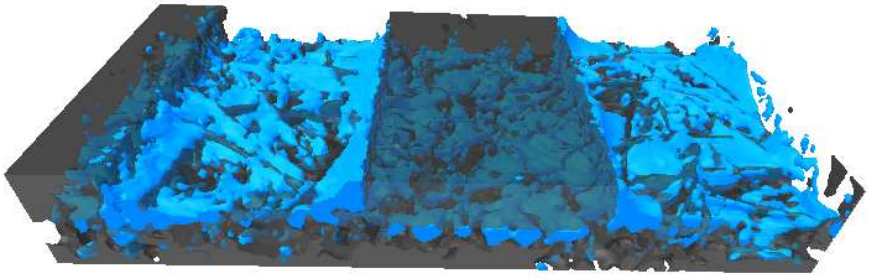
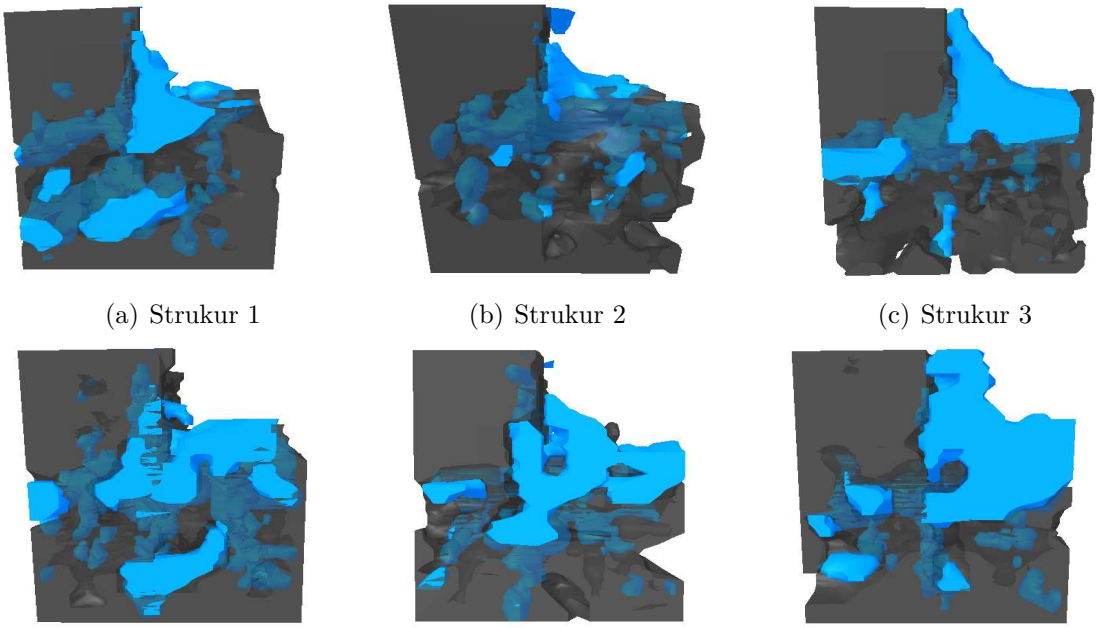


Abb. 4.21: 3D-Modell der Wasserverteilung im verwendeten Ausschnitts. Es wurde ein Schnitt entlang der Kanal-Steg-Kanal Richtung durchgeführt, um einen Einblick in die Wasserverteilung in der GDL und unter den Stegen zu bekommen. Die Tomographie-Daten wurden wiederum von J. Haußmann zur Verfügung gestellt.

Für eine genauere Analyse der experimentellen Wasserverteilung in der GDL wurde der Anteil an Wasser pro Ebene entlang der z-Richtung (Reaktionsschicht-GDL-Kanal / Steg-Richtung) ausgewertet. Hierfür wurden insgesamt 12 Regionen unterhalb der Stege und zehn Regionen unter den Kanälen mit jeweils einer Größe von $2200\,\mathrm{x}\,400\,\mu\mathrm{m}^2$ ausgewählt und näher analysiert. Es konnte nicht die gesamte kathodenseitige GDL der Minizelle verwendet werden, da es Bereiche mit optischen Artefakten in den Tomogrammen gibt, die das Ergebnis beeinflussen würden. Die Analyse ist in Abb. 4.23 dargestellt. Neben der Gesamtmenge an Wasser pro Ebene (gemittelt



(a) Strukur 1 (b) Strukur 2 (c) Strukur 3

(d) Strukur 4 (e) Strukur 5 (f) Strukur 6

Abb. 4.22: Experimentelle Wasserverteilungen für die GDL-Ausschnitte 1-6, deren strukturelle Informationen für die MC Simulationen verwendet wurden (Quelle: J. Haußmann).

über die verwendeten Steg- und Kanalbereiche) ist zusätzlich auch eine Aufspaltung der Wasserverteilung nach Kanal- und Stegbereich zu sehen.

Bei näherer Betrachtung der Wasserverteilung unter den Stegen in Abb. 4.23 findet man ein ausgeprägtes Maximum in der Wasserverteilung pro Ebene bei z≈100 µm. Für den Kanalbereich ist dieses Maximum nach links verschoben und befindet sich bei z≈130 µm. Ein weiteres, weniger stark ausgeprägtes, Maximum findet sich bei z≈50 µm. Der Stegbereich beginnt jeweils bei z≈120 µm. Für den Kanalbereich kann keine scharfe Grenze angegeben werden, da die GDL aufgrund der Verpressung teilweise in den Kanal ragt. So findet man auch bei z≈170 µm noch einzelne Fasern in den Kanälen. Das Maximum der Wasserverteilung für die Stegregion befindet sich demnach vor diesem Bereich, was dadurch hervorgerufen wird, dass sich Wassercluster unterhalb der Stege in der GDL bilden. Allerdings geht dieses Maximum unterhalb der Stege nicht “scharf” auf 0 zurück, was daran liegt, dass die gefrästen Strömungsverteilerplatten Unebenheiten aufweisen, in denen sich ebenfalls Wassercluster anlagern können. Für den Kanalbereich ist das höchste Maximum nach links verschoben. Demnach trägt hierzu Wasser an den Wänden der Strömungsverteilerplatten sowie auf der GDL-Oberfläche bei. Es ist also möglich, dass sich Wassertropfen auf der GDL

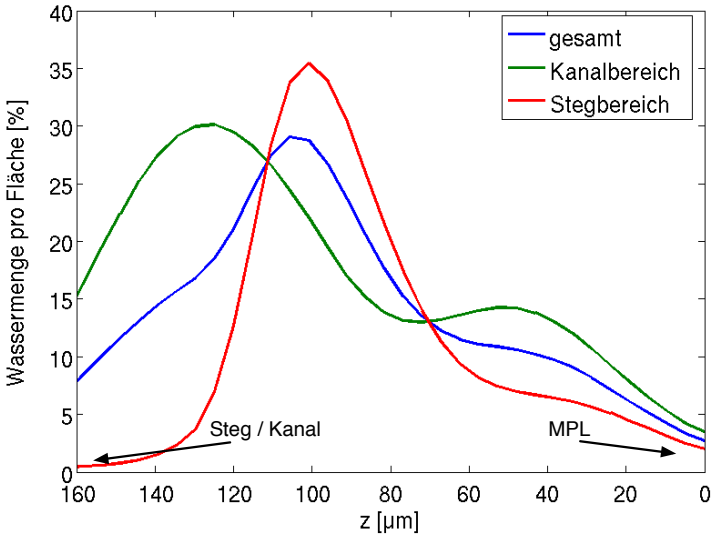


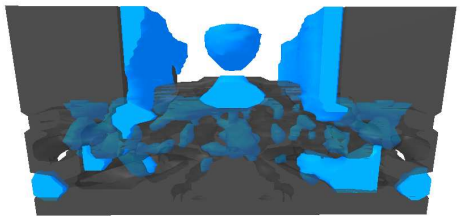
Abb. 4.23: Auswertung der experimentellen Visualisierungsdaten. Die Ergebnisse wurden von J. Haußmann im Rahmen seiner Dissertation am ZSW angefertigt. Es sind sowohl die Mittelwerte der Wasserverteilungen für das gesamte System (blaue Kurve), als auch getrennt nach Steg- und Kanalbereich aufgetragen (grün und rot). Bei z=0 befindet sich die Reaktionsschicht bzw. die MPL, bei z=160 findet man den Steg / Kanal.

ansammeln, bevor sie vom Gasstrom abtransportiert werden können. Nur im Kanalbereich findet sich ein deutliches zweites Maximum bei z≈50 µm, unter dem Steg und im Gesamtdurchschnitt tritt es weniger ausgeprägt, nur als Schulter erkennbar, auf. Dieses zweite Maximum im Kanalbereich kommt dadurch zustande, dass von Seiten der Reaktionsschicht Wasser entsteht und sich auf dem Weg durch die GDL im Bereich des Übergangs MPL ⟶ Substrat anlagert, bevor es weitertransportiert werden kann.

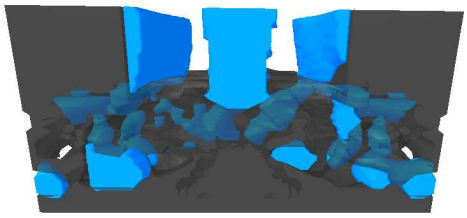
Simulationsergebnisse: Mittlere Wasserverteilungen

Die resultierende mittlere Wasserverteilung in den MC Simulationen bei einer relativen Feuchte von 99% ist in Abb. 4.24 exemplarisch für zwei der untersuchten Strukturen dargestellt. Für die Mittelung wurden wiederum 0,5 Mio MC Iterationen, nach Erreichen eines stationären Zustands, verwendet. Weiterhin werden wieder alle Voxel, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt sind, als Wasser gewertet.

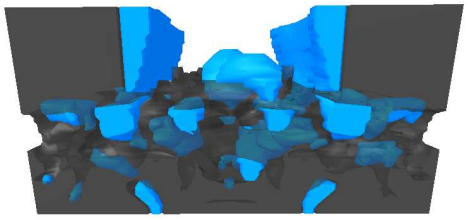
Die mittleren Wasserverteilungen unterscheiden sich deutlich für die beiden ausgewählten GDL-Strukturen. Ob ein einheitlicher Kontaktwinkel gegen Wasser für das



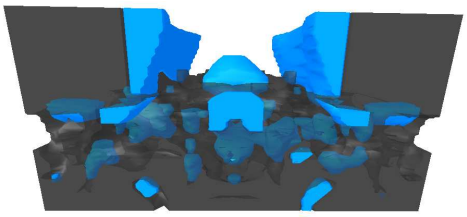
(a) Struktur 1 gespiegelt, Kontaktwinkelverteilung



(b) Struktur 1 gespiegelt, einheitlicher Kontaktwinkel

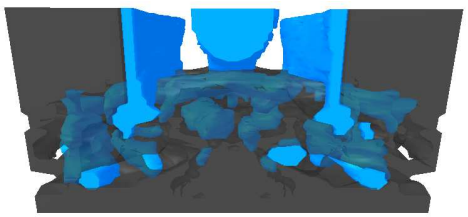


(c) Struktur 5 gepiegelt, Kontaktwinkelverteilung

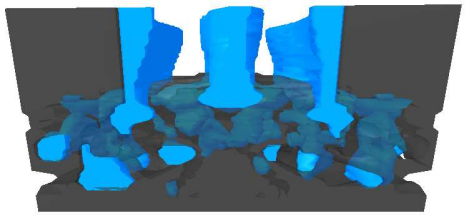


(d) Struktur 5 gespiegelt, einheitlicher Kontaktwinkel

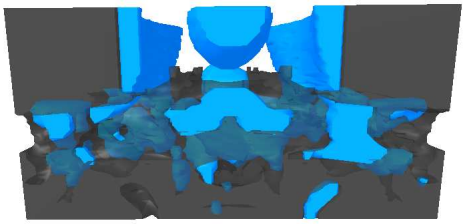
Abb. 4.24: Resultierende mittlere Wasserverteilung der MC Simulationen, die bei einer Temperatur von 50°C und einer relativen Feuchte von 99% durchgeführt wurden. Gezeigt sind jeweils die Ergebnisse für eine einheitliche GDL-Struktur und eine GDL bestehend aus zwei Materialkomponenten für zwei der untersuchten GDL-Ausschnitte.



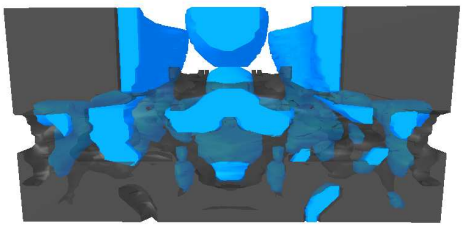
(a) Struktur 1 gespiegelt, Kontaktwinkelverteilung



(b) Struktur 1 gespiegelt, einheitlicher Kontaktwinkel



(c) Struktur 5 gepiegelt, Kontaktwinkelverteilung



(d) Struktur 5 gespiegelt, einheitlicher Kontaktwinkel

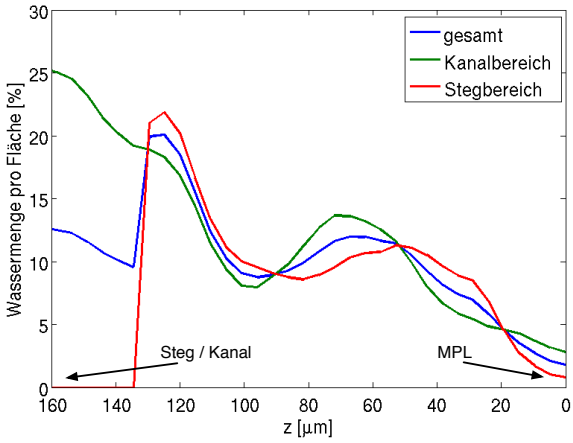
Abb. 4.25: Resultierende mittlere Wasserverteilung der MC Simulationen, die bei einer Temperatur von 50°C und einer relativen Feuchte von 99,5% durchgeführt wurden. Gezeigt sind jeweils die Ergebnisse für eine einheitliche GDL-Struktur und eine GDL bestehend aus zwei Materialkomponenten für zwei der untersuchten GDL-Ausschnitte.

GDL-Material verwendet wurde oder nicht, hat hingegen nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die insgesamt resultierende Wasserverteilung. Wie auch in den experimentellen Daten (vgl. Abb. 4.22), findet man größere Wasseransammlungen unter den Stegen und an den Kanalwänden. Die nahezu schwebenden Tropfen in der Mitte des Kanals für die Struktur 1 entstehen durch Wechselwirkung der Wasservoxel mit dem Systemboden. Dieser verhindert den Austausch an Wasservoxeln zwischen Kanalbereich und MPL (keine periodischen Randbedingungen für die z-Richtung), führt allerdings dazu, dass sich Wasser quasi an der "Decke" anlagert, da diese Decke einer Fläche mit einem Kontaktwinkel von 90° entspricht. In der Realität sind auch Wassertropfen am "Kanaldeckel" zu erwarten, nur der Abstand zwischen GDL und Deckel ist in der Simulation nicht realistisch. Weiterhin sind für die Struktur 5 sogar Wasseransammlungen auf der GDL-Oberfläche sichtbar. Derartige Wassertröpfchen konnten auch im Experiment gefunden werden. Insgesamt kann hier schon gesagt werden, dass die mittleren Wasserverteilungen aus den Simulationen qualitativ gut mit den experimentellen übereinstimmen.

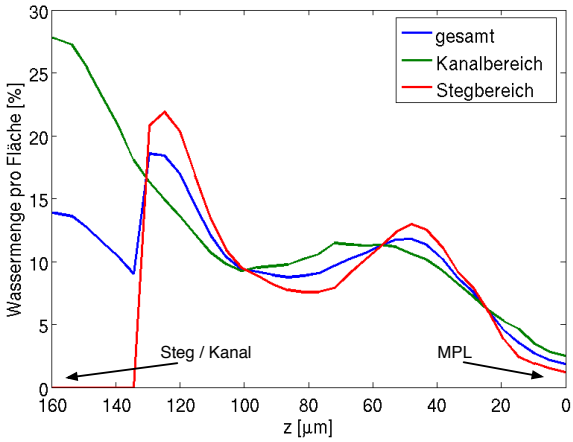
Die relative Feuchte im Experiment wurde mit einem Wert von ungefähr 100% angegeben. Diese Angabe bezieht sich auf den Taupunkt der zugeführten Gase. Die tatsächlich in der Zelle lokal vorherrschende relative Feuchte kann allerdings nicht direkt gemessen werden. Erfahrungswerte aus CFD-Simulationen und Experimenten lassen einen tatsächlichen Wert zwischen 96% und 100% erwarten. Die in den Simulationen gefundene Wassermenge wird in diesem Bereich jedoch wesentlich von der vorgegebenen relativen Feuchte bestimmt. Setzt man einen Wert von ca. 99% an, so erhält man realistische Ergebnisse. Zunächst wurde mit einer relativen Feuchte von 99% simuliert. Anschließend wurden Simulationen bei 99,5% relativer Feuchte durchgeführt. Die resultierenden mittleren Wasserverteilungen der MC Simulationen sind in Abb. 4.25 veranschaulicht. Insgesamt findet sich in den Systemen etwas mehr Wasser als bei 99% Feuchte. Die Wassermenge unter den Stegen und in der GDL ist tendenziell auch etwas größer. Die Wasseransammlungen im Kanal aufgrund der unterbundenen periodischen Randbedingungen in z-Richtung (Wassertropfen am oberen Systemrand) haben gegenüber Abb. 4.24 deutlich zugenommen.

Vergleich der Wasserverteilungen für Experiment und Simulation

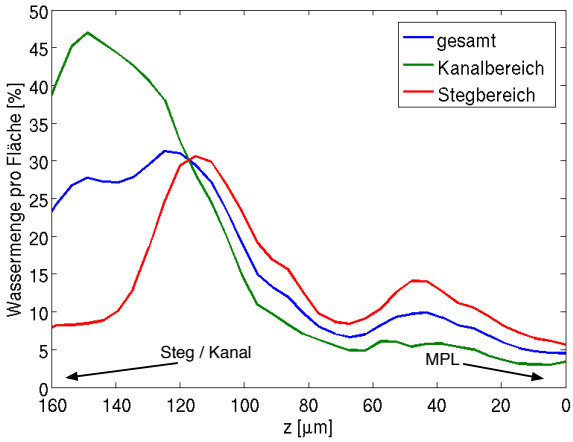
Um die resultierende Wassermenge in der GDL für die Simulation besser mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, wurde die Wassermenge über alle sechs



(a) Simulation: Kontaktwinkelverteilung

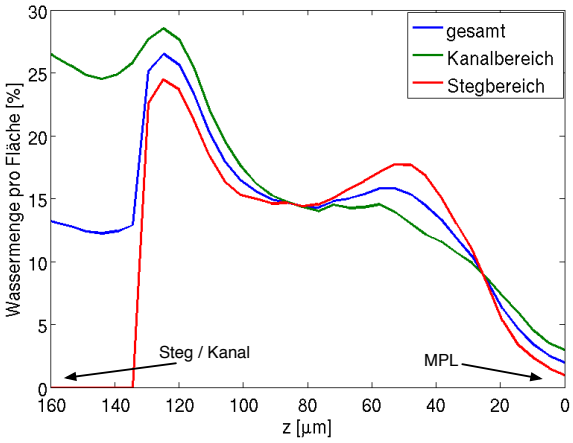


(b) Simulation: einheitlicher Kontaktwinkel

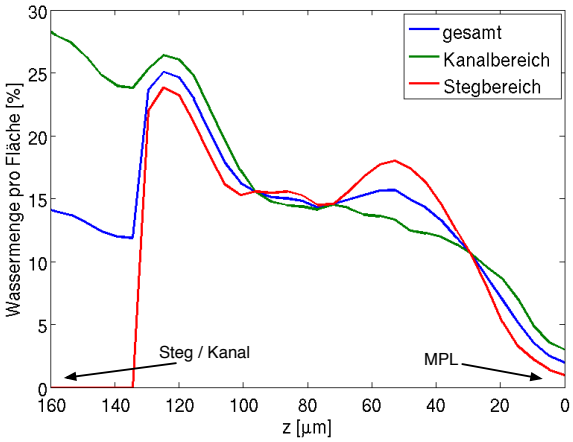


(c) Experiment

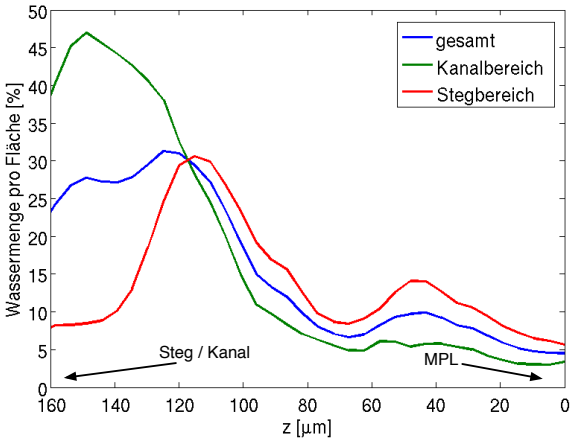
Abb. 4.26: Vergleich der mittleren Wassermenge pro Fläche für Simulation und experimentelle Visualisierung. Die Simulationen fanden bei einer relativen Feuchte von 99% und einer Temperatur von 50°C statt.



(a) Simulation: Kontaktwinkelverteilung.



(b) Simulation: einheitlicher Kontaktwinkel



(c) Experiment

Abb. 4.27: Vergleich der mittleren Wassermenge pro Fläche. Die relative Feuchte betrug 99,5% Feuchte und die Temperatur 50°C für die dargestellte Simulationen.

simulierten Ausschnitte gemittelt. Dieselbe Auswertung wurde auch für die experimentellen Daten mit den Wasserverteilungen derselben kleinen Ausschnitte vorgenommen. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass über Wasserverteilungen in genau denselben GDL-Strukturen gemittelt wird. Die Mittelung über die sechs untersuchten Strukturen bringt weiterhin den Vorteil, dass auf diese Weise ein GDL-Bereich verwendet wird, der groß genug ist, um statistisch repräsentative Ergebnisse zu liefern. Abb. 4.26 zeigt die mittlere Wasserverteilung senkrecht zur z-Richtung für ein GDL-Modell mit einheitlichen Benetzungseigenschaften und ein GDL-Modell mit gemischt hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften bei einer relativen Feuchte von 99%. Weiterhin ist auch die Mittelung über die experimentellen Wasserverteilungen dieser sechs Ausschnitte dargestellt. Neben der gesamten mittleren Wasserverteilung ist auch jeweils eine Trennung nach Kanal- und Stegbereich dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Kurven bei einer Mittelung der experimentellen Daten über die verwendeten Ausschnitte weniger gleichmäßig erscheinen als in Abb. 4.23 gezeigt, was aufgrund des wesentlich kleineren berücksichtigten Bereichs zu erwarten war. Darüber hinaus ist das zweite Maximum im Stegbereichs (bei z≈50 µm) deutlich ausgeprägter und man findet hier auch experimentell im Bereich unter dem Kanal ein weiteres Maximum bei z≈50 µm. Insgesamt stimmt der Verlauf der Kurven, die man hier für die simulierte mittlere Wasserverteilung erhält, sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Das zweite Maximum in Richtung MPL ist bei den Simulationen allerdings generell stärker ausgeprägt. Des Weiteren findet sich das Hauptmaximum für den Stegbereich in der Simulation bei ca. 135 µm und ist damit um ca. 20 µm nach links gegenüber der experimentellen Verteilung verschoben. Dies entspricht in der Simulation genau dem Bereich an der Stegoberfläche. Dieser Unterschied beruht größtenteils darauf, dass, wie erwähnt, eine künstliche Stegstruktur für die MC Simulationen verwendet wurde und somit die Rauhigkeit der Stegoberfläche nicht in die Simulation eingeht. Diese Unebenheiten in der Strömungsverteilerplatte beeinflussen dagegen die mittlere experimentelle Wasserverteilung im Stegbereich und man erkennt, bei genauerer Betrachtung der experimentellen Daten, Wasseransammlungen in Bereichen, die in den Simulationen als solides, homogenes Stegmaterial behandelt wurden.

Die Auswertungen für die Simulation bei 99,5% zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (siehe Abb. 4.27). Insgesamt fällt hierbei auf, dass hier der prozentuale Anteil an Wasser pro Ebene, wie zu erwarten ist, tendenziell etwas größer ist. Der gesamte Kurvenverlauf ist etwas weiter nach links verschoben. Dadurch ergibt sich zwar eine bessere Übereinstimmung des Stegbereichs

mit den experimentellen Kurven, dies gilt jedoch nicht für den Kanalbereich und die Gesamtverteilung. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse hier nicht wesentlich vom ganz exakten lokalen Wert der relativen Feuchte abhängig sind, der nicht gemessen werden kann.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Simulationen mit dem großkanonischen Modellansatz bei der vorgestellten Studie eine etwas zu geringe Absolutmenge an Wasser in der GDL liefern. Die Wasserverteilung innerhalb der GDL stimmt dagegen sehr gut mit dem Experiment überein. Mit dem konzeptionell sehr einfachen großkanonischen Modellansatz konnte demnach ein gutes Ergebnis erzielt werden, das zumindest semi-quantitativ mit den vorliegenden experimentellen Daten übereinstimmt.

4.7 Ergebnisse des kinetischen Monte Carlo Ansatzes

4.7.1 Wassertropfen auf Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften

Wie in Kapitel 3.4.3 erwähnt, müssen die beiden Parameter ω_0 und $E_{ab,0}$ noch bestimmt werden. Hierfür wurde der Artikel von Bird et. al[185] herangezogen, der einfache dynamische Tropfenexperimente untersucht und analysiert. Bei diesen Tropfenexperimenten wurden kleine Wassertropfen auf homogene Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften gebracht. Die zeitliche Ausbreitung des Kontaktradius des Wassertropfens auf der jeweiligen Oberfläche wurde von den Autoren mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera untersucht. Die verwendete Kamera ist in der Lage 67.000 Bilder pro Sekunde aufzunehmen und damit die Ausbreitung der Wassertropfen auch im Bereich von unter einer Millisekunde festzuhalten. Es wurden Wassertropfen mit Radien zwischen $R = 0,22\,\text{mm}$ und $R = 0,82\,\text{mm}$ mithilfe einer Nadel ($\varnothing = 600\,\mu\text{m}$) auf vier verschiedene Oberflächen gebracht. Die Kontaktwinkel dieser Oberflächen gegen Wasser betrugen hierbei: 3°, 43°, 117° und 180°.

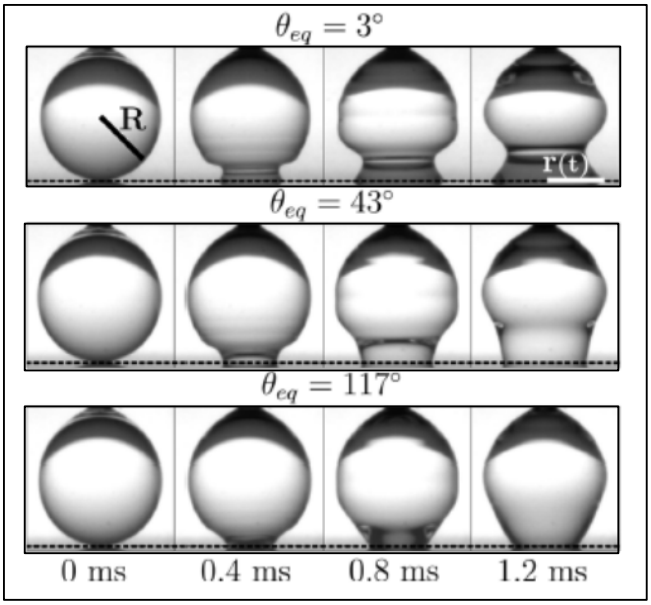
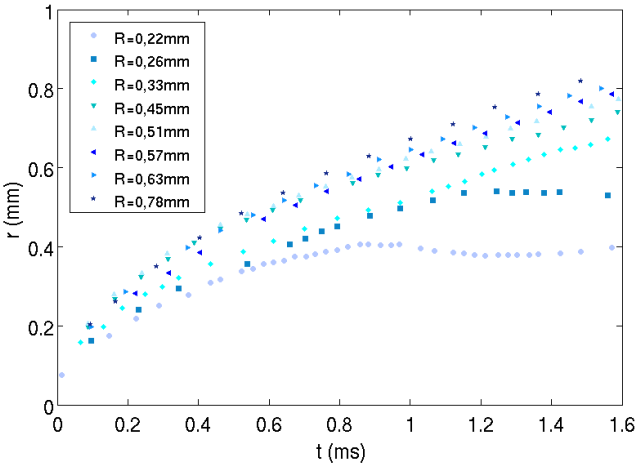
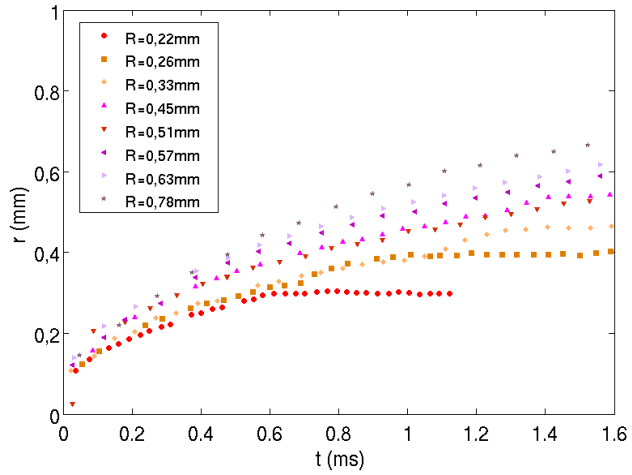


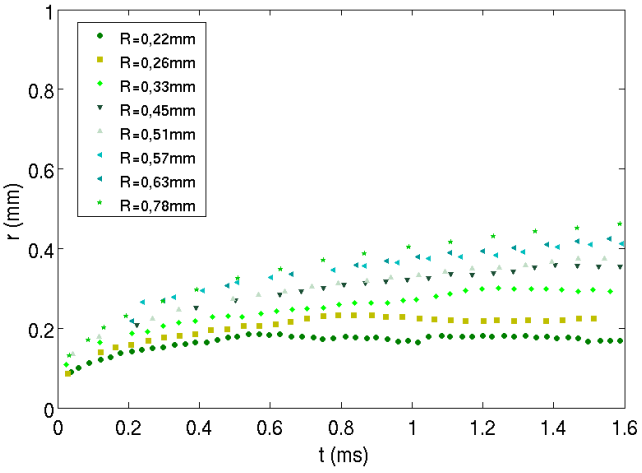
Abb. 4.28: Ausbreitung von Wassertropfen ($R = 0,82 \pm 0,01\,\text{mm}$) auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen. Die Abbildung wurde aus dem Artikel von Bird et al.[185] entnommen.



(a) $\theta = 3°$



(b) $\theta = 43°$



(c) $\theta = 117°$

Abb. 4.29: Ausbreitungsradius r als Funktion der Zeit für unterschiedliche Tropfenradien und Oberflächenkontaktwinkel. Abbildung wurde nach den experimentellen Daten aus dem Artikel von Bird et al.[185] gezeichnet.

Die Autoren untersuchten im Wesentlichen die zeitliche Veränderung des Ausbreitungsradius $r(t)$ auf der jeweiligen Oberfläche. Dieser Ausbreitungsradius wird mithilfe der Hochgeschwindigkeitskamera in Form von Schnappschüssen für unterschiedliche Zeitpunkte festgehalten. In Abb. 4.28 sind diese experimentellen Ergebnisse dargestellt. Gezeigt werden Momentaufnahmen der Wassertropfen für folgende Zeitpunkte: 0 ms, 0,4 ms, 0,8 ms und 1,2 ms; $R = 0{,}82 \pm 0{,}01$ mm.

Weiterhin ist der Ausbreitungsradius $r(t)$ auch als Funktion der Zeit für die unterschiedlichen Ausgangsradien R dargestellt (siehe Abb. 4.29). Hierfür wurde die in Lit.[185] dargestellte sehr unübersichtliche Abbildung vereinfacht dargestellt, indem die resultierenden Kurven für die verschiedenen Ausgangsradien für jeden untersuchten Kontaktwinkel in einer eigenen Abbildung dargestellt wurden. Die Ergebnisse für eine Kontaktwinkel von 180° wurden nicht gezeichnet, da hierfür auch keine MC Simulationen durchgeführt wurden. Wie zu erwarten ist, wird der Ausbreitungsradius für hydrophile Oberflächen deutlich größer als für Oberflächen mit größerem Kontaktwinkel gegen Wasser. Die Abbildung zeigt auch, dass der resultierende Kurvenverlauf für $r(t)$ vom jeweiligen Anfangsradius des Wassertropfens abhängig ist.

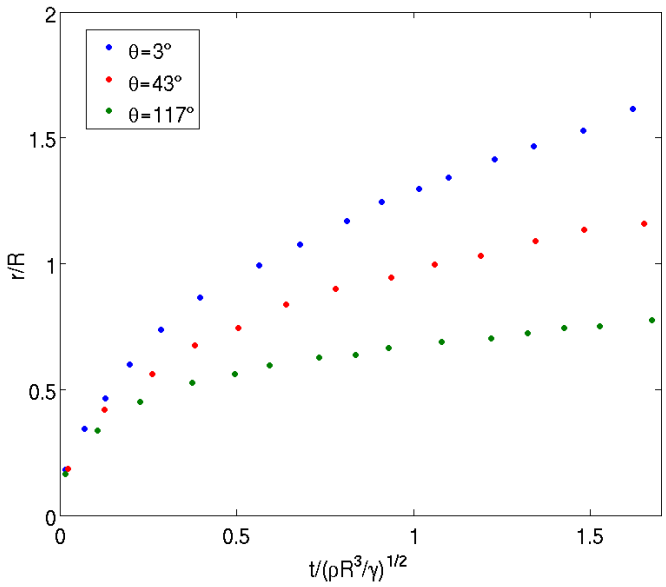


Abb. 4.30: Neuskalierung der Kurven über den anfänglichen Tropfenradius R und eine charakeristische Zeit; es resultiert jeweils eine Kurvenschar, die jeweils zu einem anderen Kontaktwinkel im Gleichgewichtszustand gehören. In der Abbildung ist jeweils der mittlere Kurvenverlauf für jeden Kontaktwinkel dargestellt. Die Daten hierfür wurde dem Artikel von Bird et al.[185] entnommen.

Die Autoren analysierten weiterhin die Abhängigkeit des Ausbreitungsradius von unterschiedlichen Parametern mit dem Ziel, eine vom ursprünglichen Tropfenradius unabhängige Darstellung zu erhalten. Hierfür wird der Ausbreitungsradius r durch den Ausgangsradius R dividiert. Auf der Zeitskala ergibt die Abhängigkeitsanalyse der Autoren, dass diese durch Division durch $(\rho R^3/\gamma)^{1/2}$ unabhängig von R wird. ρ ist dabei die Dichte von Wasser, R der Ausgangsradius des Tropfens zum Zeitpunkt t=0 s und γ entspricht der Oberflächenspannung von Wasser. Auf diese Weise erhält man die zeitliche Ausbreitung des Tropfenradius auf der Oberfläche unabhängig vom Ausgangsradius des Tropfens. Die entsprechende Neuskalierung der experimentell erhaltenen $r(t)$-Kurven ergibt den in Abb. 4.30 dargestellten Kurvenverlauf. Die Autoren konnten zeigen, dass der Verlauf der Kurven nur von den Benetzungseigenschaften der Oberfläche und nicht vom Ausgangsradius des Wassertropfens abhängig ist. Für eine anschaulichere Darstellung der experimentellen Kurvenverläufe wurde anstelle der Kurvenscharen für jeden Kontaktwinkel nur eine repräsentative Kurve ausgewählt und gezeichnet. Es resultieren demnach drei repräsentative Kurven, die jeweils zu einem anderen Kontaktwinkel im Gleichgewichtszustand gehören.

Die von Bird et. al[185] abgeleitete, vom Tropfenradius unabhängige, Darstellung in Abb. 4.30 ermöglicht damit den Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationsdaten auf einer wesentlich kleineren Größenordnung. Auf diese Weise war es möglich, für einen Wert von R, der repräsentativ für Wassertropfen im GDL-Inneren ist, die Parameter ω_0 und $E_{ab,0}$ zu bestimmen bzw. anzufitten.

Die Zeitschritte in der KMC werden mithilfe des Parameters ω_0 aus Gl. 3.63 gesteuert. Ändert man ω_0, so ändern sich zwar die Zeitschritte, die das Modell ausgibt, nicht jedoch die Ausbreitung des Tropfens an sich und seine für die jeweilige Oberfläche charakteristische Form. Die Tropfenform sowie ihre Veränderung werden ausschließlich durch die Exponentialfunktion in Gl. 3.63 beeinflusst. Hier gehen alle relevanten Grenzflächenenergien E_i und E_f sowie die Ablösearbeit E_{ab} ein. Die Parameter ω_0 und $E_{ab,0}$ wurden so lange variiert, bis die Simulationsdaten die vom Tropfenradius unabhängige Darstellung näherungsweise wiedergeben konnten. Für die beiden Parameter ergab sich:

$$\omega_0 = 5 \cdot 10^8 \frac{1}{s}$$

$$E_{ab,0} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Dass diese Werte für ω_0 und $E_{ab,0}$ sinnvoll sind (siehe weiter unten), wird mithilfe der $r(t)$-Kurven und insbesondere durch die Normierung dieser Kurven mithilfe des Ausgangsradius R und der charakteristischen Inertialzeit $(\rho R^3/\gamma)^{1/2}$ deutlich.

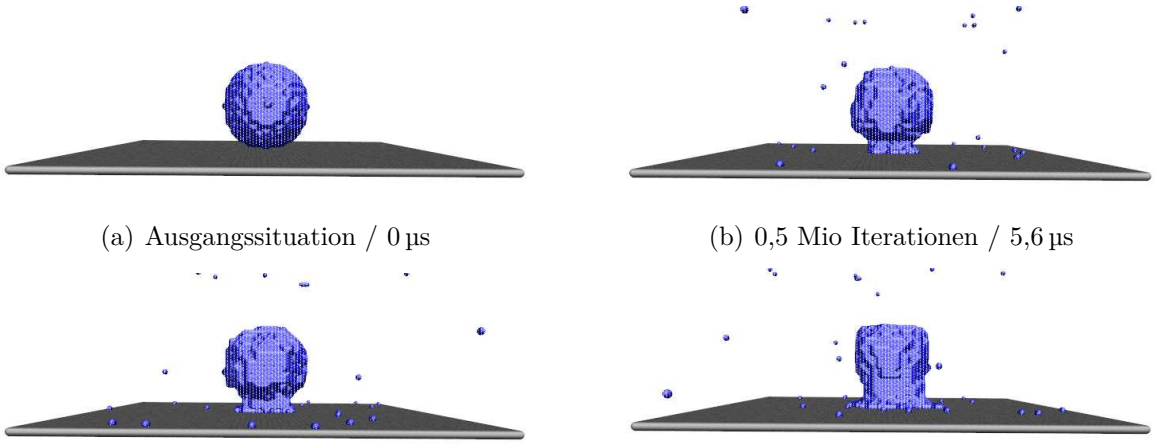
Nach der Bestimmung eines sinnvollen Wertes für ω_0 und $E_{ab,0}$ wurde untersucht, ob die Simulationen

1. die qualitativen Trends aus den Experimenten von Bird et al. für die zeitliche Ausbreitung eines Wassertropfens auf verschiedenen Oberflächen richtig wiedergeben.

2. quantitativ dieselbe Abhängigkeit von R zeigen. Die Abhängigkeit sollte sich zunächst näherungsweise durch die richtige Reihenfolge der $r(t)$-Kurven zeigen. Weiterhin sollten die richtigen Trends auch nach einer Neuskalierung wiedergegeben werden können.

Für die Verifizierung des kinetischen Modells wurden nun Wassertropfen unterschiedlicher Anfangsradien auf homogenen Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften platziert. Die Ausgangsradien lagen hierbei zwischen 25 und 75 µm, um bei akzeptablen Rechenzeiten zu bleiben. Die Kontaktwinkel wurden entsprechend den Kontaktflächen im Experiment gewählt. Es wurde allerdings darauf verzichtet, den praktisch wenig relevanten Fall einer Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 180° zu simulieren. In diesem Fall würde sich der Wassertropfen von der Oberfläche lösen und frei im Raum schweben, da er so in der Lage ist, seine Energie zu minimieren. Radius und Position der Wassertropfen für die Simulationen können variiert werden. Hierfür wurde ein einfacher Algorithmus zur Erzeugung von Wassertropfen beliebiger Radien verwendet. Da auch die Position des Mittelpunkts des Wassertropfens frei wählbar ist, kann dieser so auf der Oberfläche platziert werden, dass er genau einen Kontaktpunkt mit dieser hat. Dies stellt eine genau definierte Ausgangssituation für die jeweilige Simulation dar, die auch der Beschreibung des Experiments in Lit.[185] entspricht.

Die Simulationsergebnisse für die untersuchten Kontaktwinkel sind in den Abb. 4.31 - 4.33 dargestellt. Vergleicht man diese zeitliche Ausbreitung der Wassertropfen mit den experimentellen Daten aus Abb. 4.28, so erkennt man, dass diese gut mit den experimentellen Schnappschüssen übereinstimmen. In den simulierten Ergebnissen erkennt man einzelne Wassertröpfchen, die sich quasi “frei schwebend” im System



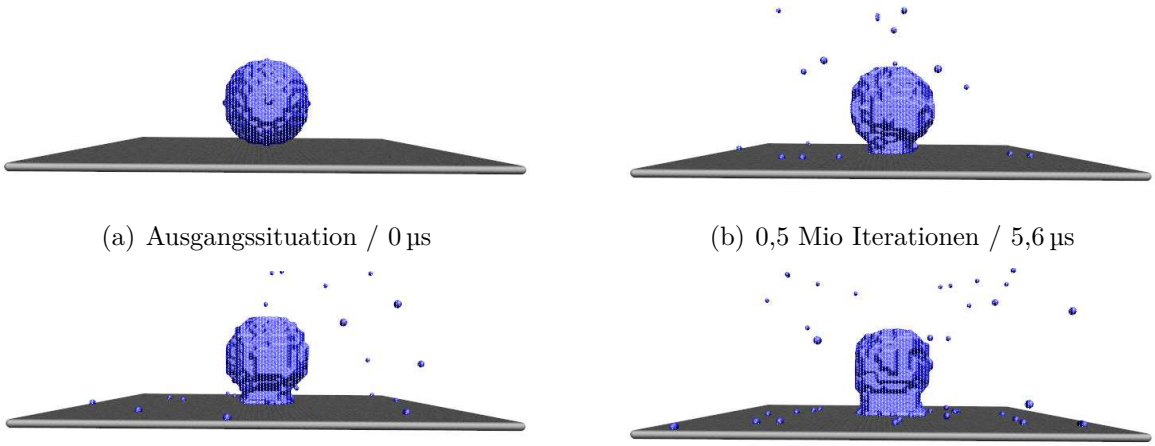
(a) Ausgangssituation / 0 µs

(b) 0,5 Mio Iterationen / 5,6 µs

(c) 1 Mio Iterationen / 9,7 µs

(d) 5 Mio Iterationen / 35 µs

Abb. 4.31: KMC Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche. Der Kontaktwinkel von Wasser gegenüber dieser Oberfläche hat einen Wert von 3°.



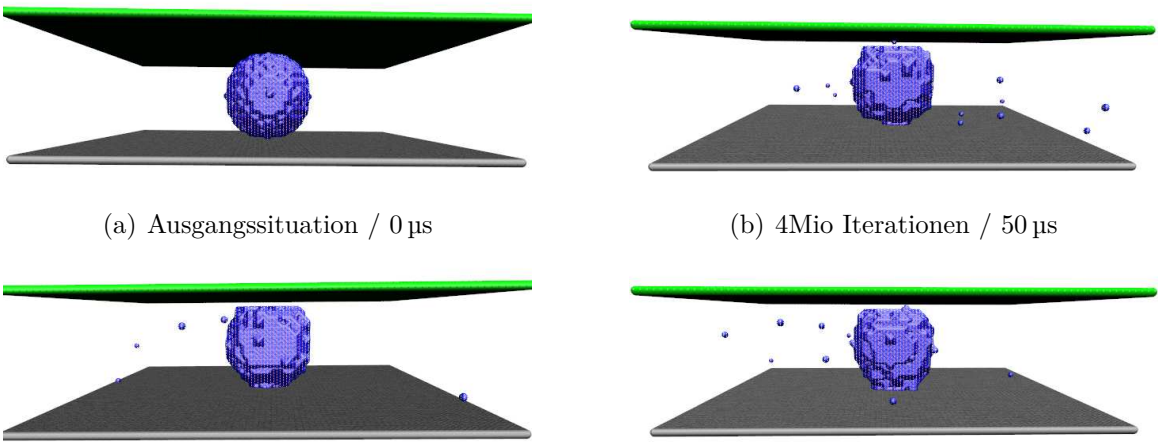
(a) Ausgangssituation / 0 µs

(b) 0,5 Mio Iterationen / 5,6 µs

(c) 1 Mio Iterationen / 9,7 µs

(d) 3 Mio Iterationen / 24 µs

Abb. 4.32: KMC Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche. Der Kontaktwinkel von Wasser gegenüber dieser Oberfläche hat einen Wert von 43°.



(a) Ausgangssituation / 0 µs

(b) 4Mio Iterationen / 50 µs

(c) 5 Mio Iterationen / 62 µs

(d) 8 Mio Iterationen / 0,1 ms

Abb. 4.33: KMC Simulationen des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche. Der Kontaktwinkel von Wasser gegenüber dieser Oberfläche hat einen Wert von 117°.

befinden. Diesen sollte man allerdings keine physikalische Bedeutung zuordnen, vielmehr entstehen sie dadurch, dass es bei MC Simulationen immer auch möglich ist, energetisch ungünstige Zustände mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Diese verschwinden nach einer Mittelung über mehrere Simulationsläufe. Dies konnte hier wegen des hohen Aufwands allerdings nicht durchgeführt werden, vgl. jedoch Abschnitt 4.7.3. Weiterhin fällt auf, dass die dargestellen Zeitschritte für die Simulationsergebnisse im µs-Bereich und nicht, wie im Experiment, im ms-Bereich liegen. Nach dem Artikel von Biance et al.,[191] in dem eine experimentell gefundene Gesetzmäßigkeit für die Berechnung einer charakteristischen Ausbreitungszeit beschrieben wird (siehe auch weiter unten) und dem Artikel von Bird et. al,[185] der die Berechnung der Größenordnung der Ausbreitungszeit für entsprechende Radien über $t/\left(\rho R^3/\gamma\right)^{1/2}$ erlaubt, liegt diese charakteristische Zeit für Tropfenradien im µm-Bereich im µs-Bereich und ist somit plausibel.

Die Auswertungen für die unnormierten Ausbreitungsradien $r(t)$ sind in den Abb. 4.34 und 4.35 dargestellt. Ein qualitativer Vergleich mit den experimentellen Daten aus Abb. 4.29(a) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des charakteristischen Kurvenverlaufs für die untersuchten Oberflächen. Wie im Experiment gezeigt, nimmt der Ausbreitungsradius r auf der Oberfläche deutlich schneller und stärker zu, je hydrophiler die Oberfläche ist (blaue und rote Kurven). Im Fall einer hydrophoben Oberfläche (grüne Kurven) nimmt der Ausbreitungsradius deutlich langsamer zu, im Fall eines

Ausgangsradius von $R = 25\,\mu m$, stagniert dieser sogar nach kurzer Zeit ($\approx 0{,}02\,ms$), was das Erreichen eines stationären Zustands bedeutet.

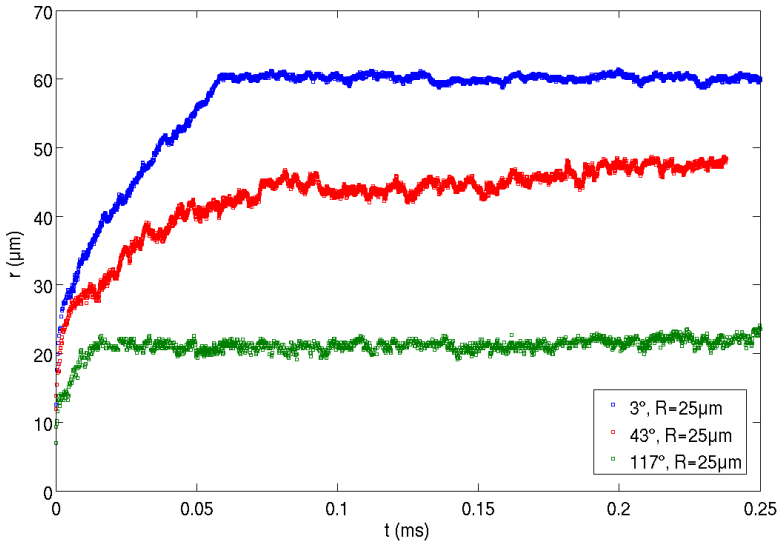


Abb. 4.34: Ausbreitungsradius $r(t)$ als Funktion der Zeit für unterschiedlich benetzende Oberflächen für einen anfänglichen Tropfenradius von 25 µm; Daten aus KMC Simulationen.

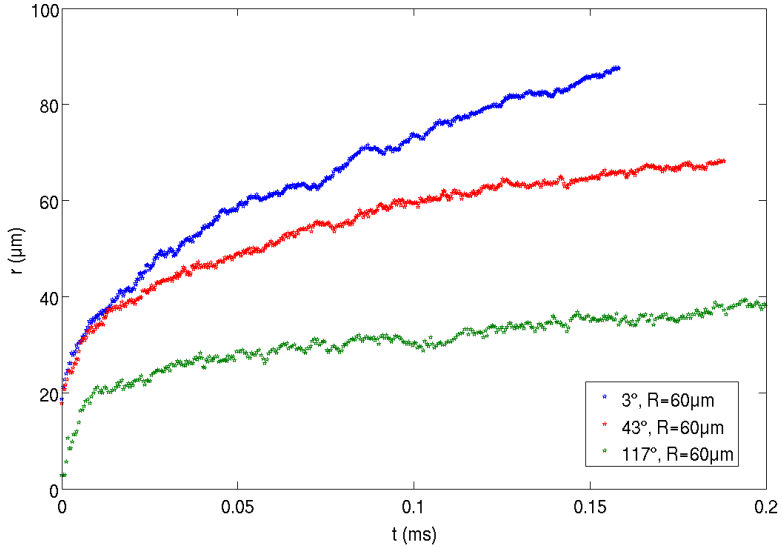


Abb. 4.35: Ausbreitungsradius $r(t)$ als Funktion der Zeit für unterschiedlich benetzende Oberflächen für einen anfänglichen Tropfenradius von 60 µm; Daten aus KMC Simulationen.

In Abb. 4.36 ist der normierte Ausbreitungsradius r/R als Funktion der normier-

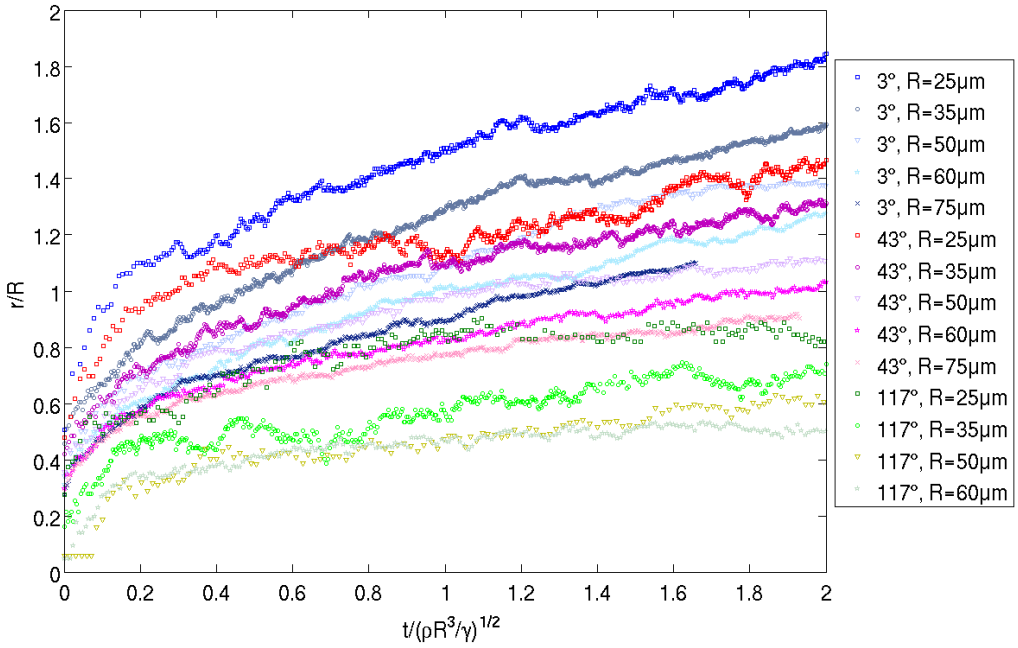


Abb. 4.36: Normierter Ausbreitungsradius r/R als Funktion der Zeit, die über eine charakteristische Inertialzeit $(\rho R^3/\gamma)^{1/2}$ normiert wurde. Dargestellt sind die Ergebnisse für unterschiedliche Anfangsradien R und unterschiedlich benetzende Oberflächen; Daten aus KMC Simulationen.

ten Zeit $t/\left(\rho R^3/\gamma\right)^{1/2}$ für die Simulationsergebnisse aufgetragen. Es ist ein deutlicher Trend erkennbar: Die Kurven für die verschiedenen Ausgangsradien R und den zugehörigen Oberflächenkontaktwinkel liegen erkennbar nahe beieinander.

Der Parameter ω_0 wurde für einen Ausgangsradius von 25 µm angefittet. Aufgrund der Einfachheit des kinetischen Modells wäre es erstaunlich, wenn die Normierung der $r(t)$-Kurven über Größenordnungen von R funktionieren würde und die Kurven mit unterschiedlichen Ausgangsradien R ähnlich gut zusammenfallen würden, so dass wie im Experiment drei Hauptkurven resultieren. Da der gewählte Radius repräsentativ für die innerhalb der Porenstruktur der GDL zu erwartenden Tropfenradien ist, sind die Abweichungen, die für größere bzw. kleinere Tropfen auftreten, die im Rahmen dessen bleiben, was in typischen GDL-Poren an Tropfenradien zu erwarten ist, jedoch akzeptabel.

Für die Validierung des kinetischen Modells können weiterhin die Steigungen der normierten Kurven in einer doppelt-logarithmischen Auftragung berechnet und mit den experimentellen Werten von Bird et al. verglichen werden. Die doppelt-logarithmischen Auftragungen sind in Abb. 4.37 und Abb. 4.38 für zwei verschiedene Ausgangsradien

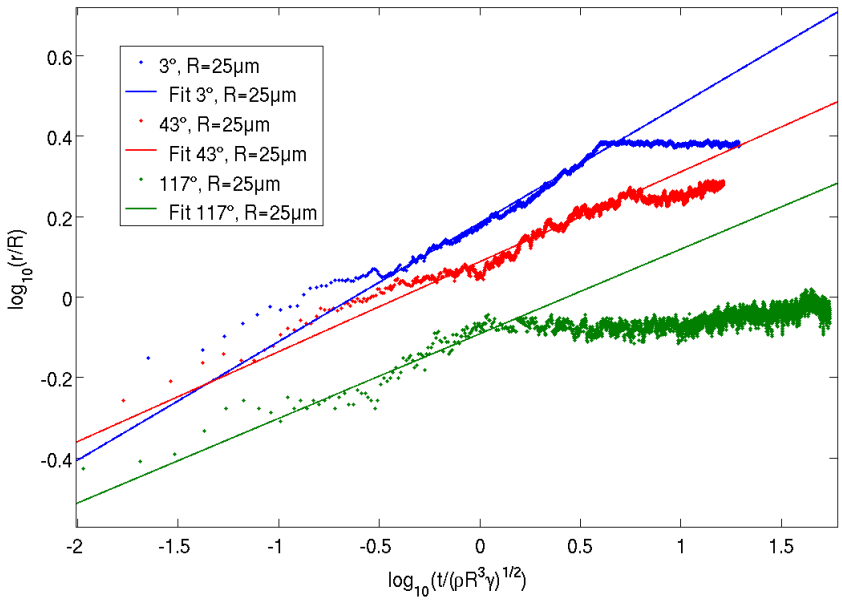


Abb. 4.37: Doppeltlogarithmische Auftragung des normierten Ausbreitungsradius gegenüber der radiusunabhängigen Zeit. Die Steigung der Geraden beträgt für einen Tropfenradius von 25 µm m=0,29 bei einem Oberflächenkontaktwinkel von 3°, m=0,22 für 43° und 0,21 für 117°; Daten aus KMC Simulationen.

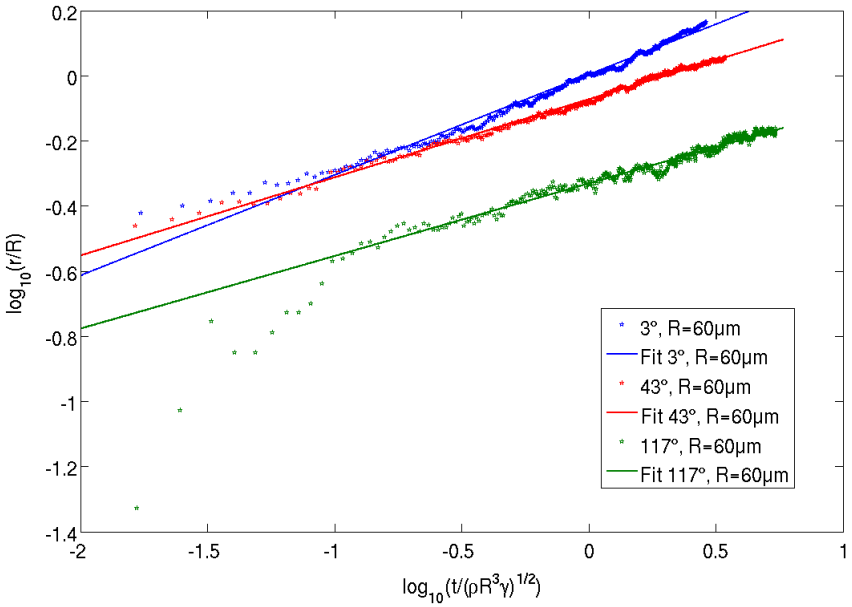


Abb. 4.38: Doppeltlogarithmische Auftragung des normierten Ausbreitungsradius gegenüber der radiusunabhängigen Zeit. Die Steigung der Geraden beträgt für einen Tropfenradius von 60 µm m=0,31 bei einem Oberflächenkontaktwinkel von 3°, m=0,24 für 43° und 0,22 für 117°; Daten aus KMC Simulationen.

(R=25 µm und R=60 µm) dargestellt. Die zugehörigen Steigungen, sowohl aus den Simulationen als auch aus den Experimenten von Bird et al.,[185] sind in Tab. 4.8 aufgeführt. Es zeigte sich, dass die Simulationen den experimentellen Trend in den Steigungen reproduzieren können. Die Absolutwerte für die Steigungen für die untersuchten Kontaktwinkel liegen in der richtigen Größenordnung, sind jedoch etwas kleiner als im Experiment.

Tab. 4.8: Steigungen der Kurven aus der doppelt-logarithmischen Auftragung für die unterschiedlichen Kontaktwinkel aus den Abb. 4.37 und 4.38. Die 3. Spalte enthält die Steigungen, die Bird et al.[185] aus ihren experimentellen Daten gewonnen haben.

Kontaktwinkel	m für R=25 µm	m für R=60 µm	m aus exp. Daten[185]
3°	0,29	0,31	0,5
43°	0,22	0,24	0,4
117°	0,21	0,22	0,25

Auch der Artikel von Biance et al.[191] kann für die Validierung des kinetischen MC Modells herangezogen werden. Hier wird ebenfalls die Ausbreitung von Wassertröpfchen (der Tropfenradius liegt zwischen 0,5 und 3 mm) auf einer total-benetzenden Glasoberfläche beobachtet, um anschließend Gesetzmäßigkeiten für den Ausbreitungsradius und die Ausbreitungsgeschwindigkeit ableiten zu können. Die zu untersuchenden Wassertropfen werden hierbei auf eine äußerst hydrophobe Oberfläche gesetzt. Anschließend wird die total-benetzende Glasplatte mittels Mikrometerschraube von oben an den Tropfen gebracht. Nach dem Berühren kann sich der Wassertropfen auf der vollständig benetzenden Glasplatte ausbreiten, was mithilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera (9000 Bilder pro Sekunde) festgehalten wurde. Dieser Versuchsaufbau funktioniert allerdings nur für kleine Wassertropfen. Liegt die Kontaktläche zwischen Tropfen und Oberfläche im Zentimeterbereich, hat die Gravitation einen Einfluss auf das Ausbreitungsverhalten des Tropfens.

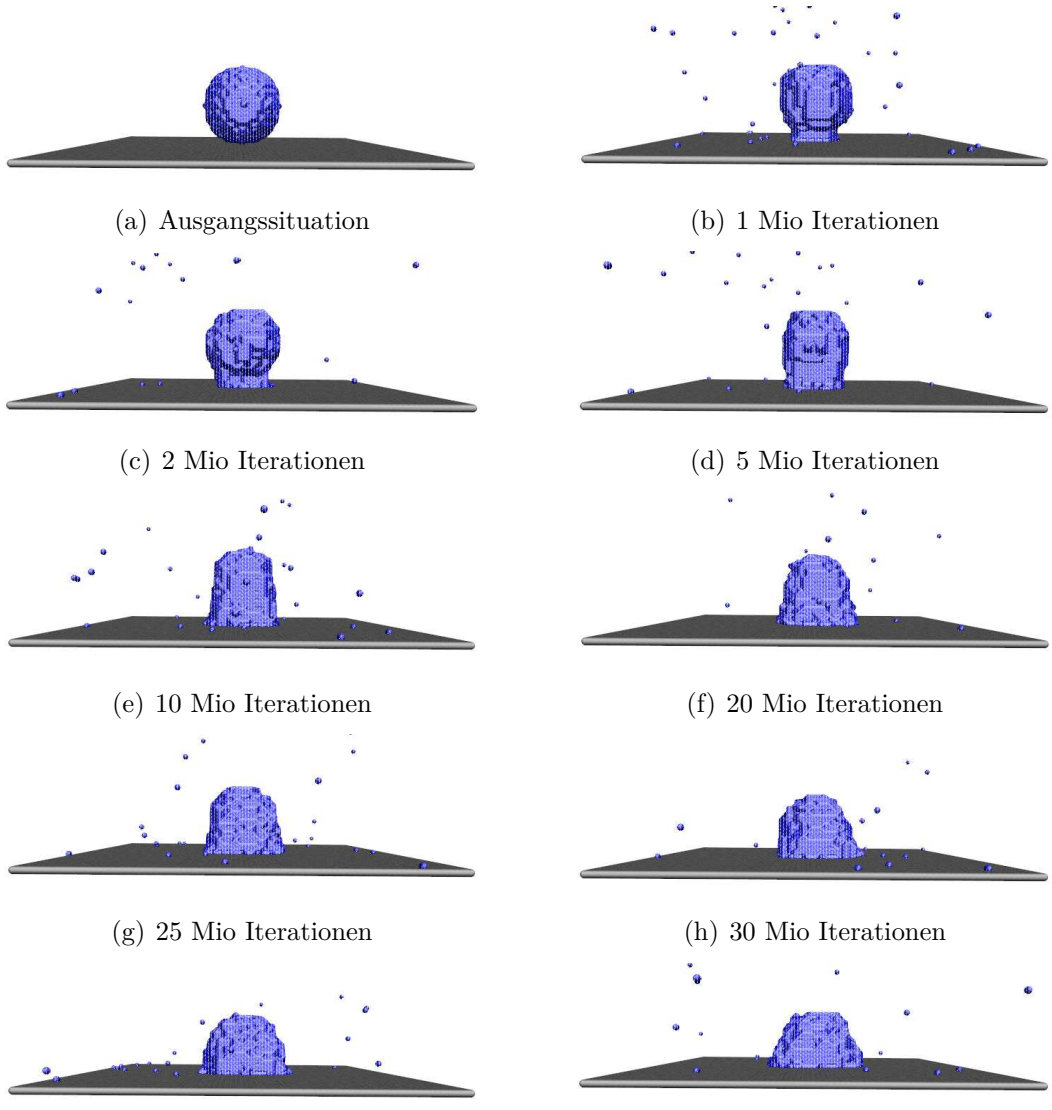
Die Autoren des Artikels folgern, dass die zeitliche Ausbreitung eines Wassertropfens auf dieser Oberfläche mithilfe zweier Prozesse charakterisiert werden: Zunächst beobachtet man eine sehr schnelle Ausbreitung proportional zu $\sqrt{t}$. Nach einer für die Tropfengröße charakteristischen Zeit τ nimmt der Ausbreitungsradius nur noch proportional zu $t^{1/10}$ zu. Im ersten Regime, bei dem $r(t)$ durch die im Wassertropfen wirkenden Kapillarwellen dominiert wird, ergibt sich die charakteristische Ausbreitungszeit τ, die proportional zu $\sqrt{\rho R/\gamma}$ ist. Hierbei ist R der Ausgangsradius des

Tropfens, ρ die Dichte und γ die Oberflächenspannung von Wasser. Im zweiten Ausbreitungsregime für $t > \tau$ ergibt sich eine Proportionalität von r zu t^{α}. α liegt hierbei, wie bereits erwähnt, in der Größenordnung von 0,1 und entspricht somit dem klassischen Wert für einen Zustand, in dem es ein Gleichgewicht zwischen Viskosität und Kapillarität gibt. Für einen Tropfen mit einem Ausgangsradius im Millimeterbereich liegt diese charakteristische Zeit τ in der Größenordnung von 1 ms. Überträgt man dies auf die Tropfen, die mithilfe des kinetischen Modells simuliert wurden, dann liegt die charakteristische Zeit im µs-Bereich, da die Ausgangsradien zwischen 25 µm und 75 µm liegen. Dies erklärt auch nochmals, warum die, zu den Momentaufnahmen gehörenden, Zeitschritte aus Abb. 4.31 - 4.33 deutlich kleiner als die experimentell auf der mm-Skala beobachteten Zeitschritte sind.

Die Autoren von Lit.[191] bestimmen diese Gesetzmäßigkeiten ebenfalls über eine doppelt-logarithmische Auftragung des Ausbreitungsradius $r(t)$ über der Zeit, allerdings ohne die Verwendung einer Normierung für unterschiedliche Tropfengrößen. Die doppelt-logarithmisch aufgetragenen Ausbreitungsradien verlaufen für alle untersuchten Tropfengrößen parallel mit einer Steigung von 0,5 im ersten Ausbreitungsbereich. Dieses Resultat stimmt mit den experimentellen Daten aus dem Artikel von Bird et al.[185] überein, deren Autoren bei einem Kontaktwinkel von 3° diesselbe Steigung ableiten konnten.

Insgesamt ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse des kinetischen Modellansatzes mit den experimentellen Daten. Da das Modell mit sehr einfachen Ansätzen, was die Wechselwirkung zwischen einzelnen Voxeln anbelangt, arbeitet, kann nicht erwartet werden, dass die simulierten Daten quantitativ für jede Eigenschaft übereinstimmen. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass es eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment hinsichtlich der Tropfenformen, des Ausbreitungsradius $r(t)$ und der analysierten Steigungen aus den doppelt-logarithmischen Auftragungen, die denselben Trend und dieselbe Größenordnung liefern, gibt. Die Parameter ω_0 und $E_{ab,0}$ wurden für $R = 25$ µm angefittet, was einer typischen Porengröße im GDL-Substrat entspricht. Daher sind Wassertropfen in ähnlicher Größenordnung in dieser zu erwarten. Das Modell gibt den zeitlichen Verlauf für Vorgänge mit ähnlich großen Tropfen näherungsweise richtig wieder. Damit ist es für Simulationen in GDLs geeignet. Im Kanal dagegen sind z.B. wesentlich größere Tropfen zu erwarten, was allerdings nicht Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit war.

Für die Validierung des kinetischen Modells hinsichtlich seiner Fähigkeit, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand korrekt wiederzugeben, wurde ein Vergleich



(a) Ausgangssituation (b) 1 Mio Iterationen

(c) 2 Mio Iterationen (d) 5 Mio Iterationen

(e) 10 Mio Iterationen (f) 20 Mio Iterationen

(g) 25 Mio Iterationen (h) 30 Mio Iterationen

(i) 35 Mio Iterationen (j) 40 Mio Iterationen

Abb. 4.39: KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche zum Vergleich mit den LB-Simulationen aus Lit.[186] Der Kontaktwinkel von Wasser gegenüber dieser Oberfläche hat einen Wert von 60°.

mit Ergebnissen aus LB Simulationen durchgeführt. Dupuis et al.[186] untersuchten ebenfalls die Ausbreitung eines Wassertropfens auf einer homogenen Oberfläche. Sie verwenden, wie bereits in Kapitel 2.8 beschrieben, ein dreidimensionales LB Modell für die Simulation von Wassertropfen mit Radien im mesoskaligen Bereich. Die simulierte Oberfläche hat einen Kontaktwinkel von 60° gegen Wasser. Die Systemgröße beträgt 80 x 80 x 40 Voxel.

Um bei akzeptablen Rechenzeiten zu bleiben, wurde die Größe des Wassertropfens wiederum deutlich kleiner gewählt. Der hierfür gewählte Ausgangsradius beträgt 50 µm. Abb. 4.39 zeigt für ausgewählte Iterationen die Ausbreitung des Wassertropfens auf einer solchen Oberfläche. An dieser Stelle wird auf die Ausgabe von Zeitschritten verzichtet, da die Autoren des Artikels von Dupuis et al.[186] ebenfalls nur die zugehörige Anzahl an Iterationen, nicht jedoch tatsächliche Zeitschritte angeben. Ein qualitativer Vergleich mit diesen Simulationsergebnissen zeigt, dass das vorliegende kinetische MC Modell die Ausbreitung des Wassertropfens auf der Oberfläche in korrekter Weise wiedergibt. Nach Erreichen eines stationären Zustands stellt sich ein Kontaktwinkel von ca. 60° gegenüber der Oberfläche ein. Das kinetische MC Modell ist demnach auch in der Lage den stationären Zustand in geeigneter Weise zu simulieren. Im Gegensatz zum LB Modell von Dupuis et al. benötigt die Simulation, die mittels kinetischer MC durchgeführt wurde, 2000 mal soviele Iterationen, bis der simulierte Wassertropfen den Gleichgewichtszustand erreicht. Andererseits erfordert die einzelne KMC Iteration wenig Rechenaufwand, wodurch Simulationen auf einzelnen CPUs innerhalb weniger Tage möglich sind.

4.7.2 Simulationen auf zwei unterschiedlichen Oberflächen

Die korrekte Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei unterschiedlichen Oberflächen, kann durch den Vergleich mit Simulationsergebnissen aus der Dissertation von Donath[69] oder dem Artikel von Dupuis und Yeomans[187] überprüft werden. Dazu wurden folgende Szenarien simuliert:

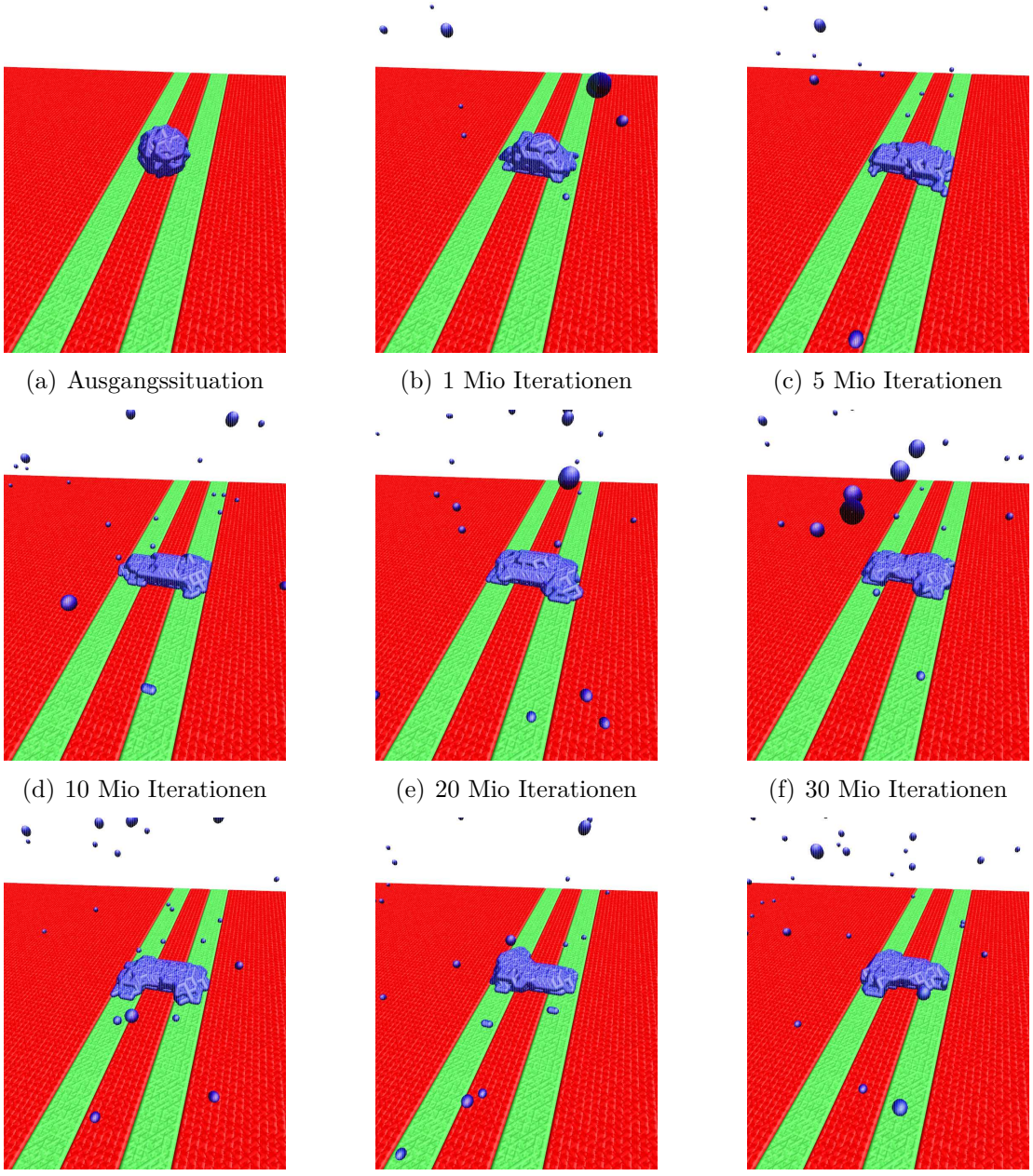
- hydrophobe Oberfläche (100° gegen Wasser) mit hydrophilen Streifen (47° gegen Wasser)
- hydrophobe Oberfläche (140° gegen Wasser) mit hydrophilen Streifen (65° gegen Wasser)

- hydrophile Oberfläche (64° gegen Wasser) mit hydrophilen Streifen (5° gegen Wasser)

Die Ergebnisse, die sich mithilfe des kinetischen Modells ergeben, sind in Abb. 4.40 - 4.43 für unterschiedliche Iterationsschritte dargestellt. Die in Abb. 4.40 und 4.41 vorgestellten Simulationsergebnisse können qualitativ mit den Ergebnissen aus Lit.,[69] Abb. 7.25, verglichen werden, die ebenfalls eine "schmetterlingsartige" Ausbreitung für einen mittig, zwischen den beiden hydrophilen Streifen, platzierten Wassertropfen aufzeigen.

Die Simulationsergebnisse aus Abb. 4.42 und 4.43 können wiederum qualitativ mit den LB-Ergebnissen aus dem Artikel von Dupuis und Yeomans[187] verglichen werden. Der hier untersuchte Wassertropfen wird, genau wie in der zitierten Veröffentlichung,[187] einmal mittig zwischen den beiden hydrophilen Streifen platziert und einmal etwas näher an den linken hydrophilen Streifen. Im ersten Szenario in Abb. 4.42 ist eine "schmetterlingsartige" Ausbreitung des Wassertropfens zu erwarten. Diese ist deutlich zu erkennen und stimmt qualitativ sehr gut mit den Simulationsergebnissen des LB Modells von Dupuis und Yeomans überein. Der Tropfen im zweiten Szenario ist nicht mittig platziert. Folglich ist es für den Wassertropfen günstiger, sich ausschließlich auf dem näher gelegenen linken hydrophilen Streifen anzulagern, was dieser, wie Abb. 4.43 zeigt, auch tut. Somit stimmt auch dieses Ergebnis qualitativ mit den LB-Simulationen von Dupuis und Yeomans überein. Ein quantitativer Vergleich ist hier jedoch nicht möglich, da bei den LB-Simulationen keine Verküpfung der Iterationen mit Zeitschritten angegeben wurde.

Abschließend kann festgehalten werden, dass mithilfe der experimentellen Daten aus den Artikeln von Bird et al.[185] und Biance et al.[191] ein Fitten der bis dahin unbekannten Parameter $E_{ab,0}$ und ω_0 und eine anschließende Validierung der Simulationsergebnisse möglich war. Das kinetische Modell ist in der Lage die untersuchten Trends richtig wiederzugeben. Darüber hinaus resultiert sogar eine semi-quantitativ richtige Zeitachse.

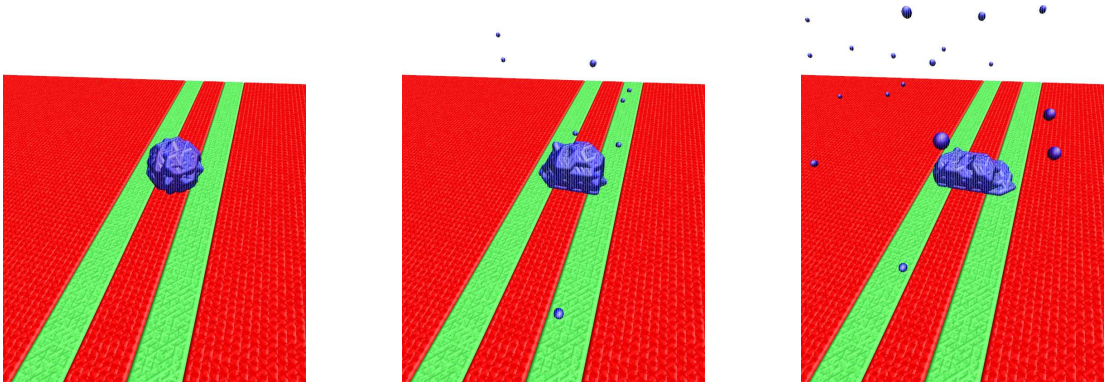


(a) Ausgangssituation (b) 1 Mio Iterationen (c) 5 Mio Iterationen

(d) 10 Mio Iterationen (e) 20 Mio Iterationen (f) 30 Mio Iterationen

(g) 40 Mio Iterationen (h) 50 Mio Iterationen (i) 60 Mio Iterationen

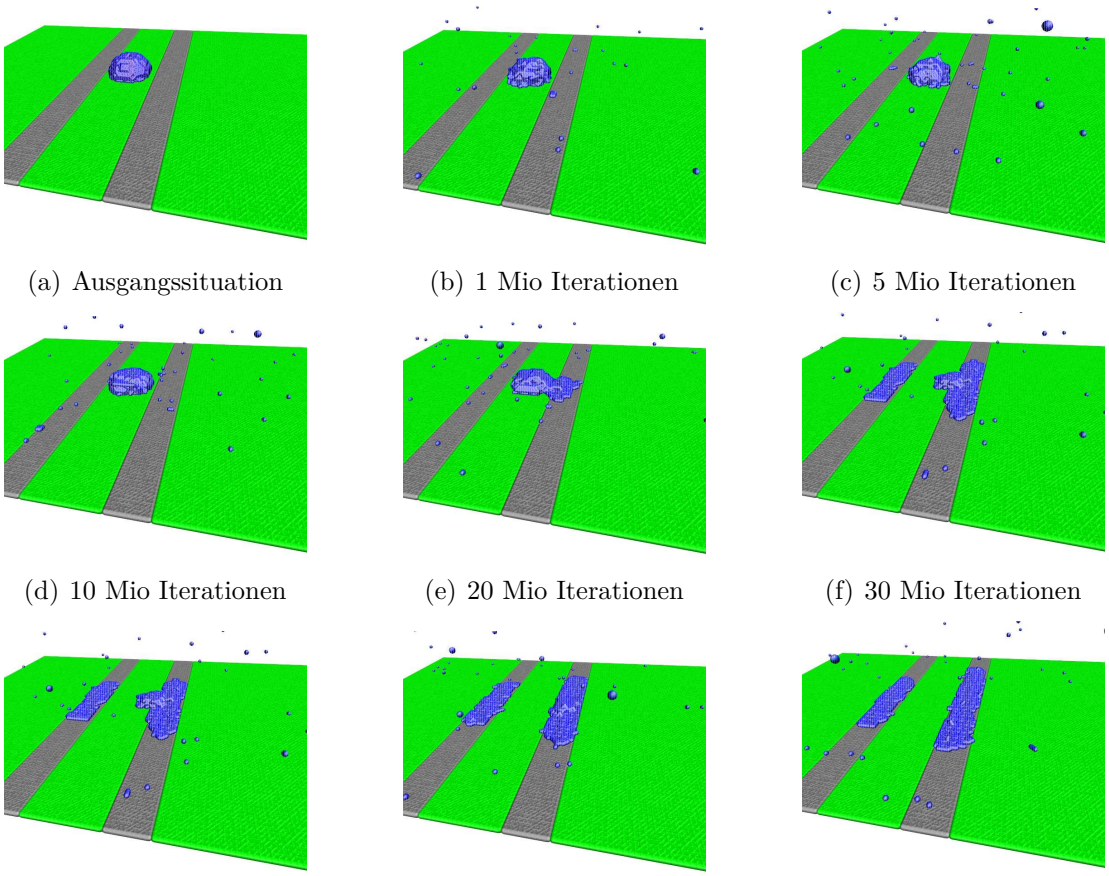
Abb. 4.40: KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen. Die roten Flächen haben hier einen Kontaktwinkel von 100° gegenüber Wasser, die grünen einen Kontaktwinkel von 47°.



(a) Ausgangssituation (b) 1 Mio Iterationen (c) 5 Mio Iterationen

(d) 10 Mio Iterationen (e) 20 Mio Iterationen (f) 30 Mio Iterationen

Abb. 4.41: KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen. Die roten Flächen haben hier einen Kontaktwinkel von 140° gegenüber Wasser, die grünen einen Kontaktwinkel von 65°.

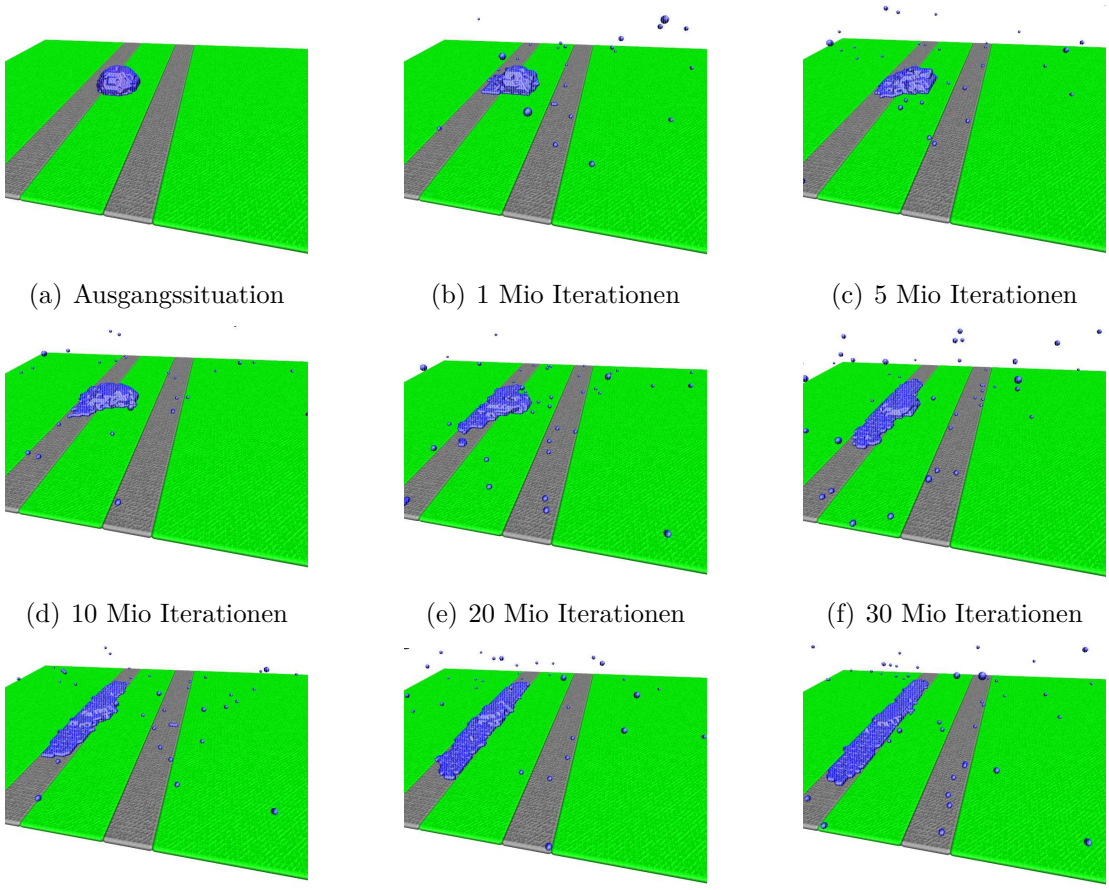


(a) Ausgangssituation (b) 1 Mio Iterationen (c) 5 Mio Iterationen

(d) 10 Mio Iterationen (e) 20 Mio Iterationen (f) 30 Mio Iterationen

(g) 40 Mio Iterationen (h) 50 Mio Iterationen (i) 60 Mio Iterationen

Abb. 4.42: KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen. Die in grün dargestellte Fläche hat einen Kontaktwinkel von 64° gegen Wasser, die graue Oberfläche hat einen Kontaktwinkel von 5°. Der Wassertropfen wird zu Beginn der Simulation mittig zwischen den beiden grauen Streifen plaziert.



(a) Ausgangssituation (b) 1 Mio Iterationen (c) 5 Mio Iterationen

(d) 10 Mio Iterationen (e) 20 Mio Iterationen (f) 30 Mio Iterationen

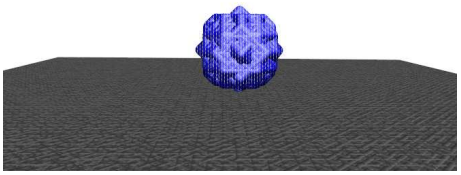
(g) 40 Mio Iterationen (h) 50 Mio Iterationen (i) 60 Mio Iterationen

Abb. 4.43: KMC Simulation des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen. Die in grün dargestellte Fläche hat einen Kontaktwinkel von 64° gegen Wasser, die graue Oberfläche hat einen Kontaktwinkel von 5°. Der Wassertropfen wird zu Beginn der Simulation näher an den linken grauen Streifen gesetzt.

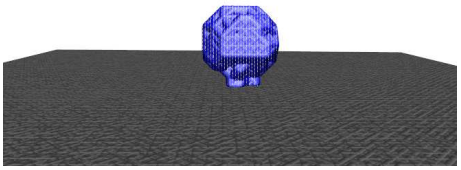
4.7.3 Mittlere Wasserverteilung beim kinetischen Modellansatz

Da bei MC Simulationen immer auch Übergänge in energetisch ungünstige Zustände möglich sind, beispielsweise einzelne Wasservoxel, die in einer Einzelkonfiguration quasi frei im Raum schweben, sollte für eine statistische Belastbarkeit der Ergebnisse stets eine mittlere Wasserverteilung betrachtet werden. Bei kanonischen oder großkanonischen MC Simulationen wird dazu normalerweise der Gleichgewichtszustand selbst betrachtet. Dementsprechend werden solange MC Iterationen durchgeführt, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Für eine mittlere Wasserverteilung werden für das sich bereits im Gleichgewicht oder einem stationären Zustand befindende System eine ausreichende Anzahl an weiteren Iterationen durchgeführt und über diese gemittelt. Beim kinetischen MC Modell hingegen beobachtet man primär die Einstellung des Gleichgewichts und nicht den Gleichgewichtszustand selbst. Es ist demnach nicht garantiert, in einem Simulationslauf alle relevanten Konfigurationen und Prozesse erfassen zu können. Vielmehr müssen für eine bestimmte Ausgangssituation eigentlich mehrere Simulationen durchgeführt werden. Anschließend kann für jeden beliebigen Iterationsschritt bzw. den damit verknüpften Zeitpunkt eine mittlere Verteilung berechnet werden. Damit erhält man eine mittlere Wasserverteilung des Systems für einen bestimmten Zeitpunkt, gemittelt über mehrere Konfigurationen zum betrachteten Zeitpunkt. Auch hierbei wird im Rahmen dieser Arbeit ein Wasservoxel wiederum nur dann als solches gezählt, wenn es mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt ist.

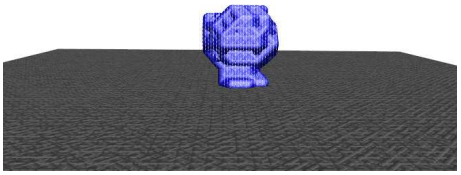
Die bisherige Implementierung des kinetischen Modells ermöglicht die Betrachtung einer Konfiguration nach einer bestimmten Anzahl an Iterationen. Für jeden ausgegebenen Iterationsschritt wird außerdem der zugehörige Zeitschritt angegeben. Nach Abschnitt 3.4.3 wird für die Aktualisierung der Uhr jeweils die Summe R_i über alle möglichen Raten und eine Zufallszahl ρ_2 benötigt. Demnach gibt es kleine Unterschiede in den Zeitschritten der Einzelkonfigurationen für einen bestimmten Iterationsschritt. Für die Berechnung der mittleren Wasserverteilungen des Systems für einen bestimmten Iterationsschritt wird hier angenommen, dass die zeitlichen Unterschiede in den Einzelkonfigurationen keinen wesentlichen Einfluss auf die Mittelung selbst haben. Der zum Iterationsschritt zugeordnete Zeitschritt ist daher der Mittelwert der Zeitschritte der Einzelkonfigurationen. Im Folgenden werden nun die mittleren Wasserverteilungen für einige ausgewählte Systeme vorgestellt.



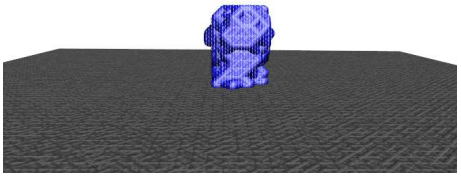
(a) Ausgangssituation / 0 µs



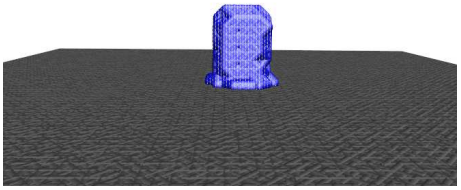
(b) 5000 Iterationen / 0,27 µs



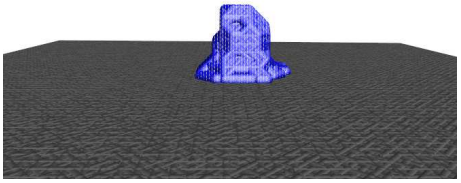
(c) 20000 Iterationen / 0,92 µs



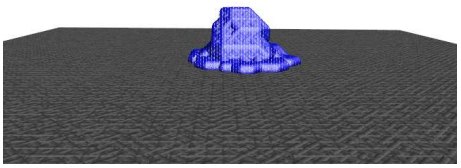
(d) 50000 Iterationen / 2,0 µs



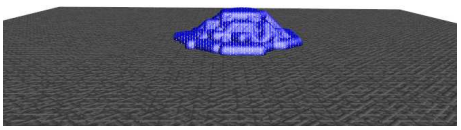
(e) 100000 Iterationen / 3,2 µs



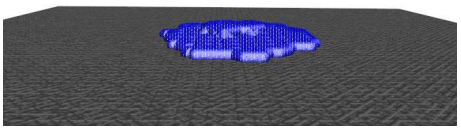
(f) 500000 Iterationen / 9,2 µs



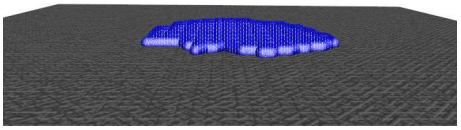
(g) 1 Mio Iterationen / 15 µs



(h) 2 Mio Iterationen / 25 µs

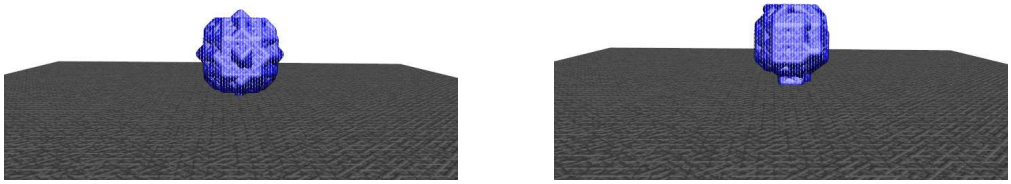


(i) 5 Mio Iterationen / 51 µs



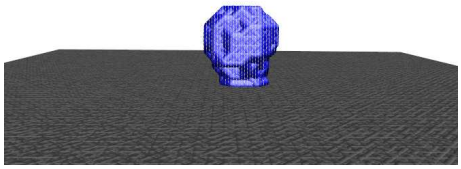
(j) 10 Mio Iterationen / 98 µs

Abb. 4.44: Mittlere Wasserverteilung des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche. Der Kontaktwinkel von Wasser gegenüber dieser Oberfläche hat hier einen Wert von 3°. Der anfängliche Tropfenradius hat einen Wert von 25 µm. Ein Voxel wird als Wasser betrachtet, wenn es mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt ist.

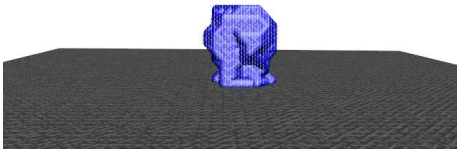


(a) Ausgangssituation / 0 µs

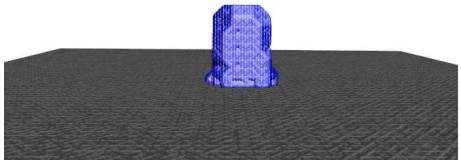
(b) 5000 Iterationen / 0,24 µs



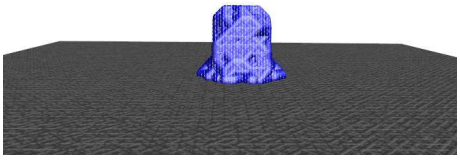
(c) 20000 Iterationen / 0,83 µs



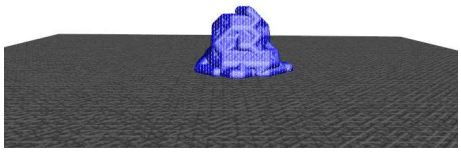
(d) 50000 Iterationen / 1,8 µs



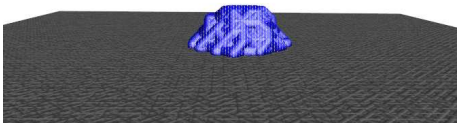
(e) 100000 Iterationen / 3,0 µs



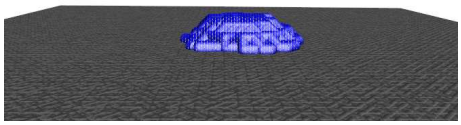
(f) 500000 Iterationen / 8,5 µs



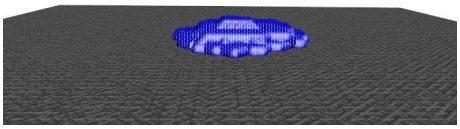
(g) 1 Mio Iterationen / 14 µs



(h) 2 Mio Iterationen / 24 µs

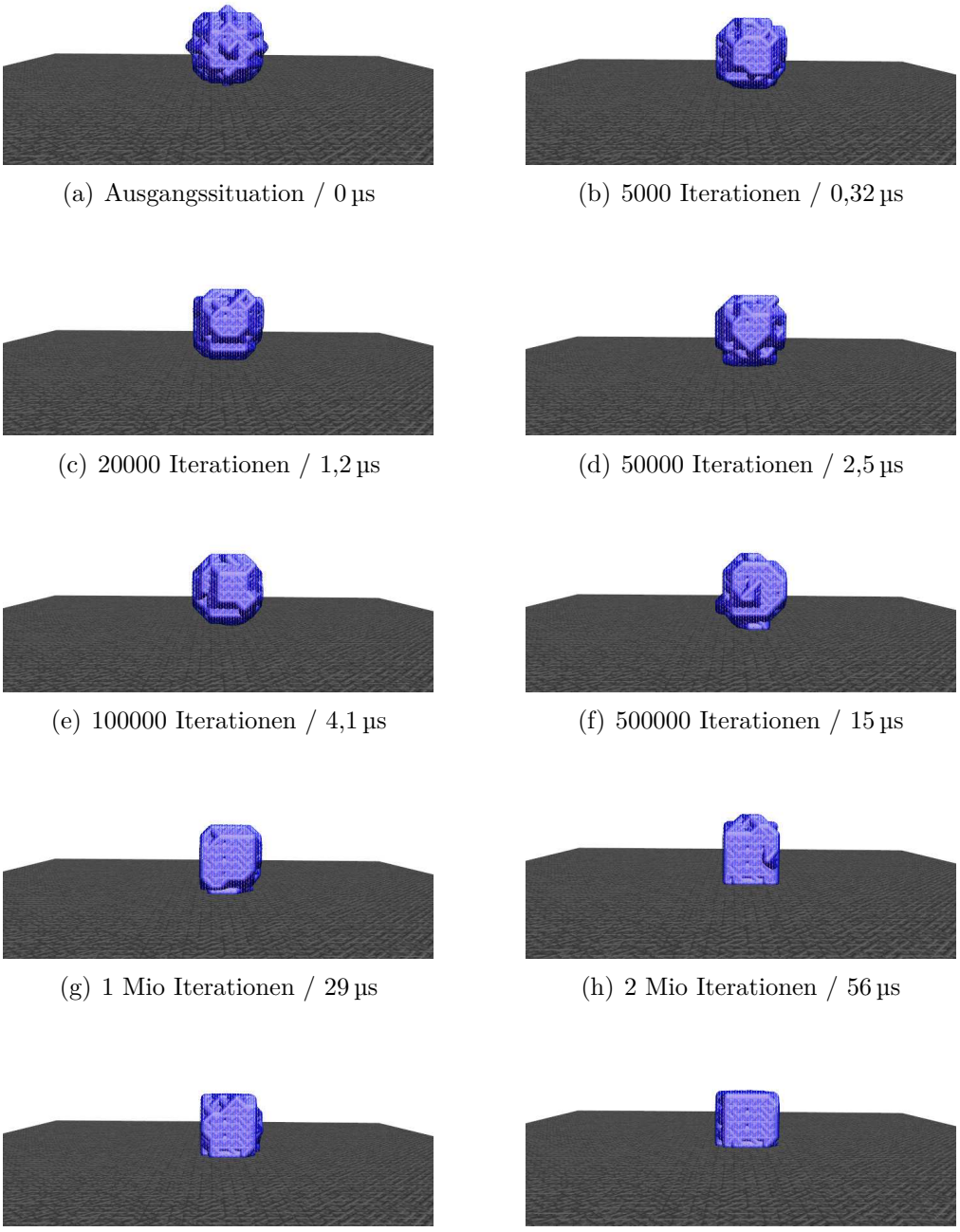


(i) 5 Mio Iterationen / 47 µs



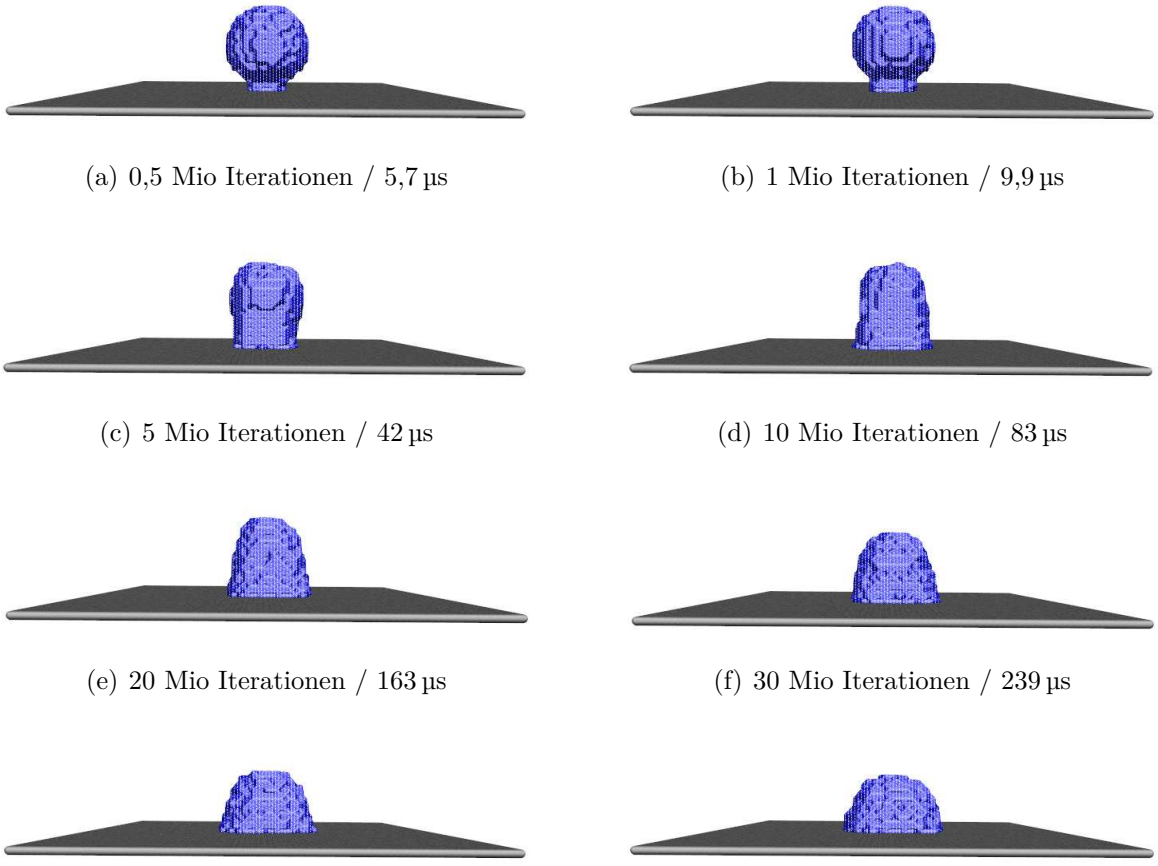
(j) 10 Mio Iterationen / 86 µs

Abb. 4.45: Mittlere Wasserverteilung des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche. Der Kontaktwinkel von Wasser gegenüber dieser Oberfläche hat hier einen Wert von 43°. Der anfängliche Tropfenradius hat einen Wert von 25 µm. Ein Voxel wird als Wasser betrachtet, wenn es mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt ist.



(a) Ausgangssituation / 0 µs
(b) 5000 Iterationen / 0,32 µs
(c) 20000 Iterationen / 1,2 µs
(d) 50000 Iterationen / 2,5 µs
(e) 100000 Iterationen / 4,1 µs
(f) 500000 Iterationen / 15 µs
(g) 1 Mio Iterationen / 29 µs
(h) 2 Mio Iterationen / 56 µs
(i) 5 Mio Iterationen / 136 µs
(j) 10 Mio Iterationen / 270 µs

Abb. 4.46: Mittlere Wasserverteilung des zeitlichen Verlaufs der Ausbreitung eines Tropfens auf einer glatten Oberfläche. Der Kontaktwinkel von Wasser gegenüber dieser Oberfläche hat hier einen Wert von 117°. Der anfängliche Tropfenradius hat einen Wert von 25 µm. Ein Voxel wird als Wasser betrachtet, wenn es mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt ist.



(a) 0,5 Mio Iterationen / 5,7 µs

(b) 1 Mio Iterationen / 9,9 µs

(c) 5 Mio Iterationen / 42 µs

(d) 10 Mio Iterationen / 83 µs

(e) 20 Mio Iterationen / 163 µs

(f) 30 Mio Iterationen / 239 µs

(g) 40 Mio Iterationen / 317 µs

(h) 50 Mio Iterationen / 395 µs

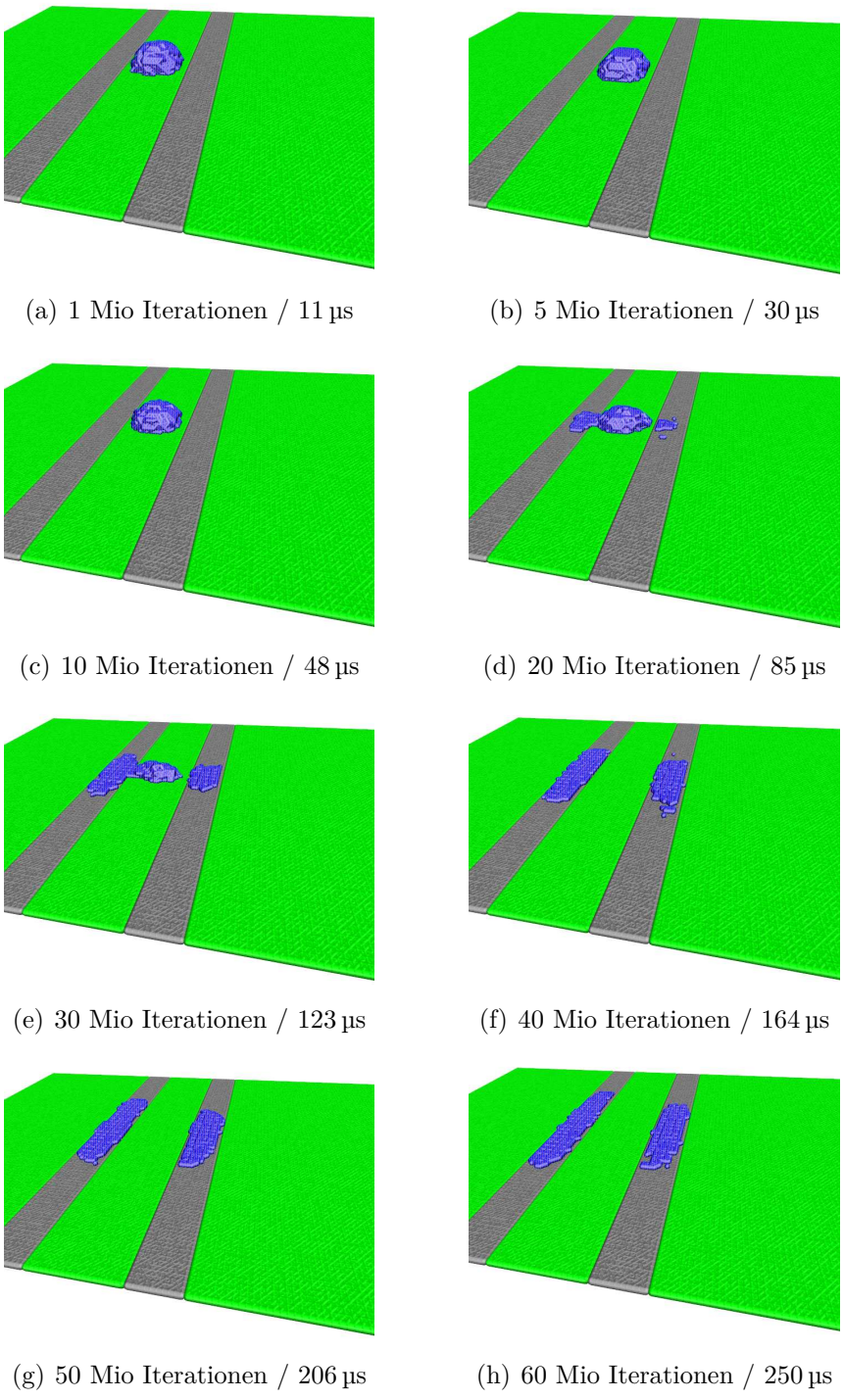
Abb. 4.47: Mittlerer zeitlicher Verlauf der Ausbreitung eines Wassertropfens auf einer glatten Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von 60° gegenüber Wasser. Der anfängliche Tropfenradius hat einen Wert von 50 µm. Ein Voxel wird als Wasser betrachtet, wenn es mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt ist.

In den Abb. 4.44 - 4.47 sind die mittleren Wasserverteilungen für die Ausbreitung von Wassertropfen auf homogenen Oberflächen mit unterschiedlichen Benetzungseigenschaften für verschiedene Iterations- bzw. mittlere Zeitschritte dargestellt. Für die betrachteten Systeme wurden jeweils fünf Simulationen mit einem Ausgangsradius von 25 µm durchgeführt. Eine Untersuchung unterschiedlicher Tropfenradien war im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich, da das Erreichen des Gleichgewichtszustands bei Simulationen mit größeren Ausgangstropfenradien einen großen Zeitaufwand impliziert.

Für jeden Iterationsschritt konnte demnach eine mittlere Verteilung aus fünf möglichen Konfigurationen für einen bestimmten mittleren Zeitschritt gewonnen werden. Im Vergleich zu den in Abschnitt 4.7.1 dargestellten Simulationsergebnissen konnte durch die Mittelung über mehrere Konfigurationen eine deutlich glattere Tropfenform erzielt werden, bei der es keine frei im Raum schwebenden Wassertröpfchen, die energetisch sehr ungünstige Zustände darstellen, gibt. Weiterhin wurden für die einzelnen Simulationen so viele Iterationen durchgeführt, dass auch die zur jeweiligen Oberfläche gehörende stationäre Wasserverteilung mit dem entsprechenden Kontaktwinkel gegenüber der Oberfläche erreicht wurde.

In Abschnitt 4.7.2 wurde bereits die Ausbreitung von Wassertropfen auf zwei unterschiedlich benetzenden Oberflächen vorgestellt. Hierbei wurde ein Wassertropfen entweder mittig oder leicht versetzt zwischen zwei hydrophile Streifen gesetzt. Die zeitliche Entwicklung wurde jedoch für jedes System nur für eine mögliche Konfiguration veranschaulicht. Die Ergebnisse zeigten, dass ein mittig platzierter Tropfen sich zum einen, wie man erwarten würde, gleichmäßig auf den beiden hydrophilen Streifen ausbreitet (siehe Abb. 4.40 oder Abb. 4.42) oder sich zum anderen nur auf einem der beiden Streifen ausbreitet (siehe Abb. 4.41). Dieses Verhalten ist physikalisch plausibel, da leichte Differenzen zu Beginn der Simulation den Tropfen “ein wenig” nach links oder rechts versetzen können, was eine Ausbreitung auf nur einem der beiden hydrophileren Streifen zur Folge hat. Insbesondere bei solchen Systemen mit mehreren möglichen Konfigurationen für den Gleichgewichtszustand bietet sich die Betrachtung von mittleren Verteilungen für die jeweiligen Zeitschritte und den Gleichgewichtszustand an, da nur auf diese Weise das zu erwartende Verhalten wiedergegeben werden kann.

In Abb. 4.48 sind die mittleren Wasserverteilungen des in Abb. 4.42 in Abschnitt 4.7.2 bereits vorgestellten Systems dargestellt. Für die Berechnung einer mittleren Verteilung wurden für das Ausgangssystem zehn Simulationen gestartet. Da für diese Art



(a) 1 Mio Iterationen / 11 µs

(b) 5 Mio Iterationen / 30 µs

(c) 10 Mio Iterationen / 48 µs

(d) 20 Mio Iterationen / 85 µs

(e) 30 Mio Iterationen / 123 µs

(f) 40 Mio Iterationen / 164 µs

(g) 50 Mio Iterationen / 206 µs

(h) 60 Mio Iterationen / 250 µs

Abb. 4.48: Mittlerer zeitlicher Verlauf der Ausbreitung eines Wassertropfens auf zwei verschiedenen Oberflächen. Hierbei wurde jeweils über zehn Simulationen gemittelt. Die in grün dargestellte Fläche hat einen Kontaktwinkel von 64° gegen Wasser, die graue Oberfläche hat einen Kontaktwinkel von 5°. Der anfängliche Tropfenradius hat einen Wert von 75 µm. Der Wassertropfen wird zu Beginn der Simulation mittig zwischen den beiden grauen Streifen plaziert. Ein Voxel wird als Wasser betrachtet, wenn es mit einer Wahrscheinlichkeit von 70% mit Wasser belegt ist.

System mehrere Ausprägungen bzw. Gleichgewichtszustände möglich sind, muss eine deutlich größere Anzahl an Simulationen durchgeführt werden, um im Mittel das zu erwartende Verhalten zu erhalten. Für einen exakt mittig zwischen zwei hydrophileren Streifen (grau dargestellt) platzierten Tropfen wird erwartet, dass er sich schmetterlingsartig auf den Streifen ausbreitet. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands sollte auf jedem Streifen annähernd die gleiche Menge an flüssigem Wasser zu finden sein.

Die in Abb. 4.48 für unterschiedliche Iterationen bzw. Zeitschritte dargestellten mittleren Wasserverteilungen konnten das zu erwartende Verhalten bestätigen. Der Wassertropfen breitet sich nahezu gleichmäßig auf beiden hydrophileren Streifen (grau dargestellt) aus. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der LB-Simulationen aus dem Artikel von Dupuis und Yeomans[187] zeigt auch hier eine sehr gute Übereinstimmung des Verlaufs und der letztendlich erlangten Tropfenform. Allerdings wird im referenzierten Artikel auf die Angabe von Zeitschritten verzichtet, es sind nur Iterationen angegeben.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass der Vergleich mit veröffentlichten LB-Simulationen eine sehr gute qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse zeigte. Allerdings liefert keines dieser eher aufwendigen Modelle Zeitangaben, wodurch kein quantitativer Vergleich möglich ist. Jedoch stimmen neben den qualitativen Verläufen auch die erhaltenen Gleichgewichtszustände gut überein.

Kapitel 5

Diskussion

Nachdem nun die einzelnen Modellkonzepte und ihre jeweils erzielten Ergebnisse detailliert vorgestellt wurden, sollen die Modelle abschließend hinsichtlich ihrer jeweiligen Fähigkeiten und ihrer Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Brennstoffzellenentwicklung eingeordnet und bewertet werden.

5.1 Charakterisierung und Bewertung der einzelnen Modelle

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit existierte bereits eine Grundidee für ein MC Modell auf der µm-Skala. Nachdem dieses neu implementiert, verbessert und wesentlich weiterentwickelt wurde, konnte mit dieser resultierenden Ausgangsversion des kanonischen MC Modells ein stationärer Betriebszustand nachgebildet werden, der eine Abschätzung der Wasserverteilung in der porösen GDL-Struktur erlaubt. Eine wesentliche Fähigkeit dieses Modells besteht in der Simulation der Wasserverteilung in Abhängigkeit der Benetzungseigenschaften des verwendeten GDL-Materials. Auf diese Weise war es möglich, einen sogenannten Schwellwert für den Verlust der Hydrophobierung der GDL-Fasern abzuschätzen. Unter Bedingungen, die den Transport größerer Mengen Flüssigwasser durch die GDL erwarten lassen, gibt dieser Schwellwert an, welcher prozentuale Anteil an hydrophilen Poren dazu führt, dass sich durchgängige Wasseransammlungen von der MPL bis hinein in den Kanal ausbilden und es somit zu einer Einschränkung des Gastransports durch die GDL kommt. Insbesondere liegt also im entscheidenden Bereich ein stark nicht-linearer Zusammenhang zwischen dem

Verlust an Hydrophobierung und der Wassermenge in der GDL vor. Dieser Wert ist abhängig vom untersuchten GDL-Material und der vorliegenden Porenradienverteilung. So zeigte sich, dass der Schwellwert bei einer realen GDL-Struktur bei deutlich höheren PTFE-Bedeckungsgraden als beispielsweise bei einer künstlich erzeugten Struktur liegt. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der deutlich inhomogeneren Porenradienverteilung. Dasselbe quantitative Verhalten inklusive der Existenz des Schwellwertes konnte auch in Pore Network (PN) Simulationen beobachtet werden.[83]

Da in dieser ersten Version des MC Modells keine "echten" Oberflächenenergien berücksichtigt werden konnten, es aber im Hinblick auf die Umsetzung eines realistischeren Modells sinnvoll ist, mit experimentellen Werten arbeiten zu können, wurde eine realistischere Energieberechnung entwickelt. Diese hat weiterhin den Vorteil, dass die am ZSW vorhandenen Charakterisierungsmöglichkeiten, die die experimentelle Bestimmung eines inneren Kontaktwinkels für GDL-Materialien erlauben, genutzt werden konnten. Bei dieser neuen Energieberechnung werden nur die Wassermoleküle berücksichtigt, die einen tatsächlichen Beitrag zur Grenzflächenenergie liefern, zum anderen kann somit auch eine Wechselwirkung mit der Gasphase realisiert werden. Diese neue Umsetzung der Energieberechnung, bei der zunächst nur eine reine Teilchenbewegung bei konstanter Teilchenzahl, Temperatur und Druck (N, V, T-Ensemble) simuliert wurde, konnte mithilfe einfacher Systeme auf die korrekte Wiedergabe der Benetzungseigenschaften überprüft werden. Hierfür wurde die Ausbildung verschiedener Tropfenformen auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen durch Vorgabe der zugehörigen Kontaktwinkel untersucht. Es zeigte sich, dass sich selbst bei einem vorgegebenen Kontaktwinkel $>90°$ eine realistische Tropfenkontur einstellt.

Der stationäre Betrieb von Brennstoffzellen ist ein wesentlicher Bestandteil des Untersuchungsspektrums der MC Modellierung. Je nachdem, wie eine PEMFC betrieben wird, können sich in unterschiedlichen Bereichen der GDL kondensierende oder auch verdampfende Bedingungen einstellen. Diese werden im Wesentlichen durch die Befeuchtung der Reaktionsgase bestimmt und können in Form von relativen Feuchten direkt gemessen werden, allerdings in der Regel nur am Zellein- oder -ausgang. Ausgehend von diesem Hintergrund wurde ein Konzept für ein großkanonisches Modell entwickelt, das die Simulation einer stationären Wasserverteilung über die Vorgabe von Temperatur und relativer Feuchte sowie GDL-spezifischen, experimentell gemessenen Benetzungseigenschaften ermöglicht. Das großkanonische Modell sieht neben der Teilchenbewegung auch die Verdunstung von flüssigem Wasser und die Kondensation aus der Gasphase vor. Es war möglich, experimentell bestimmte Wasserverteilungen aus

quasi in-situ Synchrotron-Tomographien für die Validierung dieses Modells heranzuziehen. Hierbei zeigte sich, dass das großkanonische Modell die Wasserverteilung im Innern der GDL in sehr guter Übreinstimmung mit dem Experiment wiedergibt.

Tab. 5.1: Zusammenfassung der Kernmerkmale der einzelnen MC Modelle.

Modell	Art der Wechselwirkung	Ensemble	Einsetzbarkeit
Ausgangsversion	Paarwechselwirkungen auf der Basis von geschätzten Werten für die Oberflächenenergien	(N, V, T)	mittlere Wasserverteilung in Abhängigkeit der GDL-Hydrophobierung
kanonisches Modell	exp. gemessene Werte für die Oberflächenenergien	(N, V, T)	Simulation von makroskopischen Tropfen auf unterschiedlichen Oberflächen
großkanonisches Modell	exp. gemessene Werte für die Oberflächenenergien	(µ, V, T)	Simulation einer mittleren Wasserverteilung bei verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten
kinetisches Modell	exp. gemessene Werte für die Oberflächenenergien	Verknüpfung von Simulationsschritten mit Zeitschritten	Ausbreitung von makroskopischen Tropfen auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen; zukünftig: Verknüpfung mit Stromdichten möglich

Der Betriebszustand einer Brennstoffzelle kann unter anderem durch die Parameter relative Feuchte, Druck und Temperatur, sowie die bei vorgegebener Stromdichte gemessene Spannung charakterisiert werden. Diese Stromdichte ist direkt mit der Reaktionsrate und damit mit der Entstehung von Wasser verknüpft. Dadurch sollte es möglich sein, einen direkten, quantitativen Zusammenhang zwischen der Entstehungsrate von Wasser und einer MC Iteration abzuleiten. Für die Realisierung dieser Verküpfung war ein Übergang zu einem kinetischen Modellansatz nötig. Ausgehend von der bereits vorhandenen Umsetzung der Teilchenbewegung wurde eine zusätzliche Ablösearbeit definiert, die das Berechnen von Raten ermöglicht. Auf diese Weise

konnte erreicht werden, dass die Ausbreitung eines runden Tropfens auf verschiedenen Oberflächen zeitlich und im Sinne des resultierenden Gleichgewichtszustandes korrekt nachgebildet wird. Die zugehörige Zeitskala wurde weiterhin für Tropfenradien im Bereich einiger 10 µm mithilfe experimentell zugänglicher Daten validiert. Somit konnte ein Ansatz für ein kinetisches MC Modell geschaffen werden, der letztendlich die Untersuchung von zeitrelevanten Aspekten wie beispielsweise den Flüssigwasserdurchsatz durch die Poren der GDL ermöglichen wird.

In Tabelle 5.1 sind die wesentlichen Merkmale der verschiedenen MC Modelle noch einmal kurz zusammengefasst.

5.2 Bedeutung der Modelle für die Brennstoffzellenentwicklung, Ausblick

Die in dieser Arbeit entwickelten MC Modelle bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl an leistungsoptimierenden Parametern einer PEMFC zu untersuchen, ohne die jeweiligen Materialien zu produzieren oder jede Kombination an Parametern in einem echten Zellbetrieb zu testen. Die Simulationen erlauben einen ersten Einblick in die Wasserverteilung im GDL-Inneren für unterschiedliche Betriebsparameter oder Materialzusammenstellungen. Dies alleine ist experimentell sehr aufwändig bzw. schwer zugänglich beispielsweise über quasi-in-situ Synchrotron-Tomographie. Auf diese Weise können Betriebsbedingungen, die eine Alterung der GDL beispielsweise durch das Auftreten großer Mengen an Flüssigwasser in deren Poren begünstigen, identifiziert werden. Weiterhin kann die Leistungsfähigkeit neuer Materialien zunächst abgeschätzt werden, so dass schließlich nur GDLs, die sich in den Simulationen als vielversprechend erwiesen haben, in die Produktion gehen und schließlich am Teststand selbst getestet werden.

Zukünftig sollen die vorgestellten MC Modelle mit variablen Voxelgrößen arbeiten können. Damit wird es zum einen möglich sein, die Eingangsparameter des Modells auf die Auflösung der jeweils vorliegenden GDL-Struktur anzupassen, zum anderen soll versucht werden, mit deutlich kleineren Voxelgrößen zu simulieren. Auf diese Weise sollen auch Einblicke in die Wasserverteilung im Bereich der MPL-Poren auf der 100 nm-Skala gelingen. Auf der Basis des hier vorgestellten kinetischen Modells wird es möglich sein, einfache zeitaufgelöste Simulationen unter geeigneten Bedingungen, insbesondere unter Vorgabe einer festen Rate für das durchgeleitete Flüssigwasser in

der GDL, durchzuführen. Darüber hinaus sollen auch Verdampfungs- und Kondensationsraten Gegenstand einer künftigen Erweiterung des kinetischen Modells sein. Auf diese Weise kann eine Proportionalität zum produzierten Strom und dem Ein- bzw. Austrag von flüssigem oder gasförmigen Wasser hergestellt werden.

Letztendlich sollte es somit künftig gelingen, Zeit und Geld, die bislang in die Produktion vieler unterschiedlicher GDL-Versuchsmaterialien investiert wurden, einzusparen und stattdessen in die systematische Variation bzw. die gezielte Entwicklung vielversprechender Materialien zu investieren. Dementsprechend sollte es auch möglich sein, die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit der Komponente GDL weiter zu optimieren und auf diese Weise auch die Lebensdauer und Leistung des gesamten Brennstoffzellenstacks zu erhöhen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung von Brennstoffzellen wie beispielsweise der Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle (PEMFC) ist im Hinblick auf die Entwicklung umweltfreundlicher Energieträger und alternativer Antriebstechnologien interessant. Ein ausgeglichener Wasserhaushalt in der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) ist entscheidend für die Leistung und die Lebensdauer der PEMFC. Die Gasdiffusionslage (GDL) liefert hierfür einen entscheidenden Beitrag, da sie zum einen für die gleichmäßige Verteilung der Reaktandengase und zum anderen für den Austrag des entstehenden Produktwassers verantwortlich ist. Unter trockenen Betriebsbedingungen sorgt die GDL dafür, dass die MEA ausreichend befeuchtet wird, indem sie das entstehende Produktwasser über die mikroporösen Schicht (MPL) zurückhält. Bei sehr feuchten Betriebsbedingungen hingegen muss die GDL eine Flutung der MEA durch das entstehende Flüssigwasser verhindern. In diesem Fall sorgt sie dafür, dass das Produktwasser in die Strömungsverteilerplatten transportiert wird, wo es anschließend über den Gasstrom ausgetragen werden kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf die resultierenden Wasseransammlungen in einer PEMFC-GDL mithilfe von Monte Carlo (MC) Simulationen. Das Augenmerk der MC Simulationen war hierbei auf feuchte Betriebsbedingungen, bei denen man Flüssigwasser in den Poren der GDL vorfindet, gerichtet.

Eine bereits existierende Grundidee eines MC Modells wurde zunächst neu implementiert, verbessert und weiterentwickelt, so dass der Einfluss der PTFE-Bedeckung auf die Verteilung und die Menge des flüssigen Wassers im GDL-Inneren untersucht werden konnte. Hierbei war es möglich, einen sogenannten Schwellwert für den Verlust an Hydrophobierung der GDL-Oberfläche zu finden, ab dem sich die Poren der GDL

mit durchgängigen Wasseransammlungen von der MPL bis in den Kanal füllen und auf diese Weise den Gastransport durch die GDL wesentlich einschränken.

Mithilfe einer neuen Umsetzung der Energieberechnung konnten die bis dahin verwendeten Schätzwerte für die Oberflächenenergien durch direkt experimentell zugängliche Daten ersetzt werden. Dieses neue kanonische Modell ermöglicht somit eine realistischere Energieberechnung, da nun Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien direkt berücksichtigt werden. Die Simulationen von Wassertropfen auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen zeigten die korrekte Ausbildung der Grenzfläche Wasser / Luft für die vorgegebenen Kontaktwinkel.

Die darauf folgende Erweiterung zu einem großkanonischen MC Modell erlaubte die zusätzliche Verdampfung von Wasser bzw. die Kondensation aus der Gasphase. Ob an einer bestimmten Stelle verdampft oder kondensiert wird, hängt hierbei von Volumen- und Oberflächeneigenschaften ab, es werden sowohl die jeweiligen chemische Potentiale als auch die zugehörigen Grenzflächenenergien berücksichtigt. Auf diese Weise können die Simulationen die resultierende Wasserverteilung für verschiedene Betriebsbedingungen, die sich über die Vorgabe unterschiedlicher Temperaturen, Druckwerte und relativer Feuchten charakterisieren lassen, liefern. Die gewonnenen Simulationsergebnisse konnten durch einen Vergleich mit experimentellen Daten aus Synchrotronmessungen verifiziert werden.

Für die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Ausbreitung von Wassertropfen auf unterschiedlich benetzenden Oberflächen wurde außerdem ein kinetischer Modellansatz entwickelt und mithilfe experimenteller Daten validiert. Das hierfür eingeführte Modell für die Prozessraten setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Ein Anteil ist für die Minimierung der Oberflächen zuständig, der andere für das Ablösen des betrachteten Wasservoxels aus seiner Nachbarschaft. Die Verknüpfung von MC Iterationen mit zugehörigen Zeitschritten soll es zukünftig ermöglichen, die Ausbreitung von Flüssigwasser in der GDL bei unterschiedlichen Stromdichten zu simulieren.

Ein zukünftiger Schritt für die Weiterentwicklung des kinetischen MC Modells liegt in der Umsetzung geeigneter Verdampfungs- und Kondensationsraten, um künftig ein weites Spektrum an unterschiedlichen Betriebsbedingungen abdecken zu können.

Die vorgestellten Simulationsmodelle erlauben die Untersuchung einer Vielzahl von Faktoren, die den Wasserhaushalt in einer PEMFC-GDL beeinflussen können. Abhängig von den jeweiligen zu untersuchenden Parametern kann das jeweils passende MC Modell ausgewählt werden. Auf diese Weise ist es möglich, sowohl die Auswirkun-

gen von unterschiedlichen Materialzusammensetzungen der GDL-Strukturen als auch den Einfluss äußerer Betriebsparameter auf die Wasserverteilungen im Innern der GDL abzuschätzen, ohne dafür kostenintensive Brennstoffzellentests in Kombination mit beispielsweise entsprechenden Visualisierungsverfahren durchführen zu müssen.

Literaturverzeichnis

1. Barbir, F. *Pem Fuel Cells: Theory and Practice*; Academic Press; Academic Press, 2012.

2. U.S. Department of Energy, *2011 Fuel Cell Technologies Market Report*; Technical Report, 2012.

3. Arvay, A.; Yli-Rantala, E.; Liu, C.-H.; Peng, X.-H.; Koski, P.; Cindrella, L.; Kauranen, P.; Wilde, P.; Kannan, A. *Journal of Power Sources* **2012**, *213*, 317 – 337.

4. Gostick, J. T.; Ioannidis, M. A.; Fowler, M. W.; Pritzker, M. D. *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 433 – 444, XIth Polish Conference on Fast Ionic Conductors 2008.

5. Mathur, V. K.; Crawford, J. In *Recent trends in fuel cell science and technology*; Basu, S., Ed.; Springer, 2007, Chapter 4, pp 116–128.

6. Mathias, M.; Roth, J.; Fleming, J.; Lehnert, W. In *Diffusion media materials and characterization*; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A., Eds.; Wiley Online Library, 2010; Chapter 46, pp 1–21.

7. Ji, M.; Wei, Z. *Energies* **2009**, *2*, 1057–1106.

8. Sinha, P. K.; Mukherjee, P. P.; Wang, C.-Y. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3089–3103.

9. Hoogers, G. *Fuel Cell Technology Handbook*; Handbook Series for Mechanical Engineering; Taylor & Francis, 2002.

10. Larminie, J.; Dicks, A.; McDonald, M. S. *Fuel cell systems explained*; Wiley Chichester, 2003; Vol. 2.

11. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*; Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. A., Eds.; John Wiley & Sons Ltd, 2003; Vol. 1.

12. Kurzweil, P. *Brennstoffzellentechnik*; Studium und Praxis; Vieweg, 2003.

13. Kuchling, H. *Taschenbuch der Physik*; Fachbuchverlag Leipzig, 2001.

14. Hamann, C.; Vielstich, W. *Elektrochemie*; John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005.

15. Quick, C. Ph.D. thesis, Universität Ulm, 2009.

16. Shah, R. K. In *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*; Springer, 2007, pp 1–9.

17. Mathur, R. B.; Maheshwari, P. H.; Dhami, T. L.; Tandon, R. P. *Electrochimica acta* **2007**, *52*, 4809–4817.

18. Fuller, T.; Hartnig, C.; Ramani, V.; Uchida, H.; Gasteiger, H. A.; Cleghorn, S.; Strasser, P.; Zawodzinski, T.; Jones, D.; Shirvanian, P.; Jarvi, T.; Zelenay, P.; Lamy, C.; Bele, P. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 9*; ECS transactions Nr. 1; Electrochemical Society, 2009.

19. Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A. *Journal of Membrane Science* **2005**, *259*, 10–26.

20. Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C. *Applied Energy* **2011**, *88*, 981–1007.

21. Motupally, S.; Becker, A. J.; Weidner, J. W. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147*, 3171–3177.

22. Zawodzinski, T. A.; Davey, J.; Valerio, J.; Gottesfeld, S. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 297–302.

23. O'Hayre, R.; Cha, S.; Colella, W.; Prinz, F. *Fuel Cell Fundamentals*; John Wiley & Sons, 2009.

24. Gode, P. Ph.D. thesis, KTH Stockholm, 2004.

25. Wilson, M. S.; Gottesfeld, S. *Journal of applied electrochemistry* **1992**, *22*, 1–7.

26. Litster, S.; McLean, G. *Journal of Power Sources* **2004**, *130*, 61–76.

27. Ahluwalia, R. K.; Wang, X.; Kwon, J.; Rousseau, A.; Kalinoski, J.; James, B.; Marcinkoski, J. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 4619–4630.

28. Morozan, A.; Jousselme, B.; Palacin, S. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1238–1254.

29. Soboleva, T.; Malek, K.; Xie, Z.; Navessin, T.; Holdcroft, S. *ACS applied materials & interfaces* **2011**, *3*, 1827–1837.

30. Mehta, V.; Cooper, J. S. *Journal of Power Sources* **2003**, *114*, 32 – 53.

31. Quick, C.; Ritzinger, D.; Lehnert, W.; Hartnig, C. *Journal of Power Sources* **2009**, *190*, 110 – 120.

32. Staiti, P.; Poltarzewski, Z.; Alderucci, V.; Maggio, G.; Giordano, N.; Fasulo, A. *Journal of applied Electrochemistry* **1992**, *22*, 663–667.

33. Zhan, Z.; Xiao, J.; Li, D.; Pan, M.; Yuan, R. *Journal of Power Sources* **2006**, *160*, 1041–1048.

34. Gostick, J. T.; Ioannidis, M. A.; Fowler, M. W.; Pritzker, M. D. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 576 – 579.

35. Spernjak, D.; Fairweather, J.; Mukundan, R.; Rockward, T.; Borup, R. L. *Journal of Power Sources* **2012**, *214*, 386–398.

36. Stanic, V.; Hoberecht, M. *Electrochemical Society Inc* **2004**, 1891.

37. Kitahara, T.; Konomi, T.; Nakajima, H. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 2202–2211.

38. Park, G.-G.; Sohn, Y.-J.; Yang, T.-H.; Yoon, Y.-G.; Lee, W.-Y.; Kim, C.-S. *Journal of Power Sources* **2004**, *131*, 182–187.

39. Qi, Z.; Kaufman, A. *Journal of Power Sources* **2002**, *109*, 38 – 46.

40. Lin, G.; Van Nguyen, T. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, A1942–A1948.

41. Yau, T. C.; Cimenti, M.; Bi, X.; Stumper, J. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 9437–9444.

42. Flückiger, R.; Freunberger, S. A.; Kramer, D.; Wokaun, A.; Scherer, G. G.; Buchi, F. N. *PSI Electrochemistry Laboratory Annual Report* **2006**, *2007*, 27.

43. Bazylak, A.; Sinton, D.; Liu, Z.; Djilali, N. *Journal of Power Sources* **2007**, *163*, 784–792.

44. Kandlikar, S. G. *Heat Transfer Engineering* **2008**, *29*, 575–587.

45. Wang, C.-Y. *Chemical Reviews-Columbus* **2004**, *104*, 4727–4766.

46. Lu, Z.; Daino, M. M.; Rath, C.; Kandlikar, S. G. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 4222 – 4233.

47. Nam, J. H.; Lee, K.-J.; Hwang, G.-S.; Kim, C.-J.; Kaviany, M. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2009**, *52*, 2779–2791.

48. Nam, J. H.; Kaviany, M. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2003**, *46*, 4595–4611.

49. Litster, S.; Sinton, D.; Djilali, N. *Journal of Power Sources* **2006**, *154*, 95–105.

50. Kandlikar, S. G.; Lu, Z.; Lin, T. Y.; Cooke, D.; Daino, M. *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 328–337.

51. Manke, I.; Hartnig, C.; Grünerbel, M.; Lehnert, W.; Kardjilov, N.; Haibel, A.; Hilger, A.; Banhart, J.; Riesemeier, H. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 174105.

52. Manke, I.; Hartnig, C.; Kardjilov, N.; Messerschmidt, M.; Hilger, A.; Strobl, M.; Lehnert, W.; Banhart, J. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 244101–244101.

53. Hartnig, C.; Manke, I.; Kuhn, R.; Kardjilov, N.; Banhart, J.; Lehnert, W. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 134106.

54. Pasaogullari, U.; Wang, C. Y. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A399–A406.

55. Vogel, H. *Gerthsen Physik*; Springer-Lehrbuch; Springer, 1995.

56. Pasaogullari, U.; Wang, C.-Y. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4359 – 4369.

57. Ramos-Alvarado, B.; Sole, J. D.; Hernandez-Guerrero, A.; Ellis, M. W. *Journal of Power Sources* **2012**, *218*, 221–232.

58. Wu, T. C.; Djilali, N. *Journal of Power Sources* **2012**, *208*, 248–256.

59. Gerteisen, D.; Heilmann, T.; Ziegler, C. *Journal of Power Sources* **2008**, *177*, 348 – 354.

60. Sahimi, M. *Flow and transport in porous media and fractured rock*; Wiley-VCH, 2012.

61. Dullien, F. A. L. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*; Elsevier Science, 1991.

62. Mukherjee, P. P.; Kang, Q.; Wang, C.-Y. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 346–369.

63. Wu, W.; Jiang, F. M.; Dong, Z. Q. *Applied Mechanics and Materials* **2011**, *66*, 1708–1713.

64. Nguyen, P. T.; Berning, T.; Djilali, N. *Journal of Power Sources* **2004**, *130*, 149–157.

65. Wang, Z. H.; Wang, C. Y.; Chen, K. S. *Journal of Power Sources* **2001**, *94*, 40–50.

66. Wolf-Gladrow, D. A. *Lattice-gas cellular automata and lattice Boltzmann models: an introduction*; Springer Verlag, 2000.

67. Blunt, M. J. *Current opinion in colloid & interface science* **2001**, *6*, 197–207.

68. Fatt, I. *Trans. AIME* **1956**, *207*, 144–181.

69. Donath, S. *PhD Thesis*, Universität Erlangen-Nürnberg, 2011.

70. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*; Oxford University Press, Oxford, 1990.

71. Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*; Academic Press, 2002.

72. Rapaport, D. C. *The art of molecular dynamics simulation*; Cambridge University Press, 2004.

73. Haile, J. M. *Molecular dynamics simulation: elementary methods*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 1992.

74. Siegel, N. P.; Ellis, M. W.; Nelson, D. J.; Von Spakovsky, M. R. *Journal of Power Sources* **2004**, *128*, 173–184.

75. Scholta, J.; Escher, G.; Zhang, W.; Küppers, L.; Jörissen, L.; Lehnert, W. *Journal of power sources* **2006**, *155*, 66–71.

76. Shimpalee, S.; Beuscher, U.; Van Zee, J. W. *Journal of power sources* **2006**, *163*, 480–489.

77. Bazylak, A.; Sinton, D.; Djilali, N. *Journal of Power Sources* **2008**, *176*, 240–246.

78. Hirt, C. W.; Nichols, B. D. *Journal of computational physics* **1981**, *39*, 201–225.

79. Le, A. D.; Zhou, B. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 5278–5291.

80. Mondal, B.; Jiao, K.; Li, X. *International Journal of Energy Research* **2011**, *35*, 1200–1212.

81. Quan, P.; Zhou, B.; Sobiesiak, A.; Liu, Z. *Journal of Power Sources* **2005**, *152*, 131–145.

82. Luo, G.; Ji, Y.; Wang, C.-Y.; Sinha, P. K. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5332–5341.

83. Kuttanikkad, S. P.; Prat, M.; Pauchet, J. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 1145–1155.

84. Pauchet, J.; Prat, M.; Schott, P.; Kuttanikkad, S. P. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1628 – 1641, 10th International Conference on Clean Energy 2010.

85. Ceballos, L.; Prat, M. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 825–828.

86. Gostick, J. T.; Ioannidis, M. A.; Fowler, M. W.; Pritzker, M. D. *Journal of Power Sources* **2007**, *173*, 277–290.

87. Gostick, J. T. Ph.D. thesis, 2009.

88. Gostick, J. T. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, F731–F743.

89. Hannach, M. E.; Pauchet, J.; Prat, M. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 10796 – 10808.

90. Hannach, M. E.; Prat, M.; Pauchet, J. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18996 – 19006.

91. Wu, R.; Liao, Q.; Zhu, X.; Wang, H. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 11255 – 11267.

92. Hinebaugh, J.; Bazylak, A. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B1382–B1390.

93. Hinebaugh, J.; Fishman, Z.; Bazylak, A. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B1651–B1657.

94. Hinebaugh, J.; Bazylak, A. Pore Network Modeling to Study the Effects of Common Assumptions in GDL Liquid Water Invasion Studies. *Proceedings of ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability & 10th Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, July 23*, 2012.

95. Yablecki, J.; Hinebaugh, J.; Bazylak, A. *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*, F805–F809.

96. Lee, K.-J.; Kang, J. H.; Nam, J. H.; Kim, C.-J. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 3508 – 3512.

97. Lee, K.-J.; Nam, J. H.; Kim, C.-J. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 130–141.

98. Brinkmann, J. P.; Froning, D.; Reimer, U.; Schmidt, V.; Lehnert, W.; Stolten, D. 3D Modeling of One and Two Component Gas Flow in Fibrous Microstructures in Fuel Cells by Using the Lattice-Boltzmann Method. *Meeting Abstracts*, 2012; pp 1336–1336.

99. Thiedmann, R.; Fleischer, F.; Hartnig, C.; Lehnert, W.; Schmidt, V. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, B391–B399.

100. Thiedmann, R.; Hartnig, C.; I.Manke,; Schmidt, V.; Lehnert, W. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, B1339–B1347.

101. Hänel, D. *Molekulare Gasdynamik*; Springer Verlag, 2004.

102. Chen, L.; Luan, H.-B.; Tao, W.-Q. *Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)* **2010**, *1*, 1–11.

103. Shan, X.; Chen, H. *Physical Review E* **1993**, *47*, 1815.

104. Shan, X.; Doolen, G. *Journal of Statistical Physics* **1995**, *81*, 379–393.

105. Shan, X.; Doolen, G. *Physical Review E* **1996**, *54*, 3614.

106. Han, B.; Yu, J.; Meng, H. *Journal of Power Sources* **2012**, *202*, 175–183.

107. Hao, L.; Cheng, P. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 3870–3881.

108. Tabe, Y.; Lee, Y.; Chikahisa, T.; Kozakai, M. *Journal of Power Sources* **2009**, *193*, 24–31.

109. Ben Salah, Y.; Tabe, Y.; Chikahisa, T. *Journal of Power Sources* **2012**, *199*, 85–93.

110. Donath, S.; Götz, J.; Feichtinger, C.; Iglberger, K.; Bergler, S.; Rüde, U. *On the resource requirements of the hyper-scale waLBerla project*; Technical Report, 2007.

111. Feichtinger, C.; Götz, J.; Donath, S.; Iglberger, K.; Rüde, U. *WaLBerla: Exploiting massively parallel systems for lattice Boltzmann simulations*; Technical Report, 2008.

112. Feichtinger, C.; Götz, J.; Donath, S.; Iglberger, K.; Rüde, U. In *Parallel Computing*; Springer, 2009, pp 241–260.

113. Donath, S.; Feichtinger, C.; Götz, J.; Deserno, F.; Iglberger, K.; Mihoubi, C.; Rüde, U. *waLBerla: On implementation details of a localized parallel algorithm for bubble coalescence*; Technical Report, 2009.

114. Donath, S.; Feichtinger, C.; Pohl, T.; Götz, J.; Rüde, U. *Parallel Computational Fluid Dynamics: Recent Advances and Future Directions* **2010**, 318.

115. Donath, S.; Mecke, K.; Rabha, S.; Buwa, V.; Rüde, U. *Computers & fluids* **2011**, *45*, 177–186.

116. Ramos-Alvarado, B.; Hernandez-Guerrero, A.; Ellis, M. W. *Journal of Power Sources* **2012**, *232*, 376–388.

117. Hutzenlaub, T.; Becker, J.; Zengerle, R.; Thiele, S. *Journal of Power Sources* **2013**, *227*, 0e266.

118. Metropolis, N.; Ulam, S. *Journal of the American statistical association* **1949**, *44*, 335–341.

119. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. et al. *The journal of chemical physics* **1953**, *21*, 1087–1092.

120. Ulam, S. M.; von Neumann, J. *Bull. Amer. Math. Soc* **1945**, *51*, 660.

121. Rubinstein, R. Y.; Kroese, D. P. *Simulation and the Monte Carlo method*; Wiley-interscience, 1981; Vol. 707.

122. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Reprint ed.; Oxford University Press Inc., New York, 2009.

123. Kroese, D. P.; Rubinstein, R. Y. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* **2012**, *4*, 48–58.

124. Behrends, E. *Introduction to Markov chains*; Vieweg, 2000; Vol. 228.

125. Sokal, A. D. *Nuclear Physics B-Proceedings Supplements* **1996**, *47*, 172–179.

126. Hastings, W. *Biometrika* **1970**, *57*, 97–109.

127. Schmidt, P. D. V. *Markov Chains and Monte–Carlo Simulation*; 2010.

128. Paul, R.; Rieger, H. *The Journal of chemical physics* **2005**, *123*, 024708.

129. Hashemi, M.; Sahimi, M.; Dabir, B. *Physica A* **1999**, *267*, 1–33.

130. Jain, S.; Acharya, M.; Gupta, S.; Bhaskarwar, A. *Computers & Chemical Engineering* **2003**, *27*, 385–400.

131. Zalc, J. M.; Reyes, S. C.; Iglesia, E. *Chemical engineering science* **2003**, *58*, 4605–4617.

132. Abel, J.; Kornyshev, A. A.; Lehnert, W. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 4253–4259.

133. Van Doormaal, M. A.; Pharoah, J. G. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* **2008**, *59*, 75–89.

134. Tomadakis, M. M.; Sotirchos, S. V. *AIChE Journal* **2004**, *37*, 74–86.

135. Transvalidou, F.; Sotirchos, S. V. *AIChE Journal* **2004**, *42*, 2426–2438.

136. Torquato, S. *Random Heterogenous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*; Springer Verlag, New York, 2002.

137. Mecke, K. R.; Stoyan, D. *Statistical Physics and Spatial Statistics: The Art of Analyzing and Modeling Spatial Structures and Pattern Formation*; Springer, 2000; Vol. 554.

138. Mecke, K. R.; Stoyan, D. *Morphology of Condensed Matter: Physics and Geometry of Spatially Complex Systems, (Lecture Notes in Physics)*; Springer Verlag, Berlin, 2002.

139. Stoyan, D.; Kendall, W. S.; Mecke, J. *BULLETIN (New Series) OF THE AMERICAN MATHEMATICAL SOCIETY* **1987**, *19*, 345pp.

140. Gurau, V.; Bluemle, M. J.; De Castro, E. S.; Tsou, Y.-M.; Jr., J. A. M.; Jr., T. A. Z. *Journal of Power Sources* **2006**, *160*, 1156 – 1162, Special issue including selected papers presented at the International Workshop on Molten Carbonate Fuel Cells and Related Science and Technology 2005 together with regular papers.

141. Wood, D. L.; Rulison, C.; Borup, R. L. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B195–B206.

142. Fishman, J. Z.; Leung, H.; Bazylak, A. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9144 – 9150, The 1st Iranian Conference On Hydrogen & Fuel Cell.

143. Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546–551.

144. Cassie, A. B. D. *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, *3*, 11–16.

145. Gostick, J. T.; Fowler, M. W.; Ioannidis, M. A.; Pritzker, M. D.; Volfkovich, Y. M.; Sakars, A. *Journal of power sources* **2006**, *156*, 375–387.

146. Wang, E. D.; Shi, P. F.; Du, C. Y. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 555–558.

147. Lee, C.; Mérida, W. *Journal of power sources* **2007**, *164*, 141–153.

148. Pai, Y. H.; Ke, J. H.; Huang, H. F.; Lee, C. M.; Zen, J. M.; Shieu, F. S. *Journal of power sources* **2006**, *161*, 275–281.

149. Park, S.; Popov, B. N. *Fuel* **2009**, *88*, 2068–2073.

150. Jiao, K.; Li, X. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9095–9103.

151. Benziger, J.; Nehlsen, J.; Blackwell, D.; Brennan, T.; Itescu, J. *Journal of Membrane Science* **2005**, *261*, 98–106.

152. Washburn, E. W. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 273–283.

153. Owens, D. K.; Wendt, R. C. *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*, 1741–1747.

154. Parry, V.; Appert, E.; Joud, J.-C. *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 2474–2478.

155. Chen, G.; Zhang, H.; Ma, H.; Zhong, H. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8185 – 8192.

156. Thielmann, F. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1037*, 115 – 123, Estimation of Physicochemical Properties by Chromatographic and Electrophoretic Techniques.

157. Jones, M. D.; Young, P.; Traini, D. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2012**, *64*, 285 – 293, Lactose as a carrier for inhalation products.

158. Raula, J.; Thielmann, F.; Naderi, M.; Lehto, V.-P.; Kauppinen, E. I. *International Journal of Pharmaceutics* **2010**, *385*, 79 – 85.

159. Uhlmann, P.; Schneider, S. *Journal of Chromatography A* **2002**, *969*, 73 – 80, First International Conference on Inverse Gas Chromatography.

160. Rückriem, M.; Inayat, A.; Enke, D.; Gläser, R.; Einicke, W.-D.; Rockmann, R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *357*, 21 – 26, Characterization of Porous Materials: From Angstroms to MillimetersA Collection of Selected Papers presented at the Fifth International Workshop CPM-5.

161. Van Oss, C. J.; Good, R. J.; Chaudhury, M. K. *Langmuir* **1988**, *4*, 884–891.

162. Della Volpe, C.; Siboni, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *195*, 121 – 136.

163. Della Volpe, C.; Maniglio, D.; Siboni, S.; Morra, M. *Journal of Adhesion Science & Technology* **2003**, *17*, 1477.

164. Kannan, A. M.; Munukutla, L. *Journal of Power Sources* **2007**, *167*, 330 – 335.

165. Seidenberger, K.; Wilhelm, F.; Haußmann, J.; Marköttter, H.; Manke, I.; Scholta, J. *Journal of Power Sources* **2013**, *239*, 628 – 641.

166. Dorris, G. M.; Gray, D. G. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *77*, 353 – 362.

167. Dong, S.; Brendlé, M.; Donnet, J. *Chromatographia* **1989**, *28*, 469–472.

168. Good, R. J. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1992**, *6*, 1269–1302.

169. Dupré, A.; Dupré, P. *Théorie mécanique de la chaleur*; Gauthier-Villars, 1869.

170. Krüger, P.; Marköttter, H.; Haussmann, J.; Klages, M.; Arlt, T.; Banhart, J.; Hartnig, C.; Manke, I.; Scholta, J. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5250–5255.

171. Hartnig, C.; Manke, I.; Kuhn, R.; Kleinau, S.; Goebbels, J.; Banhart, J. *Journal of Power Sources* **2009**, *188*, 468–474.

172. Manke, I.; Hartnig, C.; Kardjilov, N.; Riesemeier, H.; Goebbels, J.; Kuhn, R.; Krüger, P.; Banhart, J. *Fuel Cells* **2010**, *10*, 26–34.

173. Kuhn, R.; Scholta, J.; Krüger, P.; Hartnig, C.; Lehnert, W.; Arlt, T.; Manke, I. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5231–5239.

174. Marköttter, H.; Manke, I.; Krüger, P.; Arlt, T.; Haussmann, J.; Klages, M.; Riesemeier, H.; Hartnig, C.; Scholta, J.; Banhart, J. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1001–1004.

175. Marköttter, H.; Manke, I.; Haussmann, J.; Arlt, T.; Klages, M.; Krüger, P.; Hartnig, C.; Scholta, J.; Müller, B.; Riesemeier, H. et al. *Micro & Nano Letters, IET* **2012**, *7*, 689–692.

176. Kardjilov, N.; Manke, I.; Hilger, A.; Strobl, M.; Banhart, J. *Materials Today* **2011**, *14*, 248–256.

177. Hartnig, C.; Manke, I.; Kardjilov, N.; Hilger, A.; Grünerbel, M.; Kaczerowski, J.; Banhart, J.; Lehnert, W. *Journal of Power Sources* **2008**, *176*, 452–459.

178. Manke, I.; Hartnig, C.; Grünerbel, M.; Kaczerowski, J.; Lehnert, W.; Kardjilov, N.; Hilger, A.; Banhart, J.; Treimer, W.; Strobl, M. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 184101.

179. Markötter, H.; Manke, I.; Kuhn, R.; Arlt, T.; Kardjilov, N.; Hentschel, M. P.; Kupsch, A.; Lange, A.; Hartnig, C.; Scholta, J.; Banhart, J. *Journal of Power Sources* **2012**, *219*, 120 – 125.

180. Eller, J.; Rosén, T.; Marone, F.; Stampanoni, M.; Wokaun, A.; Büchi, F. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, B963–B970.

181. Tanner, L. H. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1979**, *12*, 1473.

182. Lelah, M. D.; Marmur, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1981**, *82*, 518–525.

183. De Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*; Springer, 2004.

184. Hardy, W. B. *Philos. Mag* **1919**, *38*, 49.

185. Bird, J. C.; Mandre, S.; Stone, H. A. *Physical review letters* **2008**, *100*, 234501.

186. Dupuis, A.; Briant, A. J.; Pooley, C. M.; Yeomans, J. M. In *Computational Science—ICCS 2003*; Springer, 2003, pp 1024–1033.

187. Dupuis, A.; Yeomans, J. M. *Pramana* **2005**, *64*, 1019–1027.

188. Leopoldes, J.; Dupuis, A.; Bucknall, D. G.; Yeomans, J. M. *Langmuir* **2003**, *19*, 9818–9822.

189. Yeomans, J. M.; Kusumaatmaja, H. *TECHNICAL SCIENCES* **2007**, *55*, 203–210.

190. Parikh, N.; Allen, J. S.; Yassar, R. S. *Fuel Cells* **2012**, *12*, 382–390.

191. Biance, A.-L.; Clanet, C.; Quéré, D. *Physical Review E* **2004**, *69*, 016301.

192. Seidenberger, K.; Wilhelm, F.; Schmitt, T.; Lehnert, W.; Scholta, J. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5317–5324.

193. Vargaftik, N.; Volkov, B.; Voljak, L. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1983**, *12*, 817–820.

194. Malberg, H. *Meteorologie und Klimatologie: Eine Einführung*; Springer-Lehrbuch; Springer, 2002.

195. Frenkel, D. In *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*; Attig, N.; Binder, K.; Grubmüller, H.; Kremer, K., Eds.; John von Neumann Institute for Computing: Jülich, 2004, Vol. 23, pp 29–60.

196. Raymond, E.; Tarbuck, T.; Brown, M. G.; Richmond, G. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 546–556.

197. Garrett, B. C.; Schenter, G. K.; Morita, A. *Chemical reviews* **2006**, *106*, 1355–1374.

198. Braslau, A.; Deutsch, M.; Pershan, P.; Weiss, A.; Als-Nielsen, J.; Bohr, J. *Physical review letters* **1985**, *54*, 114–117.

199. Van Oss, C. J.; Good, R. J. *Journal of Macromolecular Science Chemistry* **1989**, *26*, 1183–1203.

200. Kratzer, P. In *Multiscale Simulation Methods in Molecular Sciences,*; Grotendorst, J.; Attig, N.; Blugel, S.; Marx, D., Eds.; John von Neumann Institute for Computing, 2009, Vol. 42, pp 51–76.

201. Bortz, A. B.; Kalos, M. H.; Lebowitz, J. L. *Journal of Computational Physics* **1975**, *17*, 10–18.

202. Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5th ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

203. Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A.; Musiol, G.; Mühlig, H. *Taschenbuch der mathematik*; Deutsch, 2001.

204. Nordlund, K. *Basics of Monte Carlo simulations*, 2006.

205. Ito, Y.; Heydari, M.; Hashimoto, A.; Konno, T.; Hirasawa, A.; Hori, S.; Kurita, K.; Nakajima, A. *Langmuir* **2007**, *23*, 1845–1850.

206. Zhang, J.; Han, Y. *Langmuir* **2007**, *23*, 6136–6141.

207. Daino, M. M.; Kandlikar, S. G. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5180–5189.

208. Matsumoto, M.; Nishimura, T. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation (TOMACS)* **1998**, *8*, 3–30.

209. Hoshen, J.; Kopelman, R. *Physical Review B* **1976**, *14*, 3438–3445.

210. Knights, S.; Colbow, K.; St-Pierre, J.; Wilkinson, D. *Journal of Power Sources* **2004**, *127*, 127–134.

211. von Böckh, P. *Fluidmechanik: Einführendes Lehrbuch*; Springer Verlag, 2004.

212. Görner, W.; Hentschel, M. P.; Müller, B. R.; Riesemeier, H.; Krumrey, M.; Ulm, G.; Diete, W.; Klein, U.; Frahm, R. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2001**, *467*, 703–706.

213. Banhart, J.; Borbely, A.; Dzieciol, K.; Garcia-Moreno, F.; Manke, I.; Kardjilov, N.; Kaysser-Pyzalla, A.; Strobl, M.; Treimer, W. *International Journal of Materials Research* **2010**, *101*, 1069–1079.

214. Williams, S.; Hilger, A.; Kardjilov, N.; Manke, I.; Strobl, M.; Douissard, P.; Martin, T.; Riesemeier, H.; Banhart, J. *Journal of Instrumentation* **2012**, *7*, P02014.

215. Manke, I.; Markötter, H.; Tötzke, C.; Kardjilov, N.; Grothausmann, R.; Dawson, M.; Hartnig, C.; Haas, S.; Thomas, D.; Hoell, A. et al. *Advanced Engineering Materials* **2011**, *13*, 712–729.

Index

µ-CT, 92, 117

a-priori-Entstehungswahrscheinlichkeit, 61
a-priori-Vernichtungswahrscheinlichkeit, 62
Ablösearbeit, 140, 167
Abrollwinkel, 44
Adhäsion, 48
Adhäsionsenergie, 48
Adsorption, 49
aktivierter Komplex, 83, 87
Aktivierungsenergie, 82, 87, 88
Akzeptanzwahrscheinlichkeit, 59, 75
  für die Teilchenbewegung, 73
  für die Teilchenerzeugung, 73
  für die Teilchenvernichtung, 74
Algorithmus
  Hoshen-Kopelman, 99, 105
  N-fold way, 80
  process-type list, 80
Alterungsstudie, 104
Anfangsverteilung, 37
Aperiodizität, 37
Arrhenius, 82
Ausbreitung
  schmetterlingsartig, 151
Ausbreitungsparameter, 53
Ausbreitungsradius, 139
Ausbreitungszeit
  charakteristische, 143, 147

Benetzbarkeit, 43
  teilweise, 54
  vollständige, 54
Benetzungseigenschaften, 95, 125
  der GDL, 24, 43, 101
  der MPL, 25
Beschichtung
  der GDL, 15, 21, 91, 95
  der MPL, 21
Betriebszustand
  stationär, 60, 165
Bewegung
  eines Wasservoxels, 67
Bindungsenergie, 65
Boltzmann-Verteilung, 41

Chapman-Kolmogorov Gleichung, 78
Charakterisierungsmethoden
  für die GDL, 43
Cluster, 100, 106
Clustergröße
  maximale, 112

de Broglie Wellenlänge
  thermische, 74
Druckgradient, 24

EDX, 16

Einzelfasermessung, 103
electro-osmotic-drag, 23
Energiedifferenz, 59
Entalpie
    freie, 8
Entropie, 8
Erzeugung
    eines Wasservoxels, 69

Faraday-Konstante, 8
Faserbrüche, 104
fingering and channeling mechanism, 23
Flüssigkeitsfilm, 54

Gaskonstante
    allgemeine, 41
Gaspermeabilität, 21
Gastransport, 23
GDL, Gasdiffusionslage, 6, 12, 43, 95, 101
    echte, 109, 117
    künstliche, 90, 105, 117
GDL-Substrat, 22
Gesamtrate, 81
Geschwindigkeitskonstante, 82, 84
    temperaturabhängige, 83
Gewichtungsfaktor, 59
Gibbs'sche freien Energie, 8
Gibbs-Helmholtz-Gleichung, 8
Gleichgewicht
    detailliertes, 79
    dynamisches, 84
Gleichgewichtskonstante, 84
Gleichgewichtsverteilung, 38
Gleichgewichtszustand, 82, 88, 117, 161
    thermodynamischer, 115, 148
Grenzfläche, 54
Grenzflächenenergien, 140
großkanonische Monte Carlo, 71, 96, 115, 166

Haftreibung, 87, 88
Hydrophobierung, 22

IGC, inverse Gaschromatographie, 46, 101, 125
Irreduzibilität, 37

kanonisches MC Modell
    Ausgangsversion, 57, 165
Kapillardruck, 23, 24
Kapillarität, 148
Kapillarkonstante, 45
Kapillarkräfte, 22, 45
Kapillarwellen, 147
Katalysatorschicht, 7, 18
kinetische Monte Carlo, 77, 137, 167
Klasse, 80, 81, 84
Kohlefasergewebe, 14
Kohlefaserpaier
    gefülltes, 14
Kohlefaserpapier, 13
Kohlefaservlies, 14
Kohäsion, 48
Kombinatorik, 86
Komponente der freien Adhäsionsenergie
    spezifische, polare, vii
Komponente der freien Oberflächenenergie
    dispersive, 48
Komprimierung
    der GDL, 23

Kondensation
von Wasser, 76, 96, 166
Kontaktwinkel, 25, 48, 53, 70, 91, 137
innerer, 43, 44, 101, 103, 125
äußerer, 43, 45
Kontaktwinkelverteilung, 126
Konvergenzkriterien, 96

Leerlaufspannung
siehe OCV, 11

Markov-Kette, 36, 77
Markov-Prozess, 77, 84
stationär, 78
Matrix
Akzeptanz-, 40
Auswahl-, 40
stochastische, 36
symmetrische, 40
Übergangs-, 36, 39
Maxwell-Boltzmann Verteilung, 83
MC Iteration, 61
MCMC, Markov Chain Monte Carlo, 35
MEA, Membran-Elektroden-Einheit, 13
Mersenne Twister, 93
Methode
kanonische Monte Carlo, 166
Dorris und Gray, 50, 102
kanonische Monte Carlo, 63, 115
Polarisations-, 50, 102
Stickstoff-B.E.T., 47
Washburn, 44, 103
Metropolis-Hastings-Algorithmus, 39
der statistischen Mechanik, 40
Metropolis-Rate, 79, 87
Mini-Brennstoffzelle, 52, 92, 123
Mischpotential, 11
Modell
CFD, Computational Fluid Dynamics, 27, 28
LB, Lattice Boltzmann, 26, 33, 150
PM, Pore Morphology, 26
PN, Pore Network, 26, 29
Modelle
makroskopische, 26, 27
nano-und mikroskopische, 27
MPL, mikroporöse Schicht, 15, 109

Nachbarschaft, 59, 85, 100
Nernst-Gleichung, 8
Neutronenradiographie, 51
Neutronentomographie, 52
Normalwasserstoffelektrode, 9
Nutzarbeit, 8
reversible, 8

Oberfläche
benetzend, 53
spezifische, 47
Oberflächenbedeckung, 47
Oberflächenenergie, 58, 64, 88, 101
freie, 48, 67
Oberflächenspannung, 25
OCV, open circuit voltage, 7, 11
Owens-Wendt-Verfahren, 44, 103

Paar-Wechselwirkung, 63
PAN-Fasern, 13, 14
PEMFC, 6
Platinbeladung, 18
Polymer-Elektrolyt-Membran, 17
Polymermembran, 6
Porenfüllungsgrad, 98

Potential
chemisches, 71, 74
Prozess, 80
PTFE, 15
PTFE-Bedeckung, 104, 109, 166

quasi in-situ, 52

Randbedingungen
periodische, 58, 109, 125
Rate
Erzeugungs-, 96
für die Bewegung, 87, 167
Vernichtungs-, 96
Ratenvektor, 86
Reaktion
chemische, 82
Kathode, 9
Reaktion, Anode, 9
Reaktionsenthalpie, 9
Reaktionsgeschwindigkeit, 82, 87
Reaktionsgleichung
allgemein, 83
Reversibilität, 39

Schwellwert
des Anteils an hydrophilen Poren, 113, 166
SEA, Surface Energy Analyzer, 46, 67, 101
Sessile-Drop-Methode, 44, 45
Spannungsverluste, 12
Standardaktivierungsenergie, 84
Standardaktivierungsenthalpie, 84
Standardaktivierungsentropie, 84
Standardbedingungen, 8
Stationarität, 37
Stoßtheorie, 83
Streuquerschnitt
differentieller, 83
Strom-Spannungs-Kennlinie, 12
Strömungsverteilerplatte, 19
Synchrotron-Radiographie, 23, 51
Synchrotron-Tomographie, 51, 123, 167
Systemgröße, 72
Säure-Base-Theorie
nach Lewis, 50

Tanner's Gesetz, 53
Teilchenaustausch, 72
Teilhydrophilierung, 23
Tomographiedaten, 93
Transport
baumartiger, 23
Transportpfade, 21, 29, 51
Transportwiderstand, 21
Tropfenexperimente
dynamische, 137

Verdampfung
von Wasser, 75, 96, 166
Vernichtung
eines Wasservoxels, 69
Viskosität, 148
VOF, 28
Voxelgröße, 58

Wahrscheinlichkeit
bedingte, 78
Wahrscheinlichkeitsvektor, 36
Wahrscheinlichkeitsverteilung
stationäre, 38
Wasserbewegung, 75
Wasserdichte, 98

pro Ebene, 99
Wasserhaushalt, 20, 23
Wasserstoffbrückenbindung, 65
Wassertransport, 20
Wasserverteilung, 95
experimentelle, 128
in einer GDL, 52, 61
mittlere, 97, 130, 156
Wechselwirkung, 58
Paar, 58
Wilhelmy-Methode, 45
Wilhelmy-Platten-Methode, 44
Wirkungsgrad
praktischer, 11
theoretischer, 9
thermodynamischer, 10

Young-Dupré Gleichung, 49
Young-Gleichung, 48, 70

Zellspannung
enthalpische, 9
reversible, 8, 9
tatsächliche, 11
thermoneutrale, 9
Zustand
stationär, 96, 144
Zweiphasentransport, 24, 26

Übergangsrate, 84, 89
Übergangswahrscheinlichkeit, 78
Übergangszustand, 83

Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind bislang folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Artikel:

- Seidenberger, K.; Wilhelm, F.; Schmitt, T.; Lehnert, W.; Scholta, J. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5317—5324
- Seidenberger, K. and Wilhelm, F. and Scholta, J. *HZwei* **April 2011**, 17—19
- Seidenberger, K. and Klages, M. and Wilhelm, F. and Scholta, J. *ECS Transactions* **2012**, *42*, 179–190
- Seidenberger, K.; Wilhelm, F.; Haußmann, J.; Markötter, H.; Manke, I.; Scholta, J. *Journal of Power Sources* **2013**, *239*, 628–641

Konferenzbeiträge:

- Seidenberger, K.; Wilhelm, F.; Scholta, J. *Monte Carlo Study on water distribution and degradation mechanism in PEFC GDLs*, Vortrag, *Doktoranden-Workshop im Rahmen des Projektes RuN-PEM*, Ulm, Deutschland, Februar **2010**
- Seidenberger, K.; Wilhelm, F.; Scholta, J. *3D Monte Carlo study on water distribution and degradation mechanisms in PEM fuel cell GDLs*, Poster, *7th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (ModVal 7)*, Morges, Schweiz, März **2010**
- Seidenberger, K,; Wilhelm, F.; Schmitt, T.; Scholta, J. *Estimation of Water Distribution and Degradation Mechanisms in PEMFC GDLs using a 3D Monte Carlo Model*, Poster, *12th Ulm ElectroChemical Talks, UECT*, Ulm, Deutschland, Juni **2010**
- Seidenberger, K,; Wilhelm, F.; Schmitt, T.; Scholta, J. *Analysis of Water Cluster Formation within PEMFC GDLs using a 3D Monte Carlo Model*, Poster, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference, FDFC*, Grenoble, Frankreich, Januar **2011**

- Seidenberger, K,; Wilhelm, F.; Schmitt, T.; Scholta, J. *Monte Carlo Study on Water Cluster Formation and Degradation Mechanisms in PEMFC GDLs*, Vortrag, *SIAM Conference on Computational Science and Engineering*, Reno, Nevada, Februar / März **2011**

- Seidenberger, K,; Wilhelm, F.; Haußmann, J.; Markötter, H.; Manke, I.; Scholta, J. *Grand Canonical Monte Carlo Study on Water Agglomerations within a PEMFC GDL*, Poster, *13th Ulm ElectroChemical Talks, UECT*, Ulm, Deutschland, Juni **2012**

- Seidenberger, K; Wilhelm, F.; Haußmann, J.; Klages, M.; Enz, S.; Markötter, H.; Arlt, T.; Scholta, J. *Monte Carlo Simulations combined with Synchrotron Tomography*, Vortrag, *Besuch der Studenten im Rahmen der 63. Nobelpreisträgertagung*, Ulm, Deutschland, Juli **2013**

Konferenzbeiträge als Co-Autorin:

- Scholta, J.; Seidenberger, K.; Wilhelm, F. *Gas Diffusion Layer (GDL) degradation in polymer electrolyte fuel cells*, Vortrag, *2nd CARISMA International Conference on Progress in MEA Materials for Medium and High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*, La Grande Motte, Frankreich, September **2010**

- Scholta, J.; Wilhelm, F.; Seidenberger, K. *Gas Diffusion Layer (GDL) Degradation Characterization and Assessment*, Vortrag, *Public Workshop on PEM Fuel Cells, Advances and Challenges for Durability and Degradation*, Göteborg, Schweden, März **2011**

- Wilhelm, F.; Seidenberger, K.; Haußmann, J.; Scholta, J; Pauchet, J.; Donath, S.; Mecke, K.; Kehrwald, D; Rensink D. *Multi-Scale Fuel Cell Modelling within the EU Project DECODE: Interactions of GDL Degradation and Water Inventory*, Vortrag, *2nd International Workshop on Degradation Issues of Fuel Cells*, Thessaloniki, Griechenland, September **2011**

- Wilhelm, F.; Seidenberger, K.; Haußmann, J.; Scholta, J; Markötter, H.; Manke, I. *Employing Monte Carlo Simulation Techniques to Study Water Agglomeratiopns within PEMFC GDLs*, Vortrag, *6th JIP Workshop*, Ulm, Deutschland, Juli **2012**

- Klages, M.; Seidenberger, K; Enz, S.; Scholta, J. *Advanced diagnostic techniques for water inventory of gas diffusion layers and flow fields at ZSW*, Vortrag, *Hannover Messe*, Hannover, Deutschland, April **2013**

- Scholta, J.; Haußmann, J.; Klages, M.; Enz, S.; Seidenberger, K.; Markötter, H.; Arlt, T. *Validation of CFD and Monte Carlo Simulations of PEMFCs by means of Neutron and Synchrotron Imaging*, Vortrag, *6th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, PBFC*, Ulm, Deutschland, Juni **2013**

Lebenslauf

Die Inhalte dieser Seite wurden aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mir während meiner Dissertation zur Seite standen.

Ich danke Herrn Professor Dr. Tillmetz für die Möglichkeit in einem so interessanten Themenbereich zu promovieren. Bei Herrn Professor Dr. Schmickler möchte ich mich für die vielen konstruktiven Diskussionen und seine Hilfestellung bei schwierigen Fragestellungen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Florian Wilhelm, der mich vom ersten Tag an bei meiner Promotion unterstützt hat. Neben der Einarbeitung in ein für mich damals völlig neues Themengebiet und eine neue Programmiersprache, fand er immer die Zeit sich meinen vielen Fragen zu Monte Carlo Simulationen, physikalischen Zusammenhängen oder auch der Beseitung von Programmierfehlern zu widmen. Weiterhin möchte ich mich für das Korrekturlesen meiner doch sehr umfangreichen Dissertation bedanken.

Bei Dr. Joachim Scholta und der gesamten Abteilung ECB möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit, die Unterstützung bei diversen Messgeräten, die vielen wertvollen Diskussionen und das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Ein großer Dank geht an meine Eltern und meine Schwester, die während der gesamten Doktorandenzeit immer an mich glaubten, mich unterstützten und immer ein offenes Ohr für mich hatten. Ein besonderer Dank geht außerdem an Marcel, der immer an meiner Seite stand, die Höhen und Tiefen, die eine Dissertation mit sich bringt mit mir durchgestanden hat und mich immer wieder aufs neue motiviert hat.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ulm, den 29. April 2014

Katrin Seidenberger