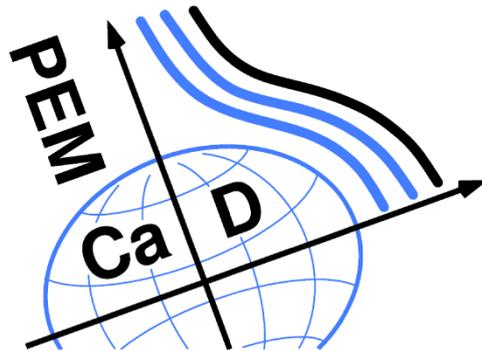


Verbundprojekt **PEM-Ca-D**

Kanadisch-Deutsche PEM-Brennstoffzellenkooperation

Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten



Schlussbericht des Forschungsvorhabens

mit dem
Förderkennzeichen FKZ: 03SF0360A-D

Laufzeit des Verbundprojekts: 01.09.2009 bis 31.08.2012

Projektkoordination:

Dr. Dietmar Gerteisen
Fraunhofer-Institut
für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstr. 2
79110 Freiburg
Telefon: 0761/4588-5205
Telefax: 0761/4588-9320
E-Mail:
dietmar.gerteisen@ise.fraunhofer.de

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser
Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Inhaltsverzeichnis

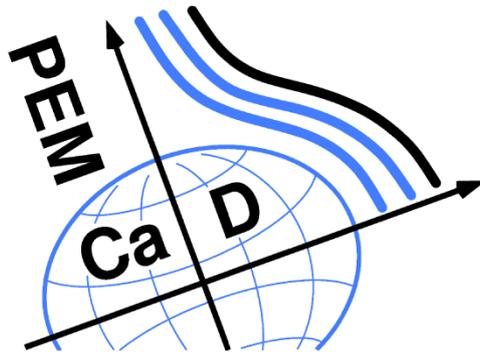
(Hinweis: die hier angegebenen Seitenzahlen beziehen sich auf die obere Nummerierung)

Teilprojekt des Fraunhofer-Instituts für Solare Energie Systeme ISE Freiburg FKZ: 03SF0360A.....	1
Teilprojekt des Fraunhofer Instituts für Techno- und Wirtschaftsmathematik Kaiserslautern FKZ: 03SF0360A.....	49
Teilprojekt des Zentrums für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg Ulm FKZ: 03SF0360B.....	77
Teilprojekt des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. FKZ: 03SF0360C.....	125
Teilprojekt des IMTEK - Institut für Mikrosystemtechnik FKZ: 03SF0360D.....	181

Verbundprojekt **PEM-Ca-D**

Kanadisch-Deutsche PEM-Brennstoffzellenkooperation

Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten



Teilprojekt des Fraunhofer-Instituts für Solare Energie Systeme ISE
Freiburg

FKZ: 03SF0360A

Projektleiter: Dr. Dietmar Gerteisen

Projektbearbeiter: Robert Alink
Dr. Nada Zamel

Schlussbericht

01.09.2009 bis 31.08.2012

Dietmar Gerteisen
Fraunhofer ISE
Heidenhofstrasse 2
79110 Freiburg

Inhaltsverzeichnis

I.	Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen	4
I.1.	Aufgabenstellung des Projekts	6
I.2.	Voraussetzung.....	7
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	7
I.4.	Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens	8
I.4.1.	Arbeitspaket 1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung.....	8
I.4.2.	Arbeitspaket 1.6 Kontaktwinkel	8
I.4.3.	Arbeitspaket 2.3 <i>In-situ Charakterisierung MPL</i>	9
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	9
II.	Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung	12
II.1.	Erzielte Ergebnisse.....	14
II.1.1.	Arbeitspaket: 1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung.....	14
II.1.2.	Arbeitspaket: 1.6 Kontakwinkelmessung, Wassertransport durch GDL	24
II.1.3.	Arbeitspaket: 2.3 In-situ Charakterisierung MPL.....	32
II.2.	Verwertbarkeit der Ergebnisse	42
II.2.1.	Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung	42
II.2.2.	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	42
II.2.3.	Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten	42
II.2.4.	Qualifizierung von Mitarbeitern	42
II.3.	Fortschritte bei anderen Gruppen.....	43
II.4.	Veröffentlichungen aus dem Projekt.....	43
II.4.1.	Beiträge in Fachzeitschriften.....	43
II.4.2.	Präsentationen auf Fachtagungen	44
III.	Literaturverzeichnis.....	45

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

I.1. Aufgabenstellung des Projekts

Ein ausgereiftes Wassermanagement ist bei Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen (PEM-BZ) eine wesentliche Voraussetzung sowohl für die Entwicklung robuster und außertauglicher Systeme als auch für deren erfolgreiche Markteinführung in verschiedenen Anwendungsgebieten. Aufgrund der komplexen und stark gekoppelten Wechselwirkung des Wassers mit den in der BZ stattfindenden physikalischen und elektrochemischen Prozessen innerhalb der unterschiedlichen Schichten sowie an deren Grenzflächen ist der Gesamteinfluss des Wassers experimentell nur schwer zugänglich.

Die Notwendigkeit einer hohen Ionomerfeuchte für eine gute Protonenleitfähigkeit, Katalysatoranbindung und Gasdichtheit auf der einen Seite und das Zusetzen der porösen Schichten (genannt Flutung) und des Gaskanals bei unzureichendem Wasseraustrag auf der anderen Seite, lässt dem Brennstoffzellensystem in der Anwendung nur ein enges Betriebsfenster, um im optimalen Leistungspunkt betrieben zu werden. Dieses Betriebsfenster kann sich aufgrund dynamischer Lastwechsel oder Änderungen der Umgebungsbedingungen zeitlich ändern, was die Systemauslegung und -regelung zusätzlich erschwert. Um die Systemkosten möglichst niedrig zu halten, bzw. um idealerweise auf aktive parasitäre Komponenten wie Pumpen, Ventilatoren oder Gasbefeuchter zu verzichten, ist das Wissen über den Einfluss von Wasser und dessen Transport auf der Mikroskala notwendig. Hierdurch können die Materialeigenschaften, -struktur und -geometrie sowie eine gegenseitige Abstimmung der Komponenten verbessert werden.

Das Ziel dieses Verbundprojekts war es, fachliche Kompetenzen im Sinne von einzigartigen Charakterisierungstechniken und mathematischem Modellierungs-Know-How verschiedener Institutionen zum Thema Wassermanagement zu bündeln, um wiederum spezifische Fragen hinsichtlich der Anforderungen an BZ-Komponenten zu beantworten und daraus folgernd neuartige BZ-Komponenten auszulegen bzw. technologische Vorschläge in Bezug auf Materialmodifikationen geben zu können. Mit dem erworbenen Wissen können (bzw. wurden) Eigenschaften wie Leistungsdichte, Betriebsstabilität und Betriebssicherheit des Brennstoffzellensystems erhöht und Alterungsprozessen vorgebeugt werden.

Die wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele des Vorhabens dienen in erster Linie einem besseren Verständnis des Wasser-Zweiphasentransports in der Brennstoffzelle und daraus gewinnend einer Verbesserung bestimmter Werkstoffe/Materialien. Das Vorhaben umfasste drei Arbeitspakete, gemäß den drei Grenzflächen die in einer PEM-BZ von Bedeutung sind:

- Arbeitspaket 1: Strömungskanal, Gasdiffusionsschicht und dessen Interface
Ziel dieses Arbeitspakets war es, ein besseres Verständnis des Abtransports von flüssigem Wasser im Kanal und aus der Gasdiffusionsschicht (GDL) zu gewinnen, um daraus Aussagen bzgl. einer optimierten Kanalstruktur, Kanaloberflächeneigenschaften und GDL-Struktur treffen zu können.
- Arbeitspaket 2: Gasdiffusionsschicht, mikroporöse Schicht und dessen Interface

Auf experimenteller als auch theoretischer Seite sollte der Einfluss der mikroporösen Schicht (MPL) bzw. der Interface-Bedingungen charakterisiert werden. Die Entwicklung mathematischer Methoden für die Mikroporensimulation im Knudsen-Regime (Skala der Elektrode/MPL) sollte weiter vorangetrieben werden, um durch Simulationsrechnungen wichtige Aussagen über die

sättigungsabhängige Permeabilität, effektive Diffusivität und Kapillardruck-Sättigungsbeziehung in der MPL/CL geben zu können.

- Arbeitspaket 3: Katalysatorschicht, Membran und dessen Interface

Der Zweiphasentransport in der Katalysatorschicht sollte in diesem Arbeitspaket numerisch untersucht werden. Dazu bedurfte es einer exakten 3D-Rekonstruktion dieser Schicht, was bei einer notwendigen Auflösung von unter 100nm nur mit Hilfe von ausgewählten Methoden wie FIB-SEM machbar war.

Konkret arbeitete das Fraunhofer ISE an Teilaspekten in Arbeitspaket 1 (1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung & 1.6 Kontaktwinkelmessung) und Arbeitspaket 2 (2.3 In-situ Charakterisierung MPL).

I.2. Voraussetzung

In der Abteilung Energietechnik (ENT) konnte zur Bearbeitung des Arbeitspakets 1.3 auf eine neu installierte Mehrkanalimpedanzanlage zurückgegriffen werden, welche zu Beginn des Projekts gerade in der Aufbauphase war. Zur Entwicklung von segmentierten Testzellen wurde im Vorfeld viel Know-How aufgebaut. Allerdings stand zu Beginn des Projekts nur eine segmentierte Testzelle zur Vermessung von HT-PEM-Brennstoffzellen zur Verfügung, so dass eine neue segmentierte Niedertemperatur- Testzelle entwickelt werden musste. Für die Untersuchungen der Benetzungseigenschaften von GDL-Fasern auf der Mikroskala stand der Gruppe ein ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) zur Verfügung. Die notwendigen Umbauarbeiten zur Visualisierung des Wassertransports durch die GDL wurden im Rahmen des Projekts getätigt. Das im Rahmen von PEM-Design (Förderkennzeichen 03SF0310) entwickelte Kathodenmodell konnte als Basis genutzt und entsprechend den Fragestellungen bzgl. der MPL erweitert werden.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Zu Beginn des Projekts wurden im Konsortium die zu verwendenden Brennstoffzellenkomponenten definiert, welche von allen Partnern experimentell bzw. simulativ zu analysieren sind. Die Rahmenbedingungen bei dieser Auswahl waren die freie Zugänglichkeit der kommerziellen Materialien, die industrielle Relevanz, aber auch die Freigabe der Komponentenhersteller zur Veröffentlichung der Ergebnisse.

Das Fraunhofer ISE verständigte sich mit der Gruppe von Prof. Mérida (University of British Columbia, UBC) bezüglich einer gemeinsamen Plattform für die segmentierte Brennstoffzelle zur ortsaufgelösten Charakterisierung.

Für das Arbeitspaket *1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung* wurden daraufhin zwei segmentierte Testzellen (Parallel- und Serpentin-Gasverteilerstruktur) konstruiert und gefertigt. Die Zellgröße richtete sich dabei nach der Verpressungseinheit der UBC. Mit Hilfe dieser Zellen wurden BZ-Komponenten hinsichtlich des Wassermanagements charakterisiert. Es wurden unterschiedliche Betriebsbedingungen, Einströmkonfigurationen, Materialstrukturierungen und die daraus resultierenden Inhomogenitäten in Stromproduktion, Feuchteverteilung, Leitfähigkeiten analysiert.

Für das Arbeitspaket *1.6 Kontaktwinkel* musste das ESEM modifiziert werden, so dass in die Vakuumkammer Schläuche eingebracht werden konnten, um die

Dynamik des Wasserdurchbruchs durch die GDL untersuchen zu können. Zusätzlich wurde eine spezielle Testzelle mit geringer Bauhöhe entwickelt und gefertigt, welche unter dem Elektronenstrahl zur Visualisierung der Wasserdynamik betrieben werden konnte. Mittels des ESEM wurden die Benetzungseigenschaften der GDLs auf der Porenskala analysiert. Zusätzlich wurden veränderte Benetzungseigenschaften durch die Laserperforation festgestellt.

Für das Arbeitspaket 2.3 *In-situ Charakterisierung MPL* wurden Charakterisierungsmessungen in der segmentierten Zelle aber auch in Zusammenarbeit mit dem ZSW mittels der Synchrotron-Radiographie an einer Einzelzelle durchgeführt. Um ein besseres Verständnis der komplexen Vorgänge bzgl. der Wasserflüsse in der Zelle zu erlangen und Messergebnisse interpretieren zu können, wurden begleitend Modellierungsarbeiten durchgeführt. So wurde ein bestehendes Kathodenmodell auf ein Zellmodell mit MPL-Struktur zur Impedanzmodellierung erweitert und ein neuartiges Perkolationsmodell basierend auf der GDL-Faserstruktur entwickelt.

Jedes Arbeitspaket wurde mit mindestens einer Veröffentlichung abgeschlossen.

I.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens

I.4.1. Arbeitspaket 1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung

Das Fraunhofer ISE beschäftigt sich schon seit mehr als 10 Jahren mit der ortsaufgelösten Charakterisierung von PEM-BZ. Pionierarbeit wurde hierbei von Hakenjos et al. geleistet [1], welche mit Hilfe eines selbstgebauten Mehrkanal-Potentiostaten in Kombination mit 16 Frequenzganganalysatoren erste Impedanzspektren an segmentierten BZ aufgenommen hatten. Mittels einer selbstentwickelten segmentierten Testzelle, kombiniert mit einer transparenten Endplatte, konnten erstmals unterschiedliche Messmethoden (Stromverteilung, Impedanz, Temperatur und Wasserakkumulation im Kanal) zur ortsaufgelösten Analyse des Wasserhaushalts herangezogen werden [2]. Die Standzeiten des selbstgebauten Teststands aufgrund unvorhersehbarer Defekte waren jedoch zu hoch, so dass die Gruppe sich entschied, ein robusteres System neu aufzubauen.

Die Charakterisierung von BZ mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) an Einzelzellen (speziell über Referenzelektroden [3]) und Stacks [4, 5], sowie der Modellierung von EIS [6] ist ein zentraler Forschungsschwerpunkt der Abteilung.

I.4.2. Arbeitspaket 1.6 Kontaktwinkel

Kontaktwinkelmessungen mittels der Sessile-Drop-Technik wurden in unsere Gruppe schon zur Analyse der GDL-Degradation (Auswaschung von Teflon) herangezogen [7]. Diese Technik erlaubt allerdings nur eine qualitative Aussage über den Hydrophobierungsunterschied gleichartiger Materialien. Da der zu messende Kontaktwinkel stark von der Oberflächenstruktur (Rauigkeit) und nicht nur von der Benetzbarkeit abhängt, ist ein Vergleich unterschiedlicher Materialien mit dieser Technik nicht sinnvoll. Nach der Anschaffung eines ESEM konnten wir erstmals die Benetzbarkeit der GDL-Fasern auf der Mikroskala untersuchen [8], welche entscheidend für den Wassertransport in der GDL ist.

I.4.3. Arbeitspaket 2.3 In-situ Charakterisierung MPL

Zur in-situ-Charakterisierung von Brennstoffzellenkomponenten steht dem Fraunhofer ISE eine Vielzahl von Testständen, Testzellen und somit Charakterisierungsmethoden zur Verfügung. Die Methoden beinhalten gewöhnliche Strom-Spannungskennlinienmessungen an Einzelzellen, sowie dynamische bzw. quasi-dynamische Techniken wie die Strom-Abschaltmessung, die Chronoamperometrie oder die EIS, aber auch spezialisierte Methoden wie die orts aufgelöste Charakterisierung. Das Thema Wassermanagement ist seit Bestehen der Abteilung Bestandteil unserer Forschungsaktivitäten (siehe beispielsweise die Arbeiten zur transparenten Zelle [9] oder zur GDL-Laserperforation [10, 11]), so dass auch schon BZ-Modelle im Vorfeld existierten [12]. Die Untersuchung der MPL war in unseren Untersuchungen bislang allerdings außen vor.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projekts wurden halbjährlich Projekttreffen durchgeführt, so dass offene Fragestellungen im ganzen Konsortium diskutiert werden konnten. Im Speziellen arbeitete das Fraunhofer ISE eng mit der kanadischen Partneruniversität UBC in Vancouver zusammen. Prof. Dr. Walter Mérida (University of British Columbia UBC) beschäftigt sich mit ähnlichen Fragestellungen bzgl. der orts aufgelösten Charakterisierung wie das ISE. Im Jahr 2010 absolvierte Prof. Mérida ein 1-jähriges Sabbatical am Fraunhofer ISE und brachte eine seiner segmentierten Testzellen mit. Somit wurde in Arbeitspakets 1.3 zwar mit der Charakterisierung dieser 4x4-Zelle begonnen, es wurde aber zeitgleich beschlossen, eine 7x7-Segmentzelle zu entwickeln, um die Möglichkeiten des Teststands besser ausschöpfen zu können. Die Ergebnisse dieser Arbeit mündete in einer gemeinsamen Veröffentlichung [13].

Im darauffolgenden Jahr (1.05. bis 31.10.2011) hatte Herr Robert Alink (ISE) einen halbjährigen Forschungsaufenthalt an der UBC. Ziel dieses Aufenthalts war die Vertiefung der wissenschaftlichen Zusammenarbeit der beiden Forschungseinrichtungen und die Kombination von komplementären Messmethoden am ISE und an der UBC.

Eine einzigartige an der UBC vorhandene „4-Chamber-Cell“ konnte während des Aufenthaltes zur Analyse der Rolle der MPL bzgl. des Wassermanagements und zur Charakterisierung des Sorptionsverhaltens von Membranen und Membran-Elektroden-Einheiten verwendet werden.

Die „4-Chamber-Cell“ ermöglicht im Besonderen die Untersuchung transienter Vorgänge wie die Flüssigwassergenerierung oder das Sorptionsverhalten von Membran-Elektroden-Einheiten. Durch die Möglichkeit, die Gaseigenschaften und Zusammensetzungen auf der Wasserstoff- und Sauerstoffseite sehr genau einzustellen und schnell zu verändern, konnten transiente Eigenschaften der Materialien untersucht werden. Die transienten Daten wurden dann mit am ISE gewonnenen Steady-State Daten kombiniert, um Kenngrößen (Adsorption-/Desorptionskonstanten) zu generieren, welche insbesondere für die Modellierung des Wasserhaushaltes von großer Bedeutung sind. Die Messung der Steady-State Messdaten wurde am ISE durchgeführt. Zur Unterstützung bei der dazu notwendigen Laborarbeit wurde ein Aufenthalt eines weiteren ISE Mitarbeiters (Herr Maximilian Schwager) für den Zeitraum vom 17. Juli bis 31. September an der UBC vereinbart.

Herrn Schwager wurde während seines Aufenthaltes die Durchführung einer Doktorarbeit, beginnend Anfang 2012, angeboten und er ist nun Doktorand in der Gruppe von Prof. Mérida. Die Veröffentlichung der Messdaten steht derzeit noch aus und wird von Herrn Schwager, jetzt als Mitarbeiter der UBC in Vancouver, federführend bearbeitet.

Im Arbeitspaket 2.3 (In-situ Charakterisierung MPL) gab es mit dem ZSW große Schnittstellen bezüglich der Charakterisierung der GDL-Perforierung. Das Fraunhofer ISE bewarb sich für zwei Strahlzeiten am BESSY in Berlin, um die Wasserverteilung in modifizierten GDLs im Brennstoffzellenbetrieb zu visualisieren. Somit konnten wir unsere Materialien in der Testzelle des ZSW durch eine gemeinsame Synchrotron-Messkampagne charakterisieren. Aus diesen Arbeiten werden drei Veröffentlichungen ausgekoppelt [14-16].

Über den Kontakt mit dem Fraunhofer ITWM konnten wir Frau Dr. Nada Zamel (U Waterloo, Kanada) für unsere Abteilung am Fraunhofer ISE gewinnen. Fr. Zamel absolvierte in der PEM-Ca-D-Projektzeit einen 4-monatigen Forschungsaufenthalt am ITWM. Nach der dort absolvierten theoretischen Arbeit kam Fr. Zamel ans Fraunhofer ISE, um sich der experimentellen Charakterisierung von Brennstoffzellen zu widmen. Fr. Zamel wird auch über das Projekt hinaus bei uns in der Brennstoffzellenforschung tätig bleiben.

II. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung

II.1. Erzielte Ergebnisse

II.1.1. Arbeitspaket: 1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung

Charakterisierung segmentierter Testzelle

Das Fraunhofer ISE hat sich zu Beginn des Projekts aus Eigenmitteln einen Teststand (MCCS – Multi-Channel-Characterization-System) bestehend aus 50 Potentiostaten und 50 integrierten Frequenzganganalysatoren zur lokal aufgelösten Impedanzspektroskopie finanziert. Dabei handelt es sich um eine Einzelanfertigung, welche weltweit einzigartig ist. Die Anlage wurde von der Firma MMates aus Italien Mitte Dezember 2009 geliefert. Da eine Anlage in dieser Größe noch nie zuvor aufgebaut wurde, nahm die Inbetriebnahme mehrere Monate in Anspruch.

Um eine gemeinsame Zellplattform mit dem Projektpartner UBC in Vancouver/Kanada zu etablieren, begannen wir unsere Arbeiten zunächst mit einer 4x4-segmentierten Testzelle aus der Gruppe von Prof. Merida (UBC). Nach den ersten erfolgreichen Charakterisierungsmessungen auf dieser Plattform (segmentierte Flussfeldplatte und Leiterplatten als Stromabnehmer) wurde eine neue 7x7-segmentierte Testzelle konstruiert und gefertigt, um das Potential der MCCS optimal auszuschöpfen. Dabei flossen Verbesserungsansätze (Doppelsegmentierung der Kühlplatte zur Minimierung der Messfehler durch Kontaktwiderstände und mehrpolige Steckverbinder zum schnelleren Auf-/Abbau der Zelle) in die Konstruktion mit ein.

Abbildung 1 zeigt die Verpressungseinheit (a) und die segmentierte 4x4 Zelle (b), welche wir von der UBC erhalten haben. Die Zelle hat ein einfach-Serpentinen Flowfield auf der Kathode und Anode und wurde in Cross-Flow-Anordnung aufgebaut (Abbildung 1c). Das Flowfield-Design zeigte sich für Wassermanagement-Untersuchungen als ungeeignet, da ein Segment über die Serpentinstruktur dreimal durchströmt wird und sich der Feuchtegradient im Kanal somit kaum noch ortsaufgelöst detektieren lässt.

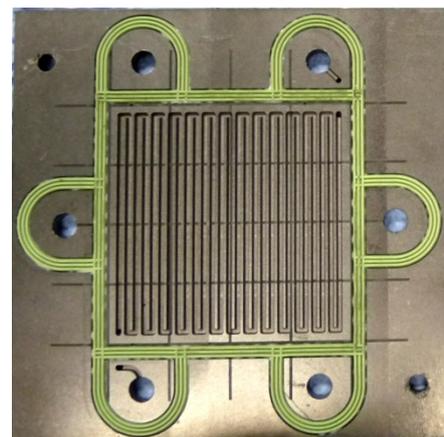
Die Zelle wurde zur Charakterisierung von elektrischen Querströmen zwischen benachbarten Segmenten über die nicht segmentierten Gasdiffusionsschichten und Elektroden eingesetzt. Zudem konnte der through-plane und in-plane Wassertransport durch die Ionomermembran in einer laufenden Zelle qualitativ untersucht werden. Hierzu wurde ein Konzept zur Vollsegmentierung der Zelle entwickelt und eine entsprechende Zelle aufgebaut. Hierbei wird die Segmentierung der Elektroden über ein Laser-Ablationsverfahren realisiert und GDL-Stücke in der Größe der Segmente mit Hilfe einer Maske über der Elektrode positioniert, um somit vollständig elektrisch voneinander isolierte BZ-Segmente zu erhalten. Mit diesem Aufbau sind die einzelnen Segmente nunmehr lediglich über die Polymer-Membran miteinander verbunden, koppeln also nur über das Protonenpotential, und sind deshalb über den Mehrkanalpotentiostaten vollständig unabhängig voneinander ansprechbar.

In der nun vorgestellten Versuchsreihe wurde mit diesem Aufbau ein einzelnes Segment (Segm #13 in Abbildung 1) stärker belastet als die restlichen 15 Segmente, um an dieser Stelle die Wassergenerierung zu erhöhen und die zeitliche Verteilung

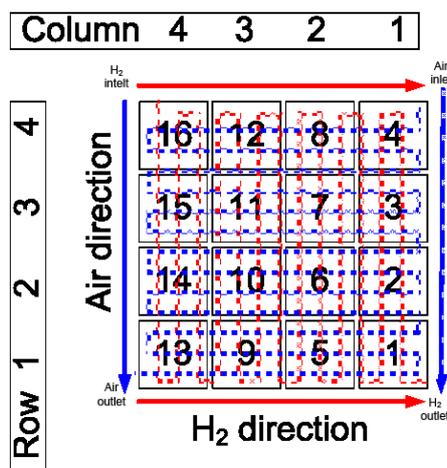
des Produktwassers zu untersuchen (siehe Abbildung 2). Im zeitlichen Verlauf der orts aufgelösten Hochfrequenzimpedanz (HFR, Maß für die Membranhydrierung) konnte nun die Ausbreitung des Wassers durch Konvektion im Gaskanal sowie durch Diffusion in der Membran beobachtet und die Transportmechanismen voneinander separiert werden. Nahezu zeitgleich mit der Änderung der Belastung fällt der HFR von Seg #13 stark ab. Kurz nach der Änderung erhöht sich der HFR der benachbarten Segmente aufgrund des elektroosmotischen Zugs, fällt dann aber zeitlich verzögert ebenfalls ab. Nach Entlastung erreichen die benachbarten Segmente wieder die Hydrierung wie vor dem Potentialsprung, wohingegen der Wert von Seg #13 für sehr lange Zeit einen verringerten HFR aufweist. Es konnte somit eine nicht-reversible Befeuchtung der Membran (oder Wasserspeicherung in den porösen Medien) festgestellt werden, was Ausgangspunkt für nähere Untersuchungen im Zusammenhang mit Membran-Degradation oder Gedächtnismechanismen des Membranmaterials sein soll. Diese Messungen zeigen das Potential des entwickelten Messaufbaus zur Bestimmung von Wassertransportprozessen innerhalb der unterschiedlichen Lagen der Brennstoffzelle.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 1: (a) Segmentierte Testzelle der UBC mit Leiterplattenkonzept zur Stromabnahme, (b) Gasverteilerstrukturplatte mit einfach-Serpentinen Flowfield, (c) Schemata der Segmentindizierung.

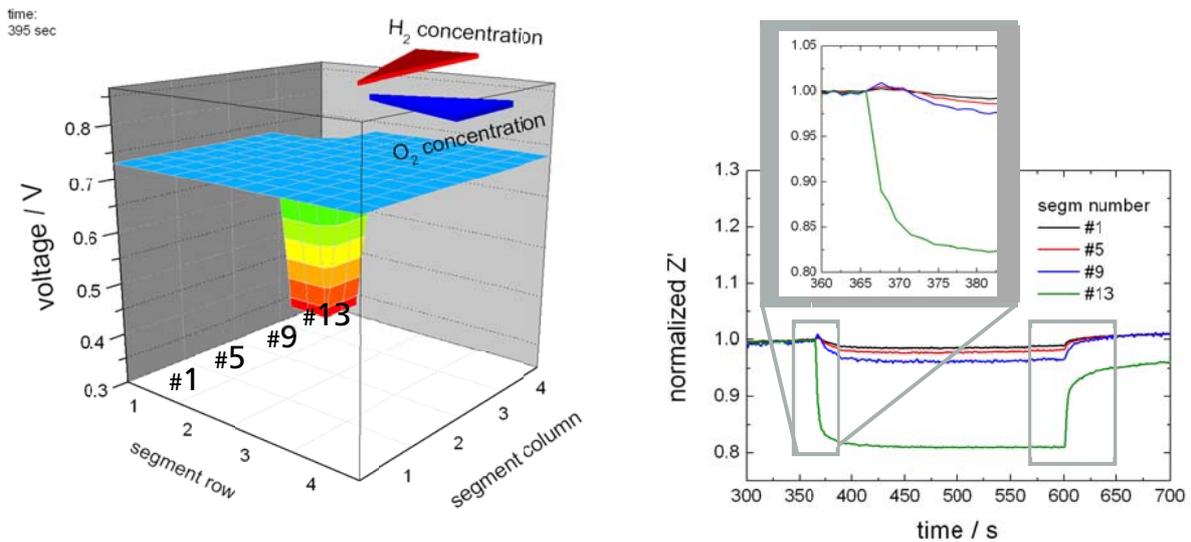


Abbildung 2: (links) Potentialverteilung in der vollsegmentierten Zelle. (rechts) Zeitlicher Verlauf des Hochfrequenzwiderstands des belasteten Segments #13 und die fluidisch (Wasserstoff) in Reihe liegenden Segmente #5,9,13.

Das Design der 7x7-Zelle erfolgte in engem Kontakt mit der Gruppe von Walter Mérida, um eine zukünftige Vergleichbarkeit der Messdaten an der UBC und am ISE zu gewährleisten. Das Design der 7x7-Zelle muss weiterhin in eine 4x4-Zelle ohne Einschränkungen in der Vergleichbarkeit der Messergebnisse umsetzbar bleiben, da diese Segmentanordnung aufgrund der Teststandumgebung eine Rahmenbedingung für die Vermessung an der UBC darstellt.

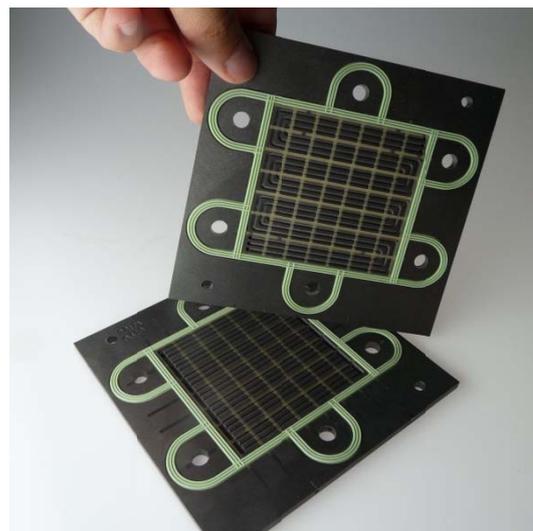
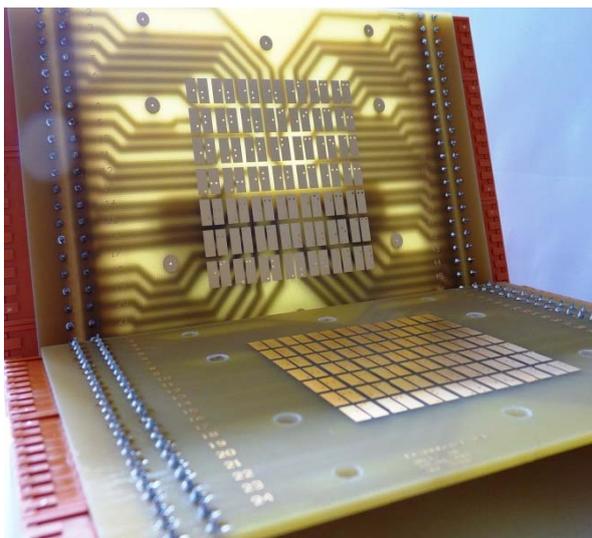


Abbildung 3: (a) Neue 7x7 Leiterplatte zur Stromabnahme, (b) Gasverteilerstrukturplatte mit Dreifach-Serpentinen Flowfield.

Mittels der 7x7-segmentierten BZ mit Parallel-Flowfield wurde der Einfluss der Strömungsrichtung, der Gasfeuchte und Stöchiometrie auf die Zellperformance untersucht. Für das im Folgenden diskutierte Beispiel wurde die BZ in Cross-Flow aufgebaut und bei einer Stöchiometrie@20A von $\lambda_{\text{Luft}}=3$, $\lambda_{\text{H}_2}=1.5$ betrieben. Abbildung 4 zeigt gemessene Impedanzspektren in der Nyquist-Darstellung für drei unterschiedliche Stromdichten von zwei Segmentreihen. Offensichtlich zeigen die Spektren lokal unterschiedliche Charakteristika. Die Spektren zeigen eine Abhängigkeit der Charakteristik sowohl von der Position relativ zur Luft- als auch zur Wasserstoffströmungsrichtung, insbesondere bei kleinen Frequenzen. Generell zeigt dieses Ergebnis die Notwendigkeit der orts aufgelösten Charakterisierung, da eine Einkanalmessung diese lokalen Unterschiede nicht aufdecken könnte. Das Erscheinen eines Niederfrequenzbogens bei kleinen Stromdichten (hier 25 mAcm^{-2}) wurde in der Literatur bislang nicht diskutiert und kann nicht durch Massentransportverluste im klassischen Sinne erklärt werden. Da die Reaktionsgase nur gering befeuchtet und bei geringer Stromdichte kaum Wasser produziert wurde, scheint der Ionomeranteil in der Elektrode (nicht aber in der Membran) zum Auslass hin auszutrocknen, was zu einer Verringerung der aktiven Elektrodenfläche führt. Bei niederfrequenter Anregung kann die induzierte De-/Hydrierung der Anode dem Sinusstrom folgen, was zu einem Niederfrequenzbogen führt. Dieser Bogen verschwindet bei höherer Stromdichte (100 mAcm^{-2}) bzw. bildet sich klassischerweise bei hohen Stromdichten (400 mAcm^{-2}) aufgrund von Massentransportproblemen wieder aus. Eine detaillierte Diskussion zu diesen Ergebnissen wurde veröffentlicht und kann in [13] gefunden werden.

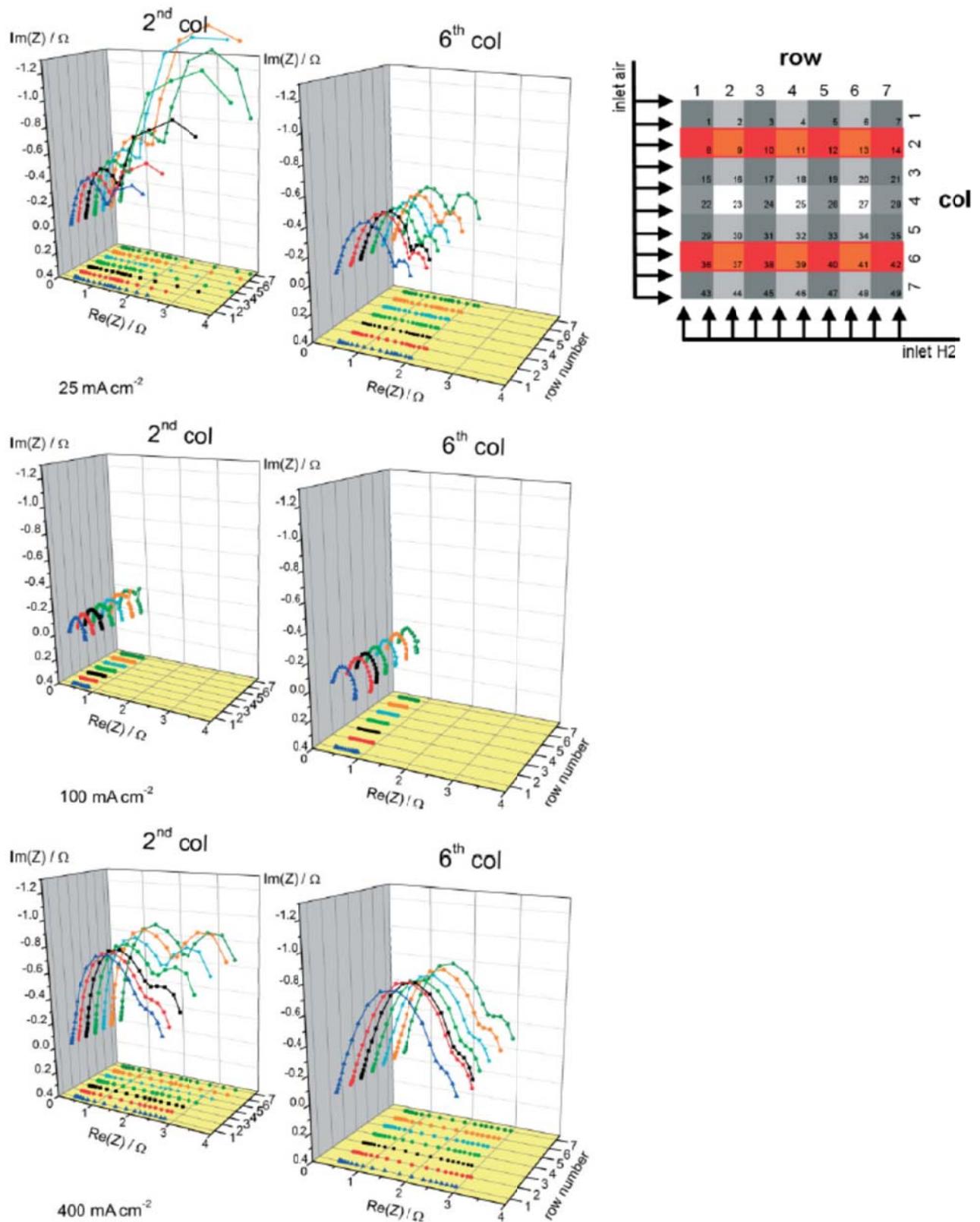


Abbildung 4: Elektrochemische Impedanzspektren bei unterschiedlichen Stromdichten. Betriebsbedingungen waren: Parallel-Flowfield (cross flow), konstante Stöchiometrie @20A $\lambda_{\text{Luft}}=3$, $\lambda_{\text{H}_2}=1.5$.

Des Weiteren wurden orts aufgelöste Stromdichte- und Hochfrequenzwiderstandsmessungen mittels einer segmentierten Testzelle mit Serpentin-

Gasverteilerstruktur durchgeführt, um ebenfalls den Einfluss der Betriebsbedingungen wie Stöchiometrie, Gasbefeuchtung und Anströmkonfiguration zu untersuchen.

Dazu wurden folgende Konfigurationen analysiert:

Betriebsbedingung	Bezeichnung	Wert
Anströmkonfiguration	co- / counter flow	siehe Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.
Variation der Einlassvolumenströme	high / low	cathode: (3240 / 1620) ml/min anode: (1160 / 580) ml/min
Gaseinlassfeuchten	dry / wet	RH _c / RH _a 80% / 80% 00% / 80% 80% / 00%
Zellspannung	U	0.8 / 0.7 / 0.5 / 0.2 V
Zelltemperatur	T	60 ± 3 °C
Druck	P	Zellauslass auf Umgebungsdruck

Die Messungen zeigen, dass nahezu unabhängig von den Betriebsbedingungen die Ecksegmente Probleme mit dem Wassermanagement haben. Alle Ecksegmente zeigen eine verringerte Stromdichte. Die zeitliche Ausbildung dieser Stromeinbrüche, deren Abhängigkeit von der Anströmkonfiguration sowie deren Verhalten bei kurzzeitiger Erhöhung der Gasflussrate zeigen, dass ein Teil der Ecksegmente austrocknet (nahe Lufteinlass) und andere Ecksegmente unter Kanalfutung leiden (nahe Luftauslass). Der Hochfrequenzwiderstand ist in der Regel jedoch unbeeinträchtigt und lässt darauf schließen, dass die Austrocknung/Flutung in der Katalysatorschicht stattfindet und somit nicht durch den HFR detektiert werden kann.

Diese Ergebnisse wurden in *International Journal of Hydrogen Energy* unter dem Titel "Effect of operating conditions on current density distribution and high frequency resistance in a segmented PEM fuel cell" [17] veröffentlicht.

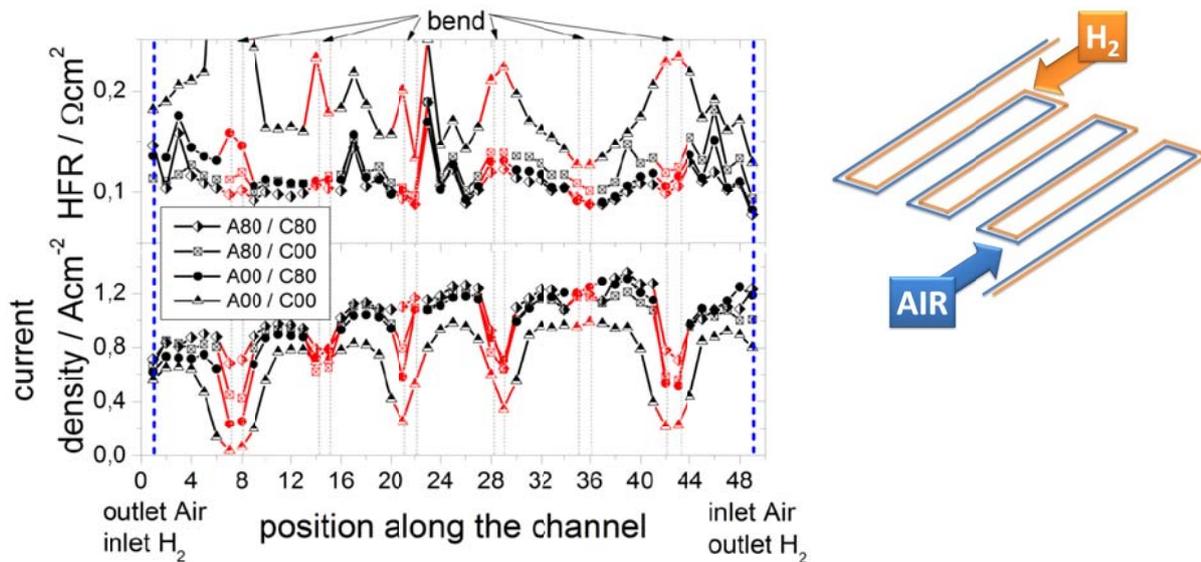


Abbildung 5: Vergleich der Stromdichte- (unten) und HFR- (oben) sowie Verteilung entlang des Mäanders in Counter-Flow-Konfiguration bei unterschiedlichen Einlassgasfeuchten. Die Zellspannung beträgt 0.2V.

Zur Bestätigung der Ergebnisse wurde die Kanaltiefe von 0.8 auf 0.6mm reduziert (Abbildung 6), so dass die Zelle bei gleichen Gasdurchflüssen einen höheren Druckabfall erfährt und somit das flüssige Wasser besser austrägt. Die Ecksegmente zeigen eine deutliche Verbesserung.

Somit konnten mit Hilfe der orts aufgelösten Charakterisierung problematische Bereiche in der Zelle detektiert werden und durch ein Re-Design die Gasverteilerstruktur verbessert werden.

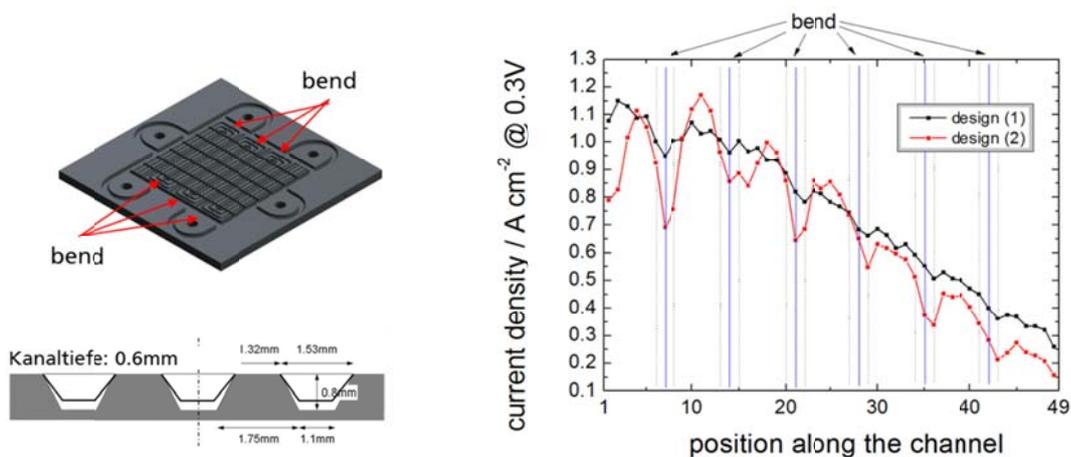


Abbildung 6: Vergleich der Stromdichteverteilung zwischen einem 3-fach Serpentine-Flowfield mit unterschiedlichen Kanaltiefen: design (1) - 0.6mm, design (2) - 0.8mm .

Charakterisierung eines FCgen-1020ACS von Ballard Power Systems

Für den optimalen Betrieb von BZ sind starke Inhomogenitäten der Reaktandenkonzentrationen, Temperatur und Feuchte zu vermeiden. Gradienten dieser genannten Größen können sich nicht nur innerhalb der Zellfläche (x-y-Richtung) einstellen (siehe vorheriger Paragraph), sondern auch über die Einzelzellen eines BZ-Stacks hinweg (z-Richtung). Somit ist das Wassermanagement eines kompletten BZ-Stacks um eine zusätzliche Raumrichtung erschwert. Neben dem Übertrag von der Mikroskala (Wassertransportprozesse in den porösen Medien) auf die Makroskala (In-plane Inhomogenität in der Einzelzelle aufgrund Wasseransammlungen bzw. Membrandehydrierung) sollte der Transfer von der Einzelzelle im Labormaßstab auf kommerzielle BZ-Stacks geleistet werden.

Zur Messung der Einzelzellspannung und der –impedanz stand dem Fraunhofer ISE ein Charakterisierungssystem zur Verfügung. Um BZ-Stacks unter klimatischen Extrembedingungen, welche von der Automobilindustrie von starkem Interesse sind, charakterisieren zu können wurde eine begehbare Klimmakammer (KK) in Zusammenarbeit mit dem Klimakammerhersteller speziell für den Brennstoffzellenbetrieb spezifiziert, gekauft und in Betrieb genommen. Die Klimakammer hat einen Arbeitsbereich von -50°C bis $+80^{\circ}\text{C}$, bei einer Feuchte von 5-95%. Eine Besonderheit dieser Kammer ist der hohe Durchsatz von vorkonditionierter Luft mit einem Maximalwert von $2000\text{m}^3/\text{h}$. Diese Spezifikation war eine der größten Herausforderungen für den Anlagenbauer, aber für die Charakterisierung von Stacks mit offener Kathode (wie der in diesem Abschnitt vorgestellte FCgen-1020ACS) absolut notwendig, da diese mit hohen Stöchiometrien von 10-100 betrieben werden und die Abluft (und somit auch die Feuchte) in die Kammer geblasen wird. Um somit das Klima in der Kammer aufrecht erhalten zu können, bedarf es diesen hohen Durchsatz von vorkonditionierten Gasen.

Für die Charakterisierungsmessungen wurde einer der meistverkauften BZ-Stacks, nämlich der FCgen-1020ACS von dem international führenden Stackhersteller Ballard Power Systems verwendet.

Der Stack wurde unter unterschiedlichsten klimatischen Bedingungen im Hinblick auf auftretende Inhomogenitäten (speziell aufgrund der Wasserproblematik) analysiert.



Abbildung 7: (links) Messaufbau zur Charakterisierung des FCgen-1020ACS in der Klimakammer. Um die Einflüsse der starken Luft-Verwirbelungen in der Klimakammer aufgrund des hohen Luftdurchsatzes zu unterbinden, wurde der Stack in eine Schutzbox eingehaust. (rechts) Der Stack konnte bis zu einer Temperatur von -40°C betrieben werden, wobei sich das Produktwasser in Form von Eis an dem Gehäuse und Kabeln kristallisierte.

Abbildung 7 zeigt den Messaufbau zur Charakterisierung des Stacks in der Klimakammer (links) und ein Foto des Stacks während des Betriebs bei -40°C .

Die Messungen zeigten, dass der FCgen-1020ACS eine sehr hohe Entwicklungsreife erreicht hat. Im Normalbereich ist der Stackbetrieb absolut stabil und über die Zellen hinweg homogen. Die Leistungsangaben im Geräthandbuch des FCgen-1020ACS konnten alle bestätigt werden.

Ersthaftige Schwierigkeiten konnten erst bei extremen Bedingungen wie beispielsweise bei sehr hohen Umgebungstemperaturen von über 50°C festgestellt werden (Abbildung 8).

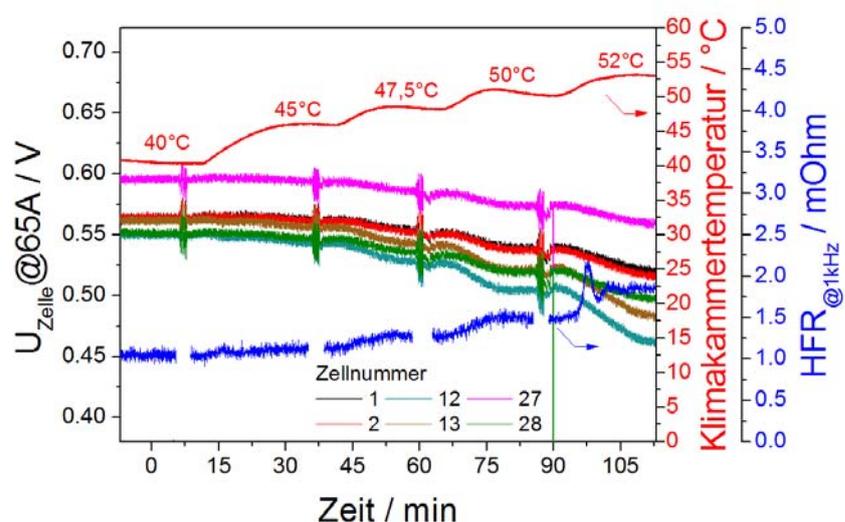


Abbildung 8: Einzelzellspannungen von ausgewählten Zellen (Randzellen, Zellen in der Stackmitte) und die gemessene Stackimpedanz während einer stufenweisen Erhöhung der Klimakammertemperatur von 40°C auf 52°C .

Es zeigt sich, dass der Stack bei KK-Temperaturen über 45°C und einer Luftfeuchte von 50% (trockener Wasserstoff) beginnt unter Membranaustrocknung zu leiden. Der Hochfrequenzwiderstand des Stacks zeigt an, gleichzeitig beginnen die Einzelzellspannungen auseinander zu laufen. Von der Austrocknung sind die Zellen in der Mitte des Stack am stärksten betroffen. Dieses Verhalten wird durch eine inhomogene Temperaturverteilung, mit der höchsten Temperatur in der Mitte, verursacht.

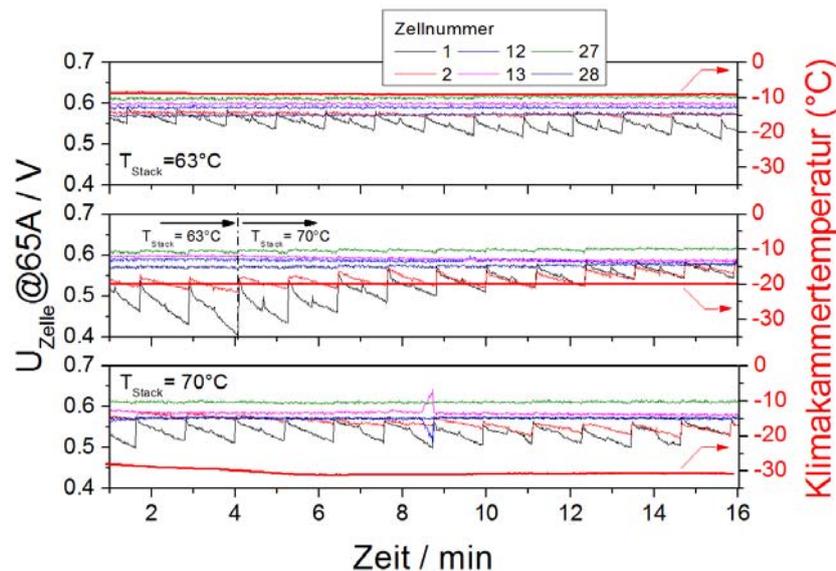


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf ausgewählter Einzelzellspannungen bei drei Klimakammertemperaturen: -10°C , -20°C , -30°C .

Das Leistungsverhalten des Stacks unter extrem kalten Bedingungen (-10°C , -20°C , -30°C) ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Randzelle 1 zeigt bei einer Klimakammertemperatur von -10°C bereits einen kontinuierlichen Abfall der Spannung, welche der mit Hilfe eines Purge-Prozesses wieder angehoben werden konnte (daraus resultiert das Sägezahnprofil). Die in der Grafik angegebene Stacktemperatur wurde an Zelle 14 zentral in der Mitte des Kathoden-Flowfields gemessen und ist somit nicht repräsentativ für die Temperaturen der Randzellen. Alle anderen Zellen bleiben bei dieser Temperatur robust. Der hohe Einfluss des Purge-Prozesses zeigt, dass Wasserakkumulation in der Anode für den Abfall der Zellen verantwortlich ist. Bei einer KK-Temperatur von -20°C leidet zusätzlich Zelle 2 an überschüssigem Wasser in der Zelle. Zelle 1 erreichte dabei kritische Zellspannung, welche durch den Purge-Prozess nicht mehr in das gewünschte Betriebsfenster zurückgebracht werden konnte. Um den Versuch nicht abbrechen zu müssen, wurde die Stacktemperatur von 63°C auf 70°C erhöht. Die Zellspannung erhöhte sich darauf bei jedem Purge-Prozess, so dass das Sägezahnprofil geringer wurde. Bei einer KK-Temperatur von -30°C und einer Stacktemperatur von 70°C zeigte der Stack ein ähnliches Verhalten wie bei $-T_{\text{stack}}=20^{\circ}\text{C}/T_{\text{KK}}=63^{\circ}\text{C}$.

II.1.2. Arbeitspaket: 1.6 Kontakwinkelmessung, Wassertransport durch GDL

Visualisierung von flüssigem Wasser und dessen Transport durch die GDL

Flüssiges Wasser in porösen Medien steht unter Druck, dem sogenannten Kapillardruck. Dieser bildet sich aufgrund der Eigenschaft der Benetzbarkeit des Medium aus und ist eine Funktion des Porenradius(-verteilung) und des Kontaktwinkels zwischen Wasser und dem Medium. Für den Abtransport des Produktwassers von der Katalysatorschicht zum Gaskanal sind die Benetzungseigenschaften der porösen Medien (MPL und GDL) von entscheidender Bedeutung. Durch eine PTFE-Beschichtung der GDL-Fasern kann der Wassertransport gezielt verändert werden. Die Standardmessmethode zur Charakterisierung des Kontaktwinkels ist die Sessile-Drop-Methode. Dabei wird ein Wassertropfen auf die Oberfläche der GDL getropft und der Kontaktwinkel visuell bestimmt. Im Falle von porösen unebenen Strukturen, mit Strukturgrößen vielfach kleiner als der Wassertropfen, hängt der extrahierte Winkel stark von der Oberflächenstruktur ab, nicht aber von der Benetzbarkeit der Mikrostruktur selbst. Somit ist die Sessile-Drop-Technik zur Bestimmung des Kontaktwinkels der GDL-Fasern nicht zielführend. Die Untersuchung der Benetzbarkeit dieser Materialien ist nicht trivial, da der Kontaktwinkel auf der Mikroskala, sprich in den Poren, relevant ist und somit schwer zugänglich. Mit Hilfe eines ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) ist es möglich, unter Wasserdampf-atmosphäre jegliche Proben zu untersuchen, ohne diese vorher präparieren zu müssen. Durch Variation des Dampfdrucks und der Proben-temperatur ist es möglich Wasser auf den Proben zu kondensieren und deren Dynamik zu visualisieren.

Im Rahmen dieses Projektes stellten wir uns der Herausforderung, das ESEM auf eine Weise zu modifizieren, dass der Transport von flüssigem Wasser durch eine GDL visualisiert werden kann.

Dazu wurden zwei Methoden entwickelt: die externe Druckmethode und die Kondensationsmethode. Ein Schema beider Methoden ist in Abbildung 10 gezeigt.

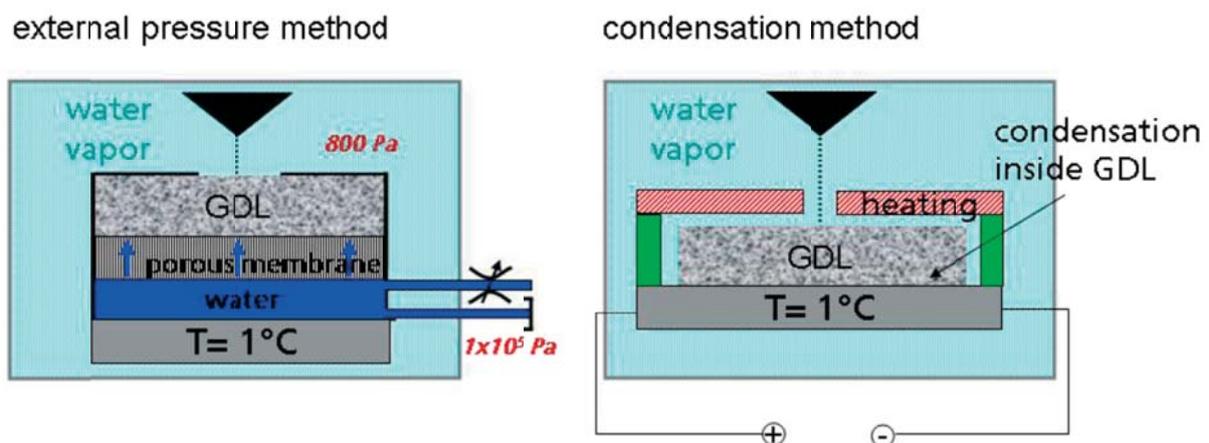


Abbildung 10: Schema des Versuchsaufbaus zur Visualisierung von flüssigem Wasser in einem ESEM.

1. Externe Druckmethode: Über eine Durchführung wird ein externes Wasserreservoir an die Vakuumkammer des ESEM angeschlossen. Der aufgrund der Druckunterschiede eintretende Wasserfluss kann über ein Ventil

gesteuert werden. Die GDL wird in einem speziellen Probehälter über eine poröse Membran mit dem Wasser in Kontakt gebracht. Die Porengröße der Membran ist $0.2\mu\text{m}$, was zu einer ähnlichen Tropfenformation wie beim Austritt aus der Katalysatorschicht führt.

2. Kondensationsmethode: Die GDL wird auf einen Kryostatentisch positioniert, der auf 1°C geregelt wird. Oberhalb der GDL wird eine gering elektrisch leitfähige Folie mit einem Sichtfenster für den Elektronenstrahl angebracht. Diese Folie wird über einen elektrischen Strom, gespeist aus einer Batterie, erwärmt, so dass sich aufgrund der Wärmestrahlung die GDL-Oberfläche erwärmt und sich ein Temperaturgradient in der GDL ausbildet. Indem nun der Wasserdampfdruck in der Probenkammer erhöht wird, kondensiert Wasser in der GDL am Interface zum Kryostatentisch. Eine stetige Wasserakkumulation auf der GDL-Unterseite verursacht nun einen über Kapillardrücke getriebenen Transport von Wasser durch die GDL.

Die von der Firma Gore und SGL Group gelieferten Membran-Elektroden-Einheiten und Gasdiffusionsschichten wurden in einem ESEM auf Struktur- und Benetzungseigenschaften charakterisiert. Querschnitte und Draufsichten der GDLs bei unterschiedlichen Anpressdrücken zeigen einen unerwartet hohen Anteil von Füllmaterial, was zu einer kompakten Struktur (wenig Porenraum) der GDL führt. Die Grenzschicht zwischen GDL und MPL ist nicht klar definiert.

Benetzungsuntersuchungen im ESEM (siehe Abbildung 11) zeigen aufgrund der geringen Teflonisierung (5wt%) stellenweise hydrophiles Verhalten der GDL. Das kondensierte Wasser legt sich bevorzugt zwischen Faserkreuzungen und bildet teilweise große Filme. Dagegen ist die Oberfläche des MPL stark hydrophob und zeigt Kontaktwinkel $>120^\circ$. Es wurden zahlreiche Risse in der MPL-Oberfläche gefunden, welche allerdings nicht wie vermutet als Kondensationskeime wirken.

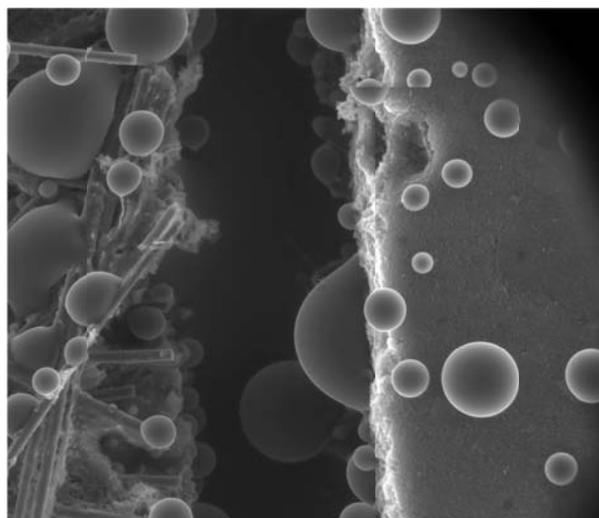


Abbildung 11: Benetzungsverhalten der GDL-Seite (links) und der MPL-Seite (rechts) der im Projekt verwendeten SGL 35BC GDL.

Mit Hilfe dieser beiden Methoden wurde versucht, den Wassertransport durch unterschiedliche GDL-Typen zu visualisieren. Dabei stand der Transport von Wasser durch perforierte GDLs im Fokus.

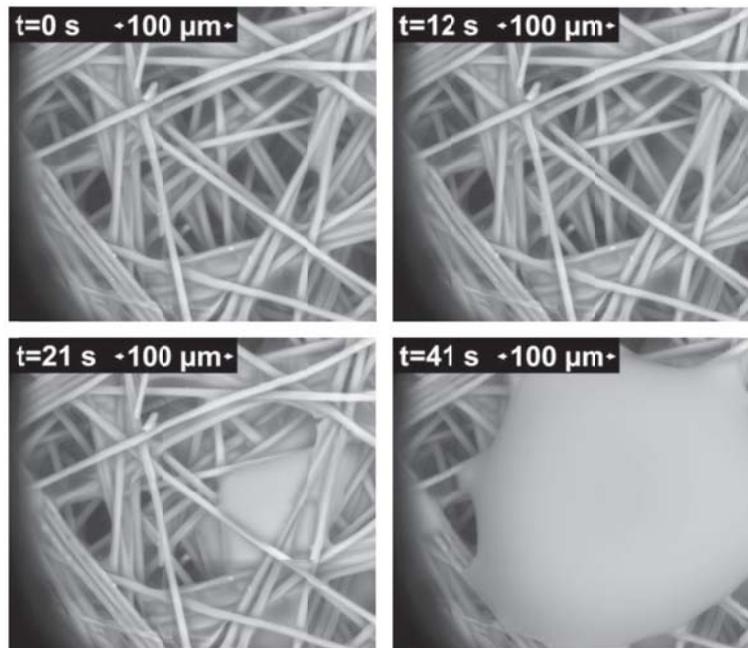


Abbildung 12: Visualisierung des Transports von flüssigem Wasser in einer unbehandelten Toray-GDL mittels der externen Druckmethode.

Abbildung 12 zeigt den Wassertransport durch eine unbehandelten Toray TGP-H-090 mit Hilfe der externen Druckmethode. Es bildet sich zuerst Wasser auf der Unterseite der GDL aus, welches sich über einen Druckgradienten durch das Fasernetzwerk „schlängelt“. Abbildung 13 zeigt das gleiche Experiment mit einer perforierten Toray TGP-H-090. Erstaunlicherweise zeigt sich nicht das erwartete Verhalten und das Wasser steigt nicht durch die Perforierung empor, sondern lässt diese offen und benetzt die Fasern um das Loch herum bis schließlich auch das Loch geflutet wird.

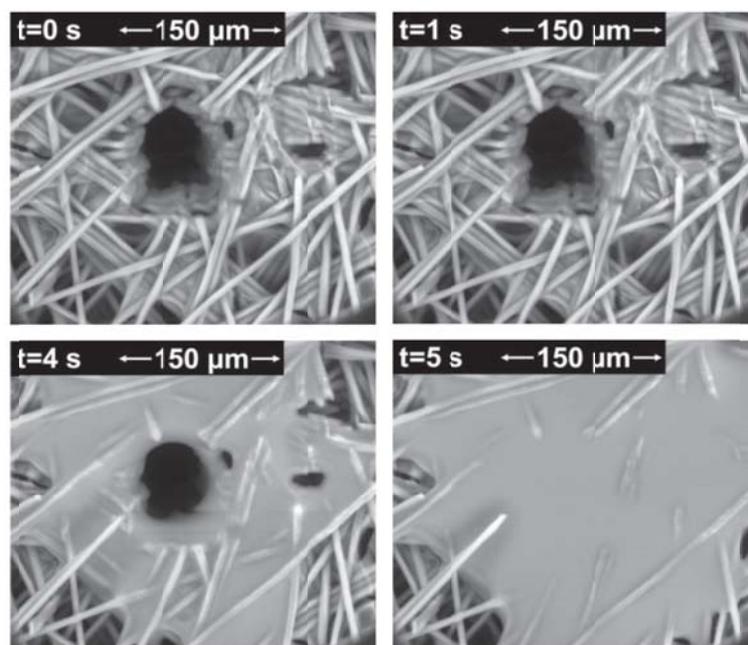


Abbildung 13: Visualisierung des Transports von flüssigem Wasser durch eine perforierte Toray-GDL mittels der externen Druckmethode.

Abbildung 14 zeigt den Wassertransport durch eine perforierte SGL 35BC mit der Kondensationsmethode. Hier konnte eine höhere „zeitliche Auflösung“ erreicht werden, da die Wasserakkumulation langsamer von statten geht. In der gezeigten GDL scheinen die Fasern in der nächsten Umgebung der Perforation (Wassertransportkanal) hydrophob geblieben zu sein. Es sind wachsende Tropfen an den Kanalwänden beobachtbar, welche auf einen in-plane Wassertransport hin zum Loch und damit auf eine Drainagewirkung hinweisen.

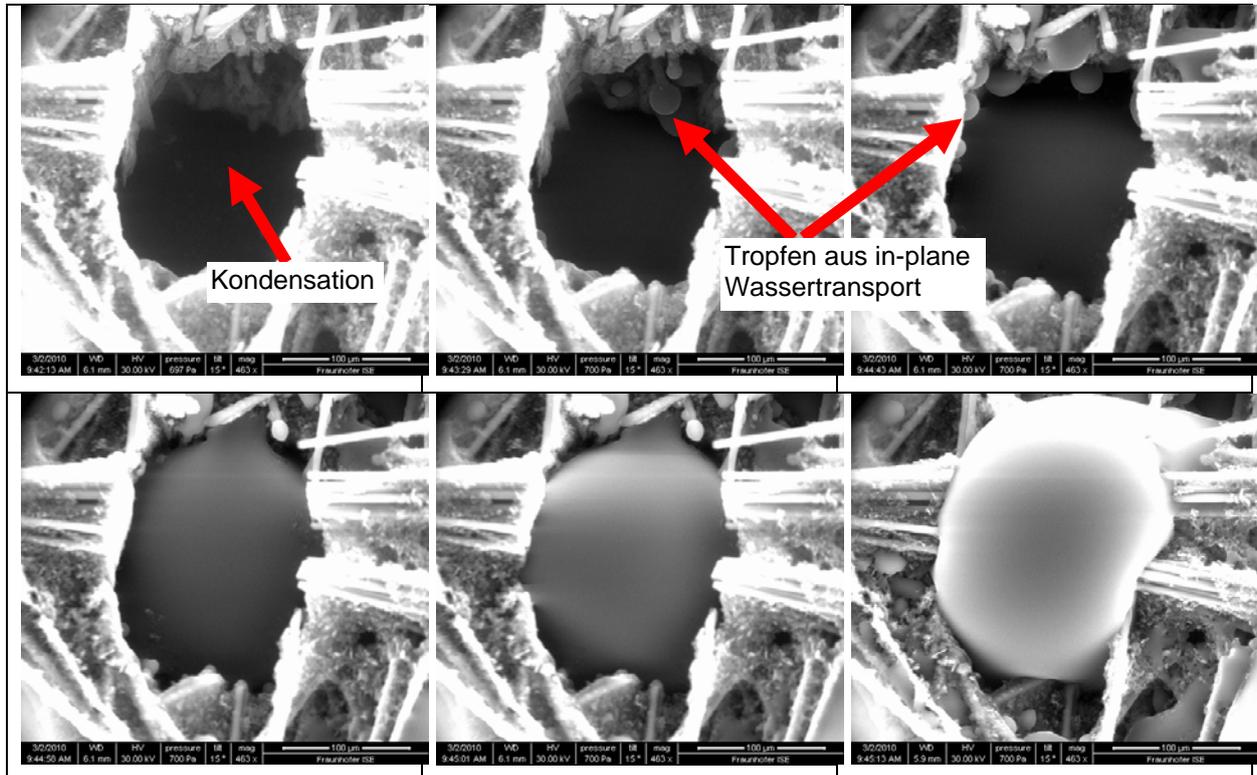


Abbildung 14: Visualisierung des Transports von flüssigem Wasser durch eine perforierte SGL 35BC mittels der Kondensationsmethode.

Zusammenfassend können folgende Rückschlüsse aus diesen Ergebnissen gezogen werden:

Die Wechselwirkung und somit die Formation von flüssigem Wasser mit dem GDL-Substrat unterscheidet sich stark zwischen der Makroskala (Kontaktwinkelmessung auf der GDL-Oberfläche) und der Mikroskala (Benetzbarkeit einzelner Fasern). So zeigen auch teflonisierte GDLs lokal durchaus hydrophile Bereiche, welche ausschlaggebend für den Wassertransport sind.

Aufgrund der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zeigt sich, dass sich in den meisten Fällen immer die gleichen Wasserpfade ausbilden. Das Wasser sucht sich den Pfad mit dem geringsten Widerstand, also dem geringsten notwendigen Kapillardruck. Somit kann die Theorie des in der Literatur beschriebenen „Fingering“-Transports untermauert werden.

Die Ergebnisse von perforierten GDLs sind in gewissem Maße uneinheitlich. Es scheint, dass der Laserprozess starke Auswirkungen auf das Substrat in unmittelbarer Nähe der Perforation hat. In Abhängigkeit des GDL-Typs, aber auch Parametern wie Lochdurchmesser oder Prozessgas (siehe auch Ergebnisse aus AP 2.3), können sich die Benetzungseigenschaften der Fasern von hydrophobem zu

hydrophilem Verhalten ändern. Als Ursache dafür stehen zwei Vermutungen im Raum: Sauerstoffanreicherung der Faser-Oberfläche aufgrund der hohen Prozesstemperaturen, was zu hydrophilem Verhalten führt [18] oder die Ablagerung von Kohlenstoffpartikel aus dem Ablationsprozess, welche als Kondensationsnukleus dienen.

Perkolationsnetzwerkmodell basierend auf Wasserpfade zwischen Faserpaaren

Die in diesem Arbeitspaket vorgestellten ESEM-Untersuchungen zeigen den sogenannten „Fingering“-Transportmechanismus von flüssigem Wasser durch die GDL. Es bildet sich keine kontinuierliche Wasserfront, welche sich homogen durch die Dicke der GDL hindurchschiebt. Vielmehr bilden sich lokal einzelne Pfade aus, welche nach einem Durchbruch zur GDL-Oberfläche für eine kontinuierliche Entwässerung der GDL sorgen. Entscheidend für die Position und Form dieser Pfade ist der notwendige Kapillardruck, um diesen Pfad auszubilden, welcher wiederum von der Verteilung der Fasern und der Benetzungseigenschaften abhängt. ESEM-Aufnahmen zeigen, dass die Benetzungseigenschaften der GDL-Fasern inhomogen sind. Des Weiteren konnte der Einfluss der GDL-Perforierung visualisiert werden, welcher bislang nicht über existente Modelle abgebildet werden kann.

Motiviert von diesen Ergebnissen wurde ein neuartiges Perkolationsnetzwerkmodell entwickelt, welches in der Funktionalität den bekannten Modellen weit vorausgeht. Für den Wassertransport in porösen Medien werden meistens Porennetzwerkmodelle eingesetzt. Diese Modelle erfassen die generellen Phänomene des Wassertransports gut, jedoch basieren sie nicht auf der physikalischen Struktur der GDL. Das in dem Projekt entwickelte Modell basiert auf dem neuen Ansatz, die GDL nicht als ein Netzwerk von Poren sondern vielmehr als ein Netzwerk von Wasserpfaden zu simulieren.

GDL-Struktur und Netzwerk stabiler Wasserpfade

Mit Hilfe eines selbstentwickelten Algorithmus wird eine 2D-Modelldomäne der GDL erstellt, welche einer repräsentativen Darstellung eines GDL-Querschnitts entspricht (siehe Abbildung 15).

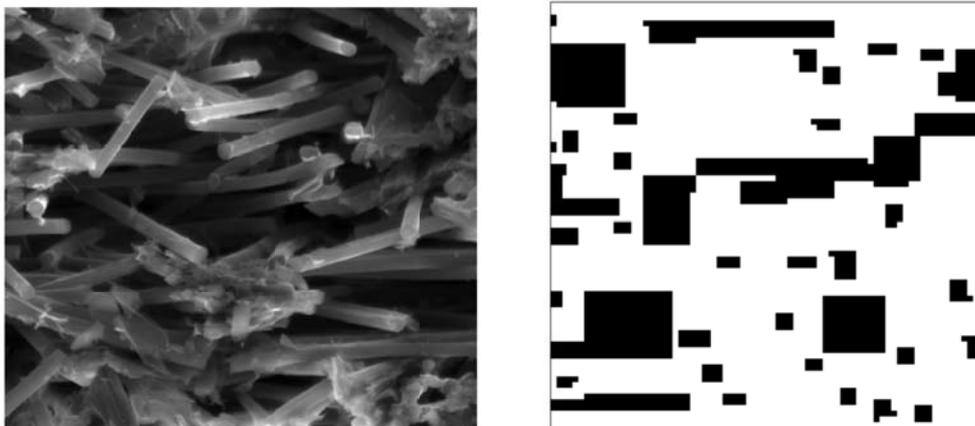


Abbildung 15: REM-Querschnitt einer Toray TGP-H-090 with 20 wt% PTFE (links) und einer 2D-Darstellung zur Simulation (rechts).

Basierend auf dieser Modelldomäne werden nun alle möglichen stabilen Wasserpfade, welche sich jeweils zwischen Objektpaaren ausbilden können, berechnet (Abbildung 16). Ob und wann sich solch ein Wasserpfad ausbildet, hängt von dem Wasserdruck ab, welche zur Aktivierung dieses Pfads notwendig ist und der Vernetzung mit den anderen Pfaden. Der notwendige Wasserdruck ist eine Funktion des Abstands und Orientierung der beiden Objektpaare und die Benetzungswinkel beider Objekte bzgl. des Wassers. Nach einer rechenintensiven vorbereitenden Simulationsrechnung erhält man ein Netzwerk, mit den Informationen bei welchem Wasserdruck welcher Pfad aktiv sein kann und welche benachbarten Pfade aus einem aktiven Pfad erreicht werden können. Dieses Netzwerk hat unabhängig von den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle Gültigkeit und es kann somit bei der Kopplung mit einem Brennstoffzellen-Kontinuummodell mit geringem Rechenaufwand darauf zugegriffen werden, was eine immense Zeitersparnis bedeutet.

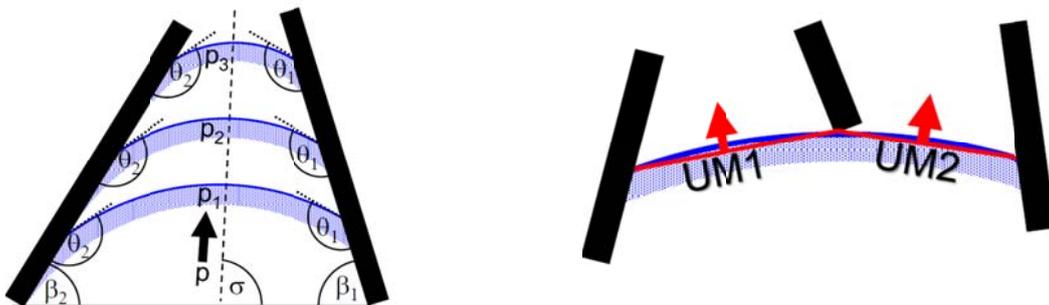


Abbildung 16: (links) Fülllevel eines Wasserpfads zwischen zwei Faserpaaren (Objekten) mit unterschiedlichen Kontaktwinkel bei drei verschiedenen Wasserdrücken p_i . (rechts) Übergang eines aktivierten Pfads in zwei angrenzende Pfade (UM1, UM2) aufgrund eines Hindernisses (Objekt).

Validierung

Das Perkolationsmodell wurde mittels ex-situ Analysen der PSI-Gruppe [19] aus der Literatur validiert. Flückiger et al. [19] untersuchte den Wassergehalt einer Toray-TGP-H-090 in Abhängigkeit des Einlass-Wasserdruck mit Hilfe der Synchrotron-Radiographie.

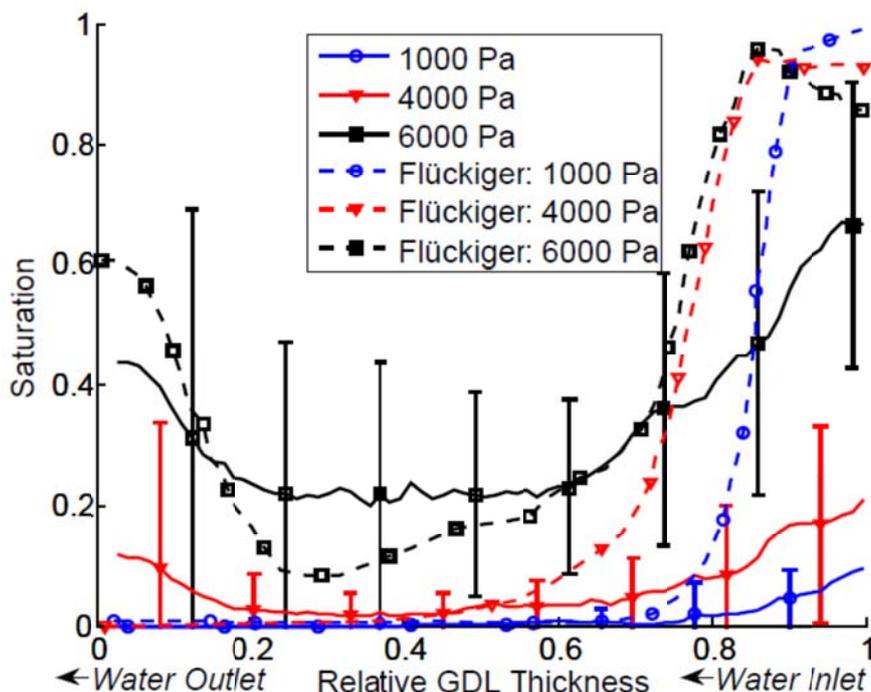


Abbildung 17: Simulierter und gemessener Sättigungsverlauf über die Dicke einer Toray TGP-H-090.

Abbildung 17 zeigt den simulierten und gemessenen Sättigungsverlauf über die Dicke einer Toray TGP-H-090 GDL. In beiden Fällen fällt die Sättigung konkav von der Einlassseite her ab. Der Durchbruchdruck (benötigter Druck um einen Wasserpfad durch die GDL auszubilden) liegt in beiden Fällen bei ~ 4 kPa. Das Modell zeigt eine gute Übereinstimmung in der Mitte der GDL. An den GDL-Oberflächen zeigen die Messungen einen starken Anstieg bis auf Sättigungswerte von 1. Diese für einen Brennstoffzellenbetrieb unrealistische Sättigung wird von Flückiger et al. durch eine Zunahme der Porosität (nahezu 1) an der GDL-Oberfläche erklärt.

Zur Validierung wurden zudem gemessene Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen von Gostick et al. [20] herangezogen. Abbildung 18 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den simulierten Kurven.

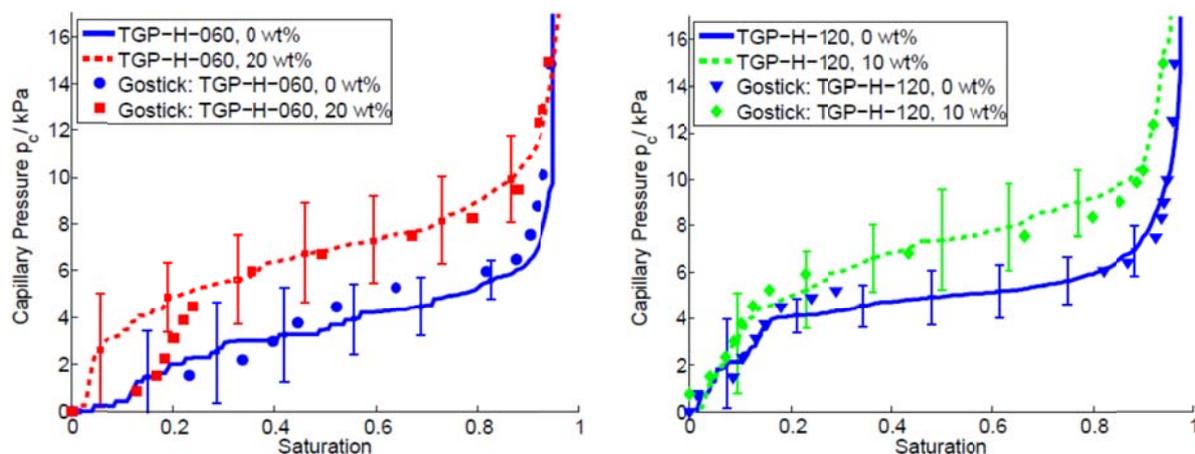


Abbildung 18: Simulierte und gemessene Kapillardruck-Sättigungskurve einer Toray TGP-H-090 mit 0 bzw. 20wt% Teflon.

Simulationsergebnisse

Mittels des entwickelten Faser-Netzwerkmodells kann nun der „Fingering“-Transportmechanismus näher untersucht werden. Dazu kann die Faserstruktur durch Modellparametervariationen optimiert werden oder auch die Benetzungseigenschaften variiert werden. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie eine erzwungene Kondensation im Bereich unter dem Steg die Wasserverteilung in der GDL beeinflusst.

Dazu wurde ein Kondensationsalgorithmus in das Netzwerkmodell implementiert.

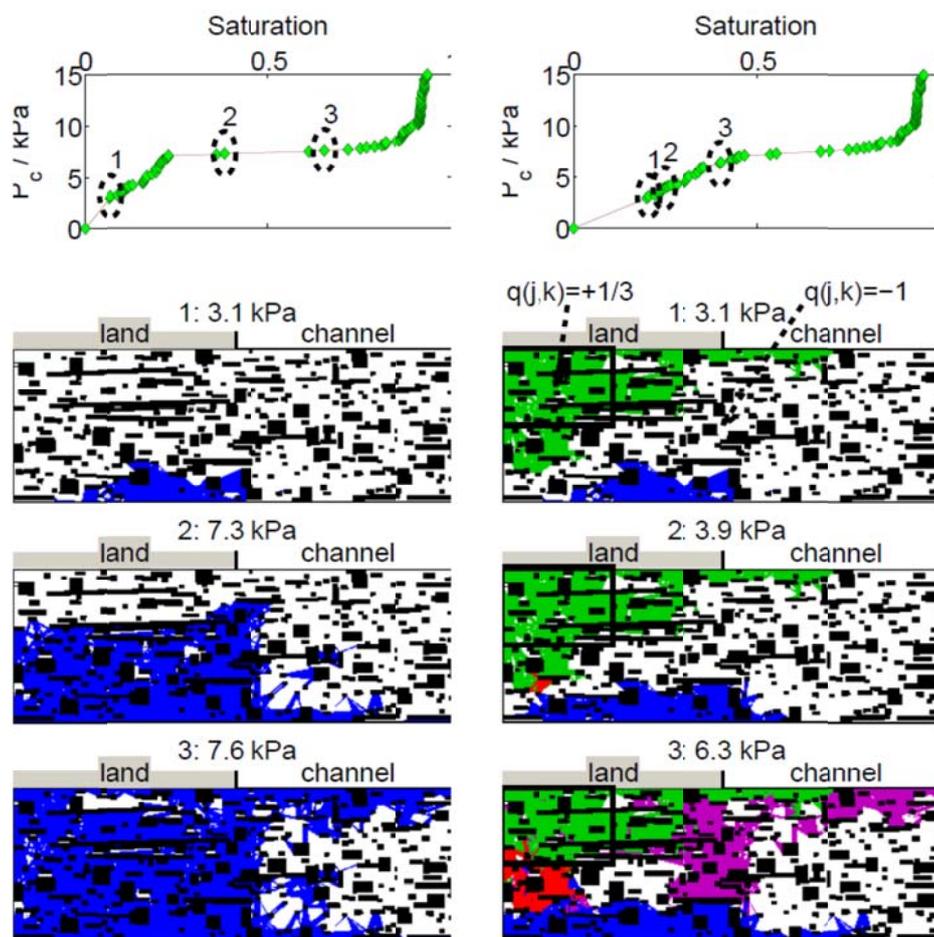


Abbildung 19: Kapillardruck-Sättigungsbeziehung und Wasserverteilung bei unterschiedlichen Kapillardrücken unter der Annahme, dass keine Kondensation stattfindet (links) bzw. dass Wasser unter dem Steg kondensiert (rechts).

Abbildung 19 zeigt den Vergleich der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung zwischen der Annahme, dass keine Kondensation stattfindet (links) und der Annahme von Kondensation unter dem Steg (rechts) (Kondensationsprozess findet innerhalb des markierten Quadrats unter dem Steg statt). Aufgrund der Kondensation erreicht die GDL eine höhere Sättigung schon bei geringeren Drücken. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick nicht verwunderlich, doch zeigt sich, dass das Kondensationsgebiet beim Erreichen des Wasserdurchbruchs eine insgesamt geringere Wassersättigung aufweist. Weiterhin wird der Durchbruch bei geringeren Drücken erreicht was

wiederum zu in einer homogenen und erhöhten Diffusivität von Sauerstoff im Bereich der Grenzschicht zur Elektrode führt.

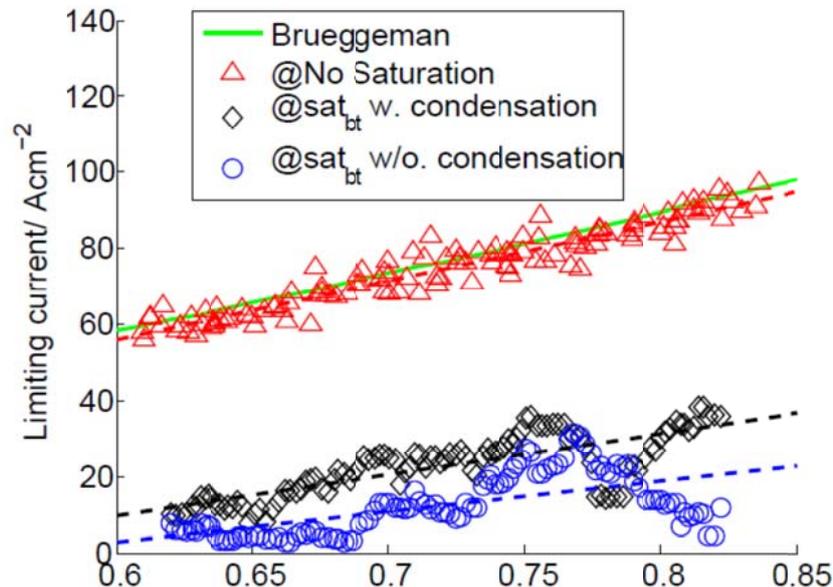


Abbildung 20: Aus der Diffusivität der GDL berechnete Grenzstromdichte.

Äquivalent zur GDL-Diffusivität ist in Abbildung 20 die theoretisch mögliche Grenzstromdichte als Funktion der Porosität aufgetragen. Das Modell spiegelt den Verlauf der allgemein in der Modellierung verwendeten Bruggeman-Korrektur im Falle einer trockenen GDL wieder. Weiterhin wird bei der Berechnung der Grenzstromdichte für eine GDL mit der Sättigung beim Wasserdurchbruch eine höhere Grenzstromdichte bei Berücksichtigung von Kondensation unter dem Steg (Abbildung 16) erreicht.

Nach der Ausbildung eines kontinuierlichen Wasserpfads durch die GDL ist für eine ausreichende Entwässerung gesorgt. Dieser Wasserpfad kann durch Kondensation entstehen, aber auch durch künstlich erzeugte hydrophile Bereiche bzw. Perforationen.

Eine detaillierte Diskussion dieser Ergebnisse wird in [21] zu lesen sein.

II.1.3. Arbeitspaket: 2.3 In-situ Charakterisierung MPL

In Arbeitspaket 2.3 wurde der Einfluss der MPL im Allgemeinen und im Hinblick auf Mikrostrukturierung der GDL im Besonderen auf das Wassermanagement der Brennstoffzelle untersucht. Dazu wurden unterschiedliche Charakterisierungstechniken und Modellierungsansätze eingesetzt. Da es sich bei der MPL um eine sehr dünne Schicht von wenigen 10 μm Dicke handelt, welche in der Regel direkt auf die GDL adaptiert ist, kann die MPL aussagekräftig fast nur im Verbund mit der GDL in-situ charakterisiert werden. Das Fraunhofer ISE verwendet dazu folgende Techniken:

- Ortsaufgelöste Messungen an einer segmentierten Testzelle, um mittels Variation der GDL-Materialien, Betriebsbedingungen, Gasverteilergeometrie

bzw. Durchfluss-Konfiguration indirekt auf den Einfluss der MPL zurückzuschließen.

- Ex-situ Analyse (ESEM/EDX), um über die Hydrophobizität Aussagen treffen zu können.
- In Zusammenarbeit mit dem ZSW wird der Einfluss der GDL-Perforation mittels der Synchrotron-Radiographie analysiert.

Untersuchung der Auswirkung von GDL-Perforation auf den Wasserhaushalt

Die inaktiven porösen Schichten in der Brennstoffzelle, sprich die GDL und die MPL, haben eine mehrfach besetzte Funktionalität. Die Hauptaufgabe ist der An- und Abtransport der Edukte/Produkte. Nebenbei dienen sie der Elektronen- und Wärmeleitung und der mechanischen Stützung der MEA. Somit bilden diese Schichten eine Schlüsselstelle im Wasser- und Wärmemanagement.

Forschungsergebnisse bzgl. des Wassertransports in GDLs zeigen, dass es sinnvoll sein kann, diese Anforderungen lokal zu trennen und die Funktionen getrennt zu optimieren (Trennung der Funktion). So lassen sich an ausgewählten Stellen Wassertransportpfade integrieren, welche dann zwar nicht mehr für die Gasdiffusion zur Verfügung stehen, dafür aber durch einen Drainageeffekt in der Umgebung um ein Vielfaches verbessert.

Die Laserperforation ist eine attraktive Möglichkeit mit technisch einfacher Umsetzbarkeit den GDL-MPL-Verbund auf eine optimierte Funktionalität zu restrukturieren.

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurde der GDL-MPL-Verbund (Type SGL-25BC) im Hinblick auf Leistungsverbesserung durch unterschiedliche Perforierungstechniken untersucht. Als Perforierungsmethoden wurden neben der Laser-Perforation auch Bohren bzw. Fräsen verwendet. Um insbesondere den Einfluss der MPL auf den Wassertransport zu analysieren, wurde bei der Strukturierung ein durchgängiger Wassertransportkanal (WTC, water transport channel) durch beide Schichten (GDL und MPL) und nur durch die MPL realisiert.

Die unterschiedlich strukturierten GDL-MPL-Verbünde (im folgenden porous transport layer (PTL) genannt) wurden mittels orts aufgelöster Charakterisierung an segmentierten Zellen und in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner ZSW Ulm mittels der Synchrotron-Radiographie untersucht. Neben den in-situ Experimenten wurden auch ex-situ Analysen (ESEM/EDX) durchgeführt.

PTL-Präparation

Die PTLs vom Typ SGL-25BC wurden mit Hilfe eines Nd-YAG-Lasers strukturiert. Der Durchmesser der künstlich eingebrachten WTCs war im Bereich von 100µm. Um durch den Laserprozesses hervorgerufene Veränderungen zu untersuchen, wurden Perforierungen zum Einen unter Luft- und zum Anderen unter Argon-Atmosphäre realisiert.

Unter Zuhilfenahme einer CNC-Mikro-Fräse und speziellen Fräsköpfen wurde mechanisch PTL-Material abgetragen. Diese Technik erlaubt es, die

Bearbeitungstiefe definiert zu wählen, so dass auch nur die MPL-Schicht lokal entfernt werden konnte. Zusätzlich können ungewollte thermische Nebeneffekte, verursacht durch den starken Wärmeeintrag des Lasers, vermieden werden. Im Gegensatz zur Laser-Perforation ist eine industrielle Umsetzung dieser Methode nicht wahrscheinlich, aber für wissenschaftliche Fragestellungen wohl geeignet.

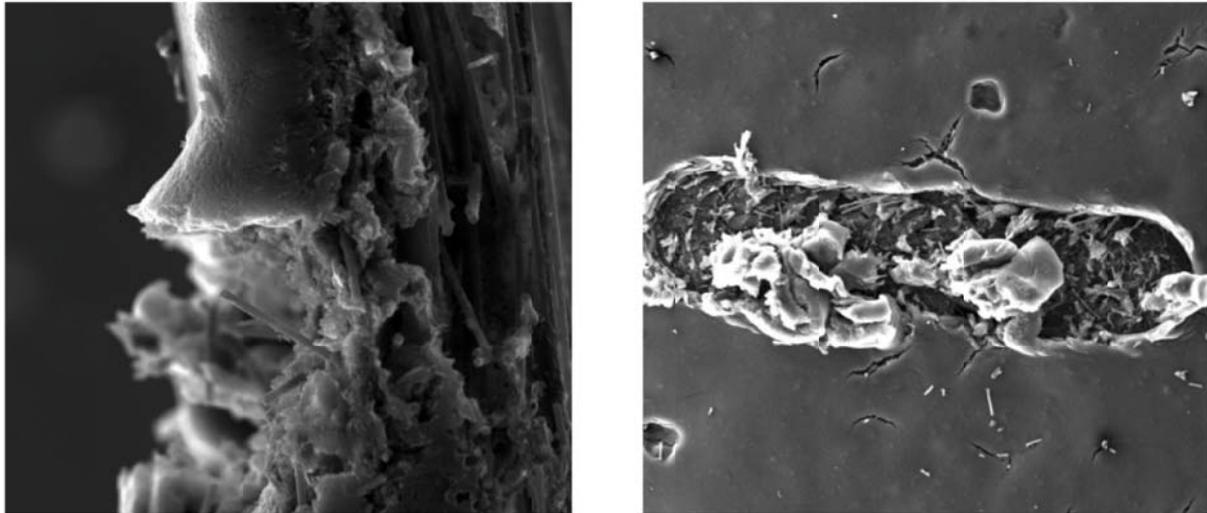


Abbildung 21: SEM-Querschnitt (links) und Draufsicht (rechts) einer PTL mit lokal abgetragener MPL. Die GDL-Struktur bleibt bei diesem Strukturierungsprozess mit einer CNC-Mikro-Fräse erhalten. Die Breite eines Schlitzes liegt im Bereich von 130µm.

Synchrotron-Radiographie an Testzelle

Nach erfolgreicher Antragstellung für Strahlzeit am BESSY II des Helmholtzzentrums Berlin (BAMline) durch das Fraunhofer ISE konnten wir mit Hilfe der Expertise des ZSW Ulm die modifizierten PTL-Materialien im Hinblick auf den Wassertransport im laufenden Betrieb in zwei Strahlzeiten untersuchen.

In allen Untersuchungen wurde eine Membran-Elektroden-Einheit vom Typ Gore™ Primea (Membrandicke 18µm, Pt-Beladung 0.4_c/0.1_a mg/cm²) in Kombination mit einer SGL 25 BC als Anoden-PTL verwendet. Auf der Kathodenseite unterschieden sich die PTLs wie folgt: SGL 25 BC, SGL 25 BA (SGL 25BC ohne MPL), Toray TGP-H-090 (keine MPL).

Um flüssiges Wasser in der Testzelle zu erzwingen, wurden die Experimente beidseitig bei stark befeuchteten Gasen (RH_{a/c} = 75%) durchgeführt. Bei konstantem Gasfluss ($\lambda_{\text{Luft}} = 2.5 @ 1 \text{A/cm}^2$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.4 @ 1 \text{A/cm}^2$) und einer Zelltemperatur von 55°C (flüssig gekühlt) wurde die Zelle aus dem Leerlauf auf 1A/cm² belastet und die Wasserproduktion mit einer zeitlichen Auflösung von 7-10 s/Bild beobachtet.

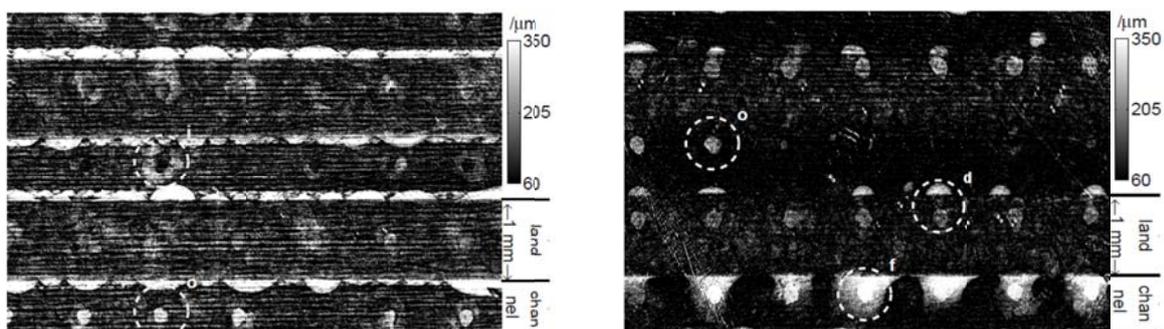


Abbildung 22: (links) Wasserdickenverteilung in einer Toray TGP-H-090, 180s nach dem Lastsprung. (rechts) Wasserdickenverteilung in einer SGL 25 BC, 300s nach dem Lastsprung.

Abbildung 22 zeigt die Wasserverteilung mittels der Synchrotron-Aufnahmen an einer Toray TGP-H-090 (links) und einer SGL 25 BC (rechts). In Abhängigkeit des PTL-Typs zeigen die WTCs unterschiedliche Charakteristika. Für das Toray-Papier (links) zeigen viele WTCs hydrophiles Randverhalten, d.h. der WTC ist frei von Wasser und die PTL-Struktur um den WTC ist durch Wasser gesättigt (Markierung i). Es gibt aber auch geflutete WTCs, deren Randstruktur offensichtlich hydrophob geblieben ist (Markierung o). Die PTL von SGL zeigt nahezu für alle WTCs hydrophobes Verhalten der Randstruktur (Markierung o), so dass nur die Perforierung selbst mit Wasser geflutet ist. Es ist außerdem deutlich eine örtliche Korrelation zwischen den Perforationen unter den Stegen und dem Auftreten von Wassertropfen an den Kanalwänden zu erkennen (Markierung d). Die Perforationen unterhalb der Kanäle zeigen auch eine starke Wechselwirkung mit der Kanalwand, in Form einer Wasserfilmbildung (Markierung f).

Eine zeitliche Sequenz des Wassertransports von einem WTC unterhalb des Stegs in Richtung Gaskanal zeigt Abbildung 23. Nach dem Lastsprung füllt sich zuerst der WTC. Der Großteil dieses Wassers muss Produktwasser aus der näheren Umgebung sein, da die aktive Fläche unterhalb des WTCs durch den blockierten Diffusionspfad nicht mehr an der Reaktion beteiligt sein kann. Nach ca. 90 s bildet sich ein kontinuierlicher stabiler Wasserpfad in Richtung Kanal aus, der den WTC offensichtlich entwässert. Dieses Ergebnis untermauert eindeutig den vorgeschlagenen Transportmechanismus von flüssigem Wasser in der PTL, welcher im Projekt PEMDesign (Förderkennzeichen 03SF0310A-E) postuliert wurde.

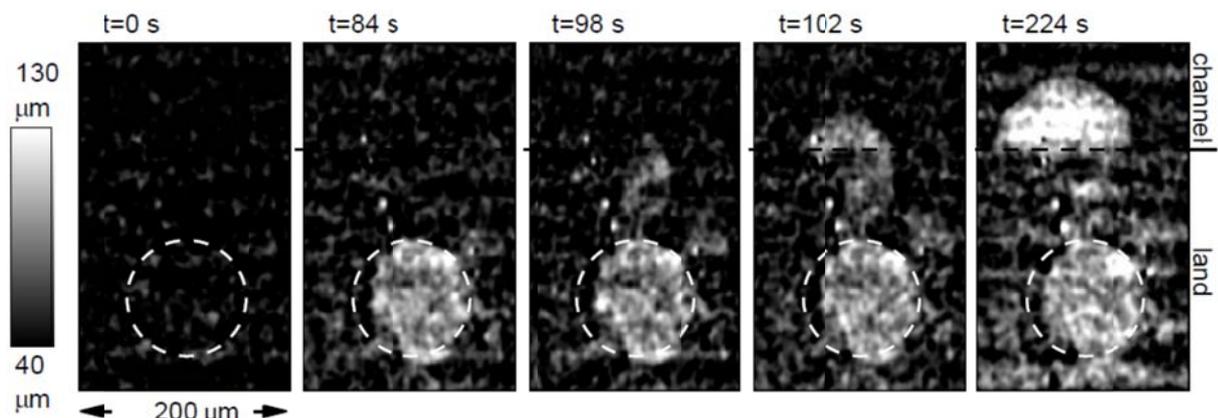


Abbildung 23: Befüllung eines WTCs unterhalb des Stegs nach einem Lastsprung und die Ausbildung eines Wasserpfads in Richtung Kanal.

Die unterschiedlichen Charakteristika der WTCs aufgrund PTL-Typ und Perforierungstechnik wird im Folgenden durch die gemittelte Wasserverteilung im Umfeld der Perforation analysiert (Abbildung 24).

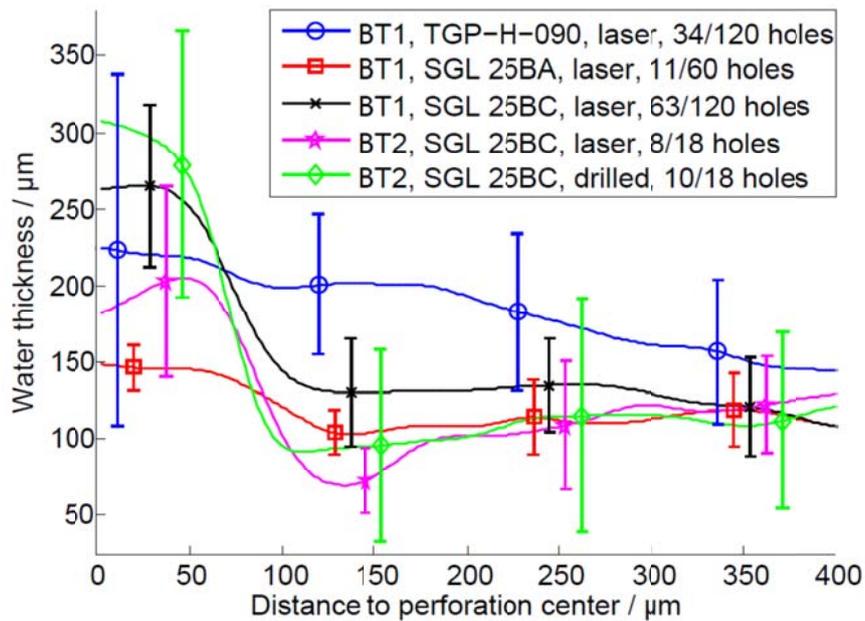


Abbildung 24: Gemittelte Wasserverteilung als Funktion des Abstands zur Perforation.

In allen Experimenten konvergiert die durchstrahlte Wasserdicke für große Abstände auf einen Wert von ca. 120 μm . Die perforierten PTLs mit MPL (SGL 25 BC) zeigen alle einen starken Zuwachs der Wasserdicke in Richtung Perforationsmittelpunkt bei einem Abstand von 50-100 μm . Dieser Abstand entspricht gerade dem WTC-Radius und belegt somit den hohen Füllgrad der WTCs mit Wasser. Bis auf zwei Kurven (BT1: TGP-H-090, BT1: SGL 25 BC) zeigen alle eine Wasserdickenverteilung mit einem Sättigungsgradient von WTC-Rand in Richtung großer Abstand. Dieser leichte Gradient ist für den in-plane Wassertransport verantwortlich.

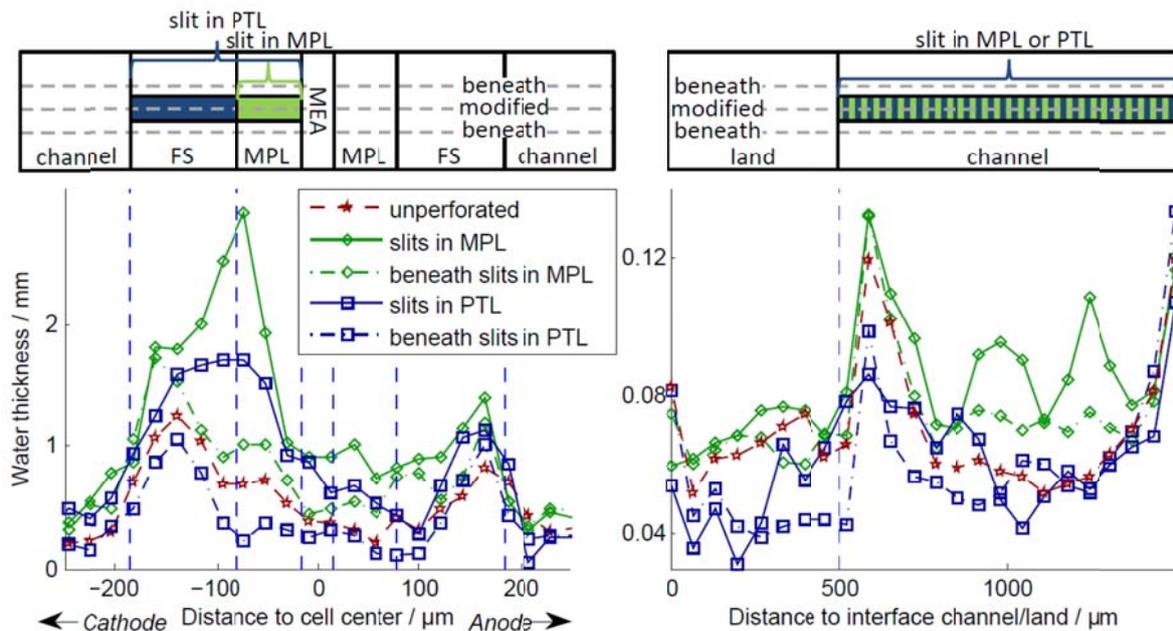


Abbildung 25: In-plane (links) und through-plane (rechts) Wasserdicke an unterschiedlichen Positionen um die Perforierungsstelle. Es wird zwischen einer komplett perforierten PTL und der alleinigen Strukturierung der MPL unterschieden.

Abbildung 25 zeigt die in-plane Wasserverteilung in den unterschiedlichen Brennstoffzellenkomponenten Kanal, GDL, MPL, MEA. In diesen Experimenten wurde in die PTL mittels einer Mikrofräse Schlitze eingebracht. Es wurden zwei Perforationstypen untersucht: 1) GDL+MPL geschlitzt; 2) nur MPL geschlitzt.

In allen Untersuchungen zeigt sich eine Korrelation zwischen der Wassermenge an der Kathode und der Anode. Eine hohe Wassersättigung auf der Kathodenseite schlägt sich auch in eine hohe Sättigung auf der Anode nieder. An der Stelle der Perforierung ist die Wassersättigung deutlich höher als in nächster Nachbarschaft der Perforation. Die höchste Sättigung wurde für Schlitze, welche nur in die MPL eingebracht wurden, gemessen.

Ortsaufgelöste Charakterisierung an segmentierter Testzelle

Der Einfluss der unterschiedlichen Perforierungsarten wurde auch in einer segmentierten Zelle untersucht. Dabei wurden die gleichen Materialien wie bei den Synchrotron-Messungen verwendet (Type GoreTM Primea (Membrandicke 18 μ m, Pt-Beladung 0.4_c/0.1_a mg/cm²) in Kombination mit einer SGL 25BC auf Anode/Kathode).

Auf der Kathodenseite wurden entsprechend der 4x4-Zellsegmentierung 16 PTL-Segmente verbaut. Dabei wurde darauf geachtet, dass neben einem Segment mit strukturierter PTL eine unbehandelte PTL folgt, um einen direkten Vergleich zwischen diesen Segmenten ziehen zu können. Abbildung 26 zeigt die Stromdifferenz ($\Delta i = i_{\text{perforiert}} - i_{\text{nicht-perforiert}}$) zwischen perforierter und nicht-perforierter PTL in Form einer Strom-Spannungskennlinie. Es zeigt sich, dass nur eine Perforierungsart (nämlich WTC-Durchmesser= 80 μ m perforiert unter Argon-Atmosphäre) eine Leistungsverbesserung hervorruft. Nun stellt sich die Frage, wieso das Lasern unter Luftatmosphäre bei gleichem WTC-Durchmesser einen negativen Effekt hat. Diese Frage kann durch eine post-mortem EDX-Analyse beantwortet werden.

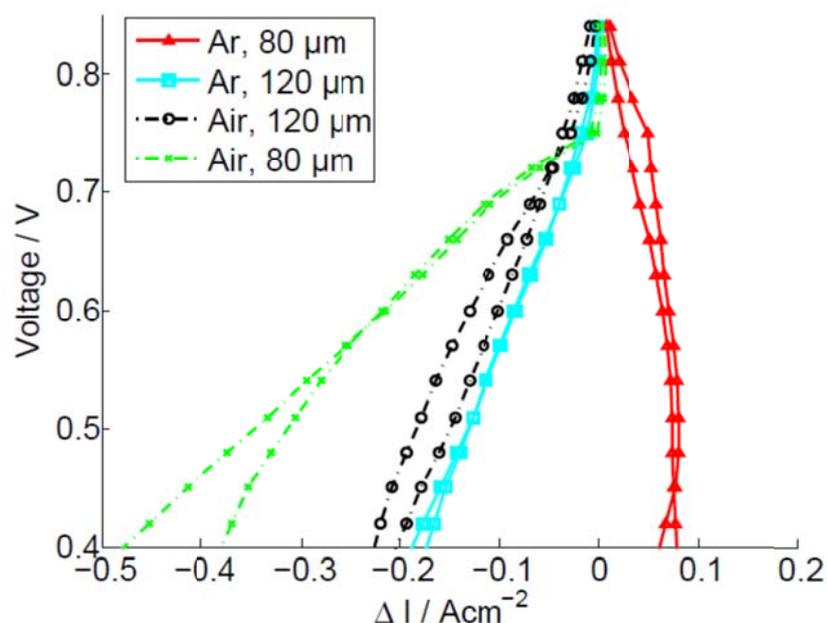


Abbildung 26: Vergleich der Performancecharakteristik zwischen perforierter und nicht-perforierter PTL.

Es zeigt sich, dass durch die Laser-Perforation die PTL an Teflongehalt (Fluor) verliert, was mit einem Hydrophobizitätsverlust einher geht (siehe Abbildung 27 links/unten). Die unter Luftatmosphäre perforierte GDL mit Lochdurchmesser 80 μm zeigt in der EDX-Analyse einen nahezu vollständigen Fluorverlust. Außerdem zeigt das Aufbringen von Wassertropfen auf der GDL-Oberfläche, dass diese nicht mehr wasserabweisend ist (siehe Abbildung 27 rechts).

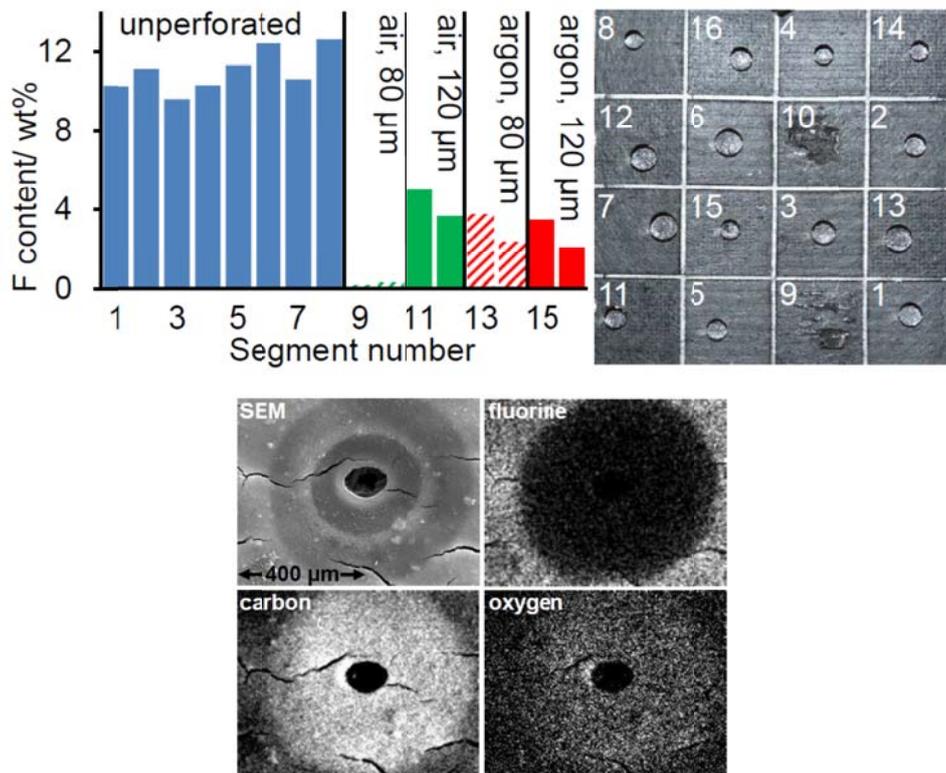


Abbildung 27: EDX-Analyse der 16 PTL-Segmente. Alle gelaserten PTL-Segmente zeigen einen geringen Fluor-Gehalt, was durch den Verlust von Teflon zurückzuführen ist.

ESEM-Untersuchungen zu den Benetzungseigenschaften der WTC-Ränder zeigen mit den Synchrotron-Ergebnissen konsistentes Verhalten. Bei gleichem Substrat und gleicher Perforierungsart treten sowohl hydrophile als auch hydrophobe Ränder auf. Offensichtlich ist das Laser-Perforierungsverfahren sehr sensitiv auf kleinste Abweichungen im Perforierungsprozess, die durch fluktuierende Laserintensität oder Inhomogenität im Substrat hervorgerufen werden können.

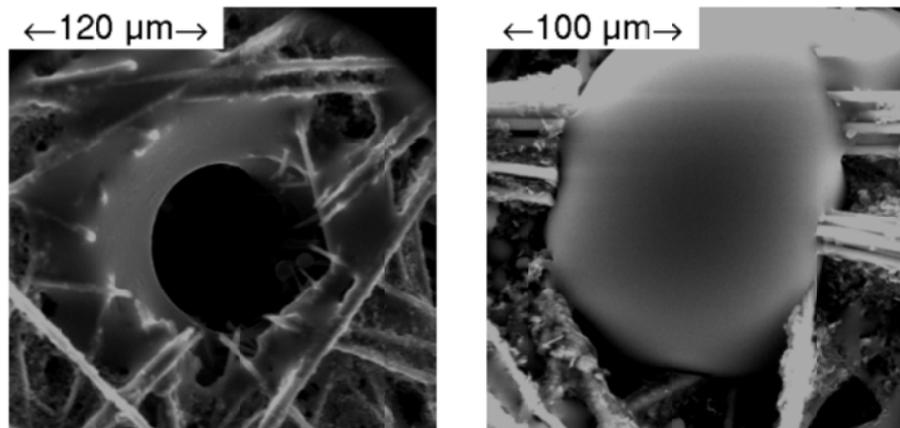


Abbildung 28: ESEM-Visualisierungen von Wasser-Breakthrough-Experimenten zeigen sowohl hydrophiles (links) als auch hydrophobes (rechts) Verhalten.

1-D-Modell zur Analyse der MPL-Funktion

Im Hinblick auf die Funktionsweise der MPL bzgl. des Wasserhaushalts ergeben sich in den relevanten Fachzeitschriften widersprüchliche Aussagen. So behaupten beispielsweise Nam et al. [22], dass die MPL den Transport von flüssigem Wasser von der Katalysatorschicht zur GDL begünstigt. Andere Messungen zeigen dagegen eine erhöhte Rückdiffusion auf die Anodenseite, was auf eine starke Diffusionsbarriere verursacht durch die MPL auf der Kathodenseite hindeutet [23]. Über einen geringeren elektrischen Kontaktwiderstand und erhöhte thermische Leitfähigkeit bei Verwendung der MPL wird ebenfalls berichtet, was über eine veränderte Temperaturverteilung das Wassermanagement massiv beeinflusst.

Um all diesen Interpretationsansätzen bzgl. des Einflusses der MPL Rechnung zu tragen, wurde ein bestehendes Halbzellenmodell, welches in dem Projekt PEM-Design (Förderkennzeichen: 03SF0310) entwickelt wurde, um die Modelldomäne Anodenkatalysatorschicht / -gasdiffusionsschicht und den beiden MPL auf der Anoden- bzw. Kathodenseite erweitert. Berechnet wird mit dem erweiterten Modell somit eine komplette 7-Lagen-MEA (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), um damit u.a. Impedanzspektren zu simulieren zu können.

Das Modell berechnet folgende Prozesse:

- Transport der Eduktgase Sauerstoff und Wasserstoff
- Transport von Wasserdampf (aufgrund befeuchteter Einlassgase und Verdampfung von Produktwasser)
- Transport von flüssigem Wasser in den porösen Medien
- Transport von gebundenem Wasser im Elektrolyt
- Wärmetransport
- Elektronen-/Protonentransport
- Elektrochemische Reaktion
- Übergang von Wasser zwischen flüssiger -, dampfförmiger – und im Ionomer gebundener Phase

Der kritische Punkt in der Modellierung von flüssigem Wasser ist die Beschreibung der Grenzflächen. Zur Beschreibung der Grenzfläche GDL/Kanal wurde eine in PEMDesign entwickelte Randbedingung genutzt. Für die Grenzflächen CL/MPL wurde ein Mindestdruck (sogenannter „Entry pressure“) bzw. eine Mindestsättigung definiert, ab der flüssiges Wasser in die MPL eindringen kann.

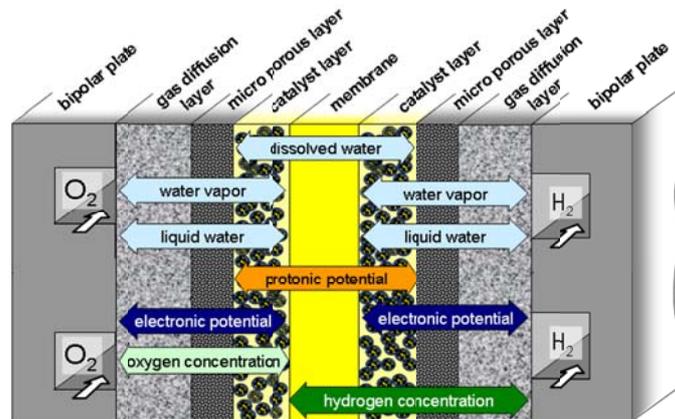


Abbildung 29: Schemata der Modelldomäne und den Lösungsvariablen.

Zur Berechnung von Impedanzspektren werden Zeitreihen der Stromantwort bei einer sinusförmigen Spannungsstörung berechnet und mittels Fast-Fourier-Transformation analysiert. Das Modell erlaubt nun den Einfluss der MPL auf das Leistungsverhalten als auch auf die Impedanzspektren zu untersuchen und zu interpretieren.

Mit der von Gerteisen et al. [12] zugrunde gelegten Parameterwahl, wurden Strom-Spannungskennlinien mit und ohne MPL simuliert. Abbildung 30 zeigt den Einfluss der MPL auf die Brennstoffzellencharakteristik, insbesondere auf die Grenzstromdichte. Durch die Verwendung einer MPL wird eine höhere Grenzstromdichte erreicht, was durch eine verringerte Akkumulation von Flüssigwasser in der GDL erklärt werden kann. Eine Analyse der Sättigungsverteilung mit Verwendung einer MPL (hier bei 400 mV), zeigt eine deutlich reduzierte Wasserakkumulation in der GDL auf Kosten einer erhöhten Wassersättigung im CL (Abbildung 31). Die erhöhte Sättigung in der CL verbessert den Netto-Wasserfluss in Richtung Anode (siehe Inset in Abbildung 31).

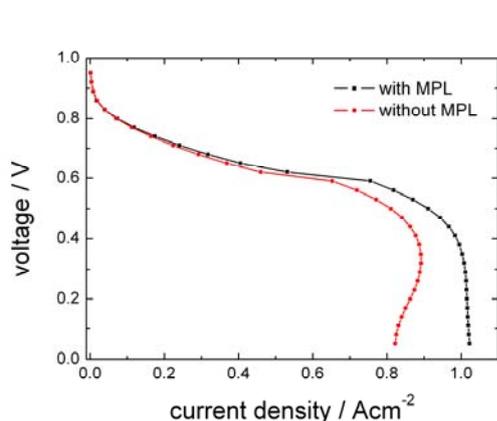


Abbildung 30: Simulierte Polarisationskurve mit und ohne Verwendung einer MPL.

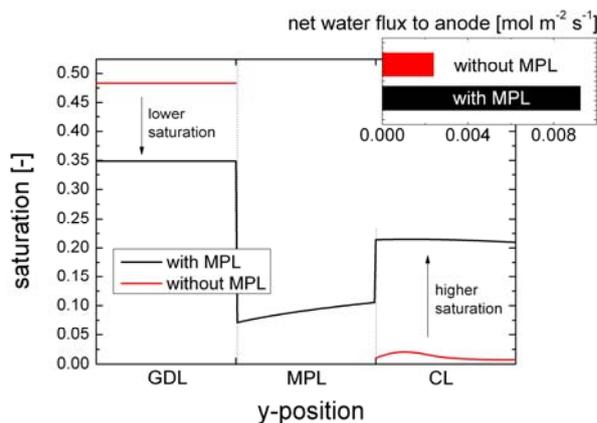


Abbildung 31: Sättigungsverteilung in den porösen Schichten auf der Kathodenseite bei einer Zellspannung von 400 mV.

Die Impedanzspektren der (unter den gewählten Parameterwerten) Simulationsergebnisse, zeigen kaum eine Änderung in der Charakteristik bei Verwendung einer MPL bzw. keiner MPL (Abbildung 32). Unter Verwendung einer MPL reduziert sich die Impedanz im gesamten Frequenzspektrum nur gering. Die geringere Impedanz resultiert im Wesentlichen aus einer Verschiebung des Realteils, was für eine verbesserte Membranfeuchte und damit eine verbesserte Protonenleitfähigkeit spricht. Die Simulation zeigt interessanterweise einen induktiven Bogen im Niederfrequenzbereich (rechts im Spektrum), welcher eindeutig dem Wassertransport in der Membran zugeordnet werden konnte. Bisherige in der Literatur zu findende Interpretationen bzgl. Messungen eines niederfrequenten induktiven Bogens schließen auf Ad-/Desorbtionsvorgänge der Reaktionsgase, was bei Verwendung von reinem Wasserstoff und Luft allerdings kaum haltbar ist.

Resumé der Simulationen: Die MPL verschiebt den Grenzflächeneffekt zwischen der PTL und der aktiven Schicht. Aufgrund der Porengrößenverteilung der unterschiedlichen Lagen kann es zu Wasserakkumulationen zwischen GDL und MPL kommen, nicht aber zwischen MPL und CL. Die MPL schützt vor Austrocknung der Membran, indem Reaktionswasser aufgrund der hohen Kapillardrücken auf der Kathode in Richtung Anode gezwungen wird.

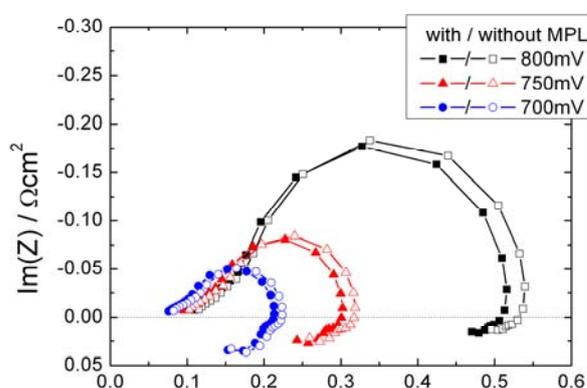


Abbildung 32: Simulierte Impedanzspektren bei unterschiedlichen Zellspannungen.

Diese Modellierungsarbeiten wurden an der ,World Hydrogen Energy Conference 2010 in Essen dem Fachpublikum vorgestellt.

II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse

II.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung

Es sind keine Schutzrechtsanmeldungen oder deren Verwertung erfolgt

II.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die am Fraunhofer ISE bearbeiteten Arbeitspakete generierten und erweiterten das Know-How im Bereich der orts aufgelösten Charakterisierung im allgemeinen, und der lokalen Impedanzspektroskopie im Speziellen. Es wurde ein weltweit einzigartiges Charakterisierungssystem erfolgreich in Betrieb genommen und die daraus neu entstandenen Charakterisierungsmöglichkeiten in Fachzeitschriften und Konferenzbeiträgen diskutiert. Mit dem gewonnenen Know-How und der aufgebauten Hardware erhofft sich das Fraunhofer ISE, zukünftig Charakterisierungsmessungen als Dienstleistung für die Industrie durchführen zu können. Um auch der Automobilindustrie diese Dienstleistung anbieten zu können, wird das Fraunhofer ISE dieses System auf einen Gesamtstrom von 790 A erweitern. Mittels der neu entwickelten Modelle bezüglich Wassertransport/Einfluss von flüssigem Wasser auf den Brennstoffzellenbetrieb kann auch im Bereich der Simulationsdienstleistung der Industrie Unterstützung angeboten werden.

II.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Die wissenschaftlich technischen Erfolge in diesem Projekt spiegeln sich zum einen in den zahlreichen Veröffentlichungen und Fachvorträgen (siehe II.4), aber auch in der Ausbildung der Diplom-/Masterstudenten und Doktoranden zu Wissenschaftlern. Das von uns erarbeitete Know-How bezgl. orts aufgelöster Charakterisierung an segmentierten Zellen und Einzelzellen im Stackverbund ermöglicht uns nun den Schritt von der Analyse von Zellen mit kleiner aktiven Fläche in Richtung Zellgrößen für automotive Anwendung. Dazu werden wir das Mehrkanal-Charakterisierungssystem mit zusätzlichen Hochstrompotentialen erweitern, so dass wir in der Lage sind, einen Gesamtstrom bis zu 790A zu verarbeiten (finanziert durch die Fraunhofer-Gesellschaft). Mittels der neuen Klimakammer und den daran angekoppelten Testständen sind wir in der Lage, jegliche relevanten Klimabedingungen für den Stackbetrieb zu simulieren und währenddessen den Stack mit unseren in-situ Charakterisierungsmethoden zu analysieren.

II.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern

Die im Rahmen des Projekts gewonnen Ergebnisse bilden einen großen Teil der Doktorarbeit von Robert Alink (Universität Freiburg), welche kurz vor der Fertigstellung steht. Zusätzlich wurden in der Projektlaufzeit 6 Diplom-/Master-/Bachelorarbeiten angefertigt:

- Rainer Kanzler (Diplomarbeit) – *Untersuchung des Wasserhaushalts einer PEMFC*, Universität Ulm, 2010
- Maximilian Schwager (Masterarbeit) – *Orts aufgelöste in-situ Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellen*, Fachhochschule Frankfurt am Main, 2011

- Andreas Spadinger (Masterarbeit) – *Untersuchung des Wasserhaushalts in PEM-Brennstoffzellen durch ESEM und orts aufgelöste in-situ Charakterisierung*, Hochschule Ravensburg-Weingarten, 2011
- Florian Geiger (Bachelorarbeit) – *Orts aufgelöste Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellen mit Serpentin-Gasverteilerstruktur*, Hochschule Offenburg, 2012
- Victor Ludwig (Bachelorarbeit) - *Orts aufgelöste Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellen mit parallelem Strömungsfeld*, Hochschule Offenburg, 2012
- Arjun Bhattarai (Masterarbeit) – *Characterization of PEM Fuel Cell using Spatially Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Universität Duisburg-Essen, 2012

II.3. Fortschritte bei anderen Gruppen

Im Bereich der orts aufgelösten EIS-Charakterisierung sind insbesondere die Arbeiten aus der LEMTA-Gruppe (Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy) zu nennen [24, 25]. Diese Gruppe beschäftigt sich seit ein paar Jahren ebenfalls intensiv mit dem Thema der lokale Impedanzspektroskopie, sowohl experimentell als auch theoretisch. Bei der Interpretation unserer Spektren konnten wir auf die Modellierungsergebnisse der LEMTA-Gruppe zurückgreifen.

Unsere Veröffentlichung aus dem Jahre 2008 zum Thema GDL-Perforation [10, 11] hat weltweit das Interesse verschiedener Gruppen geweckt. Erwähnenswert hierbei ist die Veröffentlichung von Manahan et al. im Jahr 2011. Mit ähnlichen Charakterisierungstechniken, wie den hier in PEM-Ca-D angewandten Techniken, wurde der Einfluss der Laserperforation auf das Wassermanagement untersucht. Neutronen-Radiographie-Messungen zeigen deutlich eine veränderte Wasserverteilung aufgrund der Perforation, allerdings ist die Leistungssteigerung durch die Perforation nur bis zu einer Stromdichte von 1.4 Acm^{-2} sichtbar. Bei hoher Feuchte neigt die modifizierte GDL zur Flutung.

Im Bereich der Modellierung des Wassertransports durch die GDL erschienen zahlreiche Veröffentlichungen zu Porennetzwerkmodellen [26-29], die Idee und Umsetzung eines Faserbasierten Netzwerkmodells ist nach unserer Erkenntnis bislang einzigartig.

II.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt

II.4.1. Beiträge in Fachzeitschriften

- **Investigating the Water Transport in Porous Media for PEMFCs by Liquid Water Visualization in ESEM**
R. Alink, W. Merida, D. Gerteisen; FUEL CELLS 11, 2011, No. 4, 481–488
- **Spatially resolved voltage, current and electrochemical impedance spectroscopy measurements**
D. Gerteisen, W. Mérida, T. Kurz, P. Lupotto, M. Schwager, C. Hebling; FUEL CELLS 11, 2011, No. 2, 339–349
- **Effect of Operating Conditions on Current Density Distribution and High Frequency Resistance in a Segmented PEM Fuel Cell**

Dietmar Gerteisen, Nada Zamel, Christian Sadeler, Florian Geiger, Victor Ludwig, Christopher Hebling; International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, issue 9, 2012, p. 7736-7744

- **Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of synchrotron X-ray radiography**
Henning Markötter, Robert Alink, Jan Haußmann, Katja Dittmann, Tobias Arlt, Frank Wieder, Christian Tötze, Merle Klages, Christoph Reiter, Heinrich Rieseemeier, Joachim Scholta, Dietmar Gerteisen, John Banhart, Ingo Manke; International Journal of Hydrogen Energy, Volume 37, Issue 9, 2012, p. 7757–7761
- **The Influence of Porous Transport Layer Modifications on the Water Management in PEM Fuel Cells**
Robert Alink, Jan Haußmann, Maximilian Schwager, Ingo Manke, Dietmar Gerteisen, submitted to Journal of Power Sources
- **Investigation of Gas Diffusion Layer perforations on the water transport in PEM fuel cells with synchrotron imaging**
Jan Haußmann, Henning. Markötter, Robert Alink, Alexander Bauder, Katja Dittmann, Ingo Manke, Joachim Scholta, submitted to Journal of Power Sources
- **Effect of Perturbation on Electrochemical Impedance Spectroscopy of PEM Fuel Cells – Understanding the Characteristics**
Nada Zamel, Arjun Bhattarai, Dietmar Gerteisen, submitted to Fuel Cells
- **Modeling the liquid water transport in the porous layers in PEM fuel cells using a water path network based percolation model**
Robert Alink, Dietmar Gerteisen, submitted to Fuel Cells

II.4.2. Präsentationen auf Fachtagungen

- **ESEM imaging of water transport in porous materials for PEMFCs**
Robert Alink, oral presentation, 7th symposium of fuel cell modelling and experimental validation, 24.03.10, Morges, Switzerland
- **Investigating the liquid water transport in a PEFC by Electrochemical Impedance Spectroscopy and ESEM imaging**
Robert Alink, oral presentation, ECS meeting, 28.04.10, Vancouver, Kanada
- **ESEM imaging of water transport in porous materials for PEMFCs**
Robert Alink, oral presentation, TransPore, 19.08.10, Villigen, Switzerland
- **Discrete, fiber-based modeling of liquid water transport in gas-diffusion layers for PEM Fuel Cells**
*Robert Alink, Dietmar Gerteisen and Walter Mérida
poster presentation, ModVal8, 08.03.11, Bonn*
- **Water Sorption of Commercial Membrane Electrode Assemblies**
*Robert Alink, Stefan Henninger, Maximilian Schwager, Philipp Hügenell, Walter Merida
ECS bianual Meeting 2011, Montreal, May 3rd, 2011*
- **Fiber based modeling of the liquid water transport in Gas Diffusion Layers**
*Robert Alink, Dietmar Gerteisen
Hydrogen + Fuel Cells 2011, Vancouver, 16.05.2011*
- **Spatially resolved voltage, current and impedance spectroscopy measurements**

D. Gerteisen, W. Mérida, T. Kurz, R. Alink, A. Spadinger, M. Schwager, C. Hebling
8th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (ModVal 8),
Bonn, 9.März 2011

- **Ortsaufgelöste Charakterisierung von Brennstoffzellen und Zellstapeln**
D. Gerteisen, W. Mérida, T. Kurz, R. Alink, A. Spadinger, M. Schwager, U. Groos, C. Hebling
AGEF-Treffen: Brennstoffzellen – Materialien und Systeme, Pfinztal, 22. März 2011
- **Spatially resolved analysis of water transport mechanisms**
D. Gerteisen, A. Spadinger, M. Schwager, W. Mérida, C. Hebling
European Fuel Cell Forum 2011, Luzern, 28.06.-1.07.2011
- **Modeling the Liquid Water Transport in GDLs by a Fiber-based Network Model**
Robert Alink, Dietmar Gerteisen
9th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (ModVal 9),
Campus Sursee, April 2-4, 2012
- **Detailed Analysis of Current Density and High Frequency Resistance Distribution in a Segmented PEM Fuel Cell**
Dietmar Gerteisen, Nada Zamel, Christian Sadeler, Florian Geiger, Victor Ludwig, Christopher Hebling
WHEC 2012, Toronto, 03.-07.06.2012
- **Water management in perforated porous transport layers**
R. Alink, D. Gerteisen, J. Hausmann, I. Manke, H. Markötter
WHEC 2012, Toronto, 03.-07.06.2012
- **Spatially Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements for PEM Fuel Cells – Effect of Flow Rate on Water Transport**
Nada Zamel, Dietmar Gerteisen, Arjun Bhattarai
63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2012, Prague

III. Literaturverzeichnis

- [1] A. Hakenjos, C. Hebling, Journal of Power Sources, 145 (2005) 307-311.
- [2] A. Hakenjos, H. Muentert, U. Wittstadt, C. Hebling, Journal of Power Sources, 131 (2004) 213-216.
- [3] D. Gerteisen, J Appl Electrochem, 37 (2007) 1447-1454.
- [4] A. Hakenjos, M. Zobel, J. Clausnitzer, C. Hebling, Journal of Power Sources, 154 (2006) 360-363.
- [5] T. Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M. Zedda, C. Agert, Journal of Power Sources, 180 (2008) 742-747.
- [6] D. Gerteisen, A. Hakenjos, J.O. Schumacher, Journal of Power Sources, 173 (2007) 346-356.
- [7] R. Alink, D. Gerteisen, M. Oszcipok, Journal of Power Sources, 182 (2008) 175-187.
- [8] D. Gerteisen, <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-opus-85921>, (2009).
- [9] K. Tüber, D. Póczy, C. Hebling, Journal of Power Sources, 124 (2003) 403-414.
- [10] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, Journal of Power Sources, 177 (2008) 348-354.
- [11] D. Gerteisen, C. Sadeler, Journal of Power Sources, 195 (2010) 5252-5257.

- [12] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 165-181.
- [13] D. Gerteisen, W. Mérida, T. Kurz, P. Lupotto, M. Schwager, C. Hebling, *Fuel Cells*, 11 (2011) 339-349.
- [14] H. Markötter, R. Alink, J. Haußmann, K. Dittmann, T. Arlt, F. Wieder, C. Tötzke, M. Klages, C. Reiter, H. Riesemeier, J. Scholta, D. Gerteisen, J. Banhart, I. Manke, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7757-7761.
- [15] J. Haußmann, H. Markötter, R. Alink, A. Bauder, K. Dittmann, I. Manke, J. Scholta, *Journal of Power Sources*, (submitted).
- [16] R. Alink, J. Haußmann, H. Markötter, M. Schwager, I. Manke, D. Gerteisen, *Journal of Power Sources*, (submitted).
- [17] D. Gerteisen, N. Zamel, C. Sadeler, F. Geiger, V. Ludwig, C. Hebling, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7736-7744.
- [18] D.L. Wood, C. Rulison, R.L. Borup, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B195-B206.
- [19] R. Flückiger, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F.N. Büchi, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2254-2262.
- [20] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 433-444.
- [21] R. Alink, D. Gerteisen, *Fuel Cells*, (submitted).
- [22] J.H. Nam, K.J. Lee, G.S. Hwang, C.J. Kim, M. Kaviany, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 52 (2009) 2779-2791.
- [23] D. Spornjak, A.K. Prasad, S.G. Advani, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 334-344.
- [24] G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas, S. Didierjean, *Electrochimica Acta*, 83 (2012) 13-27.
- [25] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, C. Moyne, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 9451-9458.
- [26] J. Hinebaugh, A. Bazylak, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) B1382-B1390.
- [27] S.P. Kuttanikkad, M. Prat, J. Pauchet, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 1145-1155.
- [28] R. Wu, X. Zhu, Q. Liao, H. Wang, Y.-d. Ding, J. Li, D.-d. Ye, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7588-7593.
- [29] P.K. Sinha, C.-Y. Wang, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7936-7945.

Verbundprojekt **PEM-Ca-D**

Kanadisch-Deutsche PEM-Brennstoffzellenkooperation

Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten



Teilprojekt des Fraunhofer Instituts für Techno- und
Wirtschaftsmathematik Kaiserslautern

FKZ: 03SF0360A

Projektleiter:

Dr. Jürgen Becker

Schlussbericht

01.09.2009 bis 31.08.2012

Jürgen Becker
Fraunhofer ITWM
Fraunhofer-Platz 1
67663 Kaiserslautern

Inhaltsverzeichnis

I.	Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen	4
I.1.	Aufgabenstellung des Projekts	6
I.2.	Voraussetzung.....	6
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	7
I.4.	Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens	7
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	7
II.	Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung	8
II.1.	Erzielte Ergebnisse.....	10
II.1.1.	Arbeitspaket: 2.2 Mikrostrukturmodell.....	10
II.1.2.	Arbeitspaket: 3.2 Nanostrukturmodell der Katalysatorschicht	19
II.2.	Verwertbarkeit der Ergebnisse	23
II.2.1.	Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung	23
II.2.2.	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	23
II.2.3.	Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten	23
II.2.4.	Qualifizierung von Mitarbeitern	23
II.3.	Fortschritte bei anderen Gruppen.....	24
II.4.	Veröffentlichungen aus dem Projekt.....	24
II.4.1.	Beiträge in Fachzeitschriften.....	24
II.4.2.	Präsentationen auf Fachtagungen	25
III.	Literaturverzeichnis.....	25

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

I.1. Aufgabenstellung des Projekts

Gesamtziel des Vorhabens war in erster Linie, ein besseres Verständnis der Vorgänge bzgl. des Zweiphasentransports in der Brennstoffzelle zu gewinnen, damit dieses dann zu einer Verbesserung bestimmter Werkstoffe und Materialien genutzt werden kann. Das Gesamtvorhaben umfasste drei Arbeitspakete, gemäß den drei Grenzflächen, die in einer PEM-Brennstoffzelle von Bedeutung sind:

- AP 1: Strömungskanal, Gasdiffusionsschicht und dessen Interface
Ziel dieses Arbeitspakets war es, ein besseres Verständnis des Abtransports von flüssigem Wasser im Kanal und aus der GDL zu gewinnen, um daraus Aussagen bzgl. einer optimierten Kanalstruktur, Kanaloberflächeneigenschaften und GDL-Struktur treffen zu können.
- AP 2: Gasdiffusionsschicht, mikroporöse Schicht und dessen Interface
Auf experimenteller als auch theoretischer Seite sollte der Einfluss der MPL bzw. der Interface-Bedingungen charakterisiert werden. Die Entwicklung mathematischer Methoden für die Mikroporensimulation sollte weiter vorangetrieben werden, um durch Simulationsrechnungen wichtige Aussagen über die effektiven Materialeigenschaften in der MPL/CL geben zu können.
- AP 3: Katalysatorschicht, Membran und dessen Interface
Der Zweiphasentransport in der Katalysatorschicht sollte in diesem Arbeitspaket numerisch untersucht werden. Dazu bedurfte es einer exakten 3D-Rekonstruktion dieser Schicht mit Auflösung von unter 100 nm.

Das Fraunhofer ITWM war an der Bearbeitung von AP 1 nicht beteiligt.

In AP2 bearbeitete das ITWM das Teilprojekt *AP 2.2 Mikrostrukturmodell GDL-MPL*. Ziel dieses Arbeitspaketes war es, mit Hilfe numerischer Simulationen Vorschläge zur Verbesserung der Mikrostruktur von GDL und MPL zu erarbeiten. Da sich MPL und GDL in der Regel gegenseitig durchdringen, können die beiden Schichten nicht unabhängig voneinander untersucht werden, sondern müssen in einem gemeinsamen mehrskaligen Ansatz simuliert werden.

In AP3 wurde das Teilprojekt *AP 3.2 Nanostrukturmodell der Katalysatorschicht* vom ITWM bearbeitet. Erstes Ziel dieses Arbeitspaketes war die Erstellung eines dreidimensionalen Strukturmodells der Katalysatorschicht auf der Grundlage von FIB-Aufnahmen und Materialcharakterisierungen, welche von den Projektpartnern durchgeführt wurden. Auf Basis dieses Strukturmodells sollte numerisch eine geometrische Analyse der aktiven Zonen, eine Berechnung der effektiven Wassertransporteigenschaften und eine Berechnung effektiver elektrischer Leitfähigkeiten durchgeführt werden

I.2. Voraussetzung

Für die Durchführung des Projekts stand die Geräte- und Softwareausrüstung des Fraunhofer ITWM zur Verfügung. Insbesondere das am Fraunhofer ITWM seit 2001 entwickelte Softwaretool GeoDict war für die Mikrostruktursimulationen notwendig.

Notwendig für die Durchführung des Vorhabens war ebenso die Einbeziehung von Fachwissen und Erfahrung aus vorangegangenen Projekten zur Simulation von Gasdiffusionsschichten (BMBF Projekt PEMDesign und Industriekooperationen).

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Wie bereits in I.1 beschrieben wurden zwei Teilprojekte federführend durch das Fraunhofer ITWM bearbeitet. Beide wurden zeitlich und inhaltlich wie geplant durchgeführt und beendet.

I.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens

Die Modellierung von Mikrostrukturen und die Bestimmung der effektiven Materialeigenschaften anhand dieser Mikrostrukturmodelle war und ist eine Kernkompetenz des Fraunhofer ITWM. Die beiden Arbeitsschritte Strukturmodellierung und Eigenschaftsberechnung benötigen dabei verschiedene mathematische Methoden. Die Strukturgenerierung verwendet Methoden der stochastischen Geometrie [Ohs00] und lässt sich durch die am ITWM entwickelte Software GeoDict einfach automatisieren und für neue Anforderungen anpassen.

Die Berechnung der Materialeigenschaften erfordert effiziente und parallele numerische Löser für die verschiedenen auftretenden partiellen Differentialgleichungen. Zu Projektbeginn existierten Verfahren, um Permeabilität [Wie07] sowie Diffusivität und Leitfähigkeit [Wie06] durch sehr effiziente Lösungsverfahren für Poisson-, Stokes- und Navier-Stokes-Gleichungen auf beliebigen komplexen Materialstrukturen zu bestimmen.

Die vorhandenen Methoden reichten allerdings noch nicht aus, um den Wassertransport durch GDL, MPL und Katalysatorschicht vollständig beschreiben zu können. Dazu mussten sowohl bei der Strukturmodellierung noch Ergänzungen vorgenommen werden, als auch bei der Berechnung der Materialeigenschaften noch neue Methoden entwickelt werden, insbesondere da die in Katalysatorschicht und MPL auftretenden Porengrößen einen mehrskaligen Ansatz erforderlich machten. Im Detail ist bei den einzelnen Arbeitspaketen beschrieben, wo existierende Methoden benutzt wurden und wo Methoden neu bzw. weiterentwickelt wurden.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit innerhalb des Forschungsverbundes PEM-Ca-D ist im folgenden Kapitel II.1 bei den jeweiligen Ergebnissen im Detail beschrieben. Hervorzuheben ist hier insbesondere die Zusammenarbeit mit der University of Waterloo, Ontario bei der Erstellung der GDL Design Studien und die Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK) der Universität Freiburg bei der Modellierung der Katalysatorschicht.

Darüber hinaus wurde während der Projektlaufzeit in Zusammenarbeit mit der Adam Opel GmbH eine Veröffentlichung [Bec11] zur Modellierung von Diffusion innerhalb der MPL erstellt.

II. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung

II.1. Erzielte Ergebnisse

II.1.1. Arbeitspaket: 2.2 Mikrostrukturmodell

Eine Mikrostruktursimulation besteht aus zwei Arbeitsschritten: im ersten Schritt erstellt man ein 3D Modell (Gitter) der Poren- und Materialgeometrie. Im zweiten Schritt berechnet man eine effektive Materialeigenschaft, indem man typischerweise auf diesem Gitter eine partielle Differentialgleichung löst. Will man nun den Einfluss einer geometrischen Strukturgröße (z.B. Faserdurchmesser) auf eine Materialeigenschaft (z.B. Leitfähigkeit) verstehen, muss man diese beiden Schritte in einer Parameterstudie iterieren.

Dementsprechend gliederte sich das Arbeitspaket in drei Teilaufgaben. Teil 1 beinhaltete das Entwickeln von Methoden zur Erstellung der dreidimensionalen Strukturmodelle, Teil 2 das Entwickeln von Methoden zur Berechnung der Materialeigenschaften. Im dritten Teil wurden die entwickelten Methoden nun angewandt um den Einfluss von Faserdurchmesser, Porosität, etc. auf die effektiven Materialeigenschaften zu untersuchen.

II.1.1.1. Methoden zur Generierung der 3D Strukturmodelle

Die verwendeten 3D Strukturmodelle benutzen ein Voxel (=Volume Pixel) Gitter. Vorteil dieses Gittertyps ist, dass er

- a) einen direkten Import von 3D Tomographiedaten ermöglicht [Bec09] und
- b) eine effiziente Implementierung der zur Bestimmung der Materialeigenschaften verwendeten PDE Löser erlaubt [Wie06, Wie07].

Im Allgemeinen ist die Erzeugung eines Strukturmodells ein stochastischer Prozess: ausgehend von wenigen Eingangsgrößen wird ein komplexes Modell der 3D Materialstruktur erzeugt. Für eine aus geraden Kohlefasern bestehende Gasdiffusionsschicht sind dies z.B. Porosität, Faserradius, Faserquerschnitt und eine Verteilungsfunktion für die Faserrichtungen.

Zu Projektbeginn ermöglichte die GeoDict Software, die folgenden Strukturmodelle zu erzeugen:

- a) GDL mit geraden Fasern, also eine Toray TGP 060 ähnliche Faserstruktur.
- b) Hinzufügen von Binder zur Faserstruktur (Abb. 1 links)
- c) Ein vereinfachtes Modell zur Modellierung der GDL-Kompression [Sch07]
- d) MPL aus Partikel-Agglomeraten (Abb. 1 rechts)

Im Laufe des Projekts wurden diese Möglichkeiten erweitert:

- a) GDL mit gekrümmten Fasern
- b) Ein FE-Ansatz zur Modellierung der Kompression
- c) Ein verändertes Modell zur MPL-Generierung, welches eine direktere Variation der Porengrößen ermöglicht.

Diese Erweiterungen werden in den folgenden Unterabschnitten detaillierter beschrieben.

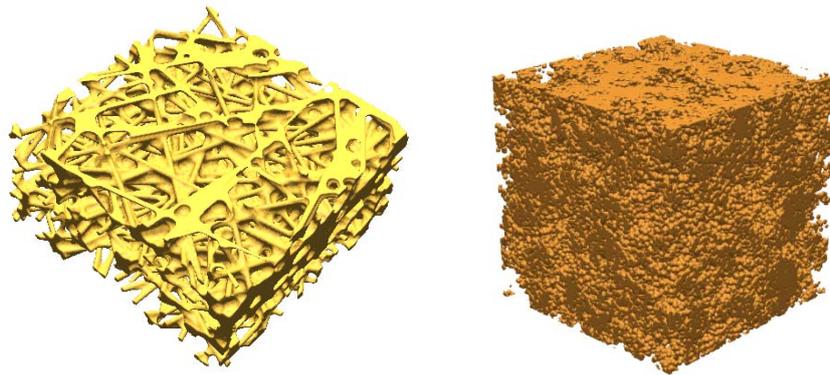


Abb. 1: Beispiele für mit Methoden der stochastischen Geometrie erzeugten 3D Strukturmodelle.
Links: Gasdiffusionsschicht mit geraden Fasern und Binder.
Rechts: Mikroporöse Schicht aus Kugelagglomeraten.

Modell einer GDL mit gekrümmten Fasern

Um die virtuell erzeugten GDL Strukturen realitätsnäher zu gestalten, war es notwendig, zu der bestehenden Software die Möglichkeit hinzuzufügen, gekrümmte Fasern stochastisch zu generieren (siehe Abb. 2). Dies erlaubte z.B. eine deutlich bessere Nachbildung des Freudenberg Standarttyps H2315. Ebenso konnte dadurch untersucht werden, welchen Einfluss die Krümmung auf die effektiven Materialeigenschaften hat. Dazu wurde ein stochastischer Prozess entwickelt, welcher aus geraden Fasersegmenten eine gekrümmte Faser erzeugt. Die Stärke und Art der Krümmung und die Anisotropie der Segmentrichtungen kann dabei durch Steuerparameter eingestellt werden, so dass praktisch jede GDL realistisch modelliert werden kann.



Abb. 2: Beispiele für GDL Strukturmodelle mit geraden Fasern, leicht gekrümmten Fasern und stark gekrümmten Fasern.

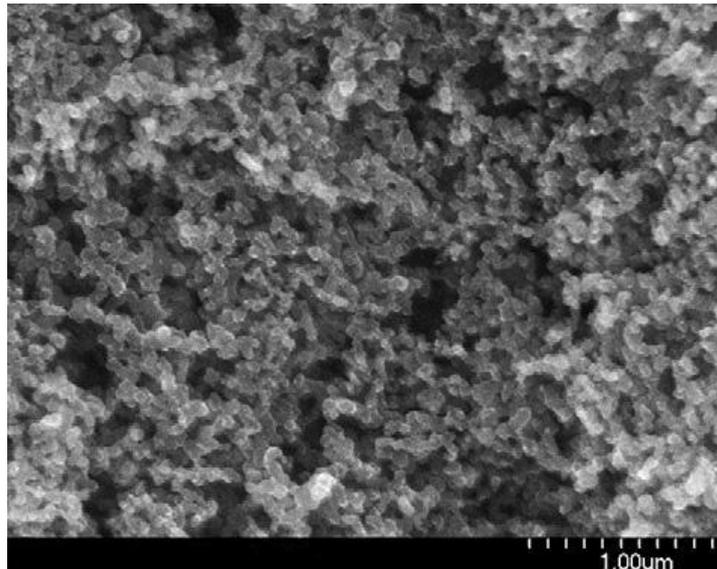


Abb. 3: SEM-Bild einer MPL [Chu10]



Abb. 4: Illustration der Strukturgenerierung: Im ersten Schritt wird ein Teil des Volumens für die großen Poren reserviert. Im zweiten Schritt werden im restlichen Volumen die kugelförmigen Partikel verteilt. Im dritten Schritt werden die Kleinstporen zwischen den Kugeln geschlossen und so eine zusammenhängende Struktur erzeugt

Strukturmodell der MPL

Rasterelektronenmikroskop-Bilder wie in Abb. 3 zeigen, dass die MPL aus nahezu runden und gleichgroßen Kohlenstoffpartikeln aufgebaut ist. Diese Partikel sind nicht gleichmäßig verteilt, sondern formen ein komplexes Netzwerk von Poren und Agglomeraten. Um MPL mit unterschiedlichen Porengrößenverteilungen modellieren zu können, wurde der in Abb. 4 illustrierte Algorithmus entwickelt und dann auch in der Designstudie in II.1.1.3 verwendet.

Der Algorithmus erlaubt im Wesentlichen die Variation der folgenden Parameter: Im ersten Schritt den Radius der großen Kugeln und den Volumenanteil derselben und im zweiten Schritt den Radius der kleinen Kugeln und den Volumenanteil derselben.

Kompression der GDL

Da die effektiven Eigenschaften der Gasdiffusionsschicht stark vom Grad der Verpressung in der Brennstoffzelle abhängen, muss diese Verpressung der GDL auch im Modell berücksichtigt werden. Der vereinfachte Algorithmus von [Sch07] arbeitet allein geometrisch und berücksichtigt in keiner Weise die elastischen

Eigenschaften des Materials. Um dies zu verbessern bzw. zu rechtfertigen wurde nun ein FE Ansatz entwickelt, welcher auch die elastischen Materialeigenschaften berücksichtigt. Ein Vorteil des neuen Ansatzes ist es, dass er erlaubt aus dem Verpressungsdruck die Kompressionsrate zu berechnen. Nachteil ist jedoch ein erheblich erhöhter Rechenaufwand. Letzterer war bei Verwendung von kommerziell oder frei verfügbaren Lösern (Abaqus, Calculix) leider so groß, dass der Algorithmus bei den zur Eigenschaftsberechnung notwendigen Modellgrößen im Projekt nicht eingesetzt werden konnte. Mittlerweile steht mit dem am ITWM unabhängig von diesem Projekt entwickelten Löser FeelMathVOX ein auf Voxeln schnell und speichereffizient arbeitender Löser zur Verfügung, so dass dieses Problem für die Zukunft gelöst ist.

II.1.1.2. Methoden zur Berechnung der effektiven Materialeigenschaften

Für 3D Strukturmodelle mit Voxelgitter erlaubte die Software GeoDict zu Projektbeginn bereits die Berechnung der folgenden effektiven Materialeigenschaften:

- a) Permeabilität der GDL [Wie07]
- b) Diffusivität der GDL und Leitfähigkeit von MPL und GDL [Wie06]
- c) Kapillardruckkurven für die GDL auf Basis der Porenmorphologiemethode [Hil01]

Bereits im Prinzip entwickelt war auch die Berechnung der Diffusivität der MPL unter Berücksichtigung der Knudsendiffusion [Bec08a], welche zur Projektlaufzeit dann in die Software eingebaut wurde und auch für die Parameterstudien in II.1.1.3 zur Verfügung stand. Damit aber der Einfluss der MPL Diffusivität oder Leitfähigkeit auf die Gesamtdiffusivität der kombinierten MPL+GDL Schicht bestimmt werden konnte, wurde im Projekt noch eine Mehrskalenmethodik zur Bestimmung der Gesamtdiffusivität entwickelt. Ebenfalls weiterentwickelt wurde im Projekt die Berechnung der Kapillardruckkurven, dazu mehr in den folgenden Unterpunkten.

Bestimmung von Kapillardruckkurven

Die in früheren Arbeiten verwendete Porenmorphologiemethode [Bec08, Zam11] wurde ursprünglich von Hilpert & Miller [Hil01] entwickelt und kann genutzt werden, um allein mit geometrischen Methoden und insbesondere ohne aufwendige Berechnung der Zweiphasenströmung eine Kapillardruck-Wassersättigung Beziehung herzuleiten. Ein Nachteil dieses Algorithmus ist, dass explizit angenommen wird, dass Wasser und Luft beim Be- und Entwässern vollständig entweichen können. Das heißt, die experimentell beobachtete residuale Sättigung kann mit diesem Modell nicht bestimmt werden. Eine von Ahrenholz et al. [Ahr08] vorgeschlagene Ergänzung des Algorithmus erlaubt es, auch residuale Sättigungen zu modellieren. Diese Ergänzung wurde im Projektverlauf implementiert. Abb.5 zeigt Berechnungsergebnisse für eine Beispielstruktur.

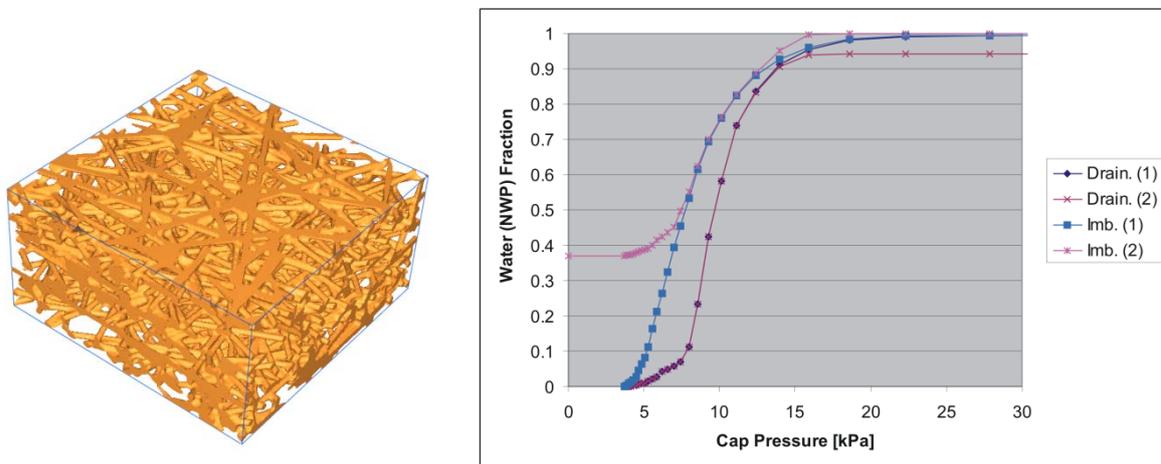


Abb. 5: Kapillardruckkurven für Be- und Entwässerung für das links abgebildete GDL Strukturmodell. (1) Resultat des ursprünglichen Algorithmus, (2) Resultat des erweiterten Algorithmus.

Mehrskalen-Simulationen zur Berechnung der Diffusion und Leitfähigkeit der kompletten GDL-MPL Schicht

Um die effektive Diffusion einer GDL inklusive mikroporöser Schicht berechnen zu können, benötigt man einen mehrskaligen Ansatz, wie in Abb. 6 skizziert. Zunächst wird ein Strukturmodell der MPL wie in II.1.1.1 beschrieben erzeugt. Für dieses Modell wird dann der Diffusionskoeffizient bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass die Knudsenzahl für solche Strukturen ungefähr 1 beträgt, man also Knudsendiffusion berücksichtigen muss.

Anschließend wird das Strukturmodell der gesamten Schicht erzeugt (Abb. 6 rechts). Die MPL wird dabei als homogenisiertes poröses Medium eingetragen (im Bild orange). Auf diesem Strukturmodell löst man nun zur Bestimmung der Diffusivität für die Konzentration c die Gleichung

$$-\text{div}(D(x)\nabla c) = 0.$$

Der lokale Diffusionskoeffizient $D(x)$ nimmt dabei für Fasern, MPL und Porenraum unterschiedliche Werte an: 0 in den Fasern, der Selbstdiffusionskoeffizient des Gases im Porenraum und für die MPL setzt man den oben mithilfe des MPL Strukturmodells berechneten Wert an.

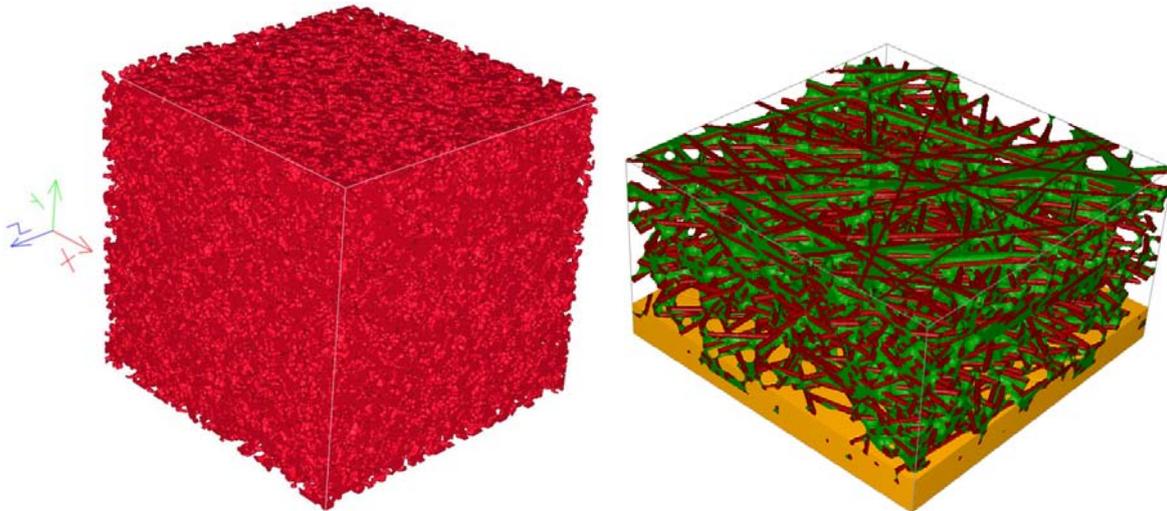


Abb. 6: Links: Bild des MPL-Modells, die Porenstruktur der MPL ist aufgelöst.

Rechts: Bild des Modells der gesamten Transportschicht. Fasern sind rot, Binder grün und MPL orange dargestellt. Die Porenstruktur der MPL wird auf dieser Modelltiefe nicht mehr aufgelöst, für die Rechnungen werden effektive Materialeigenschaften benutzt.

II.1.1.3. Design Studien zur Strukturoptimierung

Die Parameterstudien zur GDL und MPL Struktur wurden in Zusammenarbeit mit dem Department of Mechanical and Mechatronics Engineering (Prof. X. Li) an der University of Waterloo, Ontario in Kanada durchgeführt.

GDL ohne MPL:

Es wurden verschiedene Studien durchgeführt mit dem Ziel, die Auswirkung bestimmter geometrischer Eigenschaften (Faserorientierung, Faserdurchmesser, Porosität, Binderanteil) auf die physikalischen Eigenschaften der GDL (Permeabilität, Diffusivität, Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit) zu studieren.

In einer ersten Studie [Zam10] wurden die Auswirkung der Faserorientierung innerhalb der GDL auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht. Dies wurde für verschiedene Kompressionslevel und Porositäten durchgeführt. Abb. 7 zeigt z.B. die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Porosität und Faserorientierung.

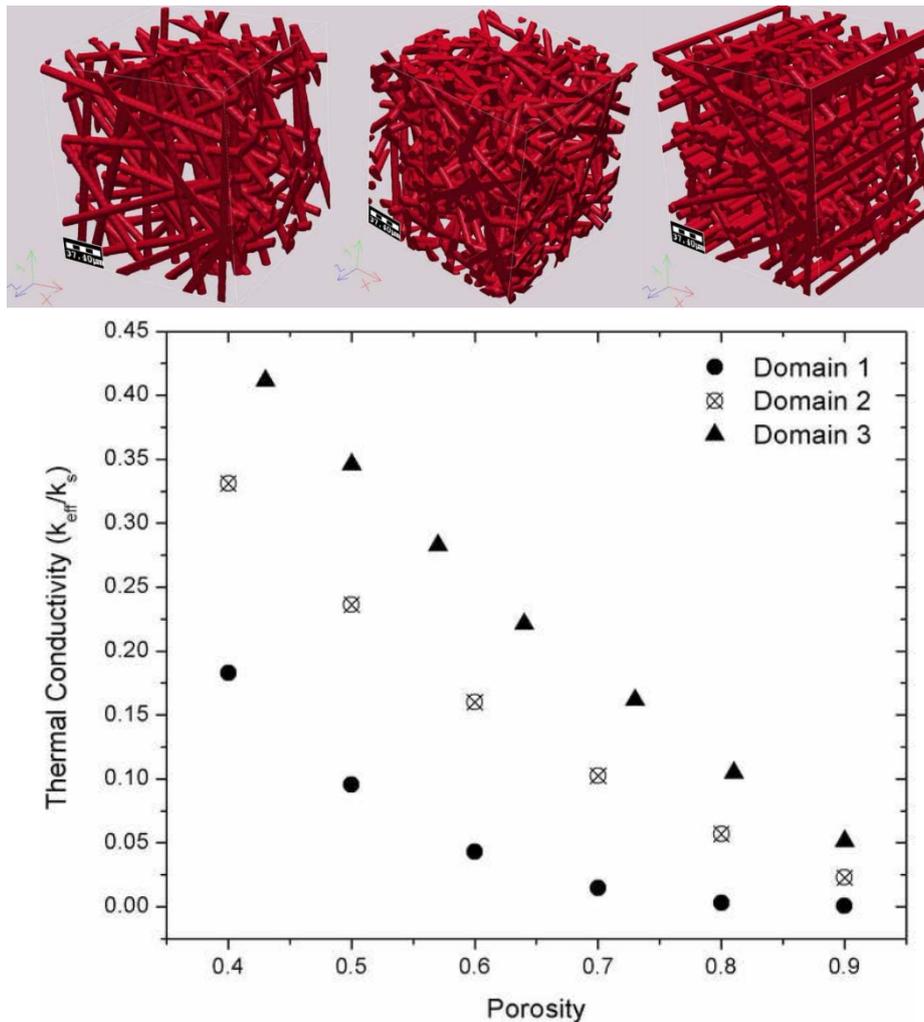


Abb. 7: Untersuchung der effektiven Leitfähigkeit für verschiedene Faserausrichtungen (Domain 1,2,3) und Porositäten. [Zam10].

Eine weitere Studie [Zam11] beschäftigt sich mit dem Einfluss unterschiedlicher Wassersättigungen auf die effektiven Materialeigenschaften. Neben der Kapillardruckkurve wurden auch Permeabilität, Diffusivität und Wärmeleitfähigkeit bei unterschiedlichen Saturierungen berechnet und mit an der University of Waterloo durchgeführten Experimenten und Literaturwerten verglichen.

Darüber hinaus wurde untersucht, wie sich Diffusivität und Permeabilität der GDL verändern, wenn sich Faserdurchmesser, Porosität oder Binderanteil der GDL ändern. Ebenso wurden die Unterschiede zwischen gekrümmten und geraden Fasern miteinander verglichen, diese Ergebnisse wurden auf zwei Fachtagungen, der ModVal 2012 in Sursee (CH) und der WHEC 2012 in Toronto (CAN) vorgestellt.

GDL mit MPL

In [Zam12] wurde eine numerische Design Studie für MPL und GDL durchgeführt. Darin wurde systematisch der Einfluss verschiedener Parameter auf die effektiven Materialeigenschaften untersucht. Dazu wurden für die zu untersuchende Schicht mehrere 3D Strukturmodelle erzeugt, welche sich lediglich in den zu untersuchenden Parametern unterscheiden. Für die MPL sind dies z.B. unterschiedliche

Porengrößenverteilungen und Porositäten bei gleichbleibenden Partikelgrößen. Für die Kombination von GDL und MPL wurden verschiedene Eindringtiefen der MPL in die GDL und verschiedene Dicken der MPL-Schicht verglichen.

Exemplarisch zeigt die Abb. 8 zwei unterschiedliche MPL Schichtmodelle (Case II und Case V der Studie), welche die gleiche Porosität, aber eine unterschiedliche Porengrößenverteilung haben. Abb. 9 zeigt die verschiedenen Porengrößenverteilungen der verschiedenen MPL Modelle.

Diese Strukturmodelle wurden nun genutzt, um mit den in II.1.1.2 beschriebenen Methoden die effektiven Materialeigenschaften Diffusivität, Permeabilität und Leitfähigkeit zu berechnen. Abb. 10 zeigt exemplarisch, wie sich die effektive Diffusivität der kombinierten GDL+MPL Schicht verhält, wenn sich die Porosität der MPL-Schicht ändert. Weiterhin wurde bestimmt, wie sich Diffusivität und Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen MPL Schichtdicken und Eindringtiefen verändern. Die erzielten Resultate wurden mit Messergebnissen aus der Literatur verglichen.

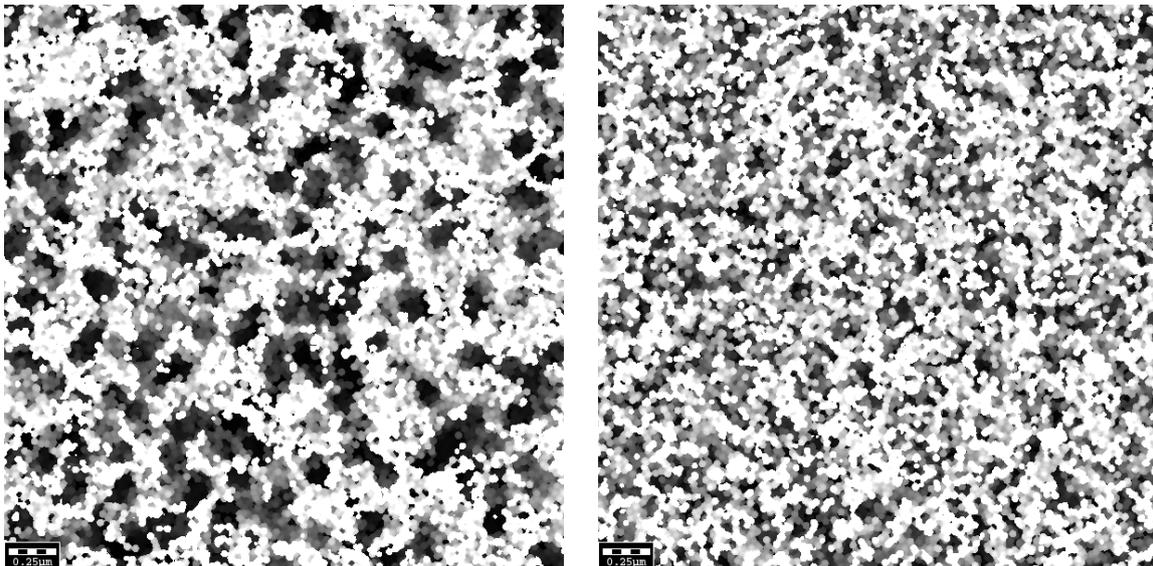


Abb. 8: Zwei verschiedene 3D Strukturmodelle in einer virtuellen SEM Ansicht. Beide Modelle haben die gleiche Porosität (65%) und gleiche Partikelgrößen, aber eine unterschiedliche Porengrößenverteilung [Zam12].

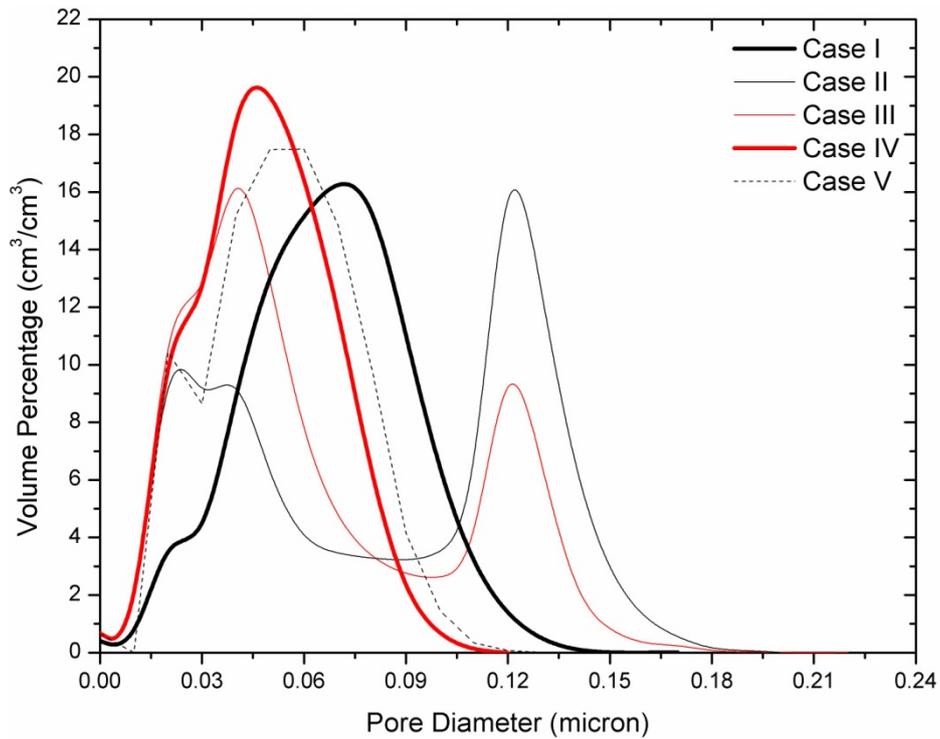


Abb. 9: Porengrößenverteilung verschiedener MPL Strukturmodelle. 'Case II' bezeichnet das Modell aus Abb.8 links, 'Case V' das Modell aus Abb. 8 rechts [Zam12].

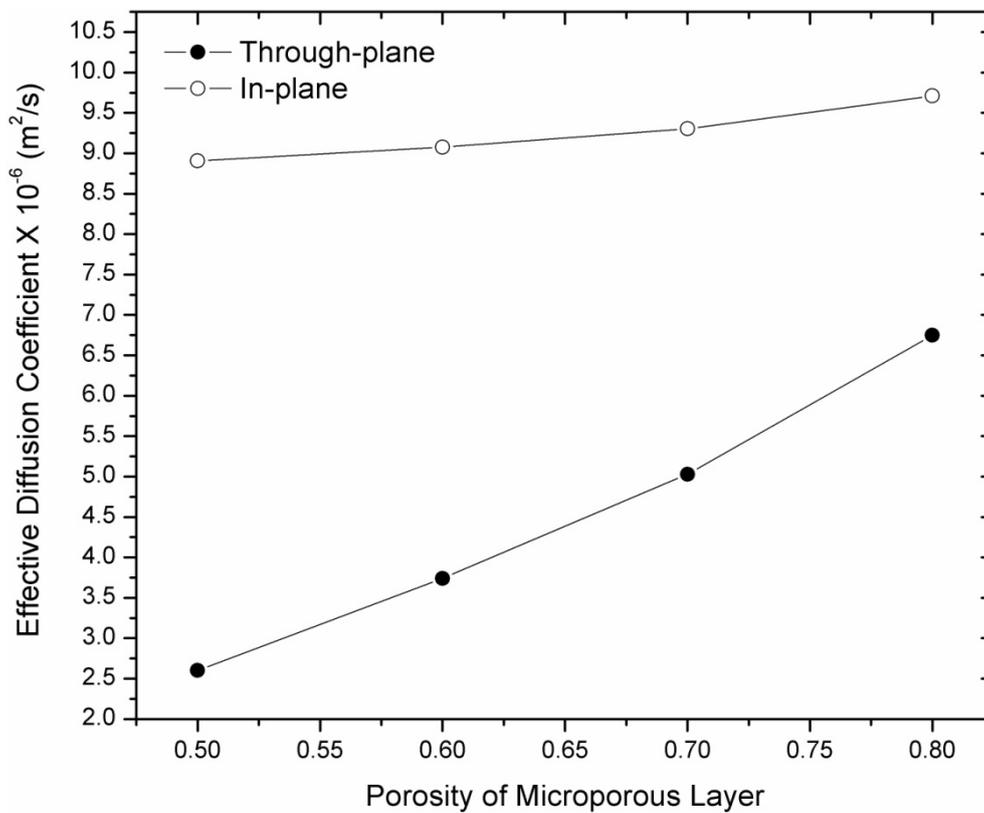


Abb. 10: Effektive Diffusivität der gesamten GDL+MPL Schicht in Abhängigkeit der MPL Porosität [Zam12].

II.1.2. Arbeitspaket: 3.2 Nanostrukturmodell der Katalysatorschicht

Bei der Nanostruktursimulation der Katalysatorschicht greift im Prinzip das gleiche Verfahren wie bei der Mikrostruktursimulation der GDL/MPL in II.1.1 beschrieben: Zunächst wird ein 3D Modell der Nanostruktur erstellt, dann wird auf diesem eine Eigenschaft bestimmt. Es gibt allerdings eine zusätzliche Schwierigkeit: Während man die 3D Struktur von Gasdiffusionsschichten durch Tomographieaufnahmen recht genau kennt [Bec08, Bec09, Pfr10], gibt es praktisch keine Möglichkeit, die Verteilung der verschiedenen Materialien (Ionomer (Elektrolyt), Kohlenstoff, Platin, Porenraum) in der Katalysatorschicht dreidimensional zu erfassen.

Daher wurden in diesem Projekt zunächst einmal die Strukturmodelle auf der Basis einzelner SEM Aufnahmen generiert (siehe II.1.2.2) und die Methoden zur Berechnung der Materialeigenschaften für diese Modelle entwickelt (siehe II.1.2.1). Die SEM Bilder dazu wurden vom IMTEK, Uni Freiburg im Rahmen des Teilprojekts 3.1 aufgenommen. Im späteren Verlauf des Projektes stand dann auch ein in Teilprojekt 3.1. mittels FIB-SEM aufgenommenes 3D Bild zur Analyse zur Verfügung, so dass auch direkte numerische Simulationen auf diesem Datensatz möglich waren (siehe II.1.2.3)

II.1.2.1. Methoden zur Berechnung der effektiven Materialeigenschaften

Für die Katalysatorschicht ist die Bestimmung folgender effektiver Materialeigenschaften interessant, welche bereits mit den in II.1.1.1 beschriebenen Algorithmen berechnet werden können:

1. **Elektrische Leitfähigkeit.** Hierzu muss die effektive Leitfähigkeit des Kohlenstoffgerüsts berechnet werden. Schwierig ist hier die Bestimmung von absoluten Größen, da unklar ist, welcher Leitfähigkeitskoeffizient für Kohlenstoff anzusetzen ist. Berechnet wurde deshalb die relative Größe: effektive Leitfähigkeit / Leitfähigkeit Kohlenstoff.
2. **Protonen-Leitfähigkeit.** Die Protonen werden nur im Ionomer (Elektrolyt) geleitet, also wird hierfür die effektive Leitfähigkeit der Elektrolyt-Phase bestimmt.
3. **Diffusivität.** Hierfür ist nur der Porenraum zu betrachten. Dabei sind wie in der MPL Knudsen und Laplace Diffusion zu berechnen, da die Porengrößen im Bereich 10 -100 nm liegen.

Nicht notwendig zur Erfassung dieser Effektivparameter ist dabei die Simulation der stattfindenden chemischen Reaktionen, d.h. es sind keine Quellen bzw. Senken für Elektronen, Protonen oder Sauerstoffmoleküle in der Simulation vorhanden.

II.1.2.2. Rekonstruktion auf Basis einzelner SEM Bildern

Zunächst einmal wurde versucht, auf der Basis einzelner 2D Schlibfbilder eine ähnliche 3D Katalysatorstruktur zu generieren. Zur Konstruktion des 3D Modells wurde der gleiche Algorithmus verwendet wie für die MPL in II.1.1.1 beschrieben, da sowohl MPL als auch Katalysatorschicht im wesentlichen aus Kohlenstoffpartikeln bestehen. Abb. 11 zeigt, dass bei richtiger Parameterwahl des Konstruktionsalgorithmus eine zumindest optisch gute Übereinstimmung erzielt

werden kann. Problematisch an dieser Methode ist allerdings, dass die SEM Bilder je nach Einstellung des Mikroskops für das gleiche Material sehr unterschiedliche Kontraste und Helligkeiten aufweisen und daher ein rein optischer Vergleich fehleranfällig ist. Außerdem ist es nicht möglich, auf den Bildern Kohlenstoff, Platin und Ionomer zu unterscheiden. Um also die elektrische Leitfähigkeit (in C und Pt) oder die Protonenleitfähigkeit (im Ionomer) wie in II.1.2.1 beschrieben berechnen zu können, muss man im Modell zusätzliche Annahmen bezüglich der Verteilung machen. Abb. 12 zeigt zwei Möglichkeiten dies zu tun.

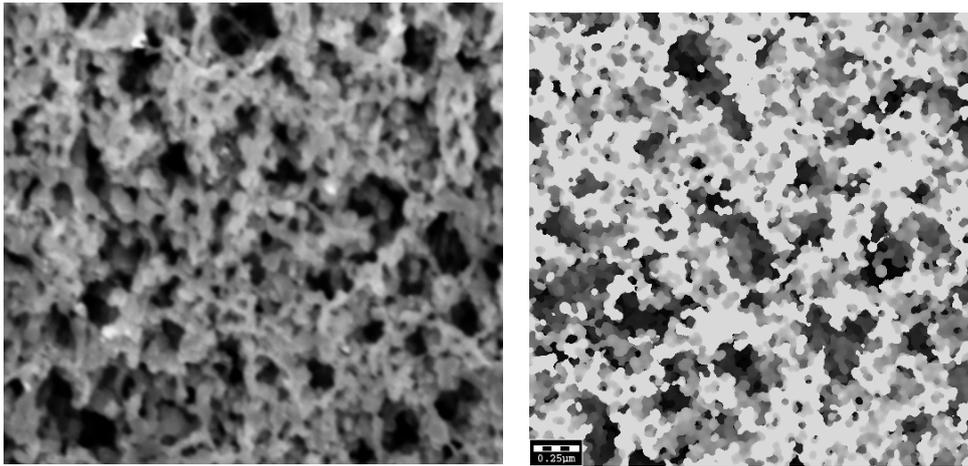


Abb. 11: Vergleich zwischen einer SEM Schliffbild (links) und einem Schliffbild eines virtuell generierten 3D Strukturmodell (rechts).

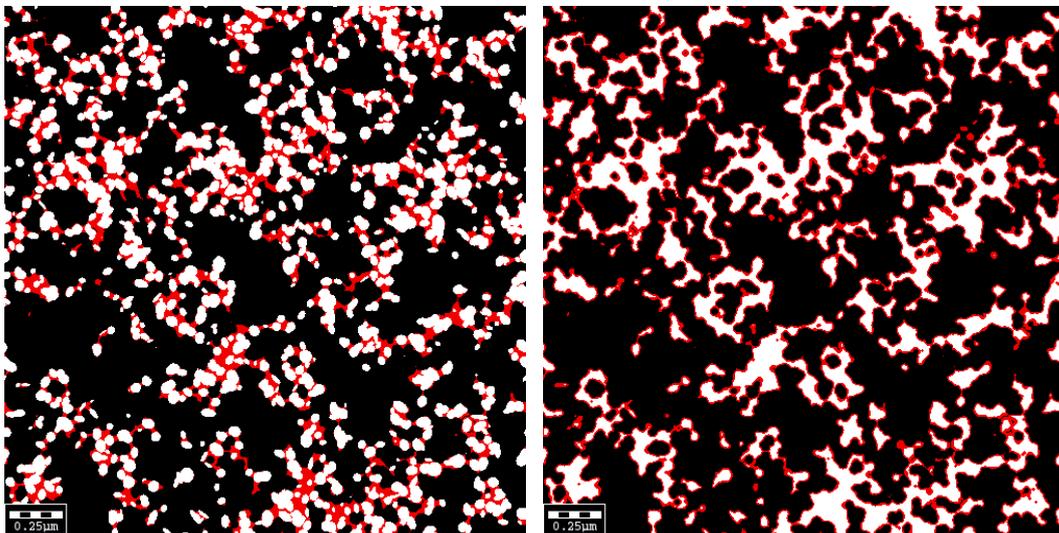


Abb. 12: Schnitt durch eine virtuell generierte 3D Struktur. Links: Ionomer zwischen C Partikeln. Rechts: Ionomer als Deckschicht. Der Porenraum ist in beiden Bildern identisch.

Abhängig von der gewählten Verteilung ergeben sich deutlich unterschiedliche Ergebnisse für die Leitfähigkeiten. Im rechts abgebildeten Fall ist die elektrische Leitfähigkeit 10 mal größer und die Protonenleitfähigkeit 5 mal größer als im links abgebildeten Fall. Es ist daher klar, dass allein auf Basis der SEM Bilder noch keine direkte numerische Simulation der Leitfähigkeiten möglich ist, sondern noch

zusätzliche Annahmen über die Struktur gemacht werden müssen, wie man sie auch in anderen Veröffentlichungen findet [And09].

II.1.2.3. Direkte Numerische Simulation auf FIB-SEM Aufnahmen

In AP 3.1. wurden vom IMTEK dreidimensionale FIB-SEM Bilder der Katalysatorschicht aufgenommen und segmentiert (siehe Abb. 13). Diese 3D Bilder wurden dem ITWM zur Analyse zur Verfügung gestellt. Abb. 5 zeigt z.B. eine mit GeoDict berechnete Porengrößenverteilung der Katalysatorschicht. Gemeinsam mit dem IMTEK wurden die Ergebnisse dieser Analyse in zwei Publikationen veröffentlicht [Hut12, Hut12a]. Um dabei eine einfache und reibungslose Zusammenarbeit zu ermöglichen, wurde dem IMTEK eine Lizenz für die ITWM eigene Software GeoDict für den Projektzeitraum kostenlos zur Verfügung gestellt.

In [Hut12] wird zunächst einmal die Rekonstruktionsmethode des IMTEK präsentiert. Im aufgenommenen 3D Bild kann nach dem jetzigen Stand der Technik dabei nur der Porenraum identifiziert werden und nicht zwischen den verschiedenen Materialien Platin, Kohlenstoff und Ionomer unterschieden werden. Dadurch kann die Leitfähigkeit nicht berechnet werden. Möglich ist es allerdings, die Diffusivität im Porenraum zu bestimmen (siehe Abb. 15). In dieser Studie wurde untersucht, wie sich die Diffusivität bei verschiedenen Wassersättigungen verändert und zwar einmal unter der Annahme einer hydrophilen Katalysatorschicht und einmal unter der Annahme einer hydrophoben Schicht.

In [Hut12a] wurde untersucht, wie sich die Qualität der Bilddaten auf die Berechnungsergebnisse auswirkt, d.h. welche Materialeigenschaften sich anhand der Bilddaten bestimmen lassen. Das Problem liegt hierbei nämlich nicht so sehr im numerischen Lösen der auftretenden Differentialgleichungen, es gilt zusätzlich herauszufinden, ob die Auflösung des FIB-SEM Bildes ausreicht, um eine Eigenschaft zu berechnen. Dazu wurden spezifische Oberfläche, Porosität, Porengrößenverteilung und Diffusivität für verschiedene Bildauflösungen berechnet. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass Diffusivität, Porosität und Porengrößenverteilung mittels FIB-SEM erfasst werden können, die spezifische Oberfläche aber auflösungsabhängig ist.

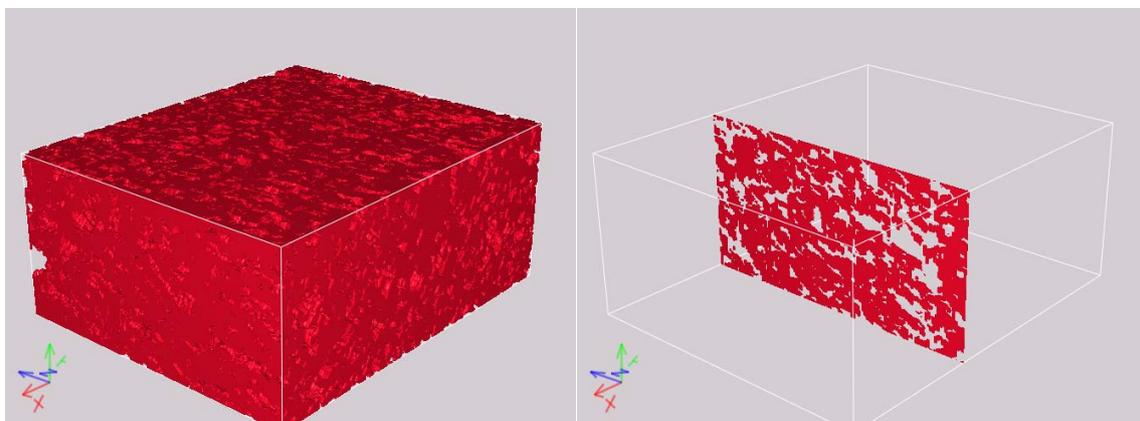


Abb. 13: Bild der Katalysatorschicht (segmentierte FIB-SEM Tomographiedaten). Links eine 3D Darstellung der gesamten Probe, rechts ein einzelner Schnitt.

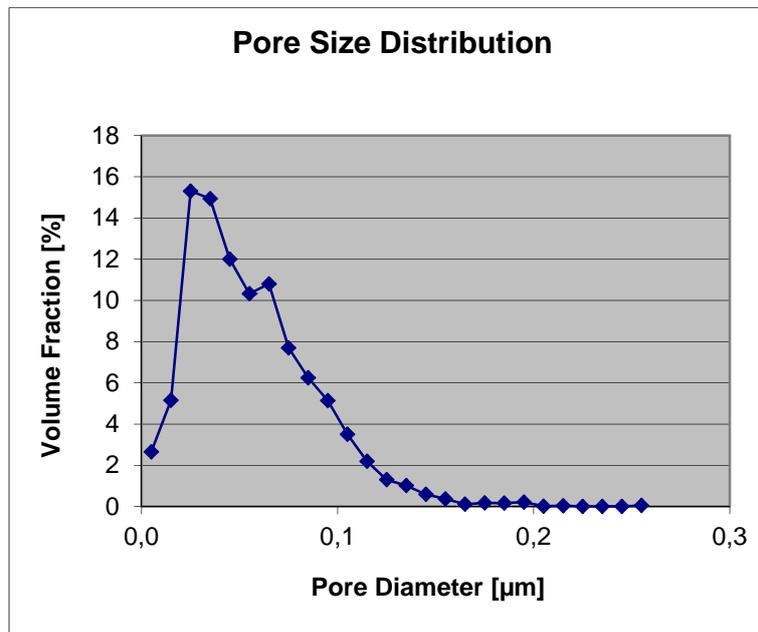


Abb. 14: Aus den segmentierten Tomographiedaten (Abb. 13) berechnete Porengrößen der Katalysatorschicht.

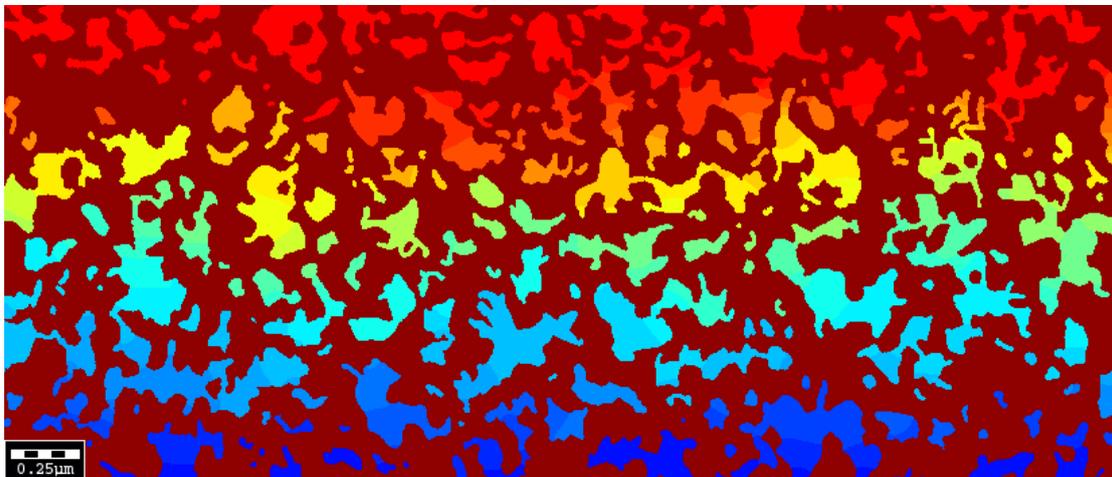


Abb. 15: Zur Bestimmung der Diffusivität berechnete Konzentrationsverteilung (blau bis rot) in einer Katalysatorschicht (segmentierte Tomographiedaten). Dargestellt ist ein zweidimensionaler Schnitt durch die dreidimensionalen Daten.

II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse

II.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung

Es sind keine Anmeldungen von Schutzrechten geplant, da im Projekt hauptsächlich numerische Methoden und Algorithmen entwickelt werden.

II.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Während der Projektlaufzeit wurden die entwickelten Methoden in die Software GeoDict integriert, um eine benutzerfreundliche Nutzung durch Dritte und wirtschaftliche Vermarktung zu gewährleisten. Seit November 2011 hat das Fraunhofer ITWM die Vermarktung der Software GeoDict an die Firma Math2Market GmbH übertragen. Ab Januar 2013 erfolgt auch die marktgerechte Weiterentwicklung und Anpassung an die Kundenbedürfnisse durch die Math2Market GmbH. Der Projektleiter, Dr. Jürgen Becker, wechselt zum Januar 2013 zur Math2Market und wird dort die Projekte und das Kundengeschäft im Bereich Brennstoffzellen betreuen.

II.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Sicher ist, dass die Software GeoDict vom Institut für Mikrosystemtechnik IMTEK der Universität Freiburg und vom National Research Council – Institute for Fuel Cell Innovation Vancouver weiter zur Mikrostruktursimulation benutzt werden wird. Dabei werden die Methoden nicht nur zur Simulation von Brennstoffzellen, sondern auch zur Untersuchung von Li-Ionen-Batterien eingesetzt [Hut12b]

Es ist geplant, in einem vom BMBF geförderten Projekt (Optigaa2, Projektskizze ist positiv bewertet) eine industrielle Anwendung der Designstudie zur Optimierung einer Gasdiffusionsschicht für die Automobilindustrie durchzuführen. Am Fraunhofer ITWM sind hierfür die Simulationsmethoden weiterzuentwickeln und für die spezifische Anwendung zu qualifizieren. Der Projektbeginn ist für Frühjahr 2013 geplant.

Geplant ist ferner, in Zusammenarbeit mit der University of Alberta in Calgary, Prof. M. Secanell zur Validierung der Knudsendiffusion in mikroporösen Schichten, Simulationsergebnisse mit wie in [Pan12] durchgeführten experimentellen Messungen zu vergleichen.

Darüber hinaus gibt es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für einige der in diesem Projekt entstandenen Algorithmen: Die Verbesserungen bei der Bestimmung der Kapillardruckkurve ist z.B. auch bei der Simulation von Hygienematerialien benutzbar, ebenso die Ideen zur verbesserten Modellierung der Kompression.

II.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern

Frau Dr. N. Zamel von der University of Waterloo, Ontario, Kanada, war vom 15.04.-15.08.2011 als PostDoc am Fraunhofer ITWM beschäftigt. Ziel des Aufenthalts war es, die bereits vorher erfolgte Zusammenarbeit [Zam10, Zam11] fortzusetzen, und Frau Dr. Zamels praktische Erfahrung für die in II.1.1.3 beschriebene Parameterstudie zu nutzen [Zam12].

II.3. Fortschritte bei anderen Gruppen

Mikrostruktursimulationen sind in den letzten Jahren ein weit verbreitetes Forschungsgebiet geworden. Dies liegt erstens daran, dass durch eine Verbesserung der Aufnahmetechnik bei FIBSEM und Computer- oder X-Ray- Tomographie die Mikrostruktur von Materialien zugänglich geworden ist. Zweitens wächst die Computerleistung und damit auch die Möglichkeiten, auf solchen Mikrostrukturen komplexe Simulationen auszuführen.

So ist es zum Beispiel mittlerweile möglich, die dreidimensionale Wasserverteilung in der Gasdiffusionsschicht mit Tomographieaufnahmen zu erfassen, hierzu sind vor allem die Arbeiten am Paul Scherrer Institut in Villigen (CH) zu nennen [Eil11] aber auch an der University of Toronto arbeitet die Gruppe von Prof. A. Bazylak an der Visualisierung des Wassertransports in der Diffusionsschicht [Hin12, Lee12]. Beide Gruppen nutzen die so gewonnen Bilddaten auch zur Durchführung von numerischen Simulationen [Yab12, Ros12], am Paul Scherrer Institut wird dazu die GeoDict Software eingesetzt [Ros12].

Bei der Weiterentwicklung der numerischen Methoden sind die Arbeiten der Gruppe von Prof. J. Pharoah von der Queens University erwähnenswert. Ähnlich dem am ITWM verfolgten Ansatz arbeitet diese daran, die für die Analyse der Gasdiffusionsschicht bekannten Methoden (siehe z.B. [Pha05]) auf die MPL und die Katalysatorschicht zu übertragen [Ber11]. Um eine gutes Strukturmodell der Katalysatorschicht zu erhalten werden auch hier FIBSEM Bilder benutzt [Gun12].

Ebenfalls an einer Weiterentwicklung der Methoden arbeitet die Gruppe von Prof. N. Djilali an University of Victoria, Ziel ist hier eine Kopplung der Diffusionsgleichungen für die verschiedenen Stofftransporte in der Katalysatorschicht, um auch die elektrochemischen Prozesse modellieren zu können [Lan12].

Dank des PEM-Ca-D Projektes konnten zu den genannten kanadischen Gruppen gute Kontakte geknüpft werden, die sich auch förderlich auf die am ITWM durchgeführte Arbeit ausgewirkt haben.

II.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt

II.4.1. Beiträge in Fachzeitschriften

[Bec11] J. Becker, C. Wieser, S. Fell und K. Steiner, A multi-scale approach to material modelling of fuel cell diffusion media, Int. J. Heat and Mass Transfer 54, pp. 1360-1368, 2011.

[Hut12] T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle und S. Thiele, Modelling the water distribution within a hydrophilic and hydrophobic 3D reconstructed cathode catalyst layer of a PEMFC, J. Power Sources, submitted, 2012.

[Hut12a] T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle und S. Thiele, How coarsening the 3D reconstruction of a porous material influences diffusivity and conductivity values, ECS Electrochemistry Letters, accepted, 2012.

[Zam10] N. Zamel, X. Li, J. Shen, J. Becker und A. Wiegmann, Estimating effective thermal conductivity in carbon paper diffusion media, Chem. Eng. Science 65, pp. 3994-4006, 2010.

[Zam11] N. Zamel, X. Li, J. Becker und A. Wiegmann, Effect of liquid water on transport properties of the gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, pp. 5466-5478, 2011.

[Zam12] N. Zamel, J. Becker und A. Wiegmann, Estimating the thermal conductivity and diffusion coefficient of the microporous layer of polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 207, pp. 70-80, 2012.

II.4.2. Präsentationen auf Fachtagungen

1. J. Becker und A. Wiegmann, Pore-scale modelling of porous layers in a PEFC, 7th Symposium on Fuel Cell Modeling and Experimental Validation, Lausanne (CH), 2010.
2. J. Becker, A. Wiegmann und V. Schulz, PEFC gas diffusion layers: effective properties and compression effect, 217th ECS Meeting, Vancouver (CAN), April 2010.
3. J. Becker und A. Wiegmann, Virtual material design of PEM fuel cell layers, First International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Juli 2010.
4. J. Becker und A. Wiegmann, Predicting transport properties of porous layers based on pore-scale models, *Int. Symposium on Transport in Porous Materials, Microscopy and Modelling*, Villigen (CH), August 2010.
5. J. Becker und A. Wiegmann, Numerical determination of effective material properties of porous media, 5th *Int. Conference on Multiscale Materials Modeling*, Freiburg, October 2010
6. J. Becker und A. Wiegmann, Computer aided material engineering applied to porous layers used in PEFC, *Hydrogen + Fuel Cells 2011*, Vancouver (CAN), Mai 2011.
7. J. Becker, Pore scale modelling of porous layers used in fuel cells, *Special Semester RICAM*, Linz (A), Oktober 2011.
8. J. Becker und A. Wiegmann, Combining pore morphology and flow simulations to determine two-phase properties of 3D tomograms, *3D Microstructure Meeting*, Saarbrücken, November 2011.
9. J. Becker, N. Zamel und A. Wiegmann, Computer based design study of porous transport layers of PEFC, 9th Symposium on Fuel Cell Modeling and Experimental Validation, Sursee (CH), April 2012.
10. J. Becker, Computer aided material engineering of porous transport layers used in PEFC, 19th World Hydrogen Energy Conference, Toronto (CAN), Juni 2012.

III. Literaturverzeichnis

[Ahr08] B. Ahrenholz, J. Tölke, P. Lehmann, A. Peters, A. Kästner, M. Krafczyk and W. Durner, Prediction of capillary hysteresis in a porous material using lattice-Boltzmann methods and comparison to experimental data and a morphological pore network model, *Adv. Water Resour.* 31, S. 1151-1173, 2008.

[And09] B. Andraeus und M. Eikerling, Catalyst layer operation in PEM fuel cells: from structural pictures to tractable models. in: *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells*, S. 41-90, Springer-Verlag, 2009

[Bec08] J. Becker, A. Wiegmann and V. Schulz, Numerical determination of two-phase material parameters of a gas diffusion layer using tomography images, *J. Fuel Cell Sci. and Tech.* 5, No 2, 2008.

[Bec08a] J. Becker und K. Steiner, Abschlussbericht PEMDesign FKZ: 03SF0310A, 2008.

[Bec09] J. Becker, R. Flückiger, M. Reum, F.N. Büchi, F. Marone und M. Stampanoni, Determination of material properties of gas diffusion layers - experiments and simulations using phase contrast tomographic microscopy, *J. Electrochem. Soc.* 156, S. B1175-B1181, 2009.

[Ber11] A. Berson, H.W. Choi und J. Pharoah, Determination of the effective gas diffusivity of a porous composite medium from the three-dimensional reconstruction of its microstructure, *Phys. Rev. E* 83, S. 026310, 2011.

[Chu10] J. H. Chun, K. T. Park, D. H. Jo und Y. J. Lee, Determination of the pore size distribution of microporous layer in PEMFC using pore forming agents under various drying conditions, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, S. 11148-11153, 2010.

[Eil11] J. Eller, T. Rosen, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun und F. Büchi, Progress in in-situ X-ray tomographic microscopy of liquid water in gas diffusion layers of PEFC, *J. Electrochem. Soc.* 158, S. B963-B970, 2011.

[Gun12] N. Gunda, H.W. Choi, A. Berson, B. Kenney, K. Karan, J. Pharoah und S. Mitra, Focused ion beam-scanning electron microscopy on solid-oxide fuel-cell electrode: Image analysis and computing effective transport properties, *J. Power Sources* 196 S. 3592--3603, 2012.

[Hil01] M. Hilpert and C. Miller, Pore-morphology-based simulation of drainage in totally wetting porous media, *Adv. Water Resour.* 24, S. 243-255, 2001.

[Hin12] J. Hinebaugh, J. Lee und A. Bazylak, Visualizing liquid water evolution in a PEM fuel cell using synchrotron X-ray radiography, *J. Electrochem. Society* 159, S. F826-F830, 2012.

[Hut12b] T. Hutzenlaub, A. Asthana, J. Becker, D.R. Wheeler, R. Zengerle und S. Thiele, FIB/SEM-based calculation of tortuosity in a porous LiCoO₂ cathode for a Li-ion battery, *Electrochemistry Communications*, doi: 10.1016/j.elecom.2012.11.006, 2012.

[Lan12] K. Lange, P.C. Sui und N. Djilali, Determination of effective transport properties in a PEMFC catalyst layer using different reconstruction algorithms, *J. Power Sources* 208, S. 354-365, 2012.

[Lee12] J. Lee, J. Hinebaugh und A. Bazylak, Synchrotron X-ray radiographic investigations of liquid water transport behaviour in a PEMFC with MPL-coated GDLs, *J. Power Sources*, 2012, accepted.

[Pan12] L. Pant, S. Mitra und M. Secanell, Absolute permeability and Knudsen diffusivity measurements in PEFC gas diffusion layers and micro porous layers, *J. Power Sources*, 2012, in press.

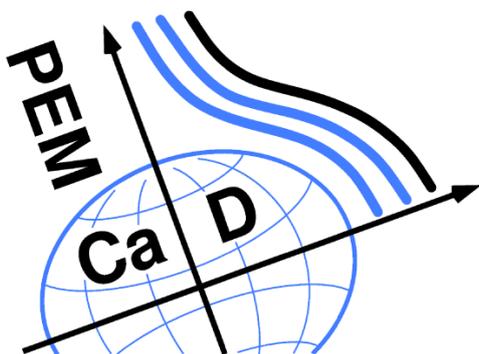
[Pfr10] A. Pfrang, D. Veyret, F. Sieker und G. Tsotridis, X-ray computed tomography of gas diffusion layers of PEM fuel cells: Calculation of thermal conductivity, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, S. 3751 - 3757, 2010.

- [Pha05]** J.G. Pharoah, On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells, *J. Power Sources* 144, S. 77-82, 2005.
- [Ohs00]** J. Ohser and F. Mücklich, *Statistical Analysis of Microstructures*, Material Science, Wiley & Sons, 2000.
- [Ros12]** T. Rosen, J. Eller, J. Kang, N. I. Prasianakis, J. Mantzaras und F. N. Büchi, Saturation dependent effective transport properties of PEFC gas diffusion layers, *J. Electrochem. Soc.* 159, S. F536–F544, 2012.
- [Sch07]** V. Schulz, P Mukherjee, J. Becker, A. Wiegmann and C.Y. Wang, Modelling of two-phase behaviour in the gas diffusion medium of PEFCs via full morphology approach, *J. Electrochem. Soc* 154, No 4, S. 419-426, 2007.
- [Wie06]** A. Wiegmann and A. Zemitis, EJ-HEAT: A fast explicit jump harmonic averaging solver for effective diffusivity of porous materials, *Bericht des Fraunhofer ITWM 94*, 2006.
- [Wie07]** A. Wiegmann, Computation of the permeability of porous materials from their microstructure by FFF-Stokes, *Bericht des Fraunhofer ITWM 129*, 2007.
- [Yab12]** J. Yablecki, J. Hinebaugh und A. Bazylak, Effect of liquid water presence on PEMFC GDL effective thermal conductivity, *J. Electrochem. Society* 159, S. F805-F809, 2012.

Verbundprojekt **PEM-Ca-D**

Kanadisch-Deutsche PEM-Brennstoffzellenkooperation

Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten



Teilprojekt des Zentrums für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung
Baden-Württemberg Ulm

FKZ: 03SF0360B

Projektleiter: Dr. Joachim Scholta

Projektbearbeiter: Jan Haußmann

Schlussbericht

01.09.2009 bis 31.08.2012

Dr. Joachim Scholta

Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Helmholtzstr. 8

89077 Ulm

Inhaltsverzeichnis

I.	Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen	4
I.1.	Aufgabenstellung des Projekts	6
I.2.	Voraussetzung	6
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	7
I.4.	Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens	7
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	8
II.	Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung	10
II.1.	Erzielte Ergebnisse	12
II.1.1.	Arbeitspaket 1.1 Synchrotron-Radiographie	12
II.2.	Verwertbarkeit der Ergebnisse	44
II.2.1.	Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung	44
II.2.2.	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	44
II.2.3.	Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten	44
II.2.4.	Qualifizierung von Mitarbeitern.....	45
II.3.	Fortschritte bei anderen Gruppen.....	45
II.4.	Veröffentlichungen aus dem Projekt.....	45
II.4.1.	Beiträge in Fachzeitschriften	45
II.4.2.	Präsentationen auf Fachtagungen	46
III.	Literaturverzeichnis.....	46

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

I.1. Aufgabenstellung des Projekts

Der Wassertransport durch die porösen Schichten der Gasdiffusionslage (GDL) und der mikroporösen Lage (MPL) spielen eine bedeutende Rolle für den Gesamtwasserhaushalt der Brennstoffzelle. Ein effizienter Austrag von Wasser aus der Kohlefaserstruktur und aus dem Kanal erhöht die Versorgung der aktiven Schichten mit Wasserstoff und Luft und damit die Zelleistung.

Der Ansatz des Partnerinstituts ISE einen verbesserten Wassertransport durch modifizierte Kohlefaserschichten zu bekommen, soll im Rahmen dieses Projekts angewandt werden und die Ergebnisse mit Hilfe der Synchrotronvisualisierung charakterisiert werden.

Als erster Schritt soll dabei die Ex-situ-Charakterisierung dienen, um Informationen über Strukturveränderungen durch die Behandlungseffekte zu erkennen.

Insbesondere eignet sich hierfür die Synchrotrontomografie, da dreidimensionale Unterschiede in der Porenstruktur erfasst werden können. Denn Variationen in der Morphologie beeinflussen maßgeblich die Art der Wassertransportwege durch das poröse Medium. Werden Verfahren, wie die EDX-Charakterisierung (Energy Dispersive X-Ray Diffraction) am Raster-Elektronen-Mikroskop hinzugenommen, können damit allgemeine Wasserverteilungseigenschaften von GDLs charakterisiert werden.

Als zweiter Schritt soll die In-Situ-Charakterisierung erfolgen, um das Wassertransportverhalten im Betrieb bewerten zu können. Dabei werden die vom ISE bereitgestellten Materialien in die Brennstoffzellen des ZSW eingebaut und mit den Visualisierungsverfahren im Betrieb analysiert. Damit sollen schließlich Rückschlüsse auf Transportphänomene in GDLs gezogen werden.

I.2. Voraussetzung

Um die geplanten Messungen durchführen zu können, wurde ein Basis-Teststand vom ZSW zur Verfügung gestellt. Dieser wurde wegen der hohen Ansprüche an die Messumgebung zu Beginn des Projektes erweitert. Insbesondere zusätzliche Taupunktsensoren erlaubten es, die Gasbefeuchtung bei beiden Gaszuführungen exakt einzustellen und so präzise Messwerte im Hinblick auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle zu erhalten.

Die Visualisierungsmesstechnik an der Strahllinie „BAMline“ des Synchrotrons BESSY ist dank vorheriger Projekte [1] schon auf die vorgesehenen Messungen ausgelegt und bedurfte so keiner wesentlichen Anpassung. Vielmehr konnten die gewonnenen Erfahrungen genutzt werden, um optimale Radiografieergebnisse zu erhalten, z.B. im Bezug auf die Normalisierung der Bilddaten.

Zudem konnten bisherige Zellkonzepte für Synchrotronradiografie weiterentwickelt und ein neuer Aufbau für tomografische Untersuchungen etabliert werden. Neben der dynamischen Wassertransportanalyse konnten so auch präzise Wasserverteilungen innerhalb der Gasdiffusionslagen erfasst werden.

Die am ZSW verfügbaren Ex-situ-Messeinrichtungen konnten die gefundenen Ergebnisse schließlich um wichtige Detailanalysen wie der elementspezifischen Oberflächenanalyse ergänzen.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Als Erstes wurden die geplanten Messungen in ihren Grundannahmen validiert. Schwerpunkt lag hier auf der Feuchte- und Flüssigwassermessung. In Zusammenarbeit mit der University of Victoria (Kanada), wurden mehrere Brennstoffzellen sowohl für die In-situ-Feuchtemessung, als auch für die Synchrotronradiografie präpariert. Die in den Teststand integrierten Taupunktsensoren lieferten dabei die Werte vor Eintritt in die Zelle. So konnten Ergebnisse über die exakten Feuchtebedingungen an den Messstellen der Zelle ermittelt werden.

Als zweiter Schritt wurden drei unterschiedliche Materialien definiert, die im Verlauf des Projekts eingehender untersucht werden sollten. Diese wurden mit Hilfe der Synchrotrontomografie ex-situ untersucht, um Informationen zur Morphologie und insbesondere zur Faserverteilung zu erhalten.

In einem nächsten Schritt wurden in Kooperation mit dem Fraunhofer ISE diese Materialien mit der Laserperforationstechnik behandelt. Die präparierten Materialien wurden dann in die speziellen Radiografie-Brennstoffzellen eingebaut und am Synchrotron BESSY in Berlin in-situ vermessen. So konnten grundsätzliche Veränderungen in den Wassertransporteigenschaften aufgedeckt werden. Es hat sich gezeigt, dass die MPL einen großen Einfluss auf die Wasserdynamik hat. Deshalb wurde eine vertiefte Zusammenarbeit mit dem DLR aufgenommen, die separate MPLs herstellen und deren Eigenschaften definieren können. Diese Lagen wurden dann am Fraunhofer ISE laserbehandelt und konnten schließlich ebenfalls am Synchrotron auf veränderte Wassertransporteigenschaften hin untersucht werden. Damit war es letztendlich möglich eine Perforierung der einzelnen Schichten zu unterscheiden.

Um nun auch genauere Aussagen zur Wasserverteilung treffen zu können, wurden die präparierten Materialien jetzt in eine spezielle Tomografiezelle eingebaut. Dies machte es möglich, die Tropfenentstehung direkt mit der Art der Perforation in Verbindung zu setzen und Einflusszonen um die behandelten Bereiche zu erkennen.

Schließlich konnte anhand einer Leistungsuntersuchung auch die Perforationsgröße, als eine relevante Größe näher untersucht und ein optimaler Durchmesser bestimmt werden.

Durch das Hinzuziehen einer zusätzlichen Elementanalyse der Probenoberfläche konnten zudem die Einflusszonen mit dem Verlust an hydrophobem Material durch die Laserbehandlung in Verbindung gebracht werden.

I.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens

Synchrotronradiografie als Messmethode zur Untersuchung von Flüssigwasser in Brennstoffzellen wurde bereits vor Beginn des Projekts etabliert [1]. Die technisch begrenzte Auflösung von bis zu 2 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ reicht jedoch für die Untersuchung von Wasseransammlungen in GDLs aus.

Die Methode der Synchrotrontomografie wurde ebenfalls bereits in früheren Arbeiten eingesetzt [1], konnte aber im Rahmen des Projekts in der Auflösung und in der Abbildungsqualität deutlich verbessert werden.

Die Perforation von GDLs mittels Laserbearbeitung wurde im Vorfeld schon getestet [2, 3], im Verlauf des Projekts wurden aber weitere Aspekte, wie die Perforationsgröße und die alternative mechanische Behandlung fokussiert.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen dieses Projektes war es möglich, nicht nur eine verstärkte Kooperation mit den Partnerinstituten zu erreichen, sondern auch eine länderübergreifende Zusammenarbeit aufzunehmen. Dabei hat das ZSW intensiv mit der University of Victoria zusammengearbeitet. Dies gelang im Rahmen des gemeinsamen Aufbaus von Messreihen zur Feuchte- und Flüssigwasseruntersuchung mittels Kombination aus fiberoptischer Sensoren und Synchrotronradiografie. Dazu wurde ein mehrwöchiger Austausch jeweils eines Doktoranden von kanadischer und deutscher Seite organisiert. So konnten die Messreihen gemeinsam vorbereitet und schließlich zu einem guten Abschluss gebracht werden. Die Ergebnisse der gemeinsamen Arbeit wurden im Verlauf des Projekts auf der „Hydrogen and Fuel Cell Conference 2011“ gezeigt.

Für die weiteren Messungen am Synchrotron wurde zur Vorbereitung der Materialien mit dem Fraunhofer ISE und dem DLR kooperiert. Zur Herstellung und Behandlung der porösen Schichten wurde ihrerseits verfügbare Fertigungs- und Bearbeitungstechnik bereitgestellt, so dass Materialien für die Radiografie- und Tomografieuntersuchungen zur Verfügung standen. Dabei lieferte das DLR die Herstellungstechnik separater mikroporöser Schichten, während das Fraunhofer ISE diese und weitere Materialien mit Laserperforation behandelte. Durch die intensive Zusammenarbeit war es möglich, die Planung und Durchführung der Messreihen gemeinsam zu verwirklichen, die schließlich erfolgreiche Ergebnisse brachten. Dabei entstanden mehrere Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften [4, 5, 6].

Eine weitere enge Kooperation besteht mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin, das die erzeugten Messdaten normiert und auswertet. So können die gewonnenen Ergebnisse nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ bewertet werden. Auch wird in Zusammenarbeit mit diesem Institut die vorhandene Messtechnik zur Wasserdetektion in Brennstoffzellen immer weiter entwickelt und verbessert. So ist es mittlerweile möglich, direkte Messabläufe für bestimmte Problemstellungen direkt auszuwählen und Messungen zielgerichtet durchzuführen. Auch die neu entwickelten Brennstoffzellentypen wurden in Absprache mit dem HZB auf Messgenauigkeit hin optimiert.

II. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung

II.1. Erzielte Ergebnisse

II.1.1. Arbeitspaket 1.1 Synchrotron-Radiographie

II.1.1.1. Messmethode

Die Messmethodik der Synchrotron-Radiografie eignet sich im besonderen Maße, flüssiges Wasser in-situ in Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzellen zu detektieren. Dies gelingt durch die an der Strahllinie „BAMline“ des Synchrotrons „BESSY II“ in Berlin verfügbare Messtechnik. Der starke Röntgenstrahl wird durch einen Monochromator auf einen bestimmten Wellenlängenbereich begrenzt und auf eine Strahlenergie zwischen 15 und 20 keV eingestellt. Dann wird der Strahl auf einen Szintillator geleitet, der die Röntgen- in Photonenstrahlen des sichtbaren Lichts umwandelt, welche dann mit einem CCD-Chip in 2D detektiert werden können. Die Brennstoffzelle ist so angeordnet, dass vor Auftreffen der Röntgenstrahlen auf den Szintillator diese zunächst durch die Zelle dringen müssen und dabei entsprechend Art und Dicke der durchstrahlten Materialien abgeschwächt werden. Die Abschwächung bei bekannter Materie (hier: Wasser) erlaubt eine Umrechnung auf die durchstrahlte Dicke, so dass in diesem Fall auch eine Quantifizierung des Wassers in der Brennstoffzelle möglich ist. Der prinzipielle Aufbau der Radiografiemessung ist in *Abbildung 1* dargestellt.

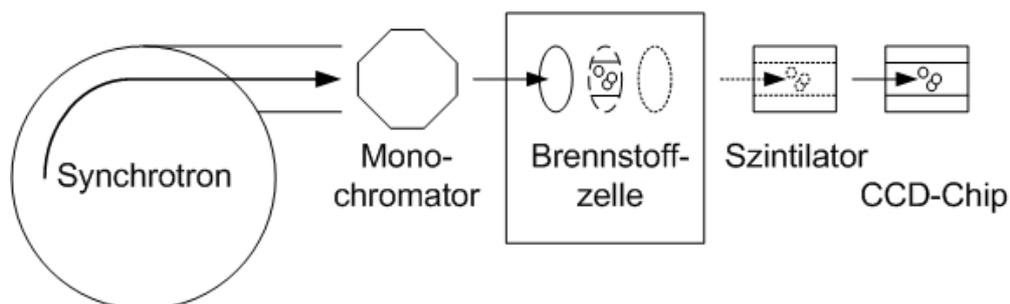


Abbildung 1: Prinzip der Synchrotronradiografie einer Brennstoffzelle

II.1.1.2. Durchsichtsradiografie

Um optimale Ergebnisse zu erzielen, werden die untersuchten Brennstoffzellen entsprechend präpariert. Materialien, die durchstrahlt werden müssen, werden weitestgehend ausgespart oder minimiert. Dadurch, dass mit dem gewählten Aufbau der nutzbare Synchrotronstrahl auf eine Größe von $8,8 \times 5,9 \text{ mm}^2$ begrenzt ist, lässt sich im Falle der metallischen Komponenten eine komplette Aussparung realisieren. Bei einer Zellfläche von $100 \times 100 \text{ mm}^2$ bleiben dabei die mechanische Festigkeit sowie die thermische und elektrische Leitung weitestgehend unbeeinflusst. Andere Materialien wie das Grafitkomposit der Strömungsfelder können lediglich minimiert werden, da eine Gasdichtigkeit gewährleistet bleiben muss. Eine weitere Anpassung ist im Kühlfeld nötig, da Kühlwasser im durchstrahlten Bereich durch die eigene Strahlabschwächung die Wasserverteilung im untersuchten Bereich überlagern würde und so die Detektierbarkeit schlechter würde. Das Kühlfeld wurde daraufhin so angepasst, dass Wasser um die untersuchte Stelle herum geführt wird.

Um mit einem Messaufbau gleich mehrere Messungen unter identischen Messbedingungen durchführen zu können, wurde die Mess-Brennstoffzelle mit insgesamt vier Aussparungen versehen, die eine vergleichbare Stelle im

Strömungsfeld zeigen. So wird in jedem dieser „Fenster“ eine andere Materialveränderung untersucht, die untereinander verglichen werden können. In *Abbildung 2* ist die modifizierte Einzeller-Brennstoffzelle mit dem Strömungsfeld und den Positionen zur Radiografieanalyse dargestellt.

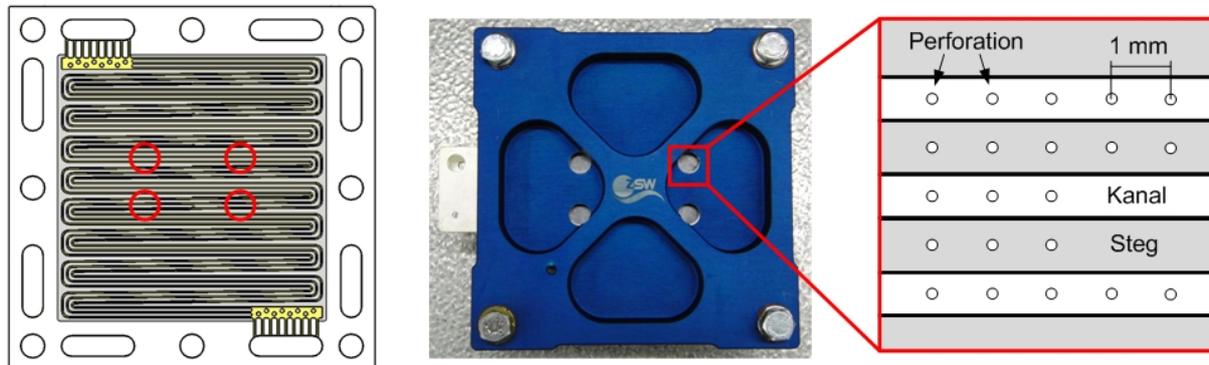


Abbildung 2: Aufbau der Durchsichtsradiografiezone mit den visualisierbaren Ausschnitten im Strömungsfeld und den Positionen der Perforationen

Mit diesem Zellaufbau sind insbesondere Aussagen zum Wassertransport vom Steg zum Kanalbereich möglich. Aussagen zum Transportverhalten zwischen den einzelnen Schichten einer Brennstoffzelle sind jedoch nur schwer erzielbar, da sich eine Wasserbewegung nur durch Änderung der Wasserdicke zeigt. Den Ort dieser Änderung und die Bewegungsrichtung sind nicht klar identifizierbar.

II.1.1.3. Querschnittsradiografie

Um dem Informationsmangel der reinen Durchsichtsradiografie zu begegnen, wurde ein speziell entwickelter Brennstoffzellenaufbau für radiografische Querschnittsanalyse verwendet. Hierbei ist das Zelldesign soweit abgeändert, dass in zwei Bereichen die Breite der aktiven Fläche und der umgebenden Materialien soweit reduziert ist, dass man eine ausreichende Durchstrahlbarkeit mit Röntgenstrahlen erzielen kann. Damit können gute quantitative und qualitative Aussagen zu den Wasseransammlungen in den einzelnen Ebenen der Zelle und zum Wassertransport von Schicht zu Schicht gemacht werden. In diesem Design werden insgesamt vier parallele Kanäle gleichmäßig durchströmt. Insgesamt hat die aktive Fläche eine Breite von 9 mm. Die aufgenommenen Radiografiebilder stellen somit immer die Summe des Wassers einer Ebene dar. Neben der Querschnittsansicht ist zur Vervollständigung der Informationen auch eine Durchsicht an denselben Stellen möglich. Die vier Kanäle können so von oben und von der Seite betrachtet werden, so dass hier Informationen aller drei Raumrichtungen messbar sind. Eine gleichzeitige Aufnahme der beiden Blickrichtungen ist jedoch nicht möglich, aber generelle Aussagen aus beiden Blickrichtungen können kombiniert werden. In *Abbildung 3* ist diese Zelle in Querschnittsansicht und Durchsicht dargestellt.

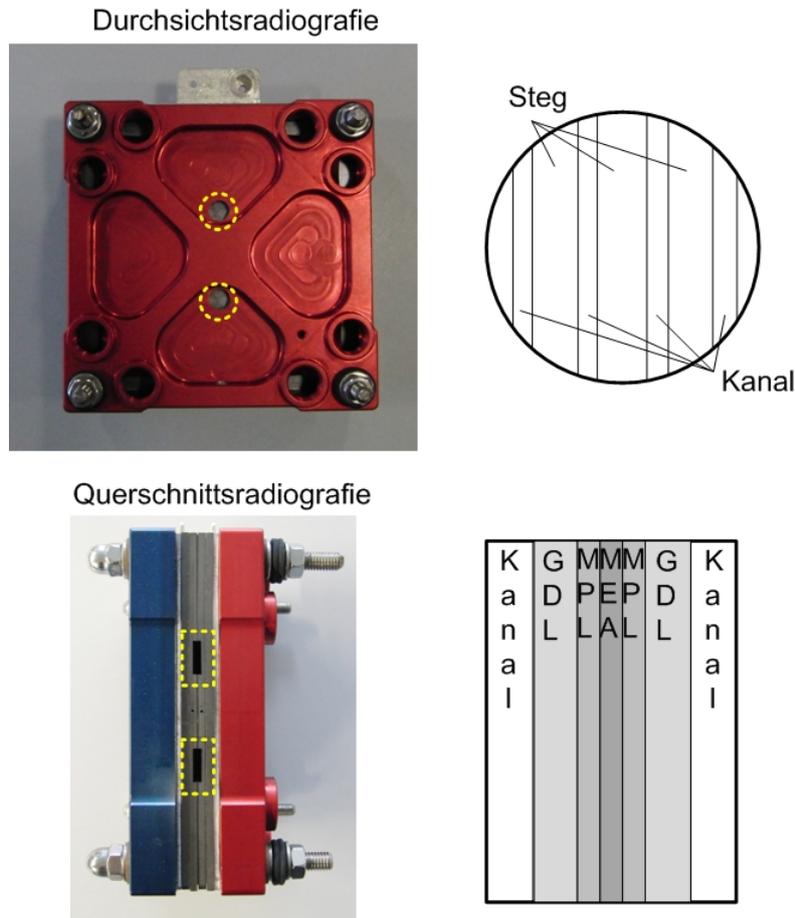


Abbildung 3: Zelle für kombinierte Radiografie in Durchsicht und im Querschnitt mit dem jeweiligen visualisierbaren Bereich

II.1.1.4. Tomografie

Im Rahmen des Projekts wurde neben der Radiografie- auch die Tomografiemesstechnik angewandt. Diese ermöglicht zwar keine direkte Analyse der zeitlichen Transportprozesse, wohl aber eine detaillierte Charakterisierung der 3D-Wasserverteilung in der Brennstoffzelle. Damit können zusätzliche Aussagen gemacht werden, wie sich Wasser in den porösen Strukturen verteilt, wodurch Rückschlüsse auf Transportmechanismen gezogen werden können.

Um aussagekräftige Messungen machen zu können, wurde bereits bestehendes Wissen zum Aufbau einer Tomografiebrennstoffzelle verwendet, so dass daraus eine verbesserte Variante entwickelt werden konnte. Diese Erfahrungen stammen insbesondere aus dem vom BMBF geförderten Projekt „RuN-PEM“ [1]. Die Verbesserungen machen es möglich, Materialien zu verwenden, die auch in kommerziell verfügbaren Brennstoffzellen Verwendung finden. So sind die Ergebnisse noch besser mit den realen Bedingungen einer Standardzelle vergleichbar. Insbesondere wurden mechanische Verpressung sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit verbessert und die Stromdichte auf bis zu 1 A/cm^2 erhöht, was einer üblichen Zellstromdichte entspricht.

Die Breite der Zelle ist durch den maximal nutzbaren Durchmesser des Synchrotronstrahls begrenzt und wurde auf 13 mm festgelegt, um auch beim maximalen Durchmesser den kompletten Zellinhalt durchstrahlen zu können. Die

montierte Zelle und der Zellquerschnitt im tomografierbaren Bereich sind in *Abbildung 4* gezeigt.

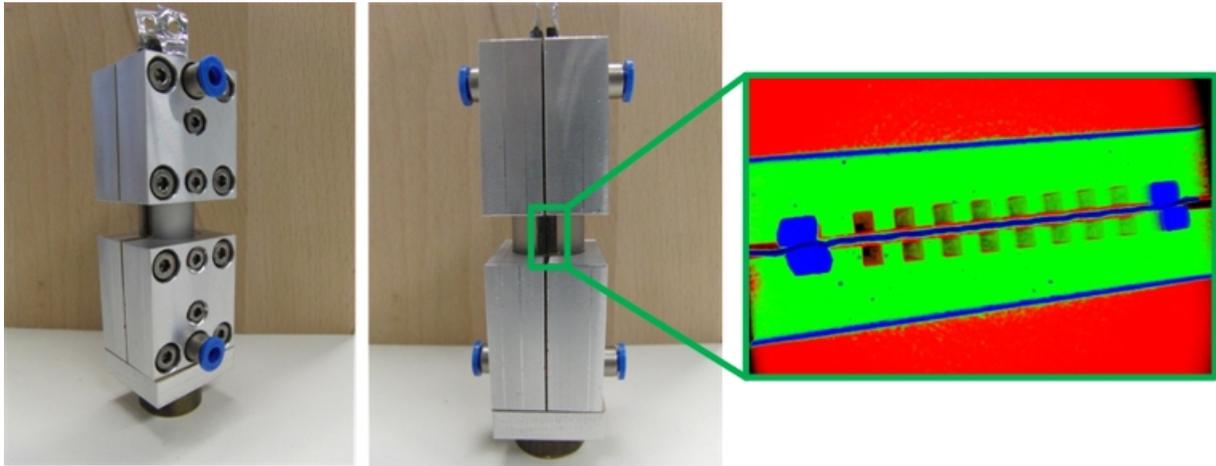


Abbildung 4: Tomografie-Zelle mit Querschnittsansicht im durchstrahlten Bereich

Insgesamt wurden für die Zelle drei unterschiedliche Strömungsfelder entwickelt (*Abbildung 5*). Ein Mäanderströmungsfeld mit einem Kanal, wie es auch in den Voruntersuchungen verwendet wurde [7], diente als Basis.

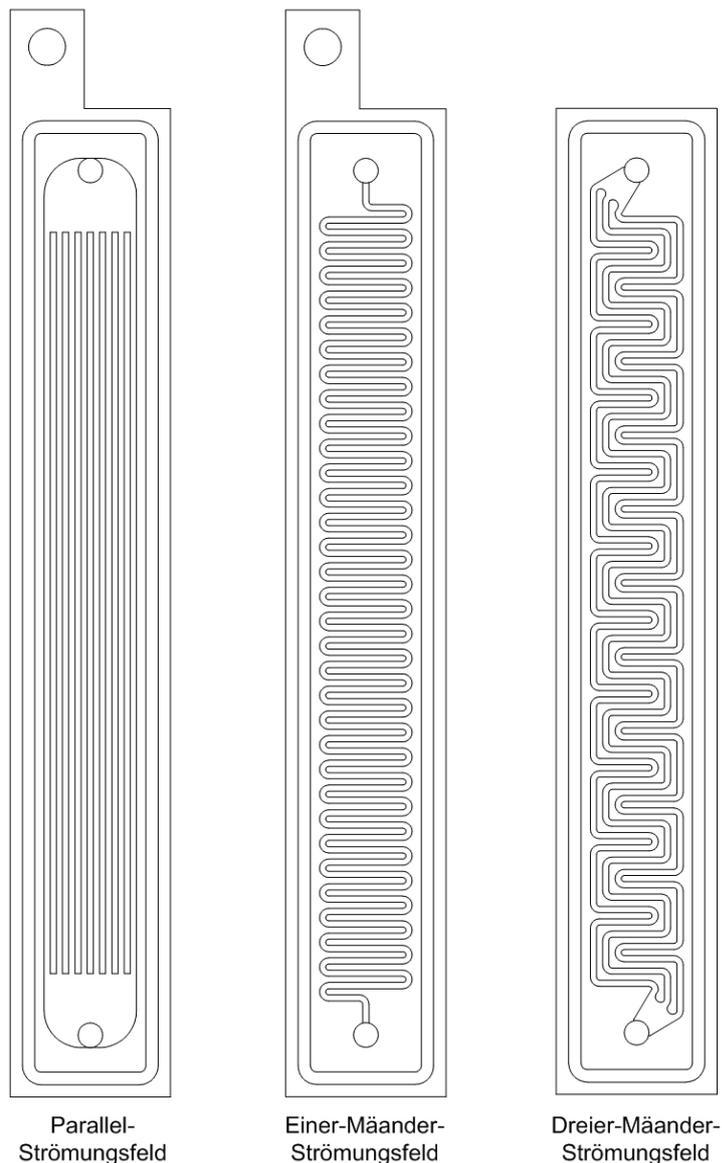


Abbildung 5: Varianten der Strömungsfelder für die Tomografiezone

Die Mäandervariante bringt den Vorteil, dass bei radiografischer Untersuchung auch eine Unterscheidung zwischen Kanal- und Stegbereich in der Querschnittsansicht möglich ist. Zudem erreicht man ohne Parallelisierung der Kanäle eine hohe Strömungsgeschwindigkeit, so dass Flüssigwasser im Kanal direkt ausgetragen wird. Dadurch wird visuell eine Überlappung mit der Wasserverteilung in der zu untersuchenden Gasdiffusionslage vermieden. Neben dem einfachen Mäanderströmungsfeld wurde auch eine Variante mit drei im Mäander parallel geführten Kanälen entwickelt. Diese Form ist ebenfalls bei den Radiografieuntersuchungen (s.o.) in Verwendung und ermöglicht so eine bessere Vergleichbarkeit mit den dort gewonnenen Ergebnissen. Weiterhin wurde eine Variante mit acht parallelen Kanälen eingeführt, die komplett ohne Windungen auskommt und somit die Schwerkraft als treibende Kraft hier noch deutlicher eine Rolle spielt. Auch bei dieser Anordnung ist ein prinzipieller Vergleich mit großformatigen parallelen Strömungsfeldern möglich. Beim dreikanaligen Mäanderdesign und beim Paralleldesign wurde zudem simulativ die

Strömungsverteilung berechnet und optimiert, so dass ein gleichmäßiger Wasseraustrag erwartet werden kann, was hier beispielhaft am Parallelströmungsfeld gezeigt wird (Abbildung 6).

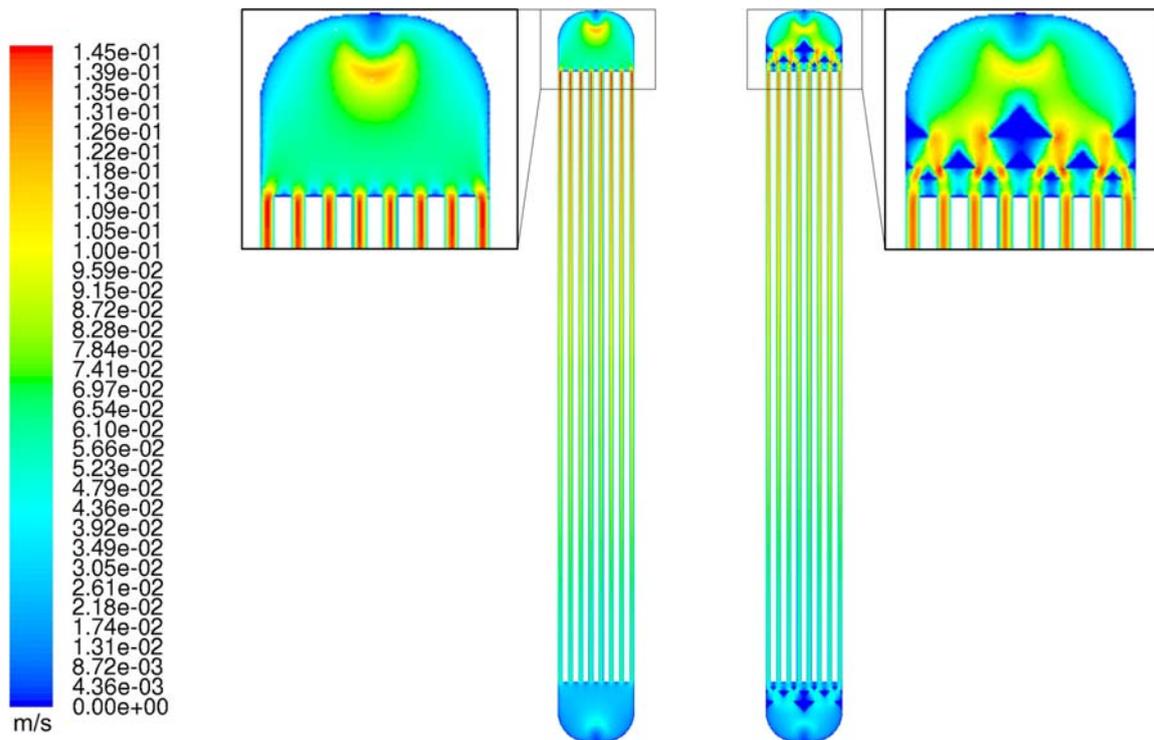


Abbildung 6: Ergebnisse der Strömungssimulation zweier Varianten eines Parallelströmungsfeldes

II.1.1.5. Teststandsoptimierung

Für eine exakte Analyse der Wasserverteilung und des Wassertransports ist es unerlässlich, die Betriebsbedingungen möglichst exakt einstellen zu können. Dazu zählen insbesondere Temperatur und Feuchte der jeweiligen Gasströme. Hierzu wurde das bestehende Teststandskonzept erweitert und verbessert. Insbesondere wurden Taupunktsensoren hinzugefügt, die zusammen mit einem verbesserten Konzept der Massenflussregler für Gase eine exakte Einstellung des Taupunkts ermöglichen. Feuchte und trockene Gase können so für Anode und Kathode separat bereitgestellt werden. Der Aufbau ermöglicht einen schnellen Wechsel zwischen den Bedingungen, so dass eine exakte Analyse der Visualisierungsergebnisse möglich ist.

Weiter wurde mit einem neuentwickelten Teststandsprogramm basierend auf der Programmiersoftware LabView (National Instruments) die Regelung des Teststands deutlich verbessert. Das Einstellen spezifischer PID-Parameter erlaubt eine genauere Temperatur- und Feuchteregelung. Zudem wurden Programme für spezielle Kennlinienabläufe entwickelt, mit denen spezifische Betriebspunkte zuverlässig und genau eingestellt werden können. Eine weitere notwendige Erweiterung ist durch die stetig steigende Leistungsdichte der Brennstoffzellen gegeben. Der Teststand wurde mit elektronischen Lasten ergänzt, so dass auch bei höherer Zelleistung umfangreiche Leistungstests möglich sind (Kapitel II.1.1.16).

Trotz der Veränderungen musste weiterhin ein kompaktes Design des Teststands realisiert bleiben, was mobil und transportabel ist. Dabei wurde der Platz in der Messhütte des Synchrotrons und im Transporter berücksichtigt. In *Abbildung 7* ist der prinzipielle Aufbau und das Verschaltungsschema der Komponenten skizziert.

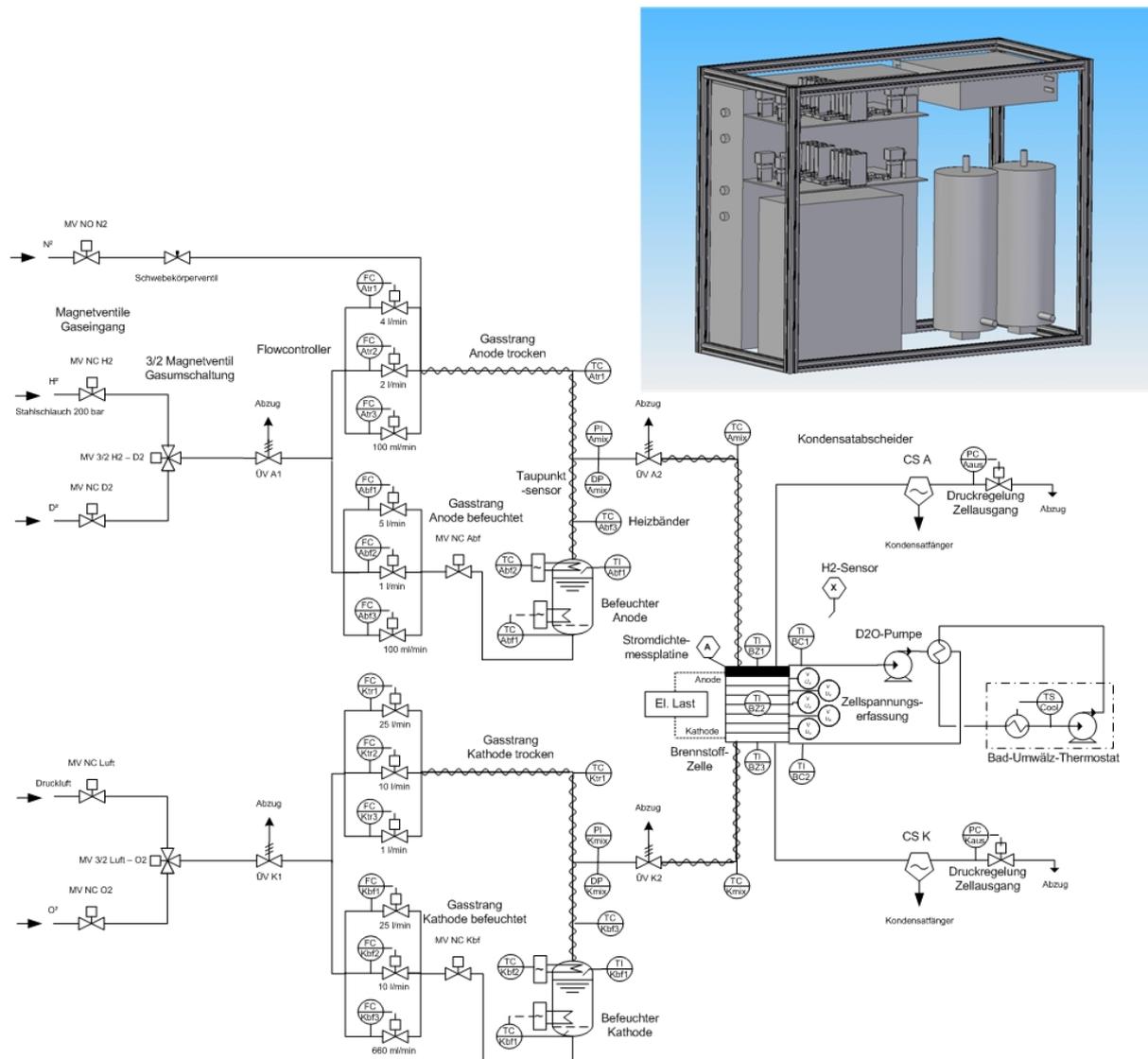


Abbildung 7: Aufbau und Schaltbild des mobilen Teststands für Messungen am Synchrotron in Berlin

II.1.1.6. Gegenstand der Untersuchung

Im Rahmen des Projektes wird näher auf die Funktionsweise der Gasdiffusionslage (GDL) eingegangen, da diese eine entscheidende Rolle für den Wasser- und Gastransport in der Brennstoffzelle spielt. Der Flüssigwassertransport kann mit der oben beschriebenen Methode detailliert untersucht werden und damit Rückschlüsse auf die Transporteigenschaften der GDL gezogen werden. Insbesondere sollen im Rahmen des Projektes die Auswirkungen von künstlichen Veränderungen der porösen Struktur auf den Wassertransport näher untersucht werden.

Das GDL-Material kann dabei auf verschiedenste Art und Weise beschaffen sein. Grafitfasern können sich in Menge, Größe und Beschaffenheit unterscheiden. Damit

verbunden sind Änderungen der Porosität und der Oberfläche des Materials. Ohne zusätzliche Behandlung weist Graphit eher eine hydrophile Oberfläche auf. In der Brennstoffzelle neigt flüssiges Wasser dazu, sich an den Fasern abzusetzen und anzulagern. Schließlich kann es zu größeren Wasserakkumulationen kommen, die letztendlich den freien Porenraum der porösen Struktur bedecken und damit den Gastransport zur aktiven Schicht behindern. Um den Zusammenhang des Wasser- und Gastransports besser zu verstehen, ist in *Abbildung 8* eine Prinzipskizze der untersuchten Schichten der PEM-Brennstoffzelle dargestellt.

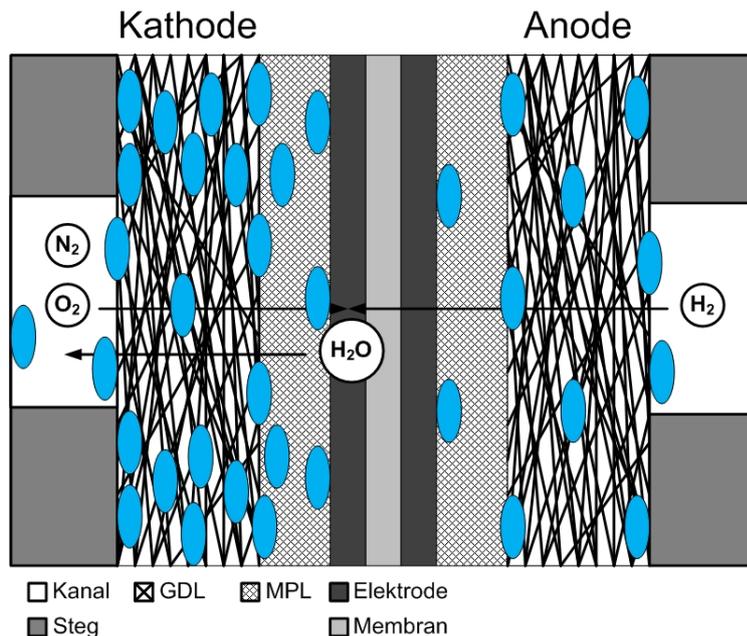


Abbildung 8: Querschnittsdarstellung einer typischen Wasserverteilung im Betrieb einer Brennstoffzelle

Während das Gas von außen über das Strömungsfeld durch die GDL zur jeweiligen Elektrode geführt wird, um dort an der elektrochemischen Reaktion teilzunehmen, muss das dabei entstehende Wasser in genau umgekehrter Richtung aus der Brennstoffzelle transportiert werden. Dieser Transportkonflikt stellt genau die Problematik dar, die hier näher untersucht werden soll.

Eine wichtige Rolle spielen dabei insbesondere die Parameter Temperatur und relative Feuchte, da diese maßgeblich die Transporteigenschaften in der Zelle beeinflussen. Im optimalen Fall würde das komplette Wasser dampfförmig ausgetragen werden. Der Gastransport könnte so parallel ohne wesentliche Behinderung stattfinden. Da aber gleichzeitig die Membran eine hohe Befeuchtung für den Protonentransport der Wasserstoffionen aufweisen muss, kann die Temperatur nicht beliebig erhöht werden. Dies würde zu einer Austrocknung und einem damit verbundenen Leistungsverlust führen. Betriebstemperaturen von PEM-Brennstoffzellen liegen deshalb üblicherweise im Bereich zwischen 50 – 80 °C.

Dieser Kompromiss verlangt jedoch ein gutes Wassermanagement, um bei gleichzeitig hoher Befeuchtung der Membran weiterhin einen ausreichenden Gastransport sicherzustellen. Denn selbst bei niedriger Eingangsfeuchte, die wegen der Problematik der Membranaustrocknung meist vermieden wird, befeuchtet sich das durch die Kanäle strömende Gas selbst und erreicht in der Regel im Verlauf eine vollständige Sättigung.

II.1.1.7. Feuchtemessung mit fiberoptischen Sensoren

Um diesem Zusammenhang näher verstehen zu können, wurde im Rahmen des Projekts eine Kooperation mit einem kanadischen Partnerinstitut ins Leben gerufen. Die Gruppe um Prof. Ned Djilali des Instituts für integrierte Energiesysteme der Universität von Victoria (Kanada) nutzt eine spezielle Fibersensortechnik, um Temperatur und Feuchte zu messen [8, 9]. Der Vorteil der entwickelten Messtechnik liegt in der Größe des Sensors bei gleichzeitig schneller Reaktionszeit. Die Glasfaser hat einen Durchmesser von 125 μm und kann so ohne wesentlichen Einfluss in die Messumgebung eingebracht werden.

Das Prinzip dieser Messtechnik basiert auf der Wellengleichung von William Lawrence Bragg, die konstruktive Interferenz an einem dreidimensionalen Gitter beschreibt:

$$n\lambda = 2\sin(\theta) \quad (1)$$

In die Glasfaser ist solch ein Gitter durch künstliche Fehlstellen ins Material eingebracht worden, an denen Laserlicht, was durch die Faser geleitet wird, gestreut wird. Die Antwort des interferierten Lichts wird dann gemessen. Der Abstand der Fehlstellen wird durch die mechanische Bewegung des Materials beeinflusst, so dass eine Änderung in der Wellenlängenantwort gemessen werden kann. Liegt keine mechanische Belastung auf der Glasfaser bzw. ist diese konstant, bewirkt eine Temperaturänderung an der Messstelle der Faser ebenfalls eine Längenänderung und kann gemessen werden. Zudem kann die Glasfaser mit einem feuchtesensitiven Polymer ummantelt werden, dass eine der relativen Feuchte entsprechende Längenänderung bewirkt. Insgesamt ergibt sich für die Messung folgender Zusammenhang, wobei λ_B die Braggwellenlänge, S_T bzw. S_{RH} die Koeffizienten und T bzw. RH die Werte von Temperatur und Feuchte darstellen.

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = S_T\Delta T + S_{RH}\Delta RH \quad (2)$$

Durch die Kombination aus einem Temperatursensor und einem Temperatur/Feuchtesensor können beide Messwerte eindeutig bestimmt werden. Anschaulich ist dieser Zusammenhang anhand der Intensitätsmaxima der Messung in *Abbildung 9* dargestellt.

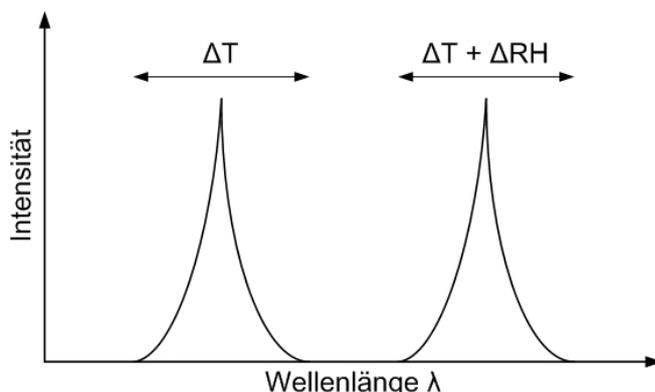


Abbildung 9: Schematisches Diagramm einer Messung mit Fibersensoren zur Differenzierung von Temperatur (T) und Feuchte (RH)

Für die durchgeführten Versuche wurden deshalb in die Glasfaser zwei Fehlstellen eingebracht, die in unmittelbarer Nähe zueinander liegen und so die gleichen Messwerte ermitteln. Die Sensoren wurden einerseits im Kanal und andererseits im

Stegbereich der untersuchten Brennstoffzelle integriert. Dabei wurde drauf geachtet, die Strömung im Kanal nicht wesentlich zu beeinflussen. Die Montage der Sensoren in das Strömungsfeld der Brennstoffzelle ist in *Abbildung 10* dargestellt.

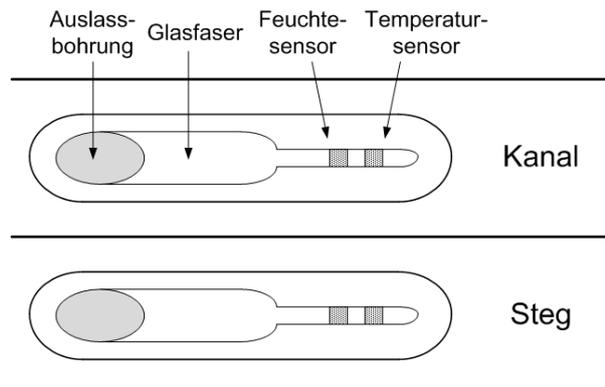


Abbildung 10: Einbauschema der Fibersensoren in das Strömungsfeld einer Brennstoffzelle

Um den genauen Zusammenhang zwischen relativer Feuchte und dem Auftreten von Flüssigwasser in der Brennstoffzelle erklären zu können, wurden Zellen präpariert, die sowohl integrierte Temperatur- und Feuchtesensoren besitzen, als auch durch entsprechende Aussparungen für eine Synchrotronanalyse geeignet sind. Die Instrumente messen an derselben Stelle, so dass ein direkter Vergleich der Messdaten möglich ist. Die verwendeten Brennstoffzellen sind vergleichbar zu den in Kapiteln II.1.1.2 und II.1.1.3 gezeigten Varianten aufgebaut. Es wurden sowohl Messungen mit einer Durchsichtszelle, als auch mit einer Querschnittszelle durchgeführt.

Insgesamt zeigte sich in den Messungen eine gute Detektierbarkeit der relativen Feuchte durch die Fibersensoren unterhalb von 100 %. Um die 100 % relativer Feuchte erhöhte sich die Ungenauigkeit, da das Kondensieren von Flüssigwasser am Sensor die Messung beeinflusst. Dieser Effekt lies sich durch die parallele Aufnahme von Radiografiebildern der Flüssigwasserentstehung eindeutig zuordnen. Sowohl in der Durchsicht, als auch im Querschnitt konnte dieser Zusammenhang gezeigt werden.

Bei der Queransicht wurde dabei der Unterschied zwischen trockener Anode und trockener bzw. befeuchteter Kathode genauer untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass bei zunächst trockenen Gasen auch unter Last die Gase bei der Messstelle lediglich eine Befeuchtung von maximal 30 % erreicht wird. Die Gase haben dabei schon ca. 90 cm Kanal seit Eintritt in den aktiven Bereich der Zelle durchströmt (*Abbildung 11*). Erst bei kontinuierlicher Erhöhung der Kathodengasfeuchte erreichen sowohl Anoden- als auch Kathodenseite die 100% Feuchte und kondensierendes Wasser wird durch die Synchrotronradiografie sichtbar. Verstärkt treten Wassertropfen erwartungsgemäß auf der Kathodenseite auf.

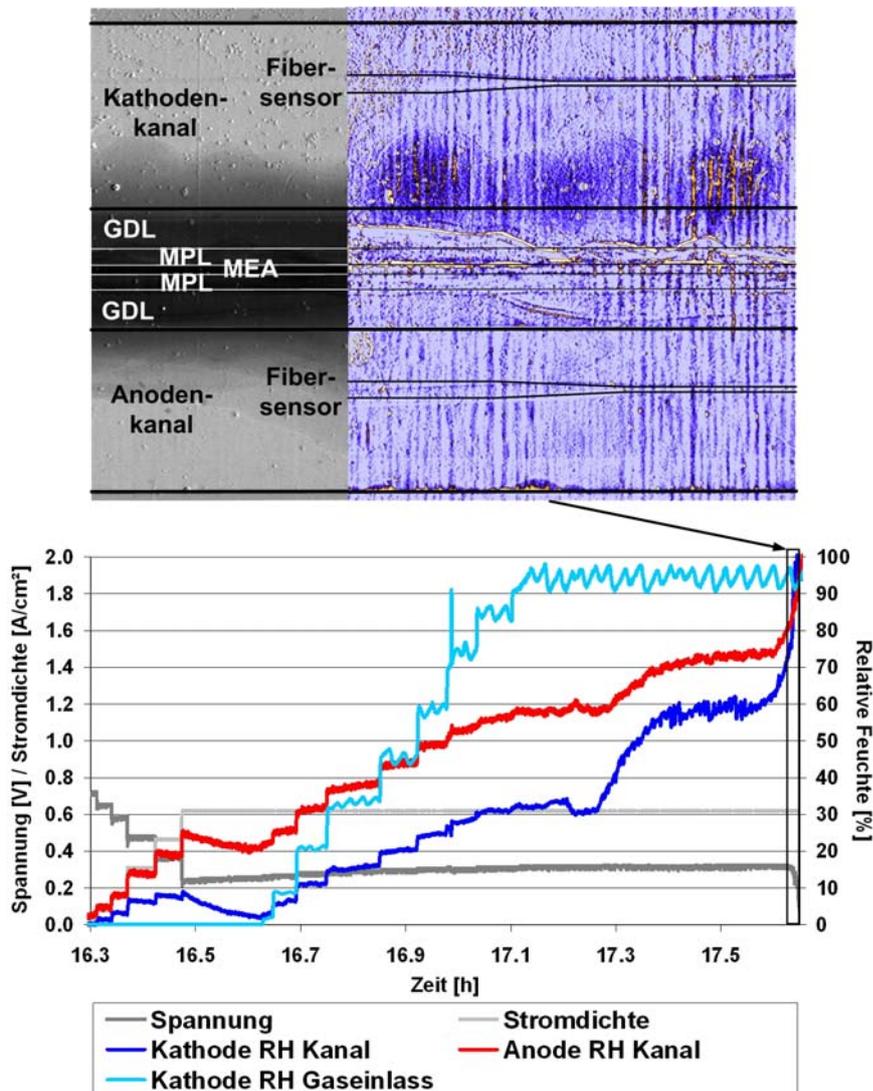


Abbildung 11: Ergebnisse aus der kombinierten Messung von Synchrotronradiografie und Fasersensoren in der Querschnittszelle

Bei der Durchsichtsanalyse lässt sich das Auftreten von Flüssigwasser insbesondere zwischen Steg und Kanalbereich unterscheiden. Bei der in *Abbildung 12* dargestellten Messung zeigt sich, dass der Unterschied in der relativen Feuchte zunehmend größer wird. Während im Betriebspunkt zwischen 0,7 und 0,9 h der Unterschied lediglich wenige Prozentpunkte beträgt steigt die Differenz im nächsten Schritt schon auf ca. 20 Prozentpunkte an. Damit wird auch unter dem Steg deutlich schneller eine vollständige Sättigung erreicht, als es im Kanalbereich der Fall ist. Dieser Vorgang lässt sich durch die Radiografieaufnahmen belegen (*Abbildung 12*). Ist jedoch erstmal im Steg- und Kanalbereich die vollständige Sättigung erreicht, ist der Anstieg an Flüssigwasser jetzt im Kanalbereich höher.

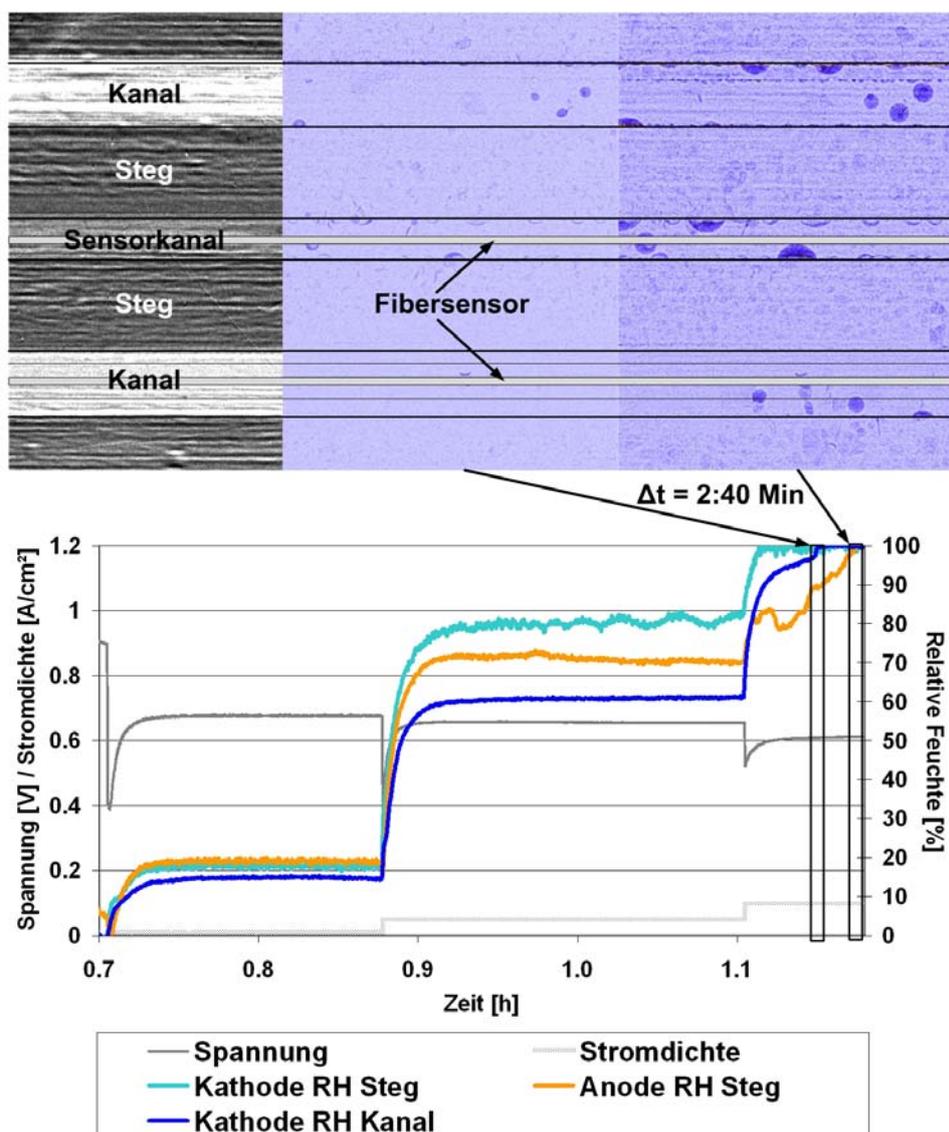


Abbildung 12: Ergebnisse aus der kombinierten Messung von Synchrotronradiografie und Fibersensoren in der Durchsichtszelle

II.1.1.8. Untersuchungsbedingungen

Für die hier gezeigten Versuche wurden die gleichen Betriebsbedingungen gewählt. Damit sind die einzelnen Messungen untereinander vergleichbar und Rückschlüsse auf generelle Zusammenhänge können leichter geschlossen werden.

Es wurden dabei Betriebsbedingungen ausgesucht, die für einen Betrieb kritisch sein können und die erwartenden Effekte am stärksten auftreten. So wird eine „worst-case“-Abschätzung vorgenommen.

Um dies zu erzielen, sind mit Wasser gesättigte Eingangsgase eingestellt worden. Zudem wurde eine relativ niedrige Temperatur von 50 °C als Betriebstemperatur gewählt, bei der Luft nur einen geringen Teil des entstehenden Wassers über die Gasphase austragen kann. Ist die Betriebstemperatur auf sonst typische Werte zwischen 60 – 80 °C eingestellt, ist der Flüssigwassertransport weit weniger gehemmt. Die Stromdichte ist bei den Radiografie- und Tomografieuntersuchungen auf 0,5 – 1,0 A/cm² gesetzt worden. Die Gasvolumenströme wurden entsprechend der aktiven Fläche gewählt.

II.1.1.9. Optimierung von Gasdiffusionslagen

Ziel einer GDL-Optimierung muss es sein, die Membran weiterhin optimal befeuchtet zu lassen bei gleichzeitig gesteigertem Wassertransport durch die porösen Schichten, verbunden mit einer mindestens gleich hohen Gastransportfähigkeit. Die Morphologie der porösen Struktur spielt dabei eine wesentliche Rolle. Die Fasern sind meist entgegengesetzt zur Wassertransportrichtung orientiert, so dass keine direkten Wasserpfade vorgegeben sind, sondern das Wasser sich entsprechend der örtlichen Faserstruktur einen Weg bahnen muss. Fügt man jetzt künstliche Störungen in das Material ein, um solche direkten Wasserpfade zu schaffen, kann das Wasser an diesen Stellen ungehindert in Richtung Kanal strömen. Dies ist vergleichbar zu *Abbildung 8* anschaulich in *Abbildung 13* skizziert.

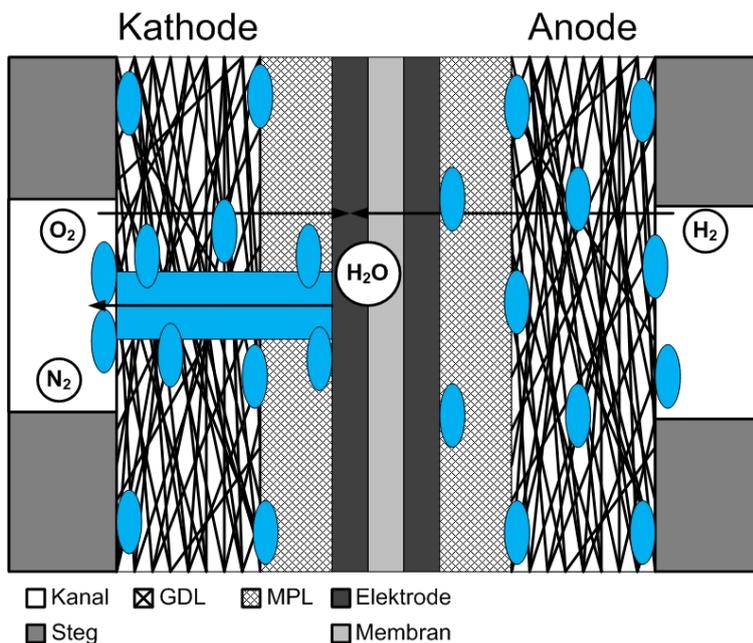


Abbildung 13: Situation der Wasserverteilung in einer Brennstoffzelle bei Einbringen künstlicher Perforationen auf der Kathodenseite

Bringt man in ein reales Material jetzt solch eine künstliche Perforation ein, z.B. mit einem Laser, ergibt sich in der Durchsicht ein wie in *Abbildung 14* gezeigtes Bild.

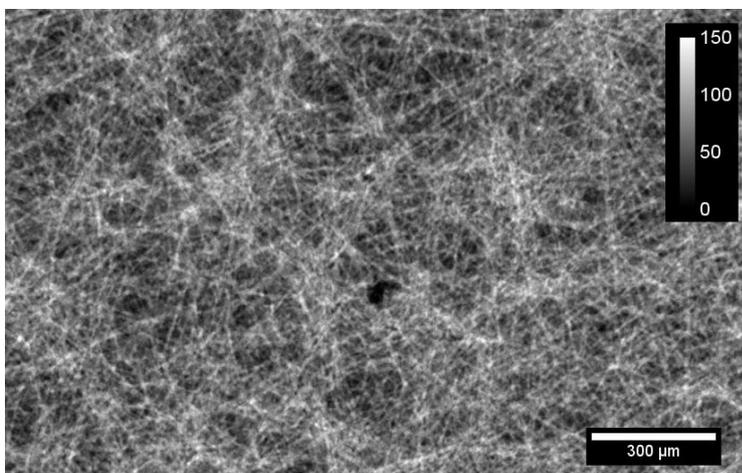


Abbildung 14: Darstellung der Dichteverteilung einer perforierten GDL TGP-H090 aus den gemessenen Tomogrammdaten

Die Faserinformationen stammen aus einem Tomogramm, das am Synchrotron ex-situ aufgenommen wurde. Es handelt sich um eine Toray-GDL des Typs TGP-H090 ohne MPL. Es ist eine inhomogene Faserverteilung erkennbar, die zu Bereichen mit hoher Faserdichte (weiß), zu Bereichen mit geringer Faserdichte (grau) bis hin zu Bereichen ohne Faserbedeckung (schwarz) führt. In der Mitte ist eine künstliche Perforation eingefügt, die als einzige Stelle großflächig schwarz erscheint und daher keine Faserbedeckung aufweist. Solch eine Stelle ist im übrigen Material nicht zu finden. Lediglich kleinste Bereiche mit wenigen μm Durchmesser sind messbar. Der Durchtritt für Wasser ist demnach an dieser Stelle wesentlich einfacher. Wasser wird bevorzugt durch die geschaffene Durchgangspore geführt werden, da der dem Wassertransport entgegengesetzte Widerstand hier deutlich geringer ist. Dies lässt sich einfach anhand des verringerten Kapillardrucks begründen. Der Kapillardruck einer zylindrischen Pore wird wie folgt beschrieben, mit dem Kapillardruck p_K , der Oberflächenspannung von Wasser σ , dem Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Feststoff θ und dem Radius der Kapillare r :

$$p_K = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (3)$$

Der Kapillardruck ist jedoch nur eine Näherung, da die GDL aus Fasern besteht, die miteinander verbunden sind. Zylindrische Formen, die für die Berechnung des Kapillardrucks angenommen werden, sind im Prinzip nicht existent. Wie sich Wasser anlagert, hängt vielmehr mit der Haftkraft zwischen Wasser und Faser zusammen. Deshalb entscheidet sich der Transport von Flüssigwasser anhand des Abstands der Fasern zueinander. Gibt es Stellen mit geringer Faserdichte, wird sich Wasser dort stärker ansammeln, als an Stellen hoher Faserdichte. Dies ist zumindest dann gültig, wenn die Oberflächeneigenschaften des Materials hydrophob sind. Wären sie hydrophil, würde es sich genau andersherum verhalten: Bereiche hoher Faserdichte wären bedeckt mit Wasser, während Bereiche geringer Faserdichte wasserfrei blieben.

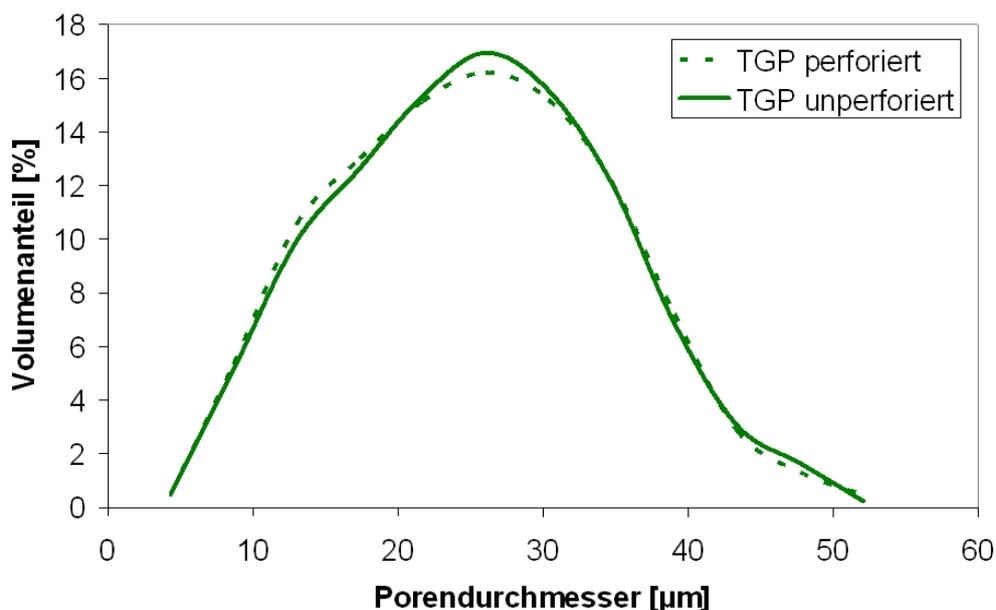


Abbildung 15: Veränderung der Porengrößenverteilung bei Hinzufügung von Perforationen anhand der GDL TGP-H090

Durch das Einbringen von Durchgangsporen schafft man im Allgemeinen keine wesentliche Änderung der Porosität oder der Porengrößenverteilung, wenn die Dichte solcher Durchgangsporen nicht sehr hoch gewählt wird, wie in *Abbildung 15* gezeigt. Vielmehr wird die Orientierung der Faserräume verändert. Da die Vorzugsrichtung der Fasern in der Regel senkrecht zur Transportrichtung des Flüssigwassers liegt, ist kein optimaler Wassertransport möglich. Wasser könnte viel einfacher entlang der Faserrichtung strömen, als entgegengesetzt. Doch die Herstellung von anders orientierten Materialien ist anspruchsvoll und geht auf Kosten anderer Eigenschaften, wie der mechanischen Stabilität. Eine nachträgliche Veränderung des Fasermaterials ist somit eine Möglichkeit, diesem Anspruch gerecht zu werden. Zudem lässt sich so genauer bewerten, inwieweit solch eine Veränderung Vorteile für den Wassertransport und die Verteilung ergibt und ob damit auch eine Leistungsverbesserung erzielt werden kann.

Ein Ansatz der Schaffung solcher Durchgangsporen ist die Verwendung eines Lasers. Diese Technik wurde zuerst von der Projektpartnergruppe des Fraunhofer ISE um Dietmar Gerteisen entwickelt. Es bestehen bereits mehrere Veröffentlichungen, die den Effekt solcher Perforationen und eine damit verbundene Leistungssteigerung beschreiben [2, 3, 10, 11]. Durch die Zusammenarbeit in diesem Projekt war es jetzt möglich, diesen Effekt mit den von uns entwickelten Synchrotroncharakterisierungsmethoden zu untersuchen. So sind wir schließlich der Frage näher gekommen, wie Perforationen Einfluss auf den Wasserhaushalt nehmen und wodurch eine Leistungsverbesserung zustande kommt.

II.1.1.10. Untersuchte Materialien

Neben dem bereits erwähnten Material für Gasdiffusionslagen Toray TGP-H090, das auch in den bisherigen Untersuchungen verwendet wurde [2, 3], sind im Rahmen des Projekts auch anwendungsnähere Materialien untersucht worden. Dabei ist die Sigracet-GDL 25 BC von SGL als ein sinnvolles Material ausgewählt worden. Diese GDL weist einen Teflonisierungsgrad von 5 Gew. % auf und ist mit einer MPL bestückt. Um die Unterschiede in der Morphologie und dem Zusatz von PTFE vom Einfluss der MPL unterscheiden zu können, wurde ebenfalls das Material Sigracet 25 BA von SGL ausgewählt, da es dem reinen Fasersubstrat der 25 BC entspricht und ohne MPL ausgeführt ist. So können die Effekte sinnvoll unterschieden werden und Materialcharakteristika spezifiziert werden. Weiterhin hat sich herausgestellt, dass die MPL einen erheblichen Einfluss auf den Wassertransport hat (Kapitel II.1.1.13). Die Veränderung der MPL-Struktur hat damit auch eine relevante Bedeutung. Um die MPL unabhängig vom Fasermaterial zu verändern, wurden von der Projektpartnergruppe des DLR MPL-Schichten zur Verfügung gestellt. Diese separaten Schichten wurden in Dicke und PTFE-Gehalt verändert sowie mit Hilfe der Laserperforationstechnik mit zusätzlichen Durchgangsporen versehen. Schließlich wurde jede Schicht mit dem reinen Fasersubstrat 25 BA kombiniert, um eine Vergleichbarkeit mit der 25 BC mit integrierter MPL zu erreichen.

Die untersuchten Materialien sind in *Tabelle 1* mit allen relevanten Materialparametern zusammengefasst.

Tabelle 1: Materialeigenschaften der eingesetzten porösen Schichten

	TGP-H090	SGL 25 BC	SGL 25 BA	DLR MPL
Dicke Fasersubstrat (μm)	280 ^a	190 ^a	190 ^a	
Dicke MPL (μm)		45 ^a (zusätzlich)		40
PTFE-Gehalt (Gew. %)	0 ^a	5 ^a (Substrat)	5 ^a	20
Porosität (%)	78 ^a	80a	88 ^a	

^a Herstellerangabe

II.1.1.11. Perforationsmethoden

Um eine geeignete Materialveränderung zu bewirken, ist eine entsprechende Fertigungsmethode notwendig. Da das Material einer GDL hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht, gibt es einerseits das klassische mechanische Bearbeitungsverfahren mit einem Fräser oder einem Bohrer und andererseits die Möglichkeit der thermischen Entfernung mittels Laserverfahren.

Bei der mechanischen Bearbeitung ist man auf die mechanische Stabilität von Bohrern angewiesen, die meist aus Stahl gefertigt sind. Bohrer und Fräser sind jedoch nur bis zu einer Größe von 100 μm verfügbar, so dass kleinere Lochgrößen fertigungstechnisch nicht erreicht werden können. Zu mechanisch bearbeiteten GDL-Materialien gibt es bereits Untersuchungen, die einen Einfluss auf den Wassertransport belegen [12 - 14].

Beim Laserverfahren wird ein Nd:YAG-Laser verwendet, der einen sehr kleinen Fokus von ca. 30 μm ermöglicht. Damit können Perforationsgrößen bis in diesen Bereich gefertigt werden. Durch Einstellungen der Laserfrequenz und Laserenergie können die Einflüsse der thermischen Behandlung auf das umgebende Material minimiert werden.

II.1.1.12. Untersuchung der unbehandelten Materialeigenschaften

Wie bereits in Kapitel II.1.1.10 erwähnt, wurden drei unterschiedliche GDL-Materialien untersucht. Um neben den in *Tabelle 1* gezeigten Materialparametern auch Eigenschaften wie Morphologie und Wasserverteilungen bewerten zu können, wurden Tomografien von GDL-Proben am Synchrotron aufgenommen. Mit diesen Daten kann eine umfassende Charakterisierung der Morphologie vorgenommen werden. Als erster Untersuchungspunkt wird die Porengrößenverteilung unterschieden, die neben der reinen Angabe der Porosität (*Tabelle 1*) zusätzliche Aussagen zur Größenverteilung der Poren erlaubt. Im Gegensatz zu anderen Porositätsverfahren, wie der Quecksilber- bzw. Wasserporosimetrie oder der Capillary Flow Porometrie können mit der realen 3D-Analyse anhand von Tomografiedaten insbesondere makroskopische Poren genau aufgenommen werden. Mit dieser Methode können oberhalb der hier geltenden Auflösungsgrenze von 2,17 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ Porengrößen ab ca. 5 μm sicher identifiziert werden.

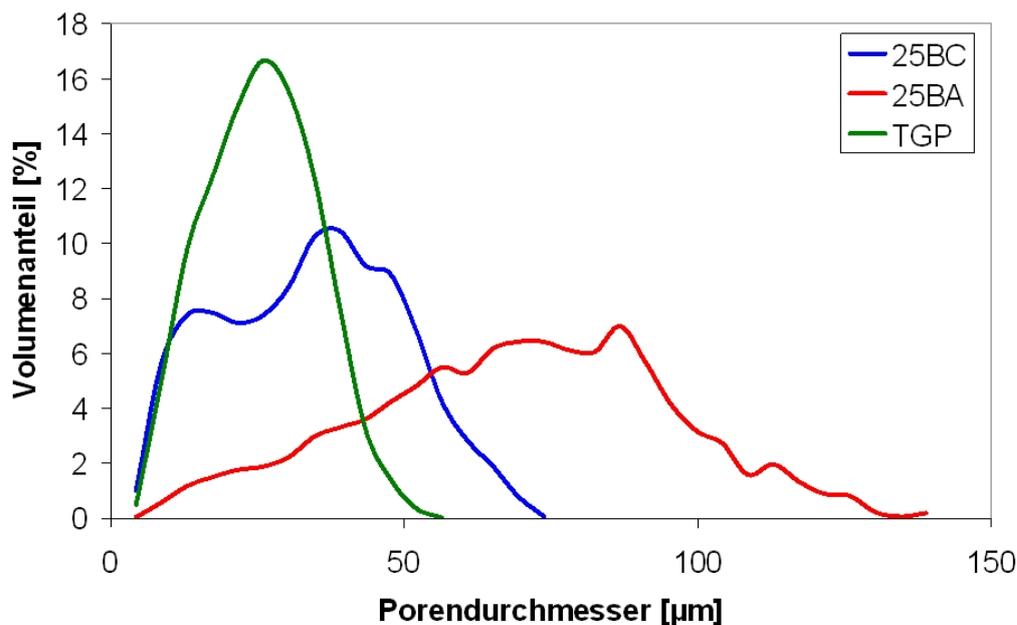


Abbildung 16: Unterschied der Porengrößenverteilung der drei untersuchten GDL-Materialien

Zwischen den drei Materialien gibt es deutliche Unterschiede, die in *Abbildung 16* erkennbar sind. Die deutlich feinporigere TGP-GDL hat bei einer Porengrößenweite von 2 Pixeln oder $4,34 \mu\text{m}$ ihr Maximum bei ca. $26 \mu\text{m}$ Porendurchmesser. Das Spektrum der Porengrößen ist sehr klein. Alle messbaren Poren liegen im Bereich zwischen ca. $4 - 52 \mu\text{m}$. Damit ergibt sich eine mittlere Porengröße von $25,8 \mu\text{m}$ und eine Standardabweichung von $9,5 \mu\text{m}$.

Demgegenüber weist die 25 BA Porengrößen zwischen $9 - 139 \mu\text{m}$ auf, was auf eine inhomogenere Porenstruktur hinweist. Ein Maximum ist nicht so klar erkennbar, wie beim TGP. Der maximale Wert liegt bei ca. $87 \mu\text{m}$ und ist demnach um mehr als dreimal höher als beim TGP. Der Mittelwert ergibt sich zu $69,3 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $25,9 \mu\text{m}$, was die ausgeprägte Verteilung beschreibt. Die auf das Fasersubstrat der 25 BA aufgebrachte MPL beeinflusst auch die Gesamtporenstruktur. Da durch das Beschichtungsverfahren von der einen Seite Material in die Poren gedrückt wird, sind insbesondere große Poren mit Material gefüllt. Poren bis zu einer Größe von fast $140 \mu\text{m}$, die sich bei der 25 BA über mehr als die Hälfte der Gesamtdicke erstrecken, sind somit bei der 25 BC nicht mehr vorhanden. Die Poren liegen jetzt nur noch in einem Bereich zwischen ca. $4 - 69 \mu\text{m}$. In der MPL sind zwar noch deutlich kleinere Poren vorhanden, können aber nicht mit der Tomografiertechnik aufgedeckt werden. Lediglich größere Poren in der MPL, wie Risse und makroskopische Einschlüsse werden berücksichtigt. Insgesamt ergibt sich für die 25 BC ein Mittelwert der Porengröße von $34,2 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung von $15,4 \mu\text{m}$. Durch das Aufbringen der MPL sind somit nicht nur die mittlere Porengröße und die maximale Porengröße mit ca. $39 \mu\text{m}$ auf mehr als die Hälfte gesunken, sondern es hat sich auch die mittlere Abweichung der Porengrößenverteilung um ca. 40% deutlich verringert.

Um die Relevanz der Porenänderung für den Wassertransport besser zu verstehen, wurde die Porendichtevertellung in der Ebene analysiert, wie es beispielhaft schon in *Abbildung 14* für das TGP angewendet wurde. *Abbildung 17* zeigt die drei Materialien in ihrer örtlichen Dichteverteilung.

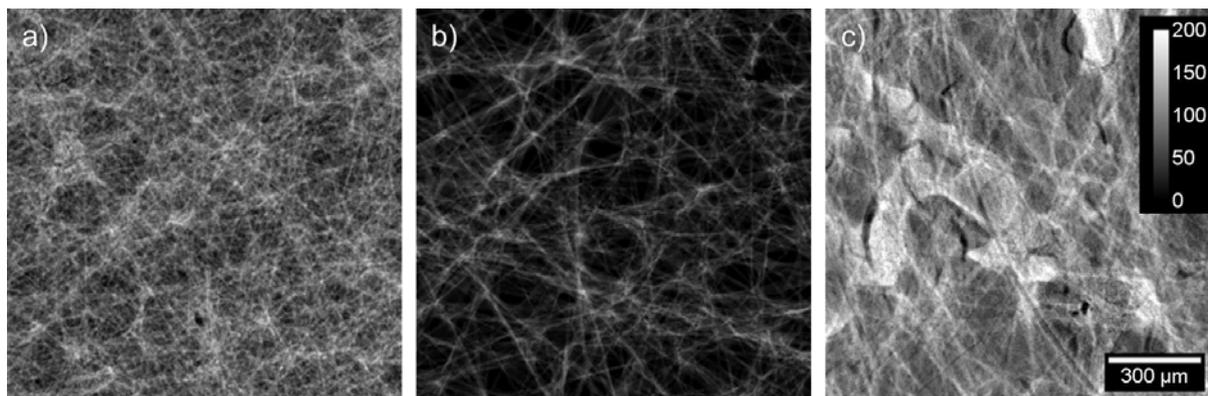


Abbildung 17: Unterschied in der Dichteverteilung zwischen den drei untersuchten GDLs TGP (a), 25 BA (b) und 25 BC (c)

Wichtig für den Wassertransport sind zunächst direkte Durchgangsporen, da diese den geringsten Widerstand für flüssiges Wasser bieten. Lässt man sich ausschließlich die Durchgangsporen anzeigen, entsteht ein Bild wie in *Abbildung 18* gezeigt.

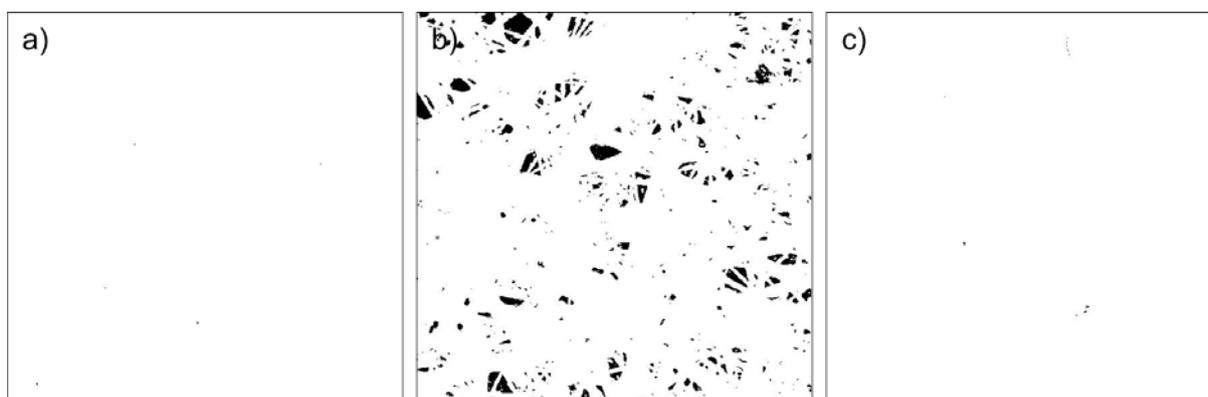


Abbildung 18: Darstellung der Durchgangsporen für die drei GDL-Typen TGP (a), 25 BA (b) und 25 BC (c)

Während die 25 BA einen hohen Durchgangsporenanteil von 4,8 % der Gesamtfläche aufweist (Abb. 12 b), wird der Anteil dieser Poren durch Aufbringen der MPL auf 0,01 % verringert. Das TGP ist auch ohne MPL sehr dicht und weist damit lediglich einen Anteil an Durchgangsporen von 0,004 % auf.

Als Charakteristikum einer GDL ist zudem aber auch die Homogenität der Porenstruktur entscheidend. Ziel sollte stets eine möglichst homogene Struktur sein, mit der eine homogene Reaktandenverteilung, eine gleichmäßige Stromdichte und eine homogene Temperaturverteilung verbunden sind. So können lokale Gradienten minimiert werden, was Stresssituationen vermeidet und die Lebensdauer erhöht. Insbesondere die Homogenität in der Ebene ist dabei für die GDL wichtig. Diese lässt sich gut anhand der Faserdichteverteilung bestimmen. Rein Qualitativ lässt sich dabei anhand der *Abbildungen 17 a-c* erkennen, dass die 25 BA die höchste Inhomogenität aufweist. Es existieren große Bereiche ohne jegliche Faserbedeckung, aber andererseits auch Bereiche mit hoher Faserdichte. Als Maß kann hier die Standardabweichung im Grauwert dienen (*Abbildungen 17 a-c*). Für die 25 BA ergibt sich eine mittlere Abweichung von 42,9 μm bei einer mittleren tatsächlichen Materialdicke von 65,2 μm . Demgegenüber weist das TGP eine homogenere Faserbedeckung auf. Es ist mit 74,0 μm insgesamt etwas dicker, weist aber nur eine Standardabweichung von 22,6 μm auf. Durch den Zusatz der MPL auf

das Fasersubstrat der 25 BA verändert sich die mittlere Dicke der 25 BC zu $98,4 \mu\text{m}$, wobei es durch das Auffüllen der großen Poren mit MPL-Material mit einer mittleren Abweichung von $30,5 \mu\text{m}$ wieder deutlich homogener wird.

II.1.1.13. Durchsichtsradiografie des Wassertransports in GDLs

Die gefundenen Inhomogenitäten können jetzt mit dem Radiografieaufbau (Kapitel II.1.1.2) bezüglich des Wassertransportverhaltens genauer untersucht werden. Es stellt sich heraus, dass lokale Inhomogenitäten den Wassertransport beeinflussen können. Zufällig im Material vorhandene große Hohlräume füllen sich z.B. leicht mit flüssigem Wasser. Oder auch im Material vorhandene Durchgangsporen bilden sich oft zu Wassertransportpfaden aus.

Auch Risse in der MPL-Struktur zeigen bevorzugte Wasserpfade auf. Da diese regelmäßig in der Schicht vorkommen, können sie auch den Wassertransport global beeinflussen. Dies ist anschaulich in *Abbildung 19* dargestellt.

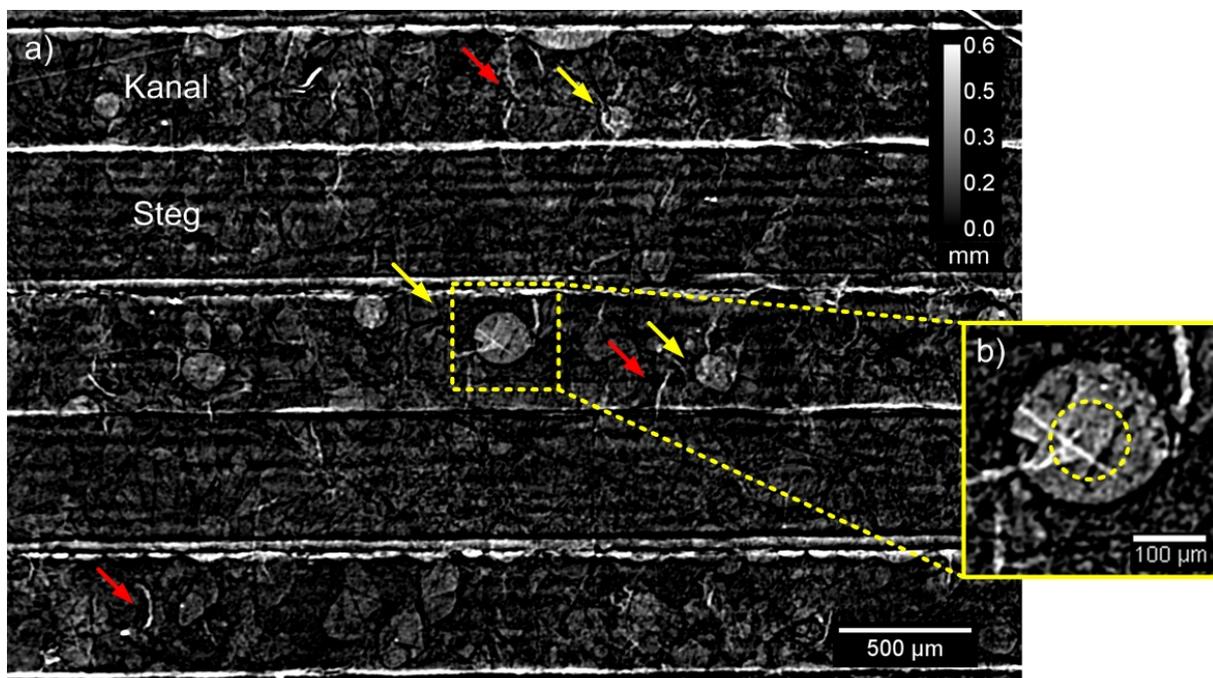


Abbildung 19: Wassertropfenentstehung (gelbe Pfeile) und -wachstum (rote Pfeile) an MPL-Rissen der 25 BC (a) und Stelle zur Wassertransportanalyse (b)

Es zeigt sich in *Abbildung 19 a*, dass sich kleinere Risse lediglich mit Wasser auffüllen (rote Pfeile), während größere MPL-Risse sogar Wassertransportpfade ausbilden (gelbe Pfeile). Deutlich wird der Wassertransport anhand der aufgezeigten Tropfenentstehung im Kanalbereich. Durch die zeitliche Analyse lässt sich zudem beweisen, dass es sich nicht um ein einmaliges Tropfenwachstum handelt, sondern tatsächlich Flüssigwasser an diesen Stellen dauerhaft ausgetragen wird. Trägt man z.B. die Wasserdicke in dem in *Abbildung 19 b* markierten gelben Kreis ($100 \mu\text{m}$ Durchmesser) zeitlich auf, ergibt sich ein fluktuierender Verlauf (*Abbildung 20*).

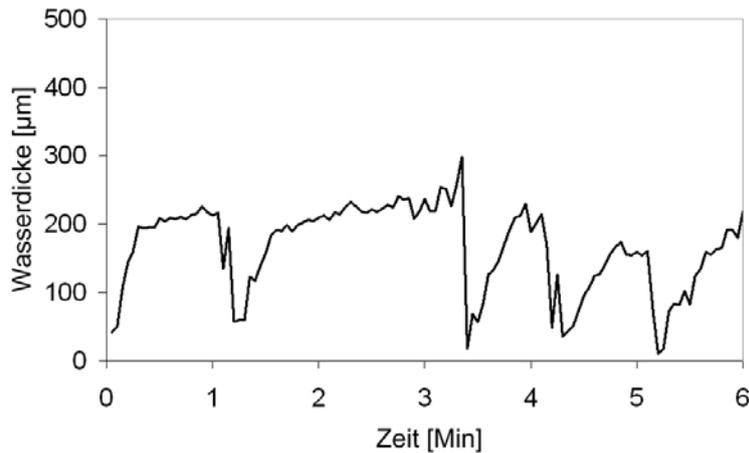


Abbildung 20: Wassertropfenfluktuation an einem MPL-Riss der in Abbildung 19 b markierten Stelle

Insgesamt sind hier sechs Minuten aufgenommen, innerhalb denen der Tropfen fünf Mal wächst und wieder ausgetragen wird. Dabei differiert die Zeitspanne dieses Prozesses zwischen 54 und 126 Sekunden. Der Austrag findet dabei jedes Mal durch das Mitreißen des Tropfens anhand einer vorbeiziehenden Wasserfront statt. MPL-Risse treten zwar auch im Stegbereich auf, zeigen hier aber keine verstärkte Wasseransammlung oder bilden zusätzliche Wassertransportpfade aus. Um die Auswirkungen von Wassertransportpfaden besser verstehen zu können, wurden in einem nächsten Schritt die drei untersuchten Materialien (TGP, 25 BA, 25 BC) jeweils zusätzlich mit künstlichen Perforationen versehen. Dabei wurde das in Kapitel II.1.1.11 erklärte Laserperforationsverfahren verwendet. Perforationen mit einer Größe von ca. 150 µm Durchmesser wurden in einem 1 mm Raster so in die GDL-Struktur gebracht, dass jeweils neue Durchgangsporen im Kanal- sowie im Stegbereich entstehen.

Untersucht man die Radiografien der 25 BC, so zeigen die Perforationen deutliche Auswirkungen auf den globalen Wasserhaushalt (Abbildung 21).

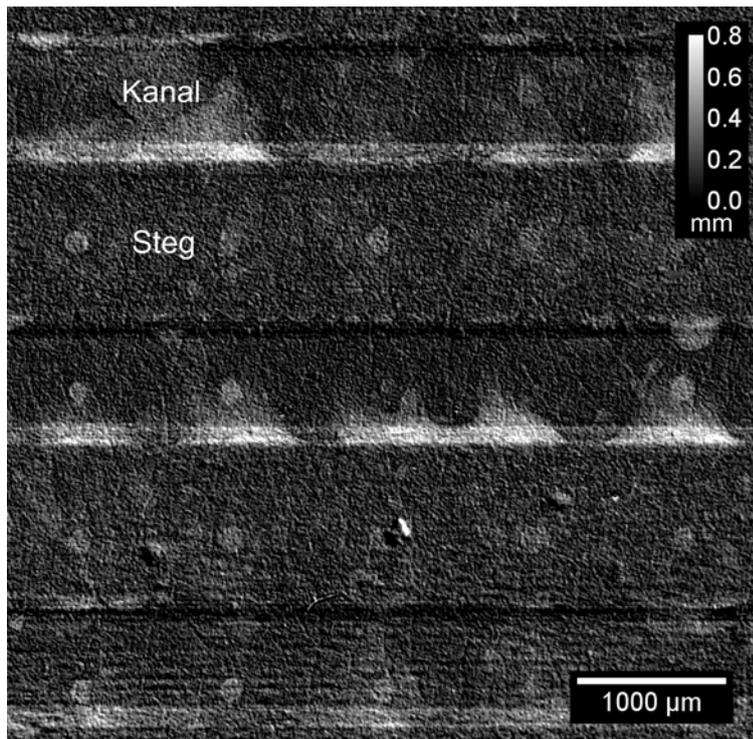


Abbildung 21: Radiografische Darstellung der Wasserfüllung künstlich eingebrachter Perforationen im Kanal- und Stegbereich einer 25 BC

Die eingebrachten Perforationen mit einem Durchmesser von $150\ \mu\text{m}$ füllen sich sowohl unter den Stegen, als auch im Kanalbereich. Doch während unter dem Steg bis auf die Perforation selbst die Umgebung unbeeinflusst bleibt, zeigt sich um die Perforationen im Kanalbereich eine deutliche Einflusszone. Wasser, was durch die künstlichen Durchgangsporen transportiert wird, sammelt sich dort am Übergang von GDL zu Kanal, bis es von anderen Wassertropfen mit ausgetragen wird. Gleichzeitig lässt sich feststellen, dass die Wasserdicke in den Perforationen des Stegbereiches nach dem Auffüllen konstant bleibt, während sie in den Perforationen des Kanalbereichs fluktuiert. In den Perforationen des Kanals stellt sich dabei ein Verlauf der Wasserdickenänderung ein (Abbildung 22), wie sie auch am MPL-Riss aufgetreten ist (Abbildung 20).

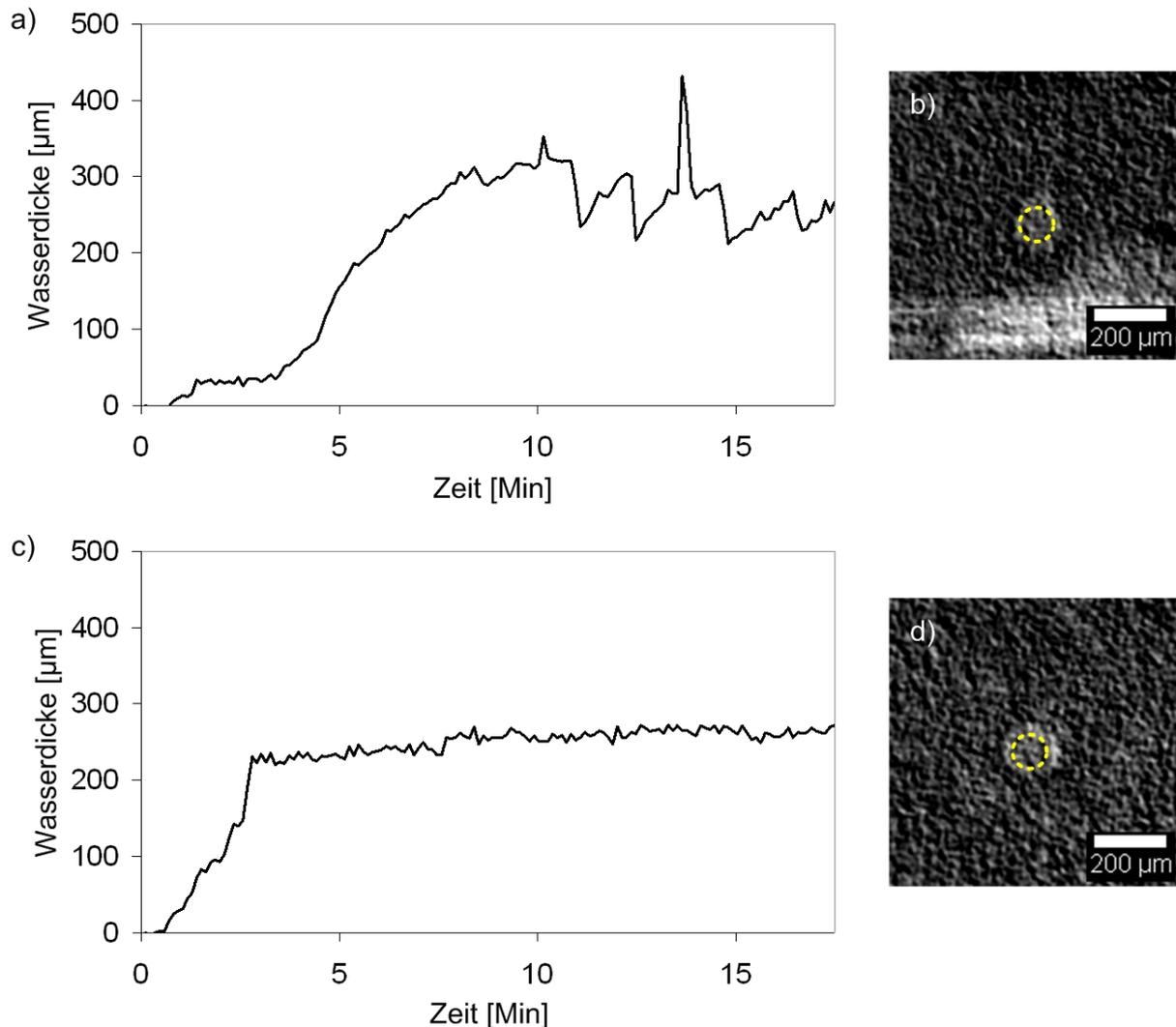


Abbildung 22: Darstellung der Fluktuationen an Perforationen im Kanal (a, b) und unterm Steg (c, d)

Die Auswertung bezieht sich auch hier auf einen Bereich von 100 µm Durchmesser, wie in den Ausschnitten in gelb dargestellt (Abbildung 22 c, d). Hier liegt die gemessene Fluktuationdauer zwischen 84 – 138 Sekunden, so dass hier der Wasseraustrag etwas langsamer erfolgt, als beim ausgewerteten MPL-Riss.

Vergleicht man jetzt die Auswirkungen von Perforationen bei den drei Ausgangsmaterialien, lassen sich Unterschiede im Füllungsverhalten feststellen (Abbildung 23).

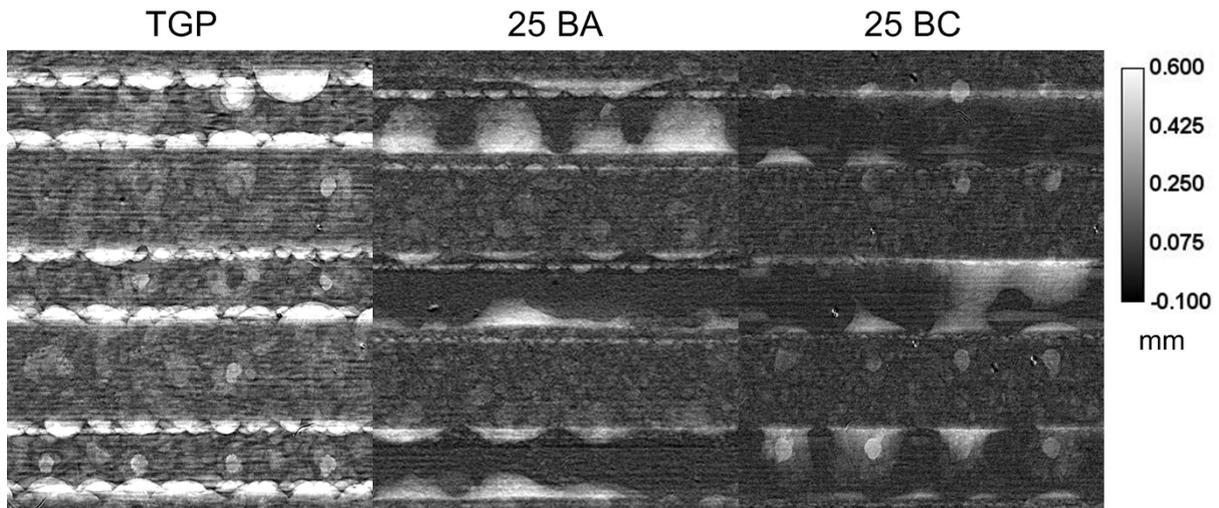


Abbildung 23: Radiografievergleich der Perforationsfüllung zwischen den einzelnen GDL-Varianten

Die unterschiedliche Morphologie der TGP-GDL und das Fehlen von PTFE führen zu einer sehr starken Anlagerung von Flüssigwasser in der porösen Struktur. Insgesamt sammelt sich so wesentlich mehr Wasser unter den Stegen und im Kanalbereich an, als es bei der 25 BA oder der 25 BC der Fall ist. Im Hinblick auf die Perforationen zeigt sich ein deutlicher Einfluss auf die Wasseranlagerung. Die geschaffenen Durchgangsporen des TGP füllen sich bevorzugt mit Wasser, was deutlich in der Radiografieansicht zu erkennen ist. Dies zeigt vergleichbare Transportphänomene zur 25 BC, wie es auch schon in der in *Abbildung 21* erkennbar war.

Die 25 BA dagegen zeigt zwar eine insgesamt ähnliche Wasserverteilung zur 25 BC trotz fehlender MPL, jedoch sind die Auswirkungen der eingebrachten Perforationen andere. Im Stegbereich sind die zusätzlichen Poren auch mit Wasser gefüllt, doch ist der Unterschied zur restlichen Porenstruktur eher gering und damit die Motivation zur bevorzugten Anlagerung vermindert. Im Kanalbereich sind deshalb die Perforationen in ihrer Geometrie auch nicht klar erkennbar. Jedoch sind die Auswirkungen der Durchgangsporen durch die verstärkte Ansammlung von Wasser ersichtlich. Dies könnte zum Teil auf einen Wassertransport in dieser Region zurückgeführt werden, jedoch ist nicht auszuschließen, dass auch die Auswirkung der Laserbehandlung durch Schaffen einer hydrophoben Oberfläche hier eine bevorzugte Anlagerung begünstigt.

Um zu zeigen, wie sich jetzt eine MPL auf die Wasserverteilung im Allgemeinen und in den perforierten Bereichen im Speziellen auswirkt, wurde die 25 BA mit einer zusätzlichen MPL Schicht kombiniert (Kapitel II.1.1.10). Genauer konnte jetzt auch untersucht werden, inwieweit eine ausschließliche Perforierung der MPL den Wassertransport begünstigt. Die Ergebnisse erlauben so Aussagen zu einer künstlichen Erhöhung der Rissrate in der mikroporösen Struktur.

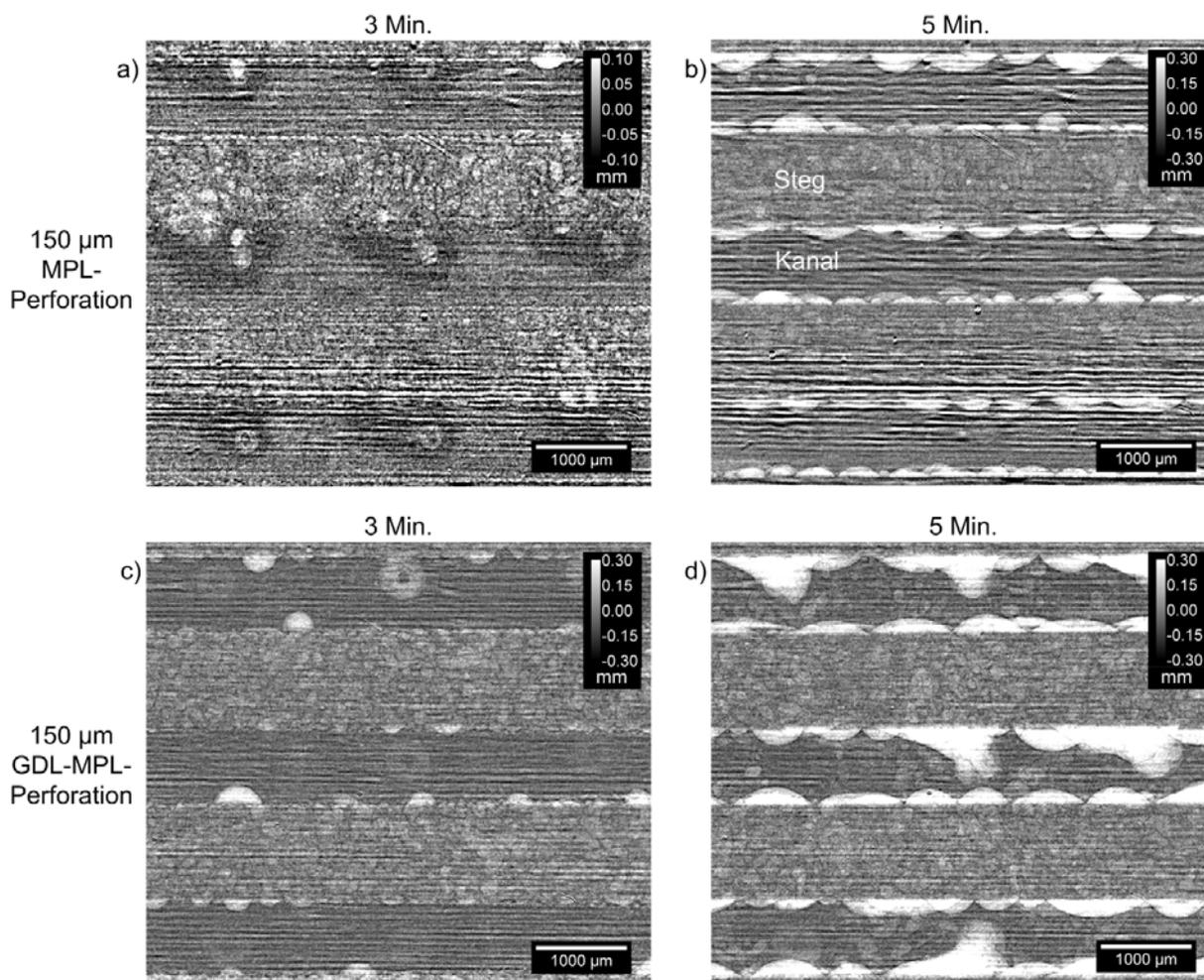


Abbildung 24: Unterschied der Wasserverteilung bei Perforation der reinen MPL und der kombinierten GDL/MPL-Schicht drei und fünf Minuten nach Start der Zelle

Wie in *Abbildung 24* gezeigt, wurden 150 µm Perforationen in dem kombinierten Material von 25 BA und der separat hergestellten MPL (Tabelle 1) getestet. Während die komplette Perforation (*Abbildung 24 c, d*) eine grundsätzlich vergleichbare Ansammlung von Flüssigwasser zur 25 BC zeigt (*Abbildung 21*), ergibt sich bei ausschließlicher Perforation der MPL ein anderes Bild. Zwar sind Auswirkungen der Perforationen auf die Wasserverteilung zu Beginn erkennbar. Allerdings werden diese Akkumulationen von der allgemeinen Wasserverteilung während des laufenden Betriebs überlagert. Sie spielen damit für den Flüssigwassertransport direkt erstmal keine Rolle.

Interessant ist jedoch, dass in der Umgebung der MPL-Perforationen eine Abnahme der Wasserdicke detektierbar ist, was auf einen Drainageeffekt der Perforation auf diesen Bereich schließen lässt. Da jedoch dieses Wasser nicht als Flüssigwasser erscheint, ist es möglich, dass das Wasser ausschließlich dampfförmig ausgetragen wird.

II.1.1.14. Querschnittsradiografie des Wassertransports in GDLs

Um zusätzliche Informationen zu erhalten, wie sich Flüssigwasser in den einzelnen Schichten der porösen Struktur verteilt und wie sich dabei Perforationen auswirken, wurden als nächster Schritt kombinierte radiografische Aufnahmen von der

Draufsicht und vom Querschnitt der Zelle vermessen. Hierbei wurde der in Kapitel II.1.1.3 beschriebene Zellaufbau verwendet.

Es wurde zum einen der Unterschied zwischen gefrästen und gelaserten Löchern untersucht, als auch weitere mechanische Bearbeitungsverfahren erprobt. Um künstlich die MPL-Riss-Struktur zu erhöhen, wurden mit einem Fräser längliche Risse in die MPL und die GDL/MPL-Struktur eingebracht. Die unterschiedlichen Varianten wurden unter den gleichen Betriebsbedingungen (Kapitel II.1.1.8) sowohl in der Draufsicht als auch in der Querschnittsansicht untersucht. In *Abbildung 25* ist die Porenfüllung einer Laser-Perforation und einer mechanischen Perforation in der Draufsicht gegenüber gestellt.

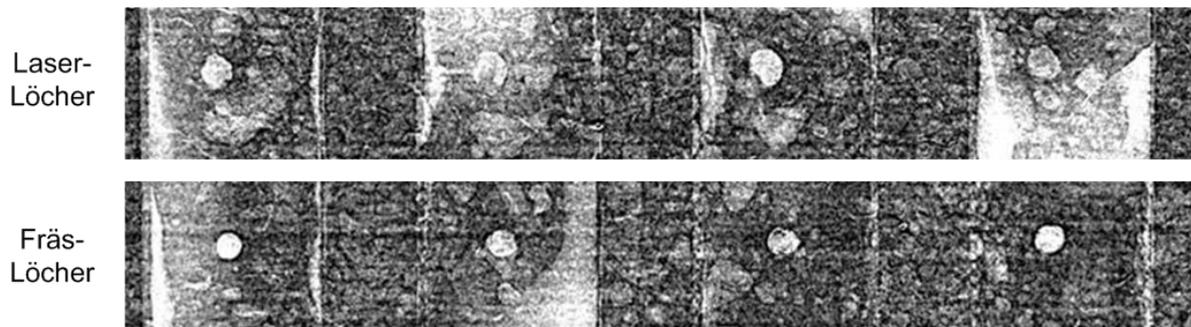


Abbildung 25: Unterschied der Wasserverteilung um und in den Perforationen einer GDL 25 BC bei Laserbearbeitung und mechanischem Bohren

Dabei zeigt sich, dass die mechanisch mit einem speziellen Bohrer (100 μm Durchmesser) eingebrachten Löcher eine sehr homogene Form aufweisen und lediglich die Perforationen selbst mit Wasser gefüllt sind. Eine Auswirkung auf die Wasserverteilung der Umgebung ist nicht erkennbar.

Bei den mit dem Laserverfahren eingebrachten Löchern ist dies anders. Die Form ist durch das thermische Verdampfen des Materials wegen der ungleichmäßigen Faserstruktur nicht mehr kreisrund, sondern nimmt teilweise eine eher ovale ungleichmäßige Form an. Durch die Hitzeentwicklung wird zudem wie auch schon in Kapitel II.1.1.11 erklärt, die Umgebung mit beeinflusst. Dadurch sammelt sich zum Teil flüssiges Wasser auch um die Perforationen an.

Werden jetzt neben der kreisrunden Perforationsform auch Risse als mögliche Durchgangsporenform untersucht, können Rückschlüsse auf eine sinnvolle Geometrie solcher Poren geschlossen werden. Außerdem kann der Unterschied eines MPL-Risses, wie sie auch produktionsbedingt vorkommen und einem Durchgangsriss untersucht werden. *Abbildung 26* zeigt einen zu *Abbildung 25* vergleichbaren Ausschnitt in Draufsicht mit mechanischer Rissbehandlung der MPL und der kompletten GDL/MPL -Struktur.

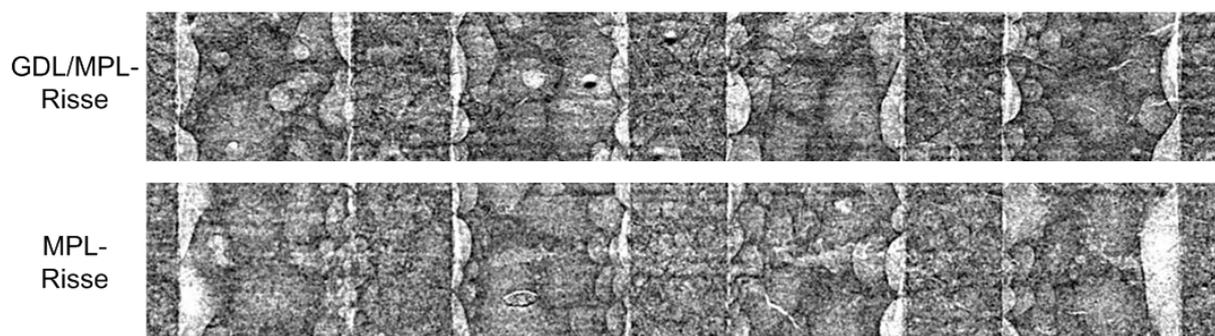


Abbildung 26: Unterschied der Wasserverteilung um und in den Rissen einer GDL 25 BC bei Fräsen der MPL und der kompletten GDL/MPL-Schicht

Die Auswirkungen der Risse auf die Wasserverteilung und den Wassertransport sind nicht so deutlich erkennbar, wie es bei den Perforationslöchern der Fall ist. Während sich die runden mechanischen Durchgangsporen komplett mit Wasser füllen (*Abbildung 25*) bleiben die Durchgangsrisse (*Abbildung 26*) meist wasserfrei. Auch wird die sonstige Wasserverteilung durch die eingebrachten Risse nicht beeinflusst. Im Falle der MPL-Risse füllt sich zwar der Riss selbst mit Wasser, eindeutige Transportphänomene sind aber auch hier nicht messbar. Auch hier wird die Umgebung nur minimal durch den gefüllten MPL-Riss beeinflusst.

Um jetzt auch Informationen zum Füllverhalten in den einzelnen Schichten zu bekommen, wird der Wassertransport nun in der Querschnittsansicht analysiert. Für die Analyse der Perforationslöcher ist jedoch die durchstrahlte Wasserdicke zu gering, nur für die Risse lässt sich das Füllverhalten beurteilen.

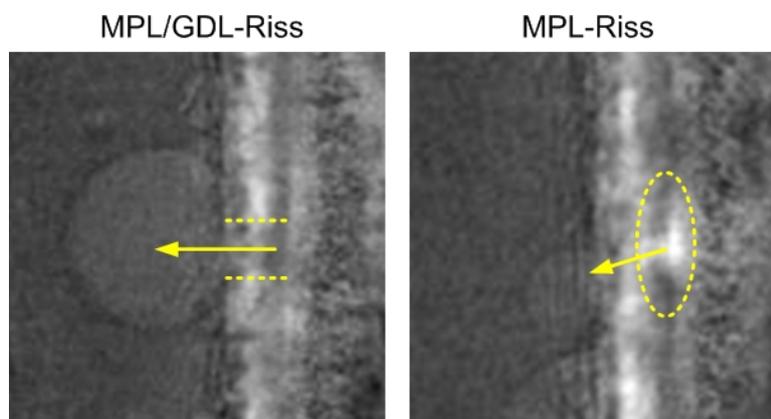


Abbildung 27: Wassertropfenentstehung in der Querschnittsansicht bei einem MPL- und einem MPL-GDL-Riss auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle

In *Abbildung 27* ist die Querschnittsansicht für die Durchgangsrisse und die MPL-Risse dargestellt. Wie auch schon bei der Draufsicht, erkennt man an dem Kompletttriss einen möglichen Wasserpfad nur vage. Ein sich bildender Wassertropfen lässt einen Wassertransportweg vermuten.

Bei dem MPL-Riss lässt sich dagegen schon in der MPL-Schicht selber eine erhöhte Wasserdicke messen, die sich in der Grenzschicht MPL/Elektrode ausbreitet. Auch hier bilden sich an der Stelle Wassertropfen, die auf den geschaffenen Transportweg schließen lassen.

II.1.1.15. Tomografie des Wassertransports in GDLs

In der Querschnittsansicht ist es möglich, bevorzugte Transportwege durch das poröse Medium zu identifizieren. Doch ist es nicht möglich, diese Transportwege direkt mit der lokalen Morphologie in Zusammenhang zu bringen. Dazu ist nur die Tomografiemesstechnik in der Lage. Die dreidimensionale Darstellung geht auf Kosten der zeitlichen Analyse, die aber durch die radiografischen Methoden hinreichend genug abgedeckt ist.

Für die tomografischen Messungen wurde die in Kapitel II.1.1.4 beschriebene Tomografiezelle verwendet. Es wurde die 25 BC und die 25 BA mit präparierter MPL näher untersucht.

Bei der Analyse der unperforierten GDL 25 BC ist die Ausbildung von Wasserpfaden durch MPL-Risse erkennbar, die auch schon anhand der Radiografie identifiziert werden konnten (*Abbildung 19*). Durch das in Kapitel II.1.1.4 beschriebene Verfahren ist es möglich, Wasser von den GDL-Fasern optisch zu trennen und hervorzuheben. *Abbildung 28* zeigt einen Ausschnitt eines Tomogramms, das den Wassertransportweg entlang eines MPL-Risses und die resultierende Tropfenbildung im Kanal zeigt.

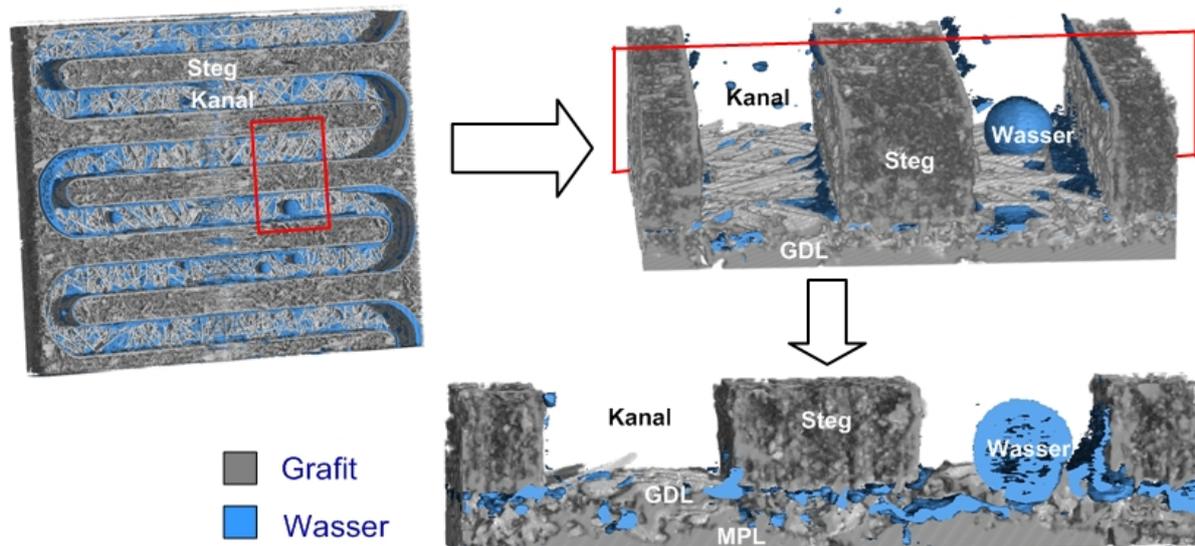


Abbildung 28: Ausschnitte eines Tomogramms mit Darstellung einer typischen Wasserverteilung in der Brennstoffzelle

Dieselbe Technik kann jetzt verwendet werden, um auch die Auswirkungen der Perforationen zu beurteilen. Dabei wurde der gleiche Aufbau verwendet und lediglich die GDL/MPL-Struktur im Kanalbereich der Kathode verändert. Zum einen wurde der Unterschied zwischen MPL- und MPL-GDL-Perforation bei einem Durchmesser von $30\ \mu\text{m}$ untersucht, zum anderen der Einfluss bei Variation der Perforationsgröße von $30\ \mu\text{m}$ – $150\ \mu\text{m}$ analysiert. *Abbildung 29* zeigt die Ausschnitte dieser Perforationen jeweils in der Vollansicht und im Querschnitt, die die Wasserverteilung in und um die veränderte Stelle anschaulich werden lassen.

Bei der $30\ \mu\text{m}$ MPL-Perforation wurde wieder die separate MPL-Schicht laserbehandelt und danach mit der 25 BA kombiniert. Die Perforation selbst füllt sich mit Wasser (*Abbildung 29 a*). Die Umgebung zeigt ebenfalls eine erhöhte Wasserkonzentration auf Höhe der MPL (*Abbildung 29 b*). Darüber hinaus bildet sich jedoch kein direkter Wasserpfad zum Kanal, wie es im Falle des MPL-Risses zu beobachten war (*Abbildung 28*). Grund dafür ist die sehr dichte Faserstruktur, die sich in Richtung Kanal befindet und den Flüssigwassertransport behindert. Im Falle der 25 BC führt die Perforation durchgängig bis hin zur Grenzschicht mit dem Kanal. Trotzdem bildet sich hier kein durchgängiger Wasserpfad (*Abbildung 29 c*). Die Perforationsgröße hat mit $30\ \mu\text{m}$ hier einen zu geringen Einfluss auf den Gesamtwasserhaushalt, so dass auch keine verstärkte Wasseransammlung um die Perforation zu beobachten ist (*Abbildung 29 d*).

Schaut man sich jetzt die Perforationsgröße $60\ \mu\text{m}$ und $150\ \mu\text{m}$ an, so erkennt man hier sehr deutlich einen Wassertransportweg. Die Perforationen sind mit Flüssigwasser gefüllt und Wasser wird bis in den Kanal transportiert (*Abbildung 29 e, g*). Anhand der Wasserpfade lässt sich erkennen, dass im Falle der $60\ \mu\text{m}$

Perforation sogar Wasser aus der Umgebung in die Perforation gezogen wird (Abbildung 29 f). Im Falle der 150 μm Perforation ist dieser Effekt nicht festzustellen (Abbildung 29 h). Trotzdem zeigt sich ein mit der Perforation direkt verbundenes Tropfenwachstum an der Stelle im Kanal (Abbildung 29 g).

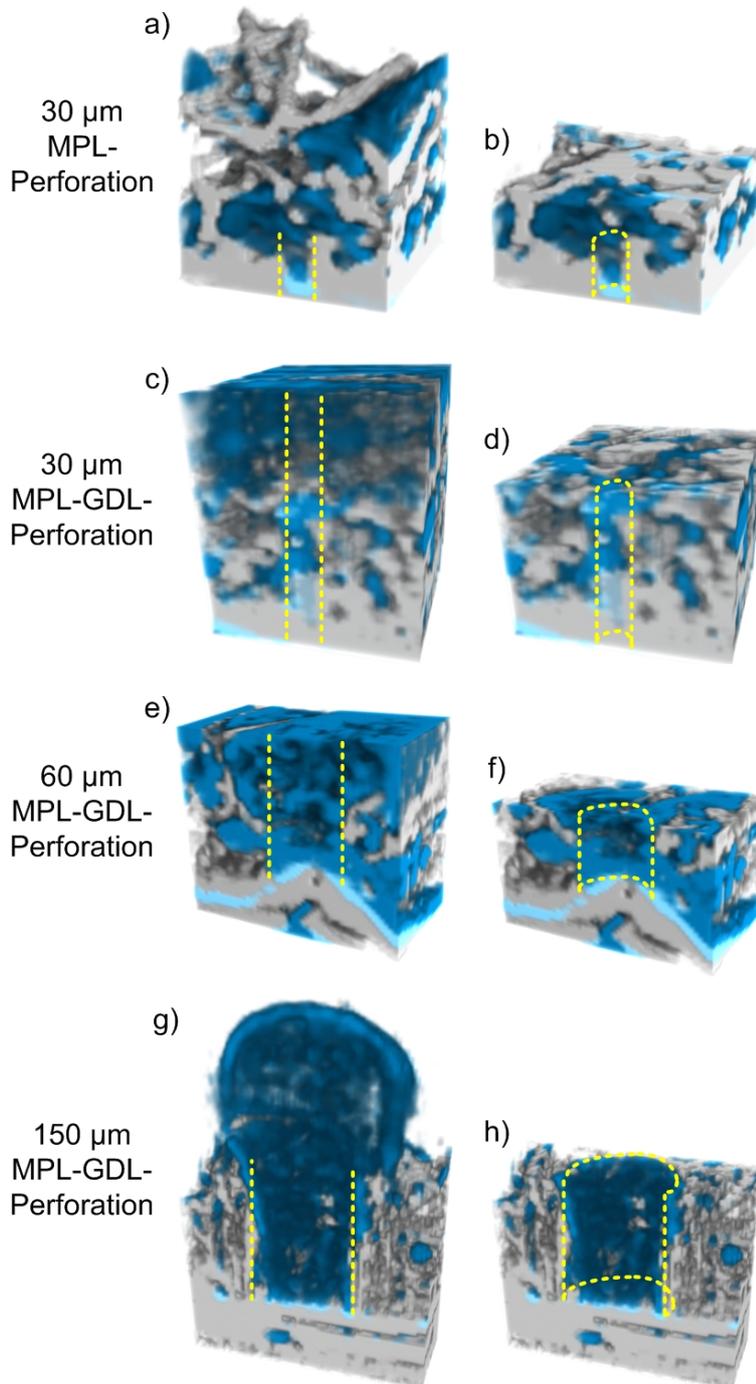


Abbildung 29: Darstellung der Wasserverteilung in und um die Perforationsstelle anhand der jeweiligen Ausschnitte aus den Tomogrammen

II.1.1.16. Leistungsvergleich perforierter GDLs

Um eine Aussage über die tatsächliche Optimierung des Wassertransports in der kathodischen GDL zu bekommen, ist ein Leistungsvergleich notwendig. Dabei wurde ein Standardzellendesign mit 100 cm^2 aktiver Fläche verwendet ähnlich zu dem Aufbau für radiografische Untersuchungen (Kapitel II.1.1.2), aber mit optimiertem 21-Mäander Strömungsfeld auf Anoden- und Kathodenseite. Die GDLs auf der Kathodenseite wurden laserperforiert, wobei die Anordnung der Perforationen unabhängig zur Geometrie des Strömungsfeldes erfolgte. Die Perforationen sind dabei in einem Abstand von jeweils 1 mm zueinander in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet (*Abbildung 30*).

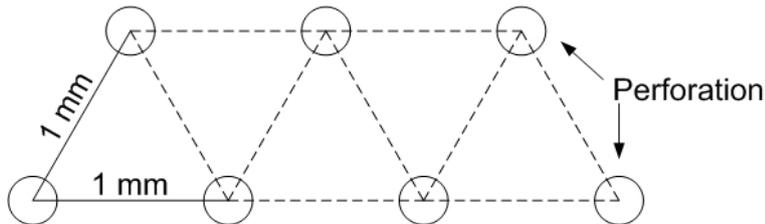


Abbildung 30: Perforationsschema der präparierten GDLs für die durchgeführten Leistungstests

Für jede Perforationsgröße ist dann eine Kennlinie erstellt worden. Die Kennlinien sind nach den in Kapitel II.1.1.8 beschriebenen Betriebsbedingungen erstellt worden.

In *Abbildung 31* ist der Leistungsunterschied bei Laserperforation mit unterschiedlicher Lochgröße dargestellt. Es wurden Perforationsdurchmesser zwischen 30 und $400 \mu\text{m}$ untersucht und mit der unperforierten GDL verglichen.

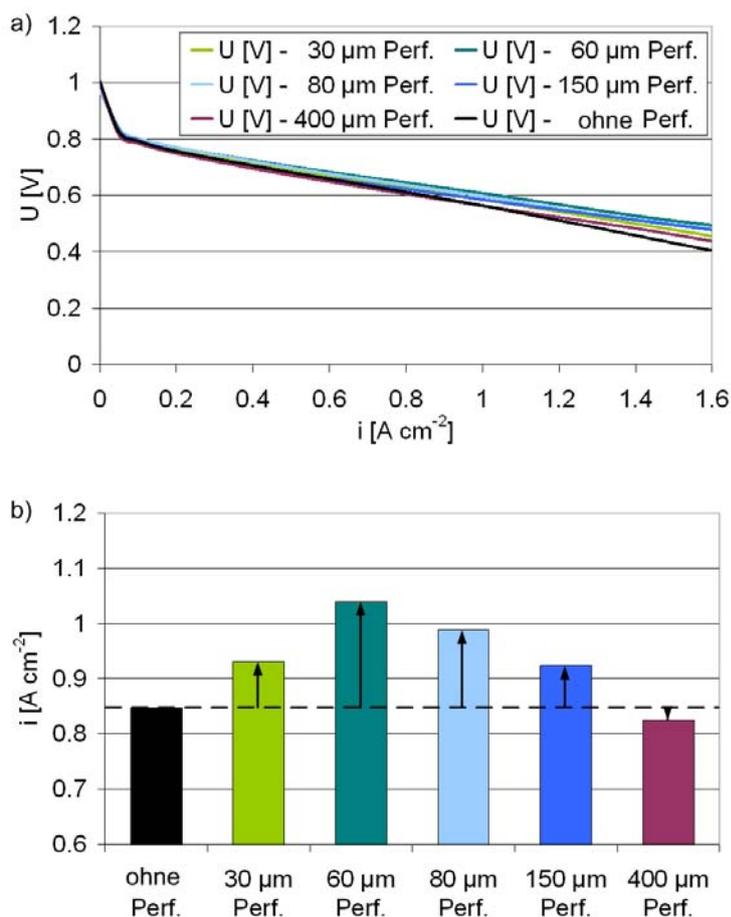


Abbildung 31: U-i-Kennlinien und Stromdichtevergleich bei Variation des Perforationsdurchmessers und im Vergleich zur unperforierten Zelle

Insgesamt zeigt sich ein positiver Einfluss von Perforationen auf die Gesamtleistung der Brennstoffzelle. Vergleicht man die Leistung bei einer Spannung von 0,6 V ist lediglich die Spannung der Zelle mit den 400 µm Perforationen geringer als die Spannung der Referenzzelle. Alle anderen Perforationsgrößen zeigen eine bessere Leistung. Je geringer die Perforationsgröße, desto besser ist die Leistung. Allerdings zeigt sich bei Perforationsgrößen kleiner 60 µm wieder ein leichter Leistungsabfall. Damit ist eine maximale Leistungssteigerung von 23 % mit einer Perforationsgröße von 60 µm Perforationsdurchmesser möglich. Dies zeigt, dass die in Kapitel II.1.1.15 gezeigte Drainagefunktion der 60 µm Perforation auch den besten Wassertransport ermöglicht.

II.1.1.17. Ex-Situ-Analyse der Materialveränderung

Bei Analyse der dreidimensionalen Wasserverteilung in den Perforationen hat sich eine Füllung der Perforationsumgebung gezeigt (Abbildung 29 b, f). Wie in Abbildung 32 noch genauer aufgelöst, erstreckt sich die Wasseransammlung (roter Pfeil) bis auf einen Durchmesser von ca. 250 µm um die Perforation (gelber Pfeil), wie hier im Beispiel für eine 30 µm Perforation gezeigt. Bei steigender Lochgröße ändert sich dabei der beeinflusste Bereich nicht.

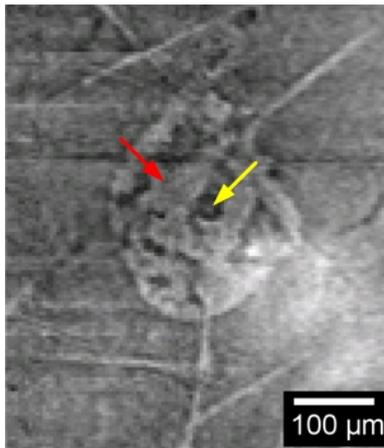


Abbildung 32: Wasseransammlung (roter Pfeil) um die Stelle einer 30 µm Perforation (gelber Pfeil)

Um genauer aufzulösen, wieso sich Wasser verstärkt in der Umgebung der Perforation ansammelt, wurde eine weitere Analysemethode angewandt. Die zweidimensionale EDX – Analyse (Energy Dispersive X-Ray spectroscopy) zur Identifizierung von Elementverteilungen ermöglicht Materialveränderungen zu erkennen, die durch das Laserverfahren hervorgerufen sein können. Dazu wurde die 30 µm Perforation auf die in der GDL vorkommenden Elemente Fluor und Kohlenstoff untersucht (Abbildung 33).

Die in *Abbildung 32* gefundene Anlagerungszone von ca. 250 µm Durchmesser lässt sich hier direkt wieder finden. Während im Standard-REM-Bild mit SE-Detektor (Secondary Electron Detector) diese Zone nur vage zu erkennen ist (*Abbildung 33 a*), zeigt sie sich mit dem BS-Detektor (Back Scattered Electron Detector) schon deutlich (*Abbildung 33 b*). Die EDX-Scans zeigen, dass in dieser Zone insbesondere ein Rückgang von Fluor zu verzeichnen ist (*Abbildung 33 d*), womit ein Ansteigen des Kohlenstoffgehalts an der Oberfläche des Materials einhergeht (*Abbildung 33 c*).

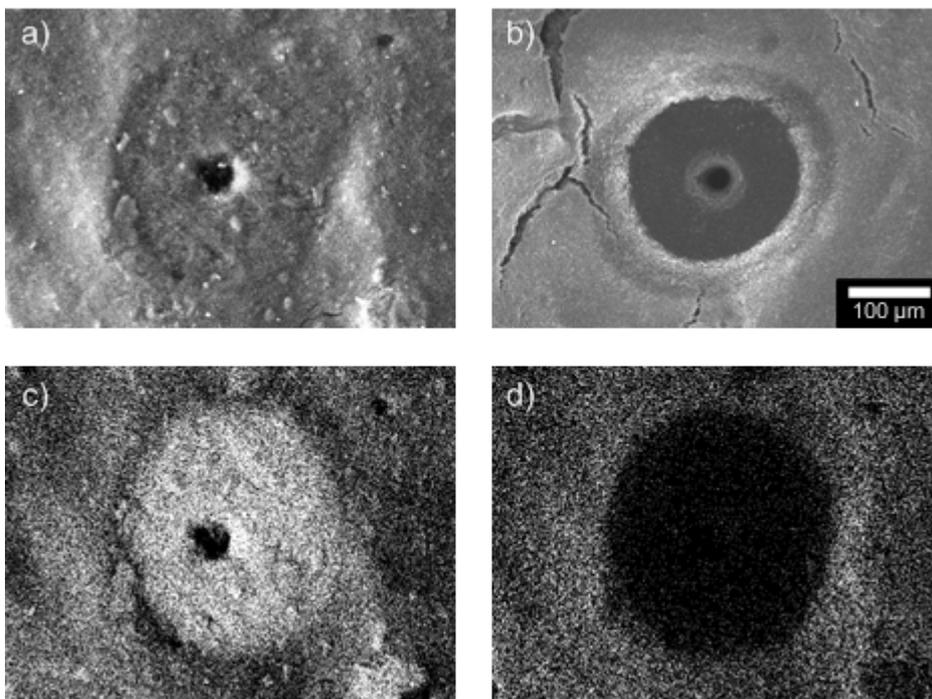


Abbildung 33: Scan einer Perforationsstelle mit 30 µm Durchmesser mit SE- (a) und BS-Detektor (b) sowie EDX-Mapping von Kohlenstoff (c) und Fluor (d)

Fluor ist in der GDL/MPL-Struktur in Form von PTFE vorhanden. Somit hat an der laserbehandelten Stelle ein Rückgang von PTFE stattgefunden. PTFE ist zur Hydrophobierung des Materials eingefügt worden. Durch den Verlust von PTFE an dieser Stelle wird das Material hydrophiler und Wasser kann sich einfacher an dieser Stelle anlagern. Damit lässt sich die verstärkte Wasseranlagerung um die Perforationen mit dem durch das Laserverfahren hervorgerufenen Rückgang von PTFE begründen.

II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen des Verbundprojekts „PEM-CaD“ wurden umfassende Untersuchungen zum Thema „Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten“ durchgeführt. Die Ergebnisse erlauben ein wesentlich verbessertes Verständnis des Flüssigwassertransports in Gasdiffusionslagen von PEM-Brennstoffzellen und eröffnen Möglichkeiten zur Verbesserung des Wassertransports durch künstlich eingebrachte Löcher oder Risse. Eine Leistungssteigerung entsprechend aufgebauter Brennstoffzellen gegenüber solchen mit unbehandelter GDL konnte nachgewiesen werden. Weiterhin wurden bestehende Diagnosetechniken zur Verteilung des Wasserhaushalts in Gasdiffusionslagen verbessert.

II.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung

Im Rahmen des Projekts wurde wesentliches know-how im Bereich der GDL-Charakterisierung gewonnen, welches jedoch nicht direkt in Schutzrechtsanmeldungen führte.

II.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die erzielten Ergebnisse lassen Optimierungsansätze für die Ausführung von Gasdiffusionslagen hinsichtlich eines verbesserten Wassertransports sowie einer daraus resultierenden Erhöhung der Stromdichte erkennen. Eine Verwertung dieser Ergebnisse mit interessierten Partnern in der Industrie ist beabsichtigt. Entsprechende Kontakte finden derzeit statt, haben aber noch nicht zu entscheidungsfähigen Ergebnissen geführt.

Weiterhin wurden wesentliche Erkenntnisse im Bereich der Methodik der GDL-Charakterisierung eingearbeitet. Diese Ergebnisse sind direkt für weitere Untersuchungen, auch im Auftrag der Industrie verwertbar und tragen damit zur Steigerung der wissenschaftlichen Attraktivität des ZSW und damit auch zu den wirtschaftlichen Erfolgsaussichten des ZSW bei. Weiterhin tragen die erzielten Ergebnisse über den damit verbundenen know-how- Gewinn zur Stärkung des Forschungsstandorts Deutschland bei.

II.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Im Rahmen des Projekts wurden wesentliche Erkenntnisse im Bereich der Methodik der GDL-Charakterisierung erarbeitet. Diese Ergebnisse stellen eine Basis für künftige Untersuchungen dar, in denen eine weiter gesteigerte Auflösung angestrebt wird, um auch die Komponente MPL mit einer höheren Auflösung untersuchen zu können. Weiterhin wurden Behandlungsverfahren für Gasdiffusionslagen entwickelt, welche zu einer signifikanten Leistungssteigerung entsprechend aufgebauter Brennstoffzellen führen.

II.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern

Im Rahmen des Projekts wurden neben der Erarbeitung von Charakterisierungsmethoden und GDL-Modifikationen wesentliche Beiträge zur Qualifizierung von Mitarbeitern im Rahmen einer weit fortgeschrittenen Promotion geleistet. Darüber hinaus wurden Voraussetzungen für die künftige Qualifikation von Mitarbeitern gelegt, da die erarbeiteten Methoden zum aktuellen Stand der Forschung zählen und die entwickelten Techniken auch zur Qualifikation weiterer Mitarbeiter herangezogen werden können.

II.3. Fortschritte bei anderen Gruppen

Die Messtechnik der Synchrotronradiografie und –tomografie wird auch von anderen Gruppen zur Wasseranalyse von Brennstoffzellen verwendet. Eller et al. zeigten Ergebnisse von 3D-Wasserverteilungen in den porösen Schichten einer Brennstoffzelle [15]. Die verwendete Zelle ist jedoch zu sehr auf die Visualisierungstechnik ausgelegt, so dass reale Prozesse in einer Brennstoffzelle, wie z.B. die Gasströmung nicht real abgebildet werden können. Dies lässt sich durch die während des Projektes für die Tomografiezone entwickelten Strömungsfelder bewerkstelligen. Auch wurde in der erwähnten Arbeit nicht weiter auf die Ursache der Bildung von Wasserpfaden eingegangen. Dies ist im Rahmen des Projektes zum ersten Mal möglich gewesen. Zudem konnte auch der Einfluss von künstlichen und natürlichen Perforationen mit den Methoden erstmals untersucht werden.

Perforationen von GDLs wurden auch von Manahan et al. [10, 11] näher untersucht. Deren Analyse umfasste zwar auch eine Leistungsanalyse, eine wie hier gefundene optimale Perforationsgröße wurde jedoch nicht gefunden. Auch konnte mit der von denen verwendeten Neutronenradiografie nicht die Auflösungsqualität der hier eingesetzten Synchrotronradiografie erreicht werden. Die gefundenen Wasserakkumulationen konnten nur in 2D analysiert werden, die hier um eine 3D-Analyse ergänzt wird. Damit ist es auch nur mit den im Rahmen des Projektes gefundenen Ergebnissen möglich, eine verstärkte Wasseransammlung um die Löcher eindeutig mit der Materialänderung der Laserbearbeitung zu korrelieren.

II.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt

II.4.1. Beiträge in Fachzeitschriften

H. Markötter, I. Manke, P. Krüger, T. Arlt, J. Haußmann, M. Klages, H. Riesemeier, C. Hartnig, J. Scholta, J. Banhart, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 1001-1004.

H. Markötter, I. Manke, J. Haußmann, T. Arlt, M. Klages, P. Kruger, C. Hartnig, J. Scholta, B.R. Muller, H. Riesemeier, J. Banhart, *Micro & Nano Letters*, 7 (2012) 689-692.

H. Markötter, R. Alink, J. Haußmann, K. Dittmann, T. Arlt, F. Wieder, C. Tötze, M. Klages, C. Reiter, H. Riesemeier, J. Scholta, D. Gerteisen, J. Banhart, I. Manke, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7757-7761.

H. Markötter, T. Arlt, P. Krüger, J. Haussmann, M. Klages, J. Scholta, H. Riesemeier, J. Banhart, I. Manke, Proceeding der DGZfP-Jahrestagung Bremen (2011).

H. Markötter, T. Arlt, P. Krüger, J. Haussmann, M. Klages, J. Scholta, H. Riesemeier, J. Banhart, I. Manke, MP-Materials Testing (akzeptiert).

J. Haußmann, H. Markötter, R. Alink, A. Bauder, K. Dittmann, I. Manke, J. Scholta, Journal of Power Sources (eingereicht).

R. Alink, J. Haußmann, H. Markötter, M. Schwager, I. Manke, D. Gerteisen, Journal of Power Sources (eingereicht).

K. Seidenberger, F. Wilhelm, J. Haußmann, H. Markötter, I. Manke, J. Scholta, Journal of Power Sources (eingereicht).

H. Markötter, T. Arlt, C. Tötzke, K. Dittmann, P. Krüger, J. Haußmann, M. Klages, J. Scholta, R. Alink, D. Gerteisen, K. Wippermann, H. Riesemeier, I. Manke, J. Banhart, ECS Transactions (eingereicht).

II.4.2. Präsentationen auf Fachtagungen

J. Haussmann, H. Markoetter, A. Bauder, R. Alink, M. Klages, I. Manke, D. Gerteisen, J. Scholta, 19th World Hydrogen Energy Conference (WHEC) 2012, Toronto

H. Markötter, T. Arlt, C. Tötzke, K. Dittmann, P. Krüger, J. Haußmann, M. Klages, J. Scholta, R. Alink, D. Gerteisen, K. Wippermann, H. Riesemeier, I. Manke, J. Banhart, 221st ECS Meeting 2012, Seattle

A. Bauder, J. Haußmann, H. Markötter, R. Alink, J. Scholta, K. A. Friedrich, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 2012, Prag

R. Alink, J. Haußmann, H. Markötter, A. Spadinger, D. Gerteisen, 19th World Hydrogen Energy Conference (WHEC) 2012, Toronto

III. Literaturverzeichnis

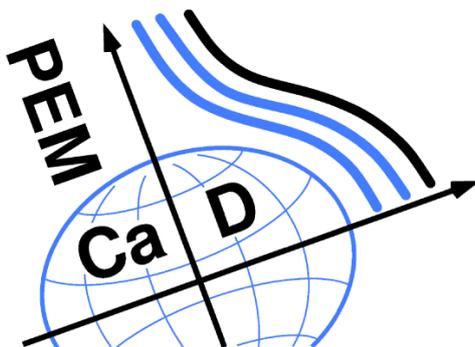
[1] P. Krüger, R. Kuhn, C. Hartnig, J. Scholta, BMBF-Abschlussbericht, Förderkennzeichen 03SF0324A

- [2] D. Gerteisen , T. Heilmann, C. Ziegler, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 348–354.
- [3] D. Gerteisen, C. Sadeler, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5252–5257.
- [4] H. Markötter, R. Alink, J. Haußmann, K. Dittmann, T. Arlt, F. Wieder, C. Tötzke, M. Klages, C. Reiter, H. Riesemeier, J. Scholta, D. Gerteisen, J. Banhart, I. Manke, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 7757-7761.
- [5] J. Haußmann, H. Markötter, R. Alink, A. Bauder, K. Dittmann, I. Manke, J. Scholta, *Journal of Power Sources* (eingereicht).
- [6] R. Alink, J. Haußmann, H. Markötter, M. Schwager, I. Manke, D. Gerteisen, *Journal of Power Sources* (eingereicht).
- [7] P. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, C. Hartnig, I. Manke, J. Scholta, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5250-5255.
- [8] N. A. David, P. M. Wild, J. Hu, N. Djilali, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 376–380.
- [9] N. A. David, P. M. Wild, J. Jensen, T. Navessin, N. Djilali, *Journal of the Electrochemical Society* 2010, Volume 157, Issue 8, Pages B1173-B1179.
- [10] M.P. Manahan, M.C. Hatzell, E.C. Kumbur, M.M. Mench, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5573-5582.
- [11] M.P. Manahan, M. M. Mench, *ECS Transactions* 41 (2011) 569-581.
- [12] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 127-134.
- [13] E.E. Kimball, J.B. Benziger, Y.G. Kevrekidis, *Fuel Cells* 10 (2010) 530–544.
- [14] K. Nishidaa, T. Murakamia, S. Tsushimab, S. Hiraib, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 3365–3373.
- [15] Eller, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (8) B963-B970 (2011).

Verbundprojekt **PEM-Ca-D**

Kanadisch-Deutsche PEM-Brennstoffzellenkooperation

Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten



Teilprojekt des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V.

FKZ: 03SF0360C

Projektleiter: Dr. Mathias Schulze

Projektbearbeiter: Dr. Andrea Haug, Erich Gülzow, Alexander Bauder, Christian Holzapfel, Regine Reissner, Prof. Dr. Renate Hiesgen (Hochschule Esslingen),
Prof. Dr. K.A. Friedrich

Schlussbericht

01.09.2009 bis 31.08.2012

Mathias Schulze
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Institut für Technische Thermodynamik
Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
I.1. Aufgabenstellung des Projekts	6
I.2. Voraussetzung.....	6
I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens	6
I.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens	7
I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	7
II. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung	8
II.1. Erzielte Ergebnisse.....	10
II.1.1. Arbeitspaket 1.1 Synchrotron-Radiographie	10
II.1.2. Arbeitspaket: 1.2 Ortsaufgelöste Stromdichtemessung	10
II.1.3. Arbeitspaket: 1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung.....	14
II.1.4. Arbeitspaket: 2.1 Physikalische Charakterisierung von GDL mit MPL..	21
II.1.5. Arbeitspaket: 2.3 In-situ Charakterisierung MPL.....	37
II.1.6. Arbeitspaket: 3.3 Physikalische Charakterisierung der Grenzfläche Katalysatorschicht	46
II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse	52
II.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung	52
II.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	52
II.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten	52
II.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern	52
II.3. Fortschritte bei anderen Gruppen.....	52
II.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt.....	53

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

I.1. Aufgabenstellung des Projekts

Im Rahmen des Projektes wurden beim DLR die Brennstoffzellenkomponenten, die für das Wassermanagement besonders wichtig sind, untersucht. Dies sind vor allem die Gasdiffusionslage bestehend aus der mikroporösen Schicht und dem Gasdiffusionsmedium (AP 2.1) und zusätzlich die Katalysatorschichten (AP 3.3). Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der hydrophoben Komponente in diesen Schichten. Neben der Charakterisierung der Schichten sollte auch die Degradation der Gasdiffusionslagen untersucht werden, da sich durch die Degradation die hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften auch der Wasserhaushalt ändert.

Zusätzlich zu den ex-situ Untersuchungen der Komponenten sollten auch in-situ Untersuchungen mit Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien, der Stromdichteverteilung und orts aufgelöster elektrochemischer Impedanzspektroskopie durchgeführt werden (AP 1.2 und AP 1.3).

I.2. Voraussetzung

Voraussetzung für die Arbeiten in dem Projekt, war neben der finanziellen Unterstützung durch das BMBF und der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern, die Verfügbarkeit von segmentierten Zellen für die lokalen in-situ Untersuchungen. Hier standen beim DLR zwei verschiedene Techniken für die segmentierten Zellen zu Verfügung, die auch beide eingesetzt wurden. Eine weitere Voraussetzung für die Durchführung der Arbeiten war die Verfügbarkeit des am DLR-Institut für Technische Thermodynamik vorhandenen oberflächenanalytischen Equipments für Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Fourier-transformationen Infrarotspektroskopie, Raman-Spektroskopie sowie Rasterkraftmikroskopie.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Grundlage für die Planung und den Ablauf des Projektes war der in Antrag beschriebene Arbeitsplan. Nach Festlegung der Basismaterialien und deren Beschaffungen wurde beim DLR mit der ex-situ Untersuchung der Komponenten begonnen. Dabei wurden zunächst die GDLs untersucht, da die Beschaffung der CCM etwas länger Zeit benötigte. Parallel mit dem Beginn der Arbeiten wurde auch nach einem zusätzlichen Mitarbeiter, der später eingestellt wurde, für das Projekt gesucht.

Ebenso wurde schon zu Beginn des Projektes mit der Konzeption und dem Bau einer Multikanal-Last für eine der segmentierten Zellen (16 Segmente) begonnen, die später für Messungen mit aufgeprägter Stromdichteverteilung eingesetzt wurden. Diese Zelle wurde auch für orts aufgelöste elektrochemische impedanzspektroskopische Untersuchungen eingesetzt. Ebenso wurde auch die schon vorher begonnen Entwicklung der orts aufgelösten elektrochemischer Impedanzspektroskopie unter Einsatz der Platinentechnik für die Stromdichteverteilungsmessungen in Kombination mit der Lock-in Technik fortgesetzt.

Zusätzlich wurde im ersten und im zweiten Jahr an der Entwicklung und der Charakterisierung von mikroporösen Lagen mit dem Trockensprühverfahren gearbeitet.

Die ex-situ Untersuchungen an den Komponenten wurden über die gesamte Projektlaufzeit durchgeführt, wobei am Anfang der Schwerpunkt auf den röntgenphotoelektronenspektroskopischen Untersuchungen lag, da die Infrarot-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie erst im Laufe des Projektes zur Verfügung standen. Die AFM

Untersuchungen an den GDL aus der segmentierten Zelle wurden schwerpunktmäßig im 2. Projektjahr durchgeführt. Im 2 und 3 Jahr der Projektlaufzeit lag der Schwerpunkt der ex-situ Charakterisierungen auf der Untersuchung der Degradation der GDL sowie der methodischen Weiterwicklung der Nutzung der orts aufgelösten Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Die in-situ Untersuchungen wurden ebenfalls über den gesamten Zeitraum durchgeführt.

Neben der Verzögerung am Anfang des Projektes bis ein zusätzlicher Mitarbeiter gewonnen werden konnte, gab es auch im zweiten Jahr durch das Ausscheiden des Mitarbeiters (Annahme einer Beschäftigung außerhalb des DLR).

I.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens

Aus früheren Forschungen gibt es schon zahlreiche Untersuchungen zu der Charakterisierung von Gasdiffusionslagen und Reaktionsschichten, der Degradation der Brennstoffzellenkomponenten und der Bedeutung der Komponenten für den Wasserhaushalt.

Die Gasdiffusionslagen werden sehr intensiv hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften untersucht, wobei in verschiedenen Versuchsaufbauten die Diffusionskoeffizienten bzw. der Massentransport direkt gemessen wird. Weiterhin werden die porösen Gasdiffusionslagen auch mit verschiedenen Porosimetriesystemen untersucht. Ebenso wird auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung und deren Veränderung durch die Degradation eingesetzt. Zur Nutzung von Raman- und Infrarot Spektroskopie für die Charakterisierung der Gasdiffusionslagen findet man bisher nur sehr wenige Arbeiten.

Bei der Untersuchung der Reaktionslagen werden neben den diversen in-situ Methoden auch sehr viele unterschiedliche ex-situ Methoden, wie z.B. Röntgenphotoelektronen-, Raman-, Infrarot-, Thermodesorptionsspektroskopie oder Chemisorptionsexperimente und Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen liegt allerdings auf den Katalysatoren.

Zur Untersuchung der Stromdichteverteilungen sind zahlreiche Methoden von unterschiedlichen Arbeitsgruppen entwickelt worden, wobei sie üblicherweise auf einer Segmentierung der Brennstoffzelle basieren. Kommerziell verfügbare segmentierte Zellen gibt es z.B. bei S++, die zwei verschiedene Typen von Platinen als Bipolarplatten für die Stromdichtemessungen anbietet, darunter auch die vom DLR entwickelte Technik. Für lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie gibt es Systeme von S++ (mit den Lasten für jedes einzelne Segment) und von Zahner Elektrik, die ihr Standard Impedanzmesssystem mit einem 16 Kanal Scanner versehen haben. Beim ISE und beim DLR existierten zu Projektbeginn zwei weitere Ansätze für die Messung der lokalen elektrochemischen Impedanzspektren.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Neben den Projektpartnern wurde bei der AFM Untersuchung der Proben aus der segmentierten Zelle mit der Hochschule Esslingen (Prof. Hiesgen) zusammengearbeitet.

II. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung

II.1. Erzielte Ergebnisse

II.1.1. Arbeitspaket 1.1 Synchrotron-Radiographie

Das DLR hat für dieses Arbeitspaket Proben mit beim DLR hergestellten MPLs an das ZSW geliefert, die diese am BESSY untersucht haben. Zwei Proben wurden nach den Experimenten am Synchrotron mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abschnitt II.1.12 beschrieben.

II.1.2. Arbeitspaket: 1.2 Ortsaufgelöste Stromdichtemessung

Beim DLR wird die DLR-Standardversuchszelle mit $5 \times 5 \text{ cm}^2$ verwendet. Zusätzlich kommen zwei verschiedene Typen von segmentierten Zellen, die für Stromdichtemessungen entwickelt wurden, zum Einsatz [17].

Eine der Zellen hat 16 Segmenten, die einzeln über Messwiderstände kontaktiert werden. Dieser Aufbau erlaubt nicht nur Stromdichten zu messen, sondern auch, in Kombination mit einer 16 Kanal-Last, Stromdichten aufzuprägen. Dieser Aufbau wurde auch für ortsaufgelöste Impedanzmessungen genutzt, wobei die einzelnen Segmente unter Verwendung einer kommerziellen IM6-Anlage von Zahner nacheinander gemessen wurden.

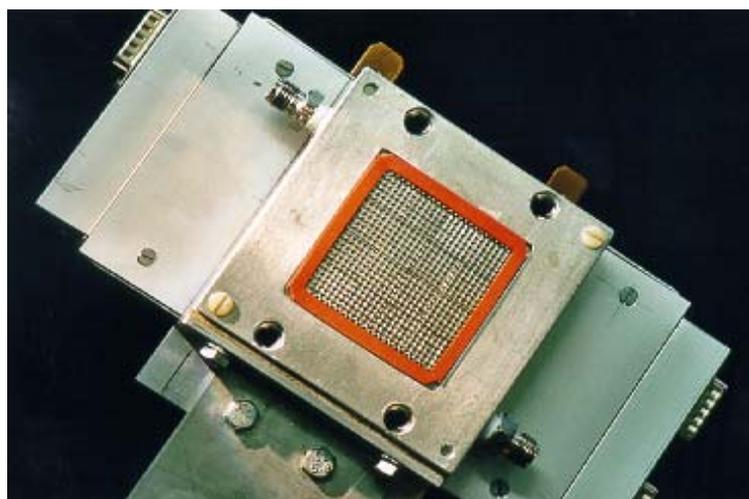
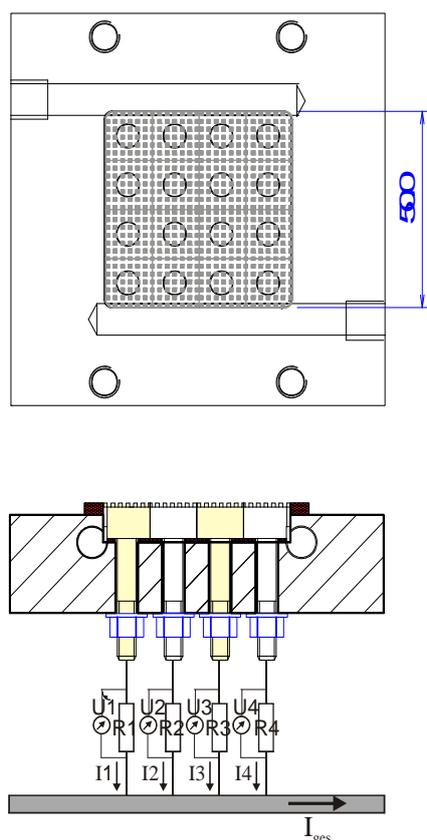


Abbildung 1: Segmentierte Zelle, mit 16 Segmenten: links Schema, rechts: Foto der Versuchszelle mit $5 \times 5 \text{ cm}^2$ aktiver Fläche.

Der Zusammenbau dieser Zelle erfordert eine sehr große Sorgfalt und recht großen Aufwand, da die einzelnen Segmente untereinander isoliert sein müssen. Nach der Montage müssen die einzelnen Segmente sehr genau auf der gleich Höhe sein, um eine gleichmäßige Anpressung der MEA in der Zelle zu erreichen. Diese Art von Zelle kann zudem auch nur als Endplatte bzw. in der Einzelzelle genutzt werden. Ein

weiterer Nachteil ist das nur sehr offene Flowfield – bei unserer Zelle eine Füßchenverteilerstruktur genutzt werden können, da technisch relevante Flowfields wie ein Mehrfachmeander eine zu starke Restriktion beim Zusammenbau bedeuten würden (Aneinandergrenzen der Kanalstrukturen in den einzelnen Segmenten ohne Versatz und Dichtheit der Stege an den Segmentgrenzen). Dennoch wurde auch diese Zelle für die Versuche eingesetzt, da sie anders als die zweite Technik für die Stromdichtemessungen auch das Aufprägen von Stromdichteverteilungen sowie die orts aufgelöste Elektrochemische Impedanzspektroskopie erlaubt.

Das zweite System für die Stromdichtemessungen in einer Brennstoffzellen nutzt eine Platine, in der die Messwiderstände für die einzelnen Sektoren integriert sind. Diese Technik kann sowohl in Einzelzellen als auch in Stacks eingesetzt werden. Für die Zellen existiert schon ein altes Layout für eine segmentierte Platte, die orts aufgelöste Messungen (Stromdichtemessungen) ermöglicht und die für die Erweiterung der Technik verwendet werden kann. Zusätzlich wurde auch ein neues Layout entworfen. Diese Entwicklungsarbeiten werden auch nach dem Projektende fortgesetzt. Während des Projektes wurde auch an der Entwicklung der lokalen Elektrochemischen Impedanzspektroskopie mit der Platinentechnologie gearbeitet.

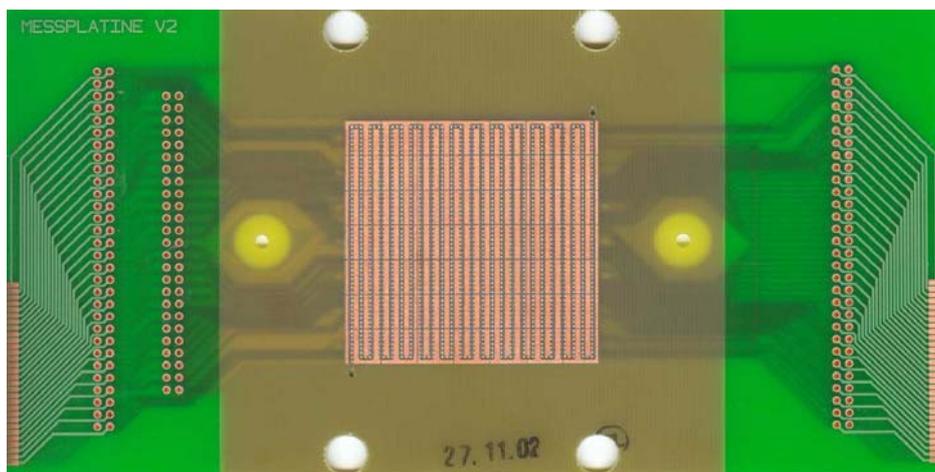


Abbildung 2: Messplatine mit eingefrästem Flussfeld für orts aufgelöste Stromdichtemessungen.

Bei der Platinentechnologie wird das Flowfield direkt in die Platine eingefräst, so dass die gleichen Flowfields wie in den DLR Laborzellen oder technischen Zellen verwendet werden können. Das schon vorhandene Design der Platinen verwendete einen Einfachmäander als Flowfield. Die neuen Laborzellen, für die auch entsprechende Platinen entwickelt wurden, gibt es mit einem Einfachmäander, 3-fach Mäander und einem 5-fach Mäander. In den Laborzellen mit einer aktiven Flächen haben die Platinen 7x7 Segmente; beim DLR wurden für andere Zellen auch Platinen mit anderen Segmentgrößen und Segmentanzahlen entwickelt. Abbildung 3 zeigt die alte Standardlaborzelle, mit einer aktiven Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ und einem Einfachmäander als Flowfield. Diese Zelle wurde sowohl mit der in Abbildung 1 segmentierten Endplatte als auch mit der in Abbildung 2 gezeigten Platine für die Stromdichtemessungen genutzt. In Abbildung 4 ist ein typischer für die elektrochemischen Messungen verwendeter Teststand gezeigt.

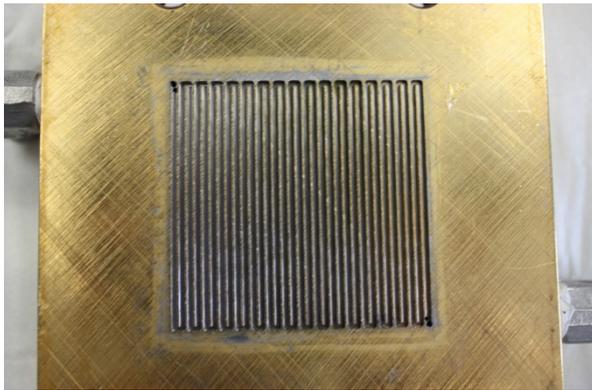


Abbildung 3: *Flowfield mit Einfachmäander (links)*



Abbildung 4: *Automatisierter Teststand für Einzelzellen mit Bublern als Befeuchter*

Stromdichtemessungen

Die Stromdichteverteilung ist das Ergebnis der Betriebsbedingungen und des Alters der Zelle. Bei den Betriebsbedingungen spielt die lokale Feuchte eine entscheidende Rolle. Das Maximum in der Stromdichteverteilung wird meistens in der Nähe des Ortes gefunden, ab dem auch eine flüssige Wasserphase auftritt.

In Abbildung 5 ist deutlich zu erkennen, dass sich die Stromdichte durch den Betrieb deutlich verändert. Diese Messung wurde mit einem Einfachmäander als Flowfield auf beiden Seiten und der Platintechnologie für die Stromdichtemessungen durchgeführt. Die Änderung der Stromdichte ist im Wesentlichen auf die Veränderung der Hydrophobizität der Gasdiffusionslage mit der Betriebsdauer zurückzuführen. Die Betriebsbedingungen wurden bei diesem Experiment konstant gehalten. Dies gilt speziell für die Feuchte, die Gasflüsse und die Zellspannung. Der Gesamtstrom und die Stromdichteverteilung haben sich während des Experimentes verändert. In der Messung ist klar zu erkennen, dass sich der Bereich hoher Stromdichten während des Experimentes verschiebt, was im Wesentlichen auf die Abnahme der Hydrophobizität zurück zu führen ist. Es ist anzumerken, dass auch die Degradation nicht gleichmäßig über die Zelle abläuft, sondern lokal unterschiedlich

stark ausgeprägt ist. Dies führt ebenfalls zu einer Änderung der Stromdichteverteilung wie sie beobachtet wurde.

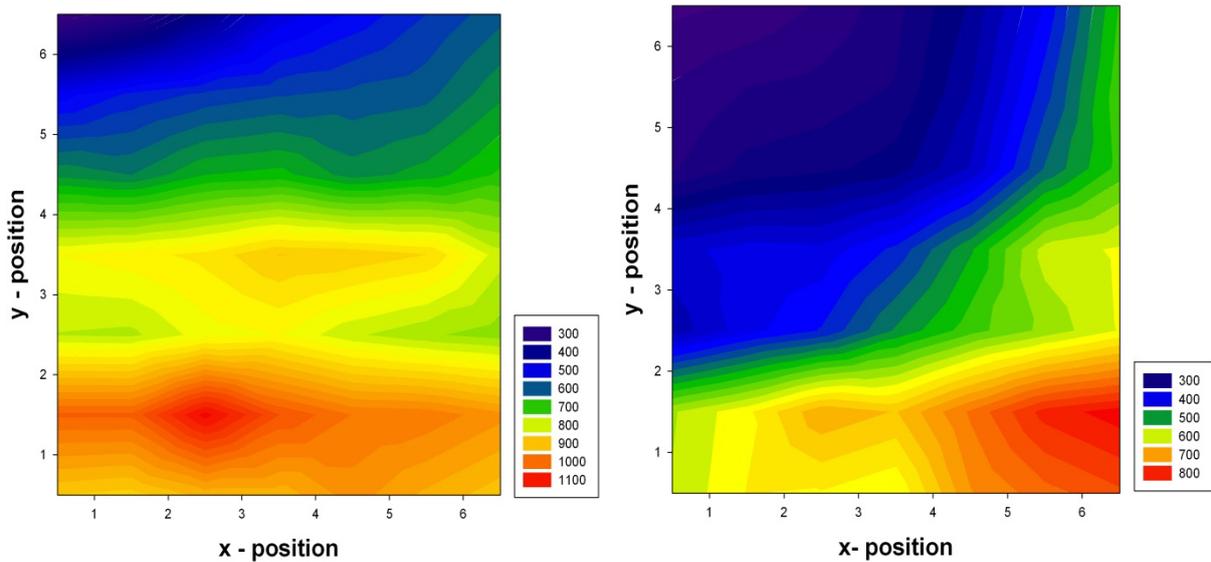


Abbildung 5: Veränderung der Stromdichte nach 400 h Betrieb. Links Stromdichte bei 600 mV nach der Start-up Phase, rechts: nach 400 h Betrieb bei 600 mV [4].

Die Veränderung der Hydrophobizität der Gasdiffusionslagen wird deshalb beim DLR immer mit untersucht. Hierfür werden beim DLR die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) und die Ramanspektroskopie eingesetzt und für diese Anwendung weiterentwickelt (Abschnitt II.1.7).

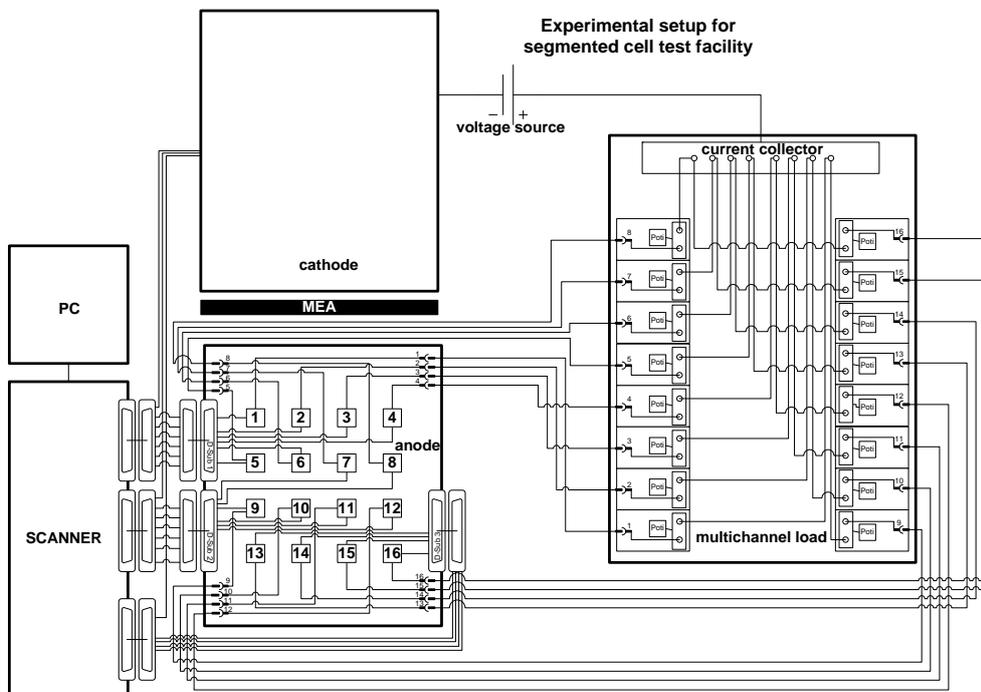


Abbildung 6: Schema des Aufbaus der Messungen bei aufgeprägter Stromdichteverteilung

Die Untersuchung der lokalen Änderung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit erfolgte auch bei konstanter Stromdichte. Hierzu wurde die in Abb. 1 gezeigt segmentierte Zelle eingesetzt bei der auf jedes Segment ein konstant gehaltener Strom gegeben wurde und die lokalen Potentiale bestimmt wurden. Hierbei kam die in Abbildung 6 gezeigte, neu entwickelte 16-Kanal Last zum Einsatz. Bei dieser Messung wirkt sich die lokale Änderung der elektrochemischen Performance in der Änderung der lokalen Potentiale aus. Die Änderung der lokalen Potentiale ist in der Abbildung 7 gezeigt. Es ist eine deutliche Änderung der Potentialverteilung während der Einfahrphase (erste 100 h) zu beobachten und eine langsamere danach.

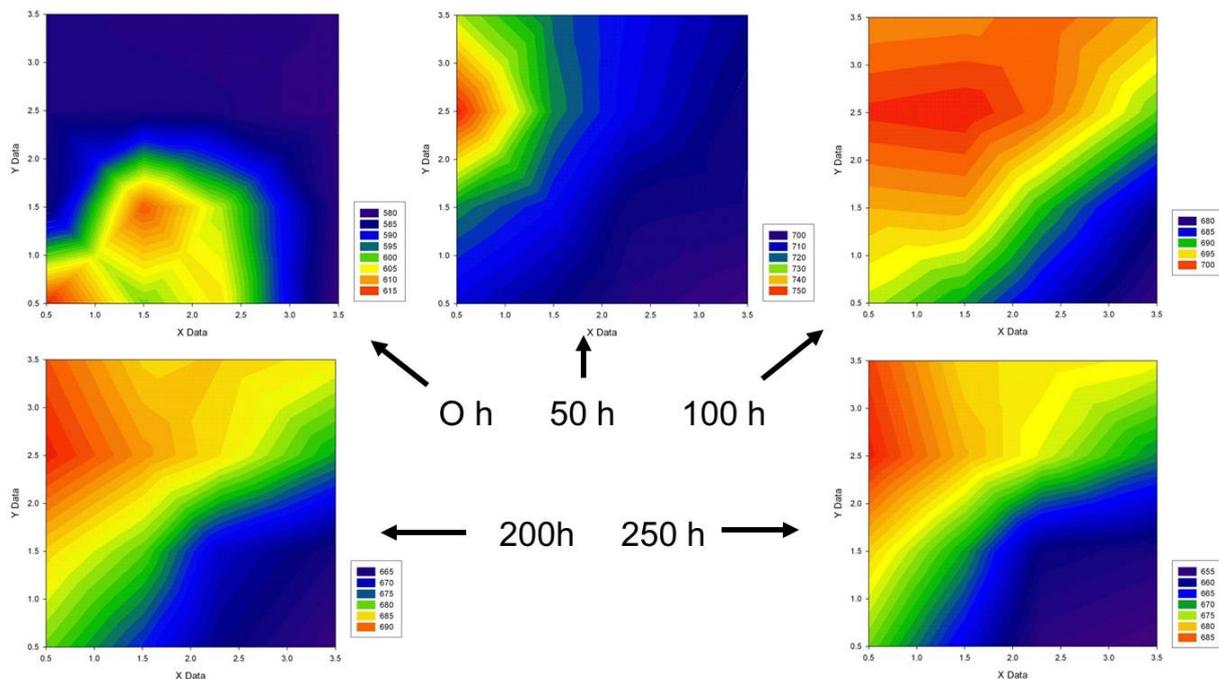


Abbildung 7: Veränderung der Stromdichteverteilung bei einer konstanten Belastung von 300 mA/cm^2 [4].

II.1.3. Arbeitspaket: 1.3 Ortsaufgelöste Impedanzmessung

Mit der 1. segmentierten Zelle (Abb. 1) wurden ortsaufgelöste Impedanzmessungen durchgeführt. In dem Versuch wurde die „natürliche“ Stromdichteverteilung (eine gemessene Stromdichteverteilung unter galvanostatischer Belastung an dieser MEA) bei 600 mV Zellspannung für ca. 250 h konstant gehalten, wobei eine erhebliche Degradation der Brennstoffzellenkomponenten auftritt. In Abbildung 8 ist die Zuordnung der Segmente gezeigt. Abbildung 9 zeigt die lokale Zellperformance. In Abbildung 10 sind die lokalen Impedanzspektren jeweils zu Beginn des Experimentes und nach 250 h zu sehen.

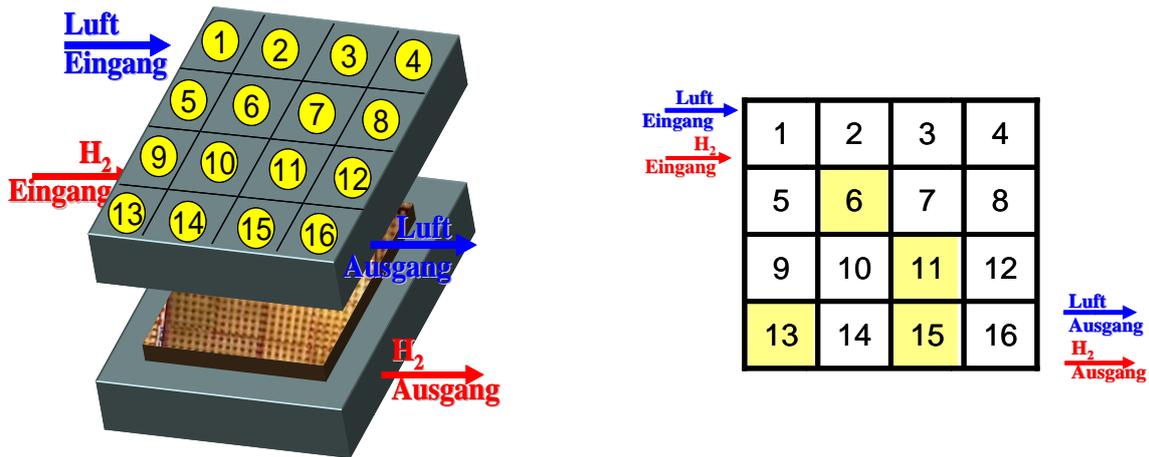


Abbildung 8: Zuordnung der Segmente für die lokale Elektrochemische Impedanzspektroskopie. Die segmentierte Endplatte wurde auf der Kathodenseite eingesetzt.

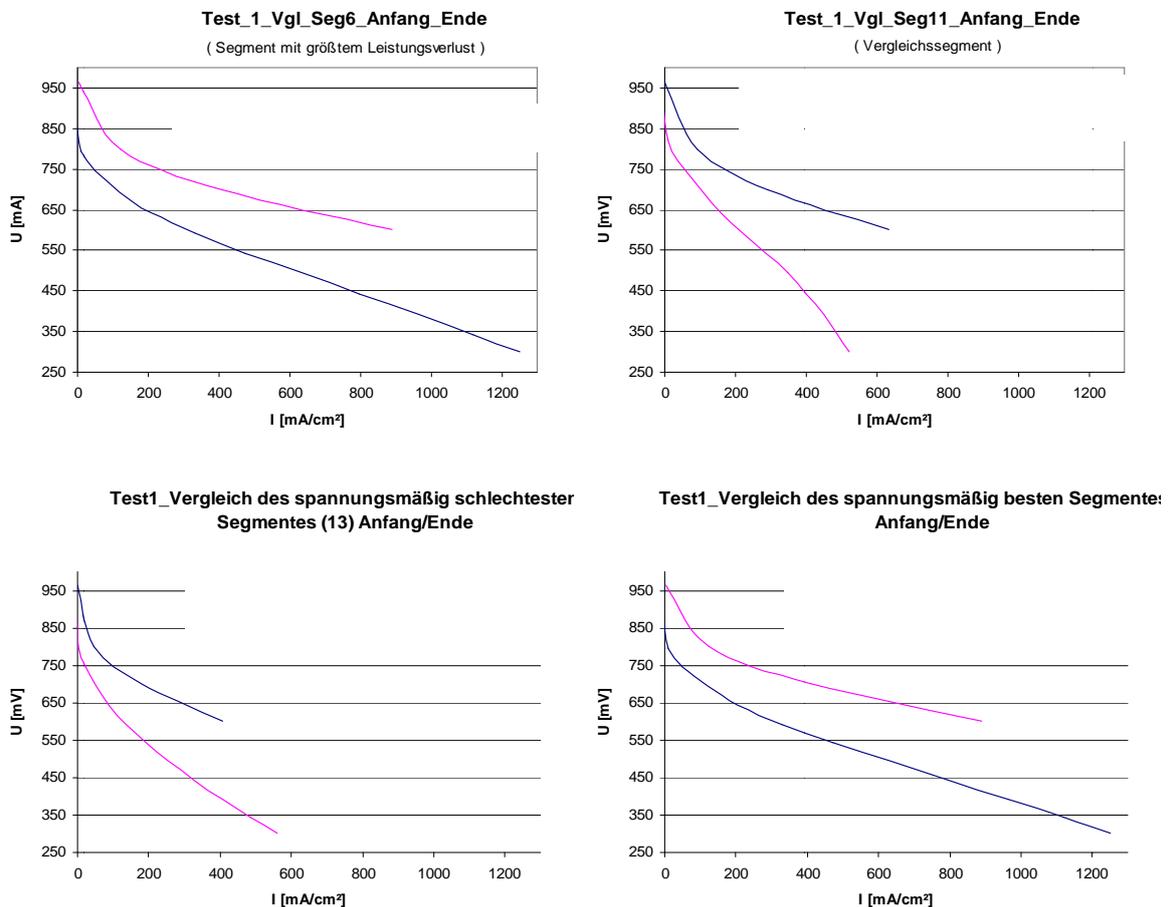


Abbildung 9: Veränderung der lokalen Zellperformance nach 250 h am Beispiel von vier ausgewählten Segmenten (Segmente: 6, 11, 13 und 15).

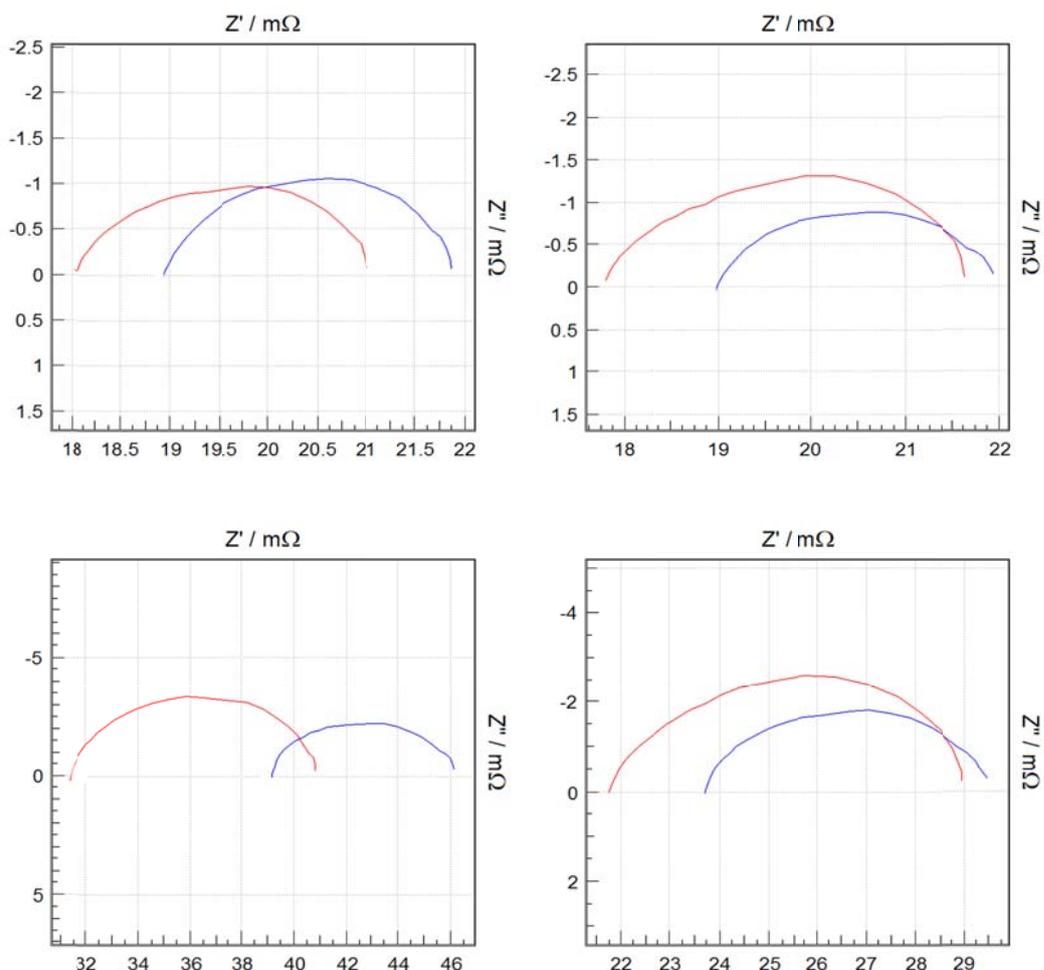


Abbildung 10: Veränderung der Impedanzspektren der ausgewählten Segmente 6, 11, 13 und 15 durch die Alterung in der Brennstoffzelle (rote Spektren vor der Belastung, blaue Spektren nach Alterung der Zelle).

Für das zweite System für die Stromdichtemessungen (Platintechnologie) wurden an der Entwicklung eines Messsystems für die orts aufgelöste elektrochemische Impedanzspektroskopie gearbeitet. In Abbildung 11 ist der schematische Aufbau der Platinen gezeigt.

Aufgrund der kleinen Messwiderstände sind die Spannungssignale, die für die Stromdichtemessungen zur Verfügung stehen, ebenfalls sehr klein. Da bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) die Wechselspannungs/-stromanregung nur einige Prozent des Gleichspannungs/-stromanteils beträgt, sind die für die orts aufgelösten elektrochemischen Impedanz Messungen verfügbaren Signale sehr klein (im Bereich von einigen 10-100 nV) [11]. Um den Einfluss von Störungen, z.B. durch Brummen oder elektromagnetische Einstrahlung, zu minimieren, wurde ein entsprechender Messaufbau entworfen und realisiert, sowie die benötigten Geräte beschafft.

Um das Problem der sehr kleinen Signale zu lösen wurde sich für eine Lock-in Technologie entschieden. Bei der Lock-in Technik wird das Messsignal mit einem Referenzsignal der gleichen Frequenz multipliziert. Aufgrund der Orthogonalität der

Sinusfunktionen wird hierdurch eine sehr hohe Frequenzselektivität und Störunterdrückung erreicht. Durch eine zweite Messung mit einem um 90° phasenverschobenen Referenzsignal kann die Amplitude und die Phase gemessen werden (Abb. 12)

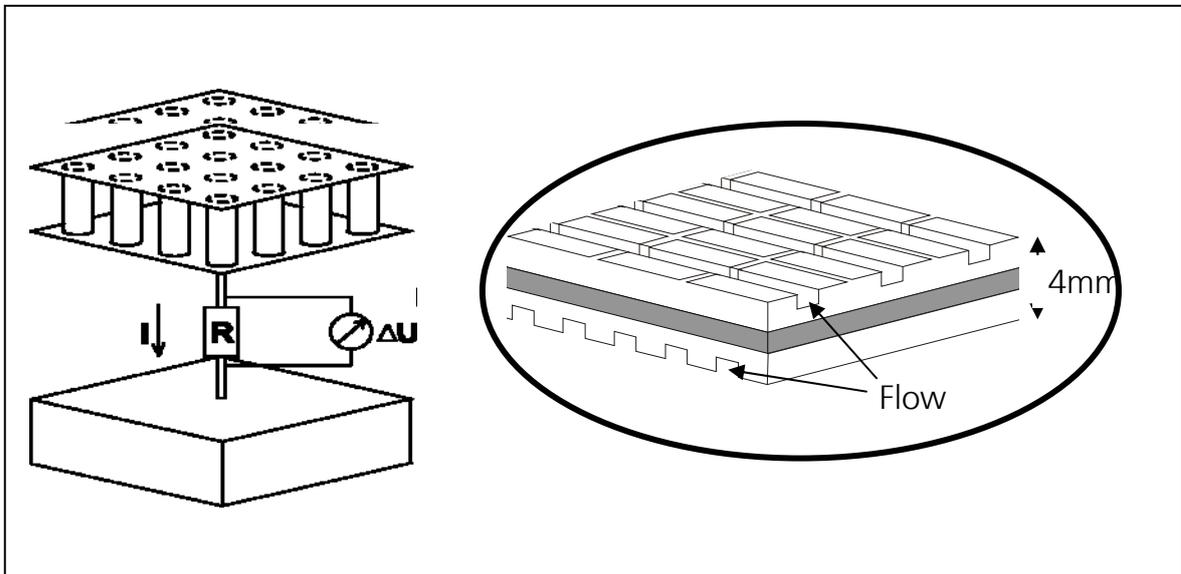


Abbildung 11: Schema des Platinenaufbaus für die Stromdichtemessungen

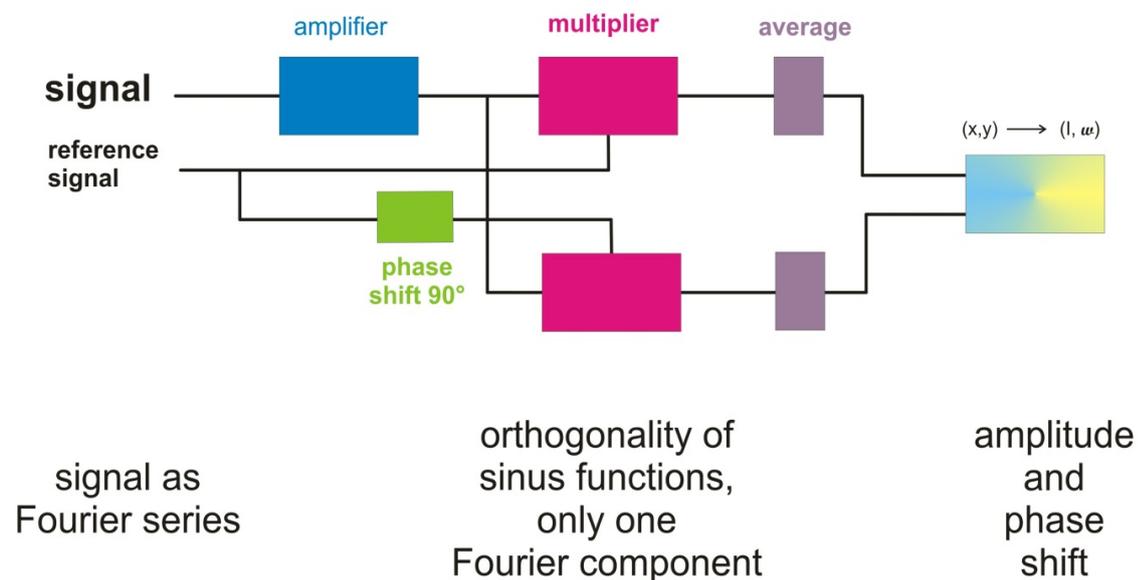


Abbildung 12: Schema der Lock-in Messtechnik.

Ein wesentliches Kriterium für die Störuneempfindlichkeit dieser Art der Messung ist die Bandbreite, mit der die Signale detektiert werden; diese sollte möglichst gering sein, damit die Einstreuungen auf anderen Frequenzen eliminiert werden. Abbildung 13 zeigt die Messungen bei 4 verschiedenen ausgewählten Messfrequenzen etwa 2 kHz, 500 Hz, 100 Hz und 10 Hz. Die Bandbreite beträgt bei allen Frequenzen

weniger als 0.5 Hz, so dass für den höherfrequenten Bereich, der im Projekt für die Messung von Feuchte-Kennfeldern eingesetzt werden soll, sehr schmallbandig ist und so die Messsignale extrem störungsempfindlich sind.

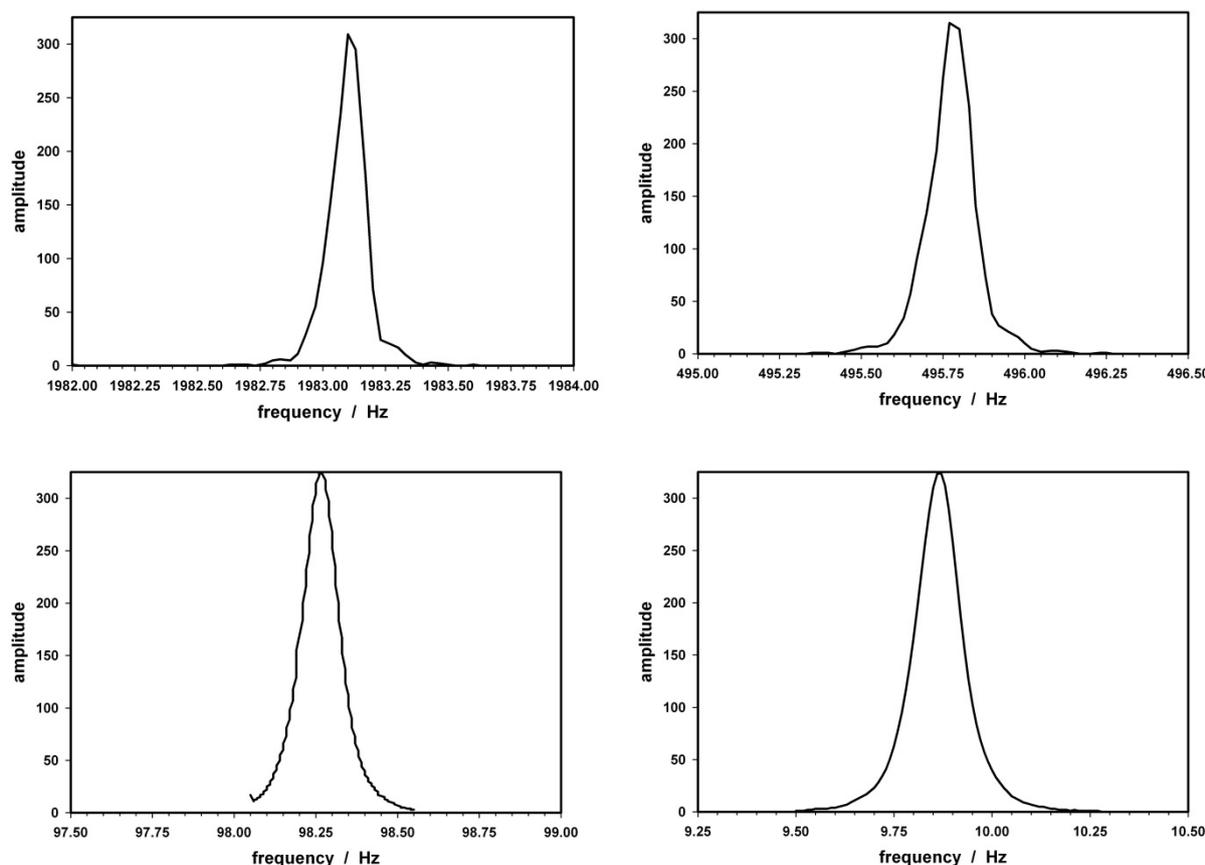


Abbildung: 13: Frequenzgang der Lock-in Verstärker in DSP-Technik für 4 verschiedene Frequenzen.

Die Phasensynchronität des Messsystems und der Anregungsfrequenz ist bei dem vom DLR ausgebauten Messsystem ein entscheidendes Kriterium. Bisher wurde hierfür ein Frequenzgenerator mit zwei phasenstarr gekoppelten Ausgängen verwendet, der vom Elektroniklabor für die Experimente ausgeliehen wurde. Im Berichtszeitraum wurde eine low-cost Version eines Frequenzgenerators für die lokal aufgelöste elektrochemische Impedanzspektroskopie entworfen, die zukünftig verwendet werden soll. In der Abbildung sind die Messungen zur Überprüfung der Frequenzselektivität unter Verwendung des kommerziellen Frequenzgenerators gezeigt.

Der Versuchsaufbau mit der Lock-in Technik mit mehreren Kanälen ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Anzahl der Kanäle kann skaliert werden. Mit einem Digitalen Signal Prozessor (DSP) können 12 Kanäle gemessen werden, wovon einer für die Messung der Anregung verwendet wird. Mit einem DSP können also 11 Kanäle gleichzeitig gemessen werden, für die Versuchszelle mit 49 Segmenten (Kanälen) werden 5 DSP die parallel arbeiten verwendet.

Der erste realisierte Aufbau mit 5 parallelen Kanälen ist in der Abbildung 15 gezeigt. Für die Versuchszelle wurde ein Aufbau mit 5 DSP realisiert, der alle 49 Messkanäle realisiert. Bei den Testes im Brennstoffzellenbetrieb zeigte sich ein weiteres Problem: die für den Aufbau entwickelten Vorverstärker bei den benötigten hohen Verstärkungen nicht die notwendige Bandbreite hatten. Die zweite Generation der entwickelten Verstärker lieferte zwar die benötigte Bandbreite bei den erforderlichen Verstärkungen, waren aber über die Steuerung des Messsystems nicht ansprechbar. Eine dritte Generation wurde fertig entwickelt, konnte aber im Rahmen des Projektes nicht mehr vollständig getestet werden. Diese Arbeiten werden auch nach Projektende, allerdings in reduziertem Maße, fortgesetzt.

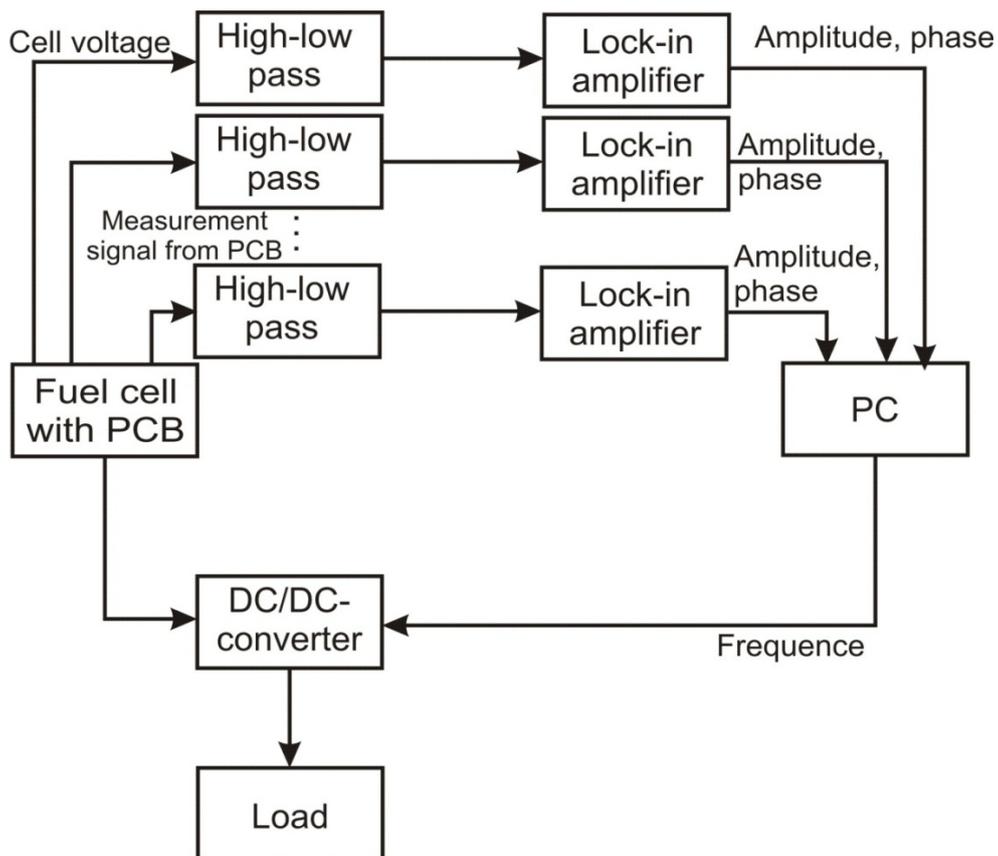


Abbildung 14: Schema für die Messanordnung für ortsauflöste EIS Messungen mit mehreren parallel gemessenen Kanälen.

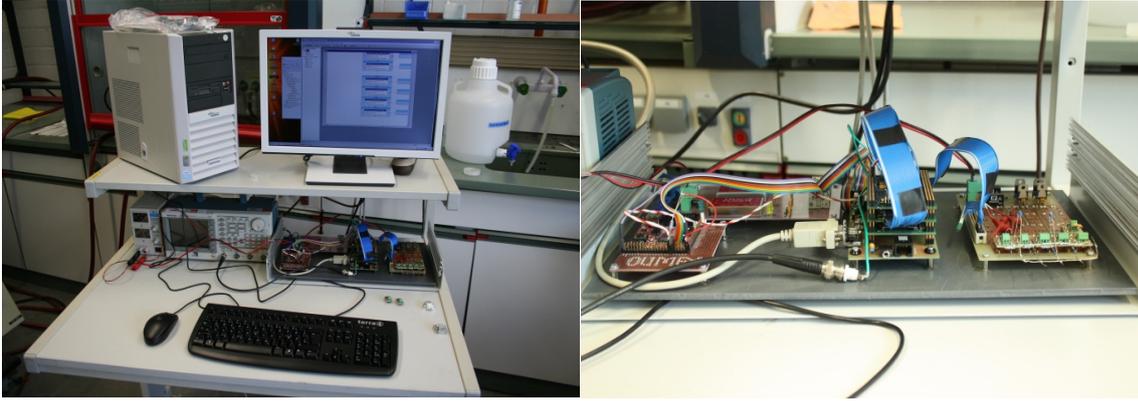


Abbildung 15: Messsystem für die lokale elektrochemische Impedanzspektroskopie mit Lock-in Technologie.

II.1.4. Arbeitspaket: 2.1 Physikalische Charakterisierung von GDL mit MPL

Neben der elektrochemischen Charakterisierung mittels Kennlinien (Abschnitt II.1.9) und orts aufgelöster Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (Abschnitt II.1.3) wurden auch die verwendeten MEA Komponenten physikalisch charakterisiert. Abbildung 16 zeigt Röntgenphotoelektronenspektren (XP Spektren) der verschiedenen GDLs von beiden Seiten, die in diesem Projekt eingesetzt werden. Die XP Spektren liefern eine sehr oberflächensensitive Information (wenige nm). Die Spektren der GDL sind durch die Signale des Fluors vom PTFE und des Kohlenstoffs (PTFE und Kohle) dominiert, wobei in den Kohlenstoffspektren der Kohlenstoff im PTFE von dem Kohlenstoff in den Kohlefasern oder der Kohle in der MPL unterschieden werden kann. Neben Kohlenstoff und Fluor wird auch Sauerstoff nachgewiesen. In der Reaktionsschicht auf der CCM wird auch Platin detektiert, das dort als Katalysator eingesetzt wird.

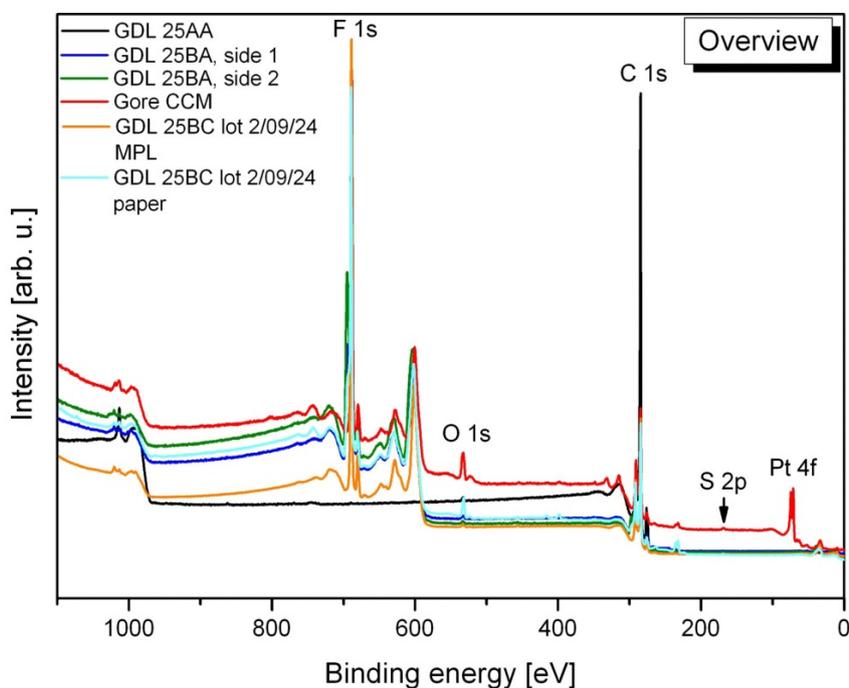


Abbildung 16: Übersichtsspektren der verwendeten MEA Komponenten.

Die Konzentration des PTFE an der Oberfläche der GDL ist korreliert mit den hydrophoben Eigenschaften der GDL [18]. Abbildung 17 zeigt die Röntgenphotoelektronenspektren der Referenz-GDL (25 BC) für den Bereich des F 1s und des C 1s Signals. Der Kohlenstoff im PTFE kann von dem Kohlenstoff in den Kohlefasern oder der Kohle in der MPL an Hand der XP-Spektren unterschieden werden. Das C 1s Signal bei ca. 292 eV ist dem Kohlenstoff im PTFE zugeordnet, das Signal bei ca. 284 eV dem Kohlenstoff in der Kohlefaser bzw. der Kohle.

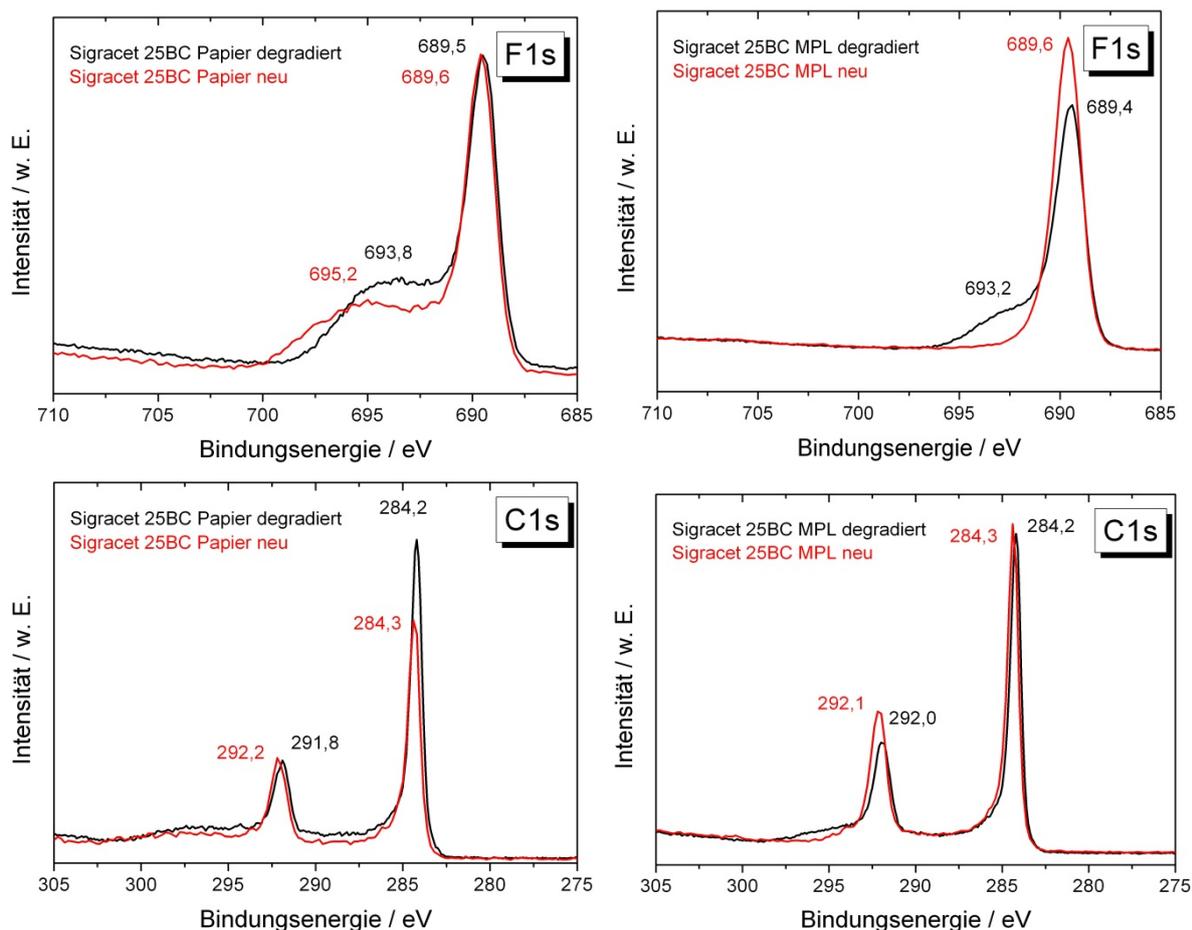


Abbildung 17: Oben F 1s Signal der unbelasteten und der in der Brennstoffzellen belasteten Referenz GDL (links: Papierseite, rechts: MPL), unten: die korrespondierenden C 1s Signale [5]

Neben XPS wird für die Charakterisierung der GDL auch die Infrarot Spektroskopie (FTIR) in ATR Technik eingesetzt. Die beiden Methoden unterscheiden sich deutlich in der Ortsauflösung. XPS hat eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit von wenigen nm, die Messungen wurden aber nur mit einer lateralen Auflösung von ca. 1 mm^2 durchgeführt. Die FTIR-Untersuchungen wurden mit der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) durchgeführt. Hierbei wurde unser IR-Mikroskop eingesetzt, so dass die laterale Ortsauflösung ca. $32 \times 32 \mu\text{m}^2$ beträgt, während die Oberflächenempfindlichkeit niedriger ist als bei den XPS Untersuchungen. In der letzten Phase des Projekts wurde bei den FTIR-ATR Untersuchungen noch ein neu beschaffter Detektor eingesetzt, mit dem die Ortsauflösung weiter verbessert werden konnte. Mit dem neuen Detektor können auf dem Messfleck von $32 \times 32 \mu\text{m}^2$ 64×64 Spektren (jeweils $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$) parallel gemessen werden. Um größere Flächen zu untersuchen wird die Probe abgerastert. In Abbildung 18 sind die FTIR-Spektren der Kathoden GDL aus der Messung mit der segmentierten Zelle (Abbildung 9 und 10) an den zugehörigen Stellen der GDL an der Seite mit der mikroporösen Lage (MPL) und der Papierseite für den Bereich der CF-Schwingung und der CH-Schwingung gezeigt. Man kann an den Unterschieden in den Spektren der einzelnen Segmente erkennen, dass die Degradation nicht gleichmäßig über die gesamte Fläche erfolgt.

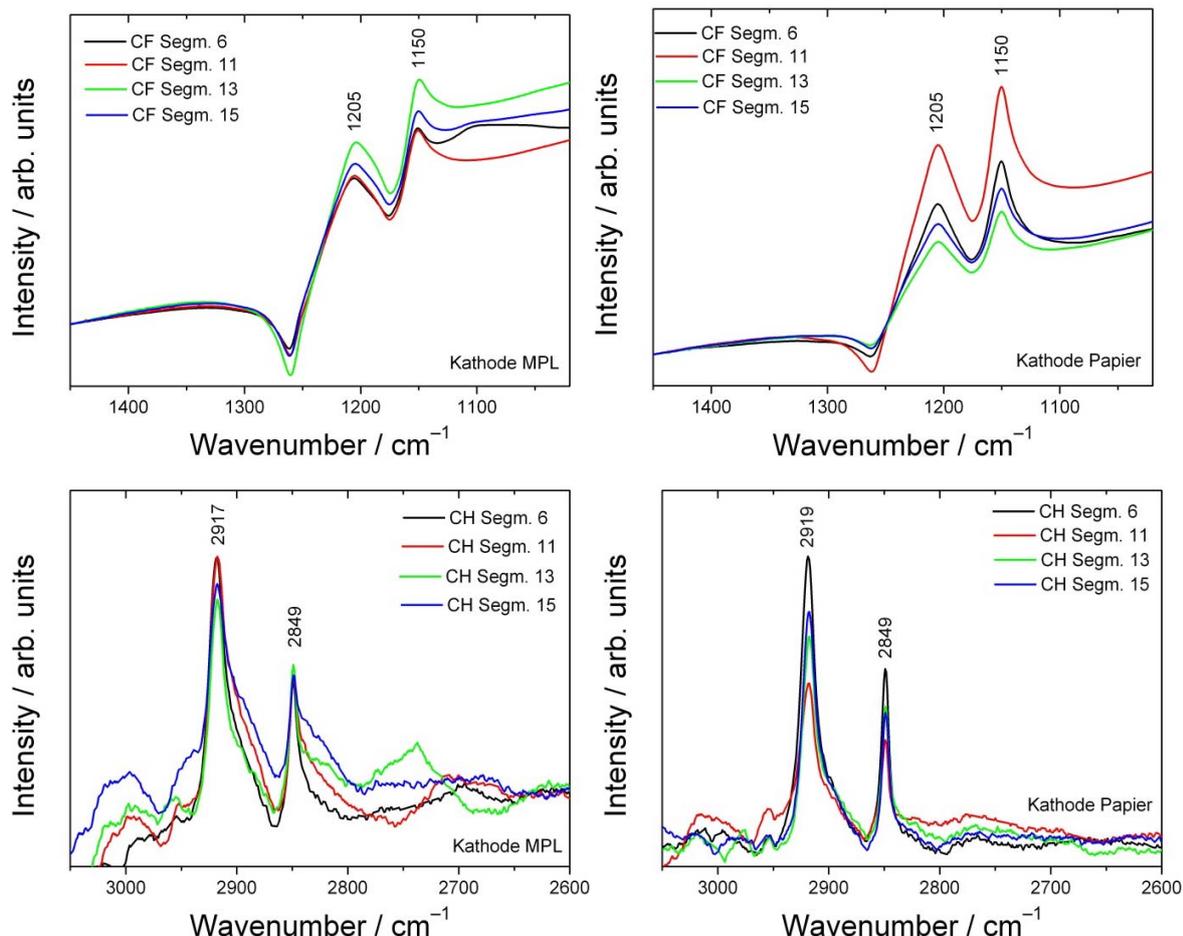


Abbildung 18: FTIR Spektren im Bereich der CF- (oben) und der CH-Schwingung (unten) an der Kathoden GDL in den 4 ausgewählten Segmenten 6, 11, 13 und 15 (Versuch wie in Abbildung 9 und 10)

Die in der segmentierten Zelle untersuchten Membran-Elektroden-Einheiten wurden nach dem Experiment physikalische nicht nur mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Infrarotspektroskopie (FTIR) untersucht, sondern auch mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Die AFM Messungen liefern nicht nur ein topologisches Bild sondern sind auch geeignet Oberflächeneigenschaften der Proben zu untersuchen. Die Adhäsionskraft (Abb. 19) und die Energiedissipation die mit AFM gemessen werden können liefern Hinweise auf die lokale Konzentration des hydrophoben Polymers in der Probe und geben somit Informationen über die lokale PTFE Degradation. Genauso ergeben die FTIR Messungen anhand der Intensität der C-F Schwingungsbanden Informationen über die lokalen PTFE Konzentration. Beide Messmethoden, AFM und FTIR, sind schneller und besser ortsaufgelöst als die XPS Messungen, zudem beeinflussen die beiden Methoden die Zusammensetzung der Proben im Gegensatz zum XPS (strahlungsinduzierte Zersetzung) nicht. Daher sind die AFM und FTIR Messungen besser geeignet die PTFE Verteilung ortsaufgelöst zu untersuchen.

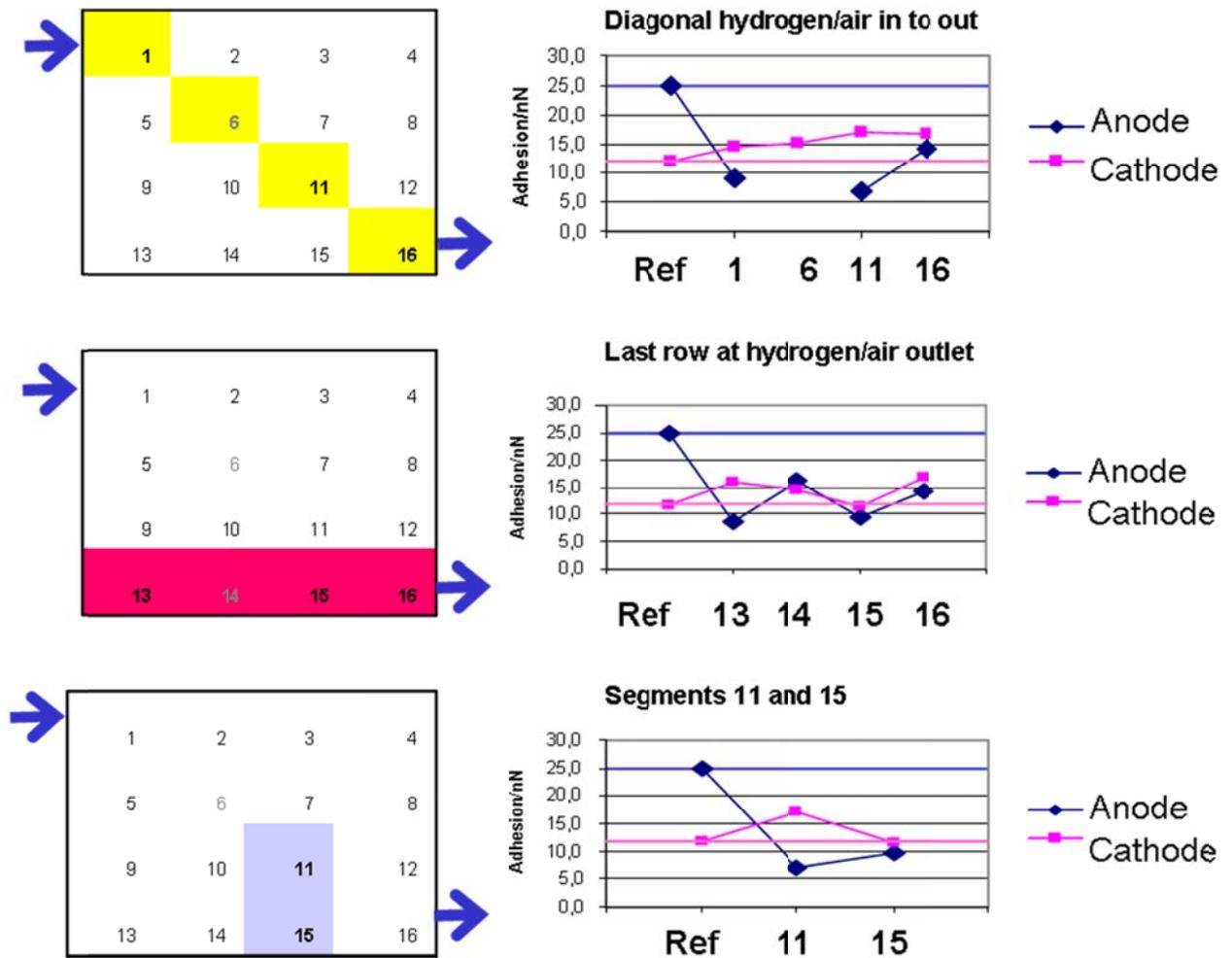


Abbildung 19: AFM Messungen an verschiedenen Segmenten nach Belastung in der segmentierten Zelle. Links, oben: dargestellte Segmente, rechts Änderung der Adhäsionskraft bestimmt aus den AFM Messungen [9, 10]

Alle drei Messmethoden, XPS, AFM und FTIR, liefern unterschiedliche Tiefeninformationen: die AFM Messungen sind extrem oberflächenempfindlich (Adhäsion ca. 1 nm, Dissipation wie die XPS-Messungen ca. 10 nm) und die FTIR-Messungen etwas weniger oberflächenempfindlich (ca. 100 nm). In Abbildung 20 ist der direkte Vergleich der Adhäsionsmessungen mit AFM und der Intensität der C-F-Schwingungen (FTIR) gezeigt.

Alle Methoden zeigen, dass durch den Betrieb der PEFC eine Abnahme der PTFE-Konzentration auftritt, die zu einer Abnahme der Hydrophobizität und damit zu einer Änderung im Wasserhaushalt führt. Dass alle Messungen trotz der unterschiedlichen Informationstiefe die gleichen Veränderungen zeigen ist ein klares Indiz, dass die PTFE Degradation nicht nur an der Oberflächen bzw. Grenzfläche der untersuchten Komponenten auftritt, sondern auch an den inneren Oberflächen abläuft.

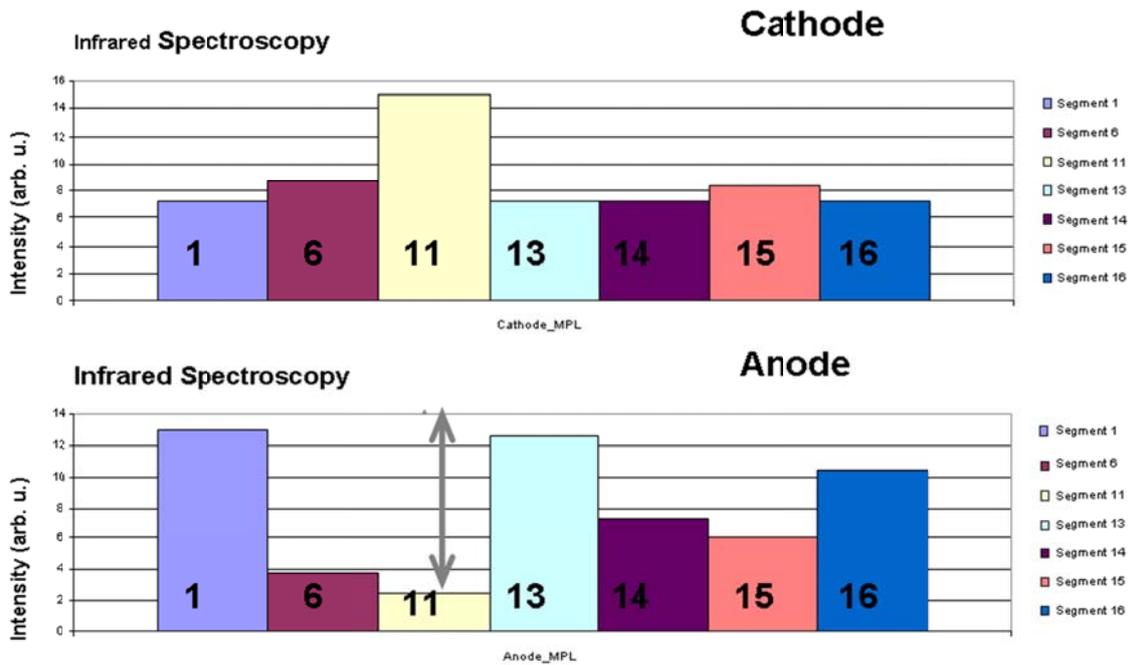


Abbildung 20: AFM und FTIR Messungen an verschiedenen Segmenten nach Belastung in der segmentierten Zelle, oben: Änderung der Adhäsionskraft bestimmt aus den AFM Messungen, unten Intensität der C-F Schwingung bestimmt mit FTIR.

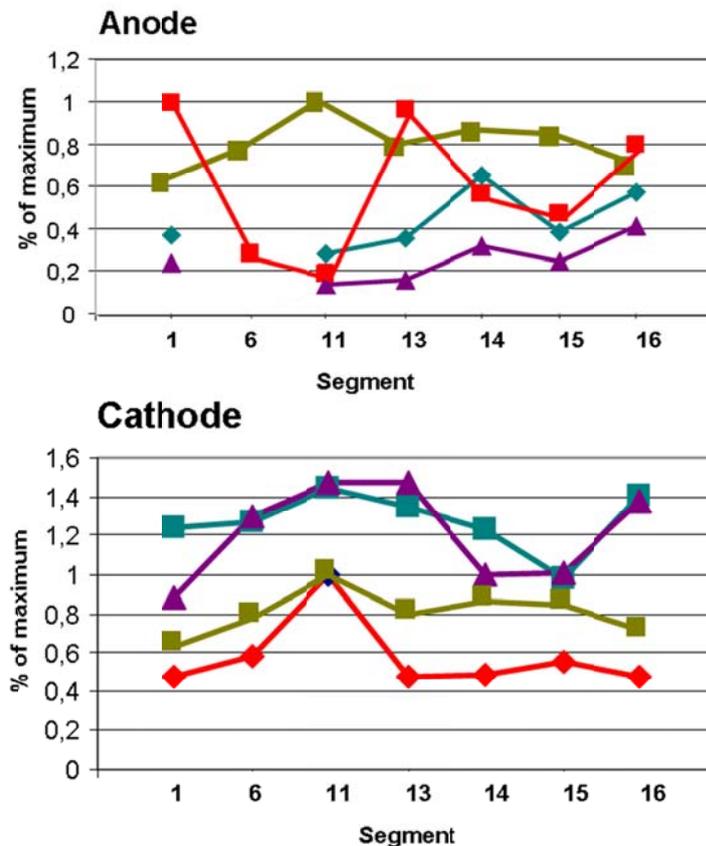
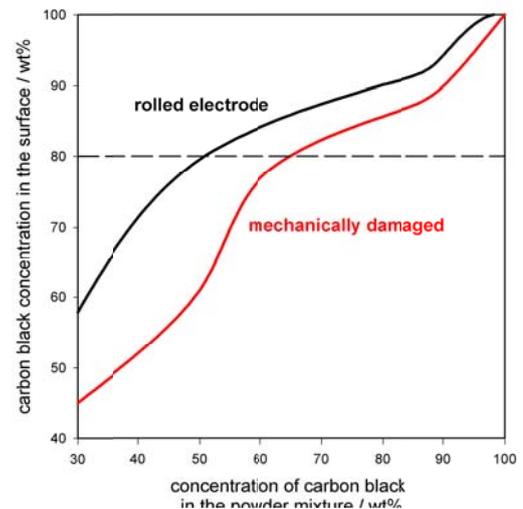


Abbildung 21: Leistungsverlust in den Segmenten (gelbe Line), Änderung in der Adhäsionskraft (türkis), Änderung der Dissipation (violett) und der Intensität der C-F Schwingungsbande (rot) [9].

In Abbildung 21 sind die Änderungen der Adhäsion (AFM), der Energiedissipation (AFM), der Intensität der C-F-Schwingungsbande und die Änderung der lokalen Performance dargestellt. Die Änderung der PTFE-Konzentration an der Kathode korreliert mit der Leistungsänderung.

Neben der Referenz-GDL wurden auch MPL, die beim DLR mittels des Trockensprühverfahrens hergestellt wurden eingesetzt. Dabei wird die Pulvermischung, aus der die MPL besteht auf einen Träger oder direkt auf das Kohlepapier gesprüht. Untersucht wurden zwei verschiedene Zusammensetzung für die MPL - eine Mischung aus 20% PTFE und 80% Kohle und eine Mischung aus 40% PTFE und 60% Kohle, die auf eine Polyesterträger gesprüht wurden und auf das Kohlepapier aufgebracht wurden. Die Hydrophobizität der gesprühten Schichten hängt von der Zusammensetzung und der Präparation der Schicht ab. Oberhalb einer PTFE-Oberflächenkonzentration (bestimmt mit XPS, Abb. 22) von 20 wt% (oder 80 wt% Kohlenstoff), zeigt die Oberfläche ein hydrophobes Verhalten, unterhalb eine hydrophiles.



imte

*aus un-
14, 18]*

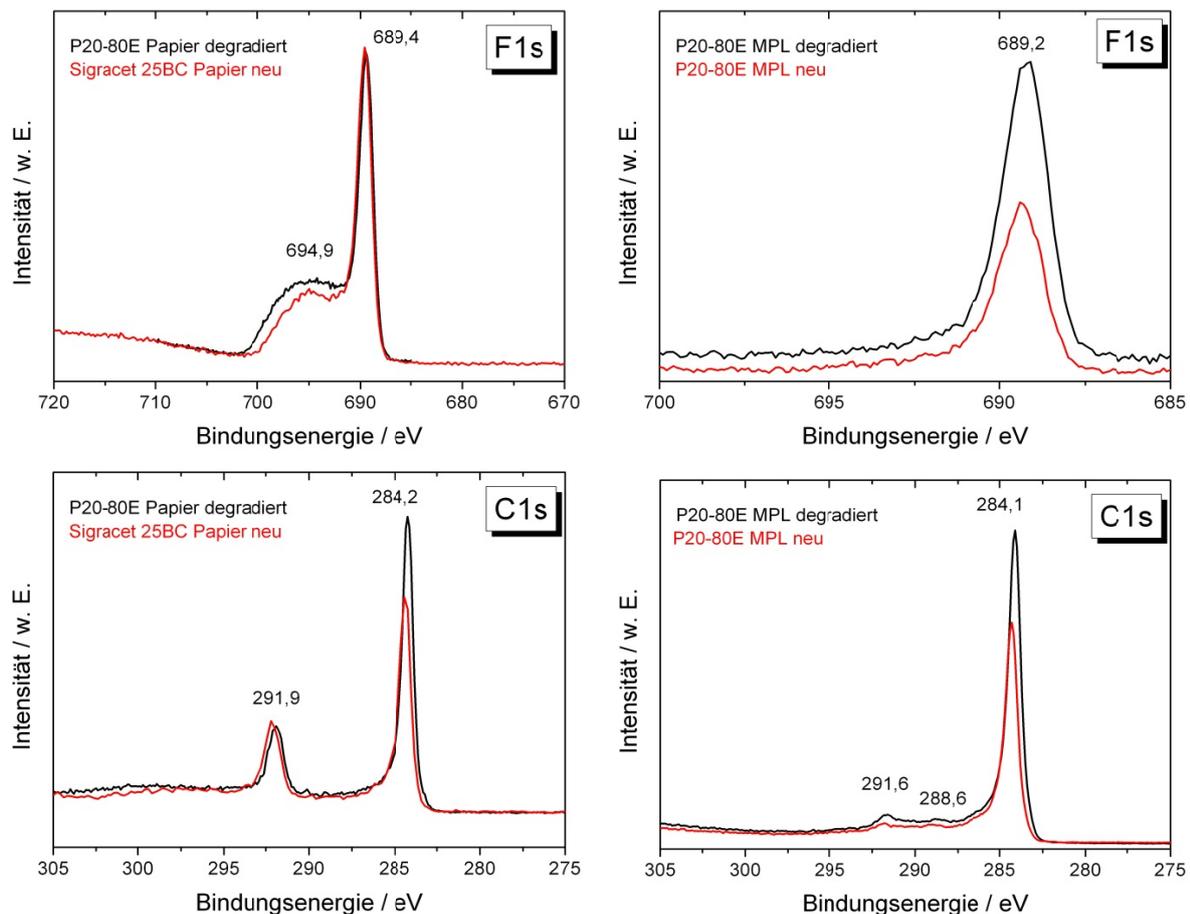


Abbildung 23: Oben F 1s Signal der unbelasteten und der in der Brennstoffzellen belasteten P20/80E GDL (links: Papierseite; 25BA identisch mit 25BC, rechts: MPL), unten: die korrespondierenden C 1s Signale

Abbildung 23 zeigt die Röntgenphotoelektronenspektren des P20/80E-Backings für den Bereich des F 1s und des C 1s Signals. Auf der Papierseite liegt dasselbe Material vor wie bei der Referenz GDL (Sigracet 25BA).

Die FTIR-Spektroskopie in ATR-Technik mit der sehr hohen lateralen Auflösung zeigte sehr große lokale Unterschiede in den PTFE Konzentrationen an den beiden GDL Oberflächen (Papierseite und MPL-Seite). Um diese Unterschiede genauer zu untersuchen, wurde die Oberfläche gemappt, d.h., sie wurde abgerastert und an jedem Rasterpunkt wurde ein FTIR-Spektrum gemessen. Um die PTFE-Konzentrationen zu bestimmen, wurden die Intensitäten der C-F Schwingung aufintegriert (Abbildung 24). Diese integrierten Signalintensitäten werden für die Mappings verwendet, in denen die lokalen Hydrophobizitätsunterschiede dargestellt werden.

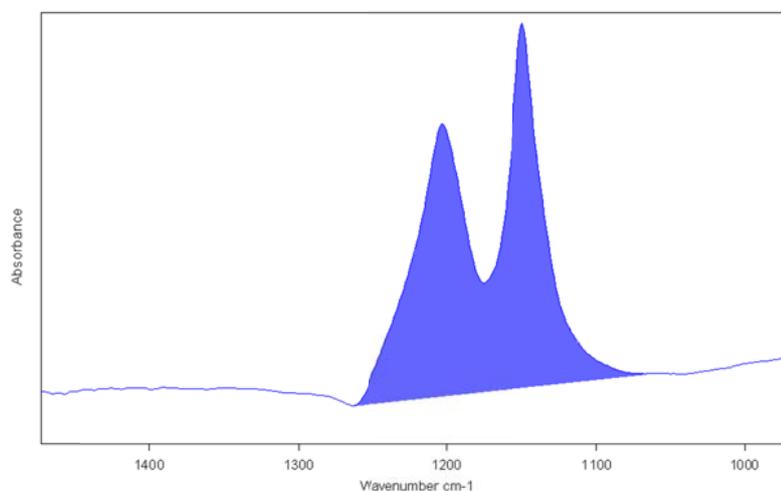


Abbildung 24: FTIR-Spektrum im Bereich der C-F-Schwingung.

In Abbildung 25 ist die Bandenlage der C-F Schwingung anhand der Messung eines Teflonbandes gezeigt. Daneben die Schwingungsbanden der degradierten Proben aus der Referenzzelle Gore Primea (Anodenseite).

Im direkten Vergleich der IR-Spektren zeigen sich bei den Backings (und CCMs) deutlich breitere Banden im Bereich der C-F Schwingungen gegenüber dem reinen PTFE. Die verbreiterten Schwingungsbanden deuten auf stärkere intra- und intermolekulare Wechselwirkungen hin, die aufgrund der anderen Struktur des in den Proben verarbeiteten PTFE auftreten (höhere Heterogenität). Bei den degradierten Proben nimmt die Intensität der C-F Schwingungen ab und die Peaks verschieben zu niedrigeren Wellenzahlen.

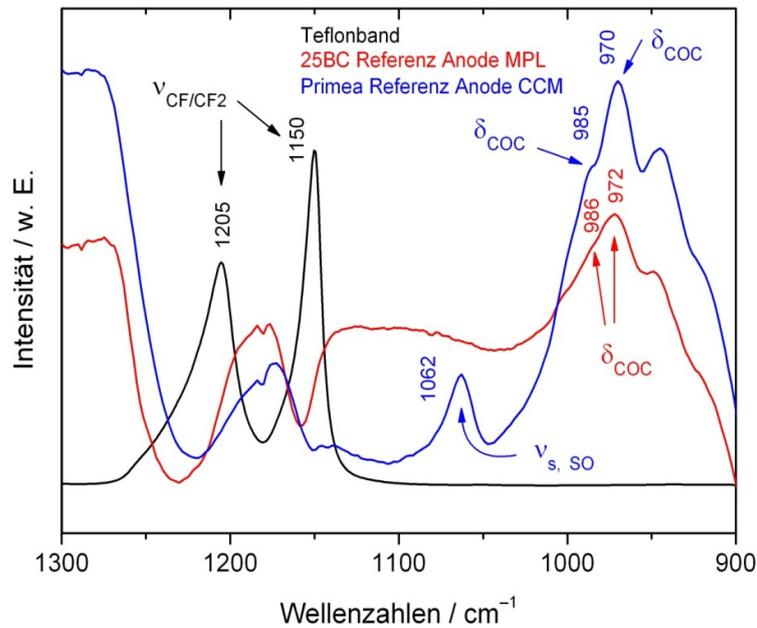


Abbildung 25: Vergleich der IR-Spektren eines reinen Teflonbandes mit degradierten Proben von Primea CCM und Sigracet 25 BC (aus Primea Referenzzelle, Anodenseite) im Bereich von 1300 – 900 cm^{-1}

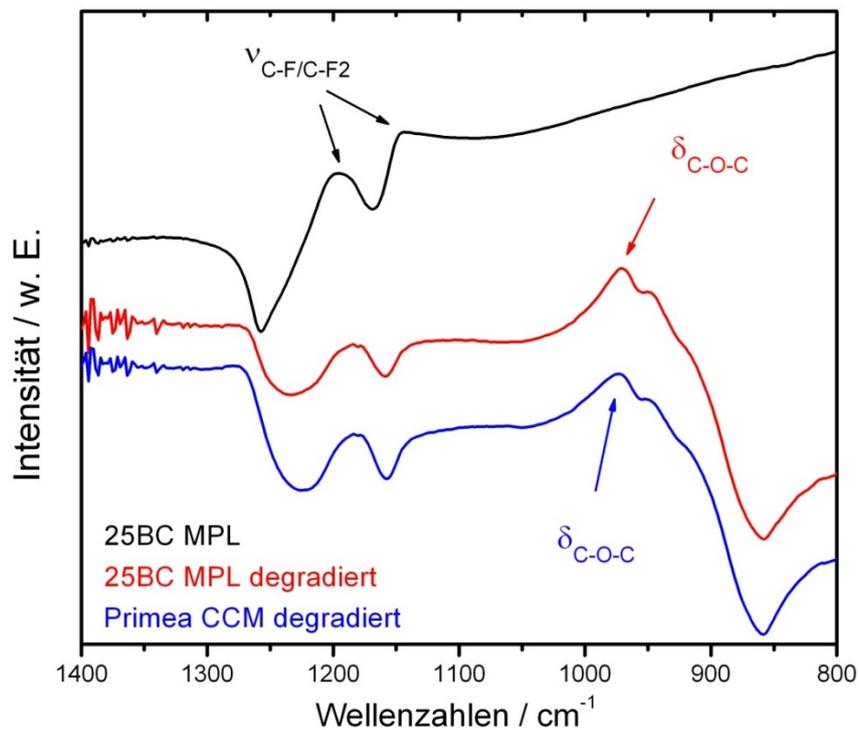


Abbildung 26: Vergleich IR-Spektren von 25BC MPL neu/degradiert, Primea CCM degradiert; C-F und C-O-C Banden

Ebenfalls zu sehen sind C-O-C Banden, welche in den GDLs allerdings nur nach erfolgter Degradation zu erkennen sind (vgl. hierzu auch Abb. 26). Diese stammen vermutlich aus Rückständen der CCM auf der MPL.

In den Spektren in Abbildungen 27 und 28 lassen sich unterschiedlich starke Fortschreitungen der Degradation erkennen. Aber auch ohne Degradation lassen sich Unterschiede der Intensitäten der einzelnen Peaks feststellen.

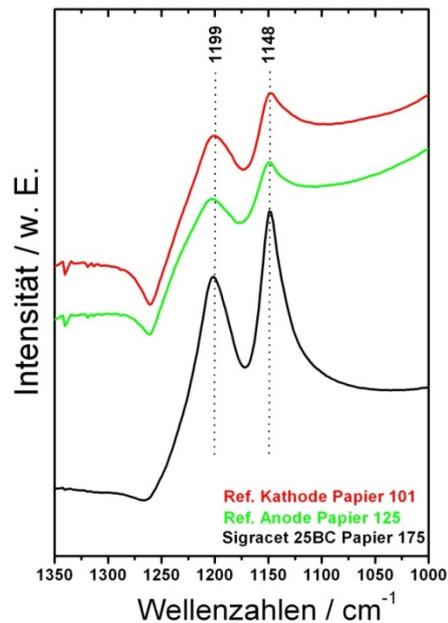


Abbildung 27: C-F Peaks im Sigracet 25BC Papier: neu und nach Degradation in Referenzzelle Primea

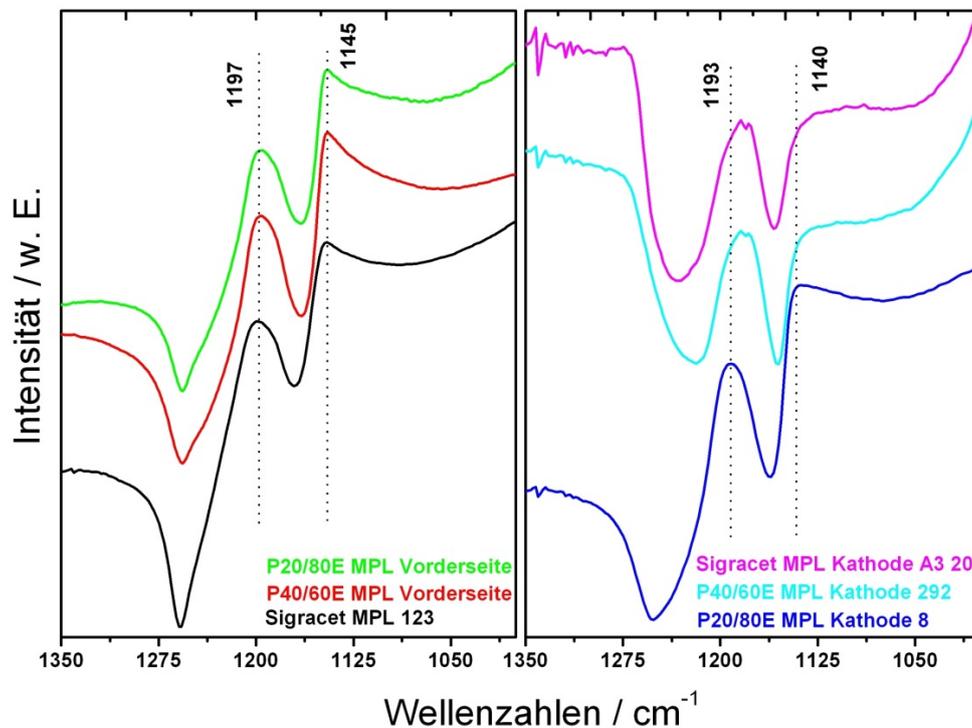


Abbildung 28: Vergleich C-F Peaks der MPL von Sigracet 25BC, P20/80E und P40/60E; links: neu; rechts: degradiert (Kathodenseite)

Abbildung 29 zeigt die Verteilung der PTFE Konzentration auf der Papierseite der GDLs. Es wurden 20 x 20 Punkte mit einer Ortsauflösung von $32 \times 32 \mu\text{m}^2$ in einem Abstand von 2.4 mm zwischen zwei Punkten in beiden Richtungen gemessen.

Bei allen 3 Backings kommt dasselbe Kohlepapier zum Einsatz, wobei sich durch die nachfolgende Behandlung der GDL 25 BC für dieses Backing eine höhere PTFE Konzentration ergeben kann.

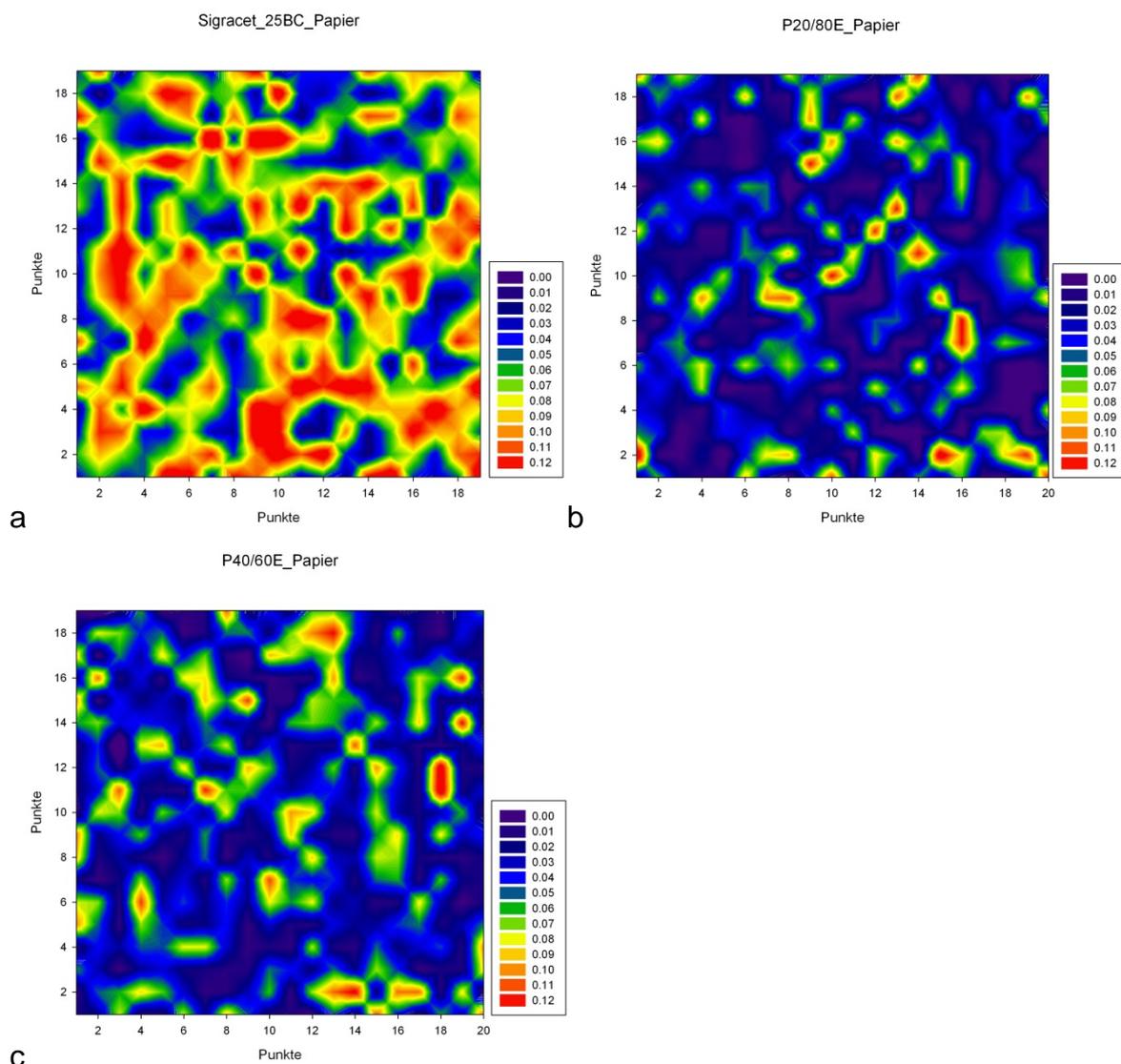


Abbildung 29: FTIR-Mapping der Intensität der C-F-Schwingung gemessen an der Papierseite: a: Referenz GDL (Sigracet 25 BC), b: trockengesprühte MPL mit 20 wt% PTFE, c: trockengesprühte MPL mit 40 wt% PTFE [3, 7], Fläche $48 \times 48 \text{ mm}^2$

Auch an der MPL Seite der Referenz GDL (Abbildung 30a) findet man eine inhomogene Verteilung der hydrophoben Komponente, wobei diese Inhomogenität nicht sehr stark ausgeprägt ist; insbesondere wenn man dies mit der Inhomogenität der trockengesprühten MPL vergleicht. In Abbildung 30b ist die MPL mit 20 wt% PTFE und 80 wt% Kohle, in der Abbildung 30c die MPL mit 40 wt% PTFE und 60 wt% Kohle gezeigt. Alle Mappings sind gleich skaliert. Aufgrund des deutlich höheren

PTFE-Anteils in der trockengesprühten MPL mit 40 wt% PTFE findet man hier auch deutlich höhere Signalintensitäten der C-F-Schwingungen. Die Referenz GDL und die trockengesprühte MPL mit 20 wt% zeigen etwa vergleichbare PTFE Konzentrationen aber einen deutlichen Unterschied in der Homogenität.

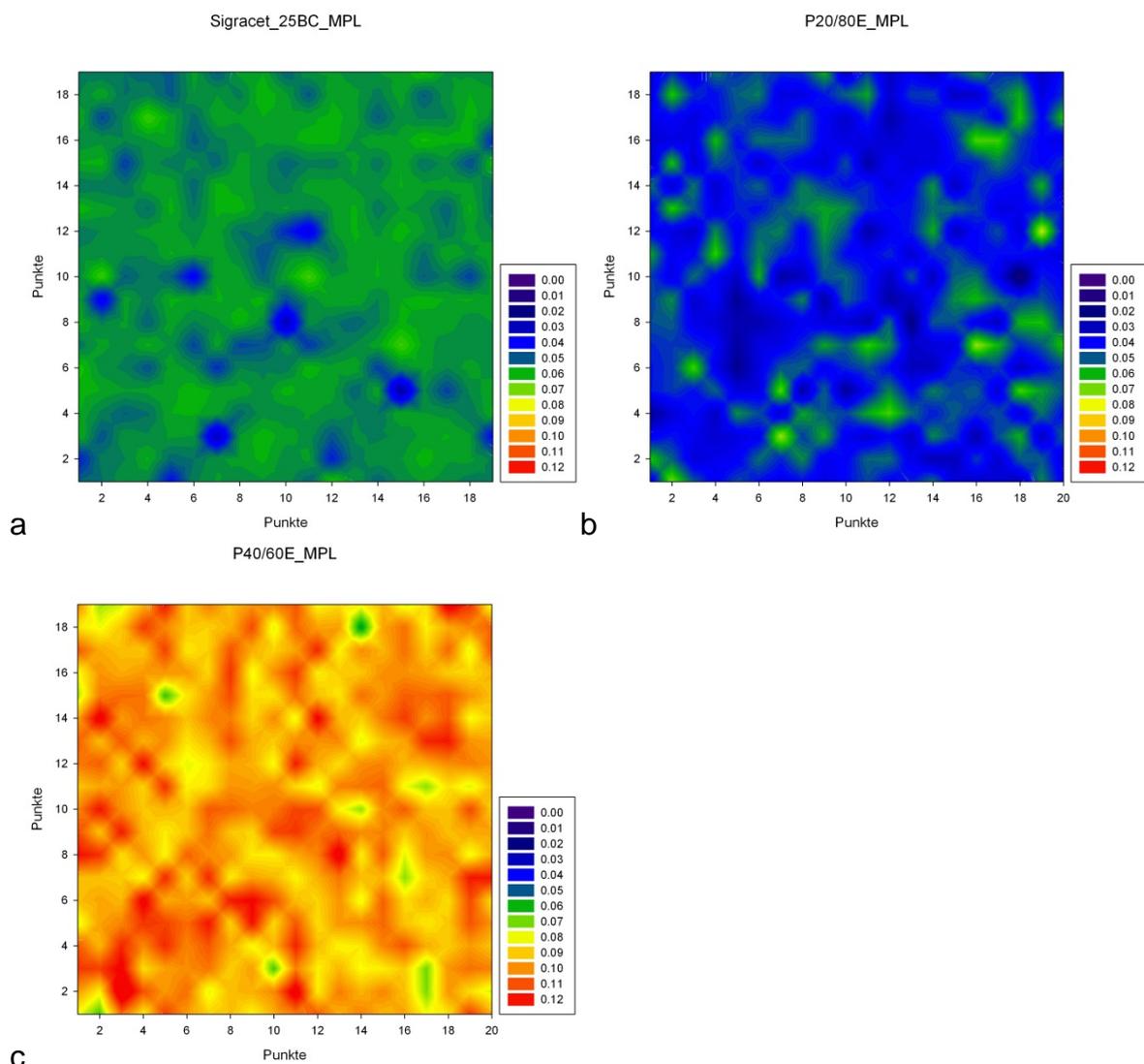


Abbildung 30: FTIR-Mapping der Intensität der C-F-Schwingung gemessen an der MPL-Seite: a: Referenz GDL (Sigracet 25 BC), b: trockengesprühte MPL mit 20 wt% PTFE, c: trockengesprühte MPL mit 40 wt% PTFE [3, 7], Fläche $48 \times 48 \text{ mm}^2$, Fläche $48 \times 48 \text{ mm}^2$

In den Abbildungen 31 und 32 sind FTIR-ATR-Mappings der GDL und der trockengesprühten MPL nach dem Einsatz in der Brennstoffzelle gezeigt.

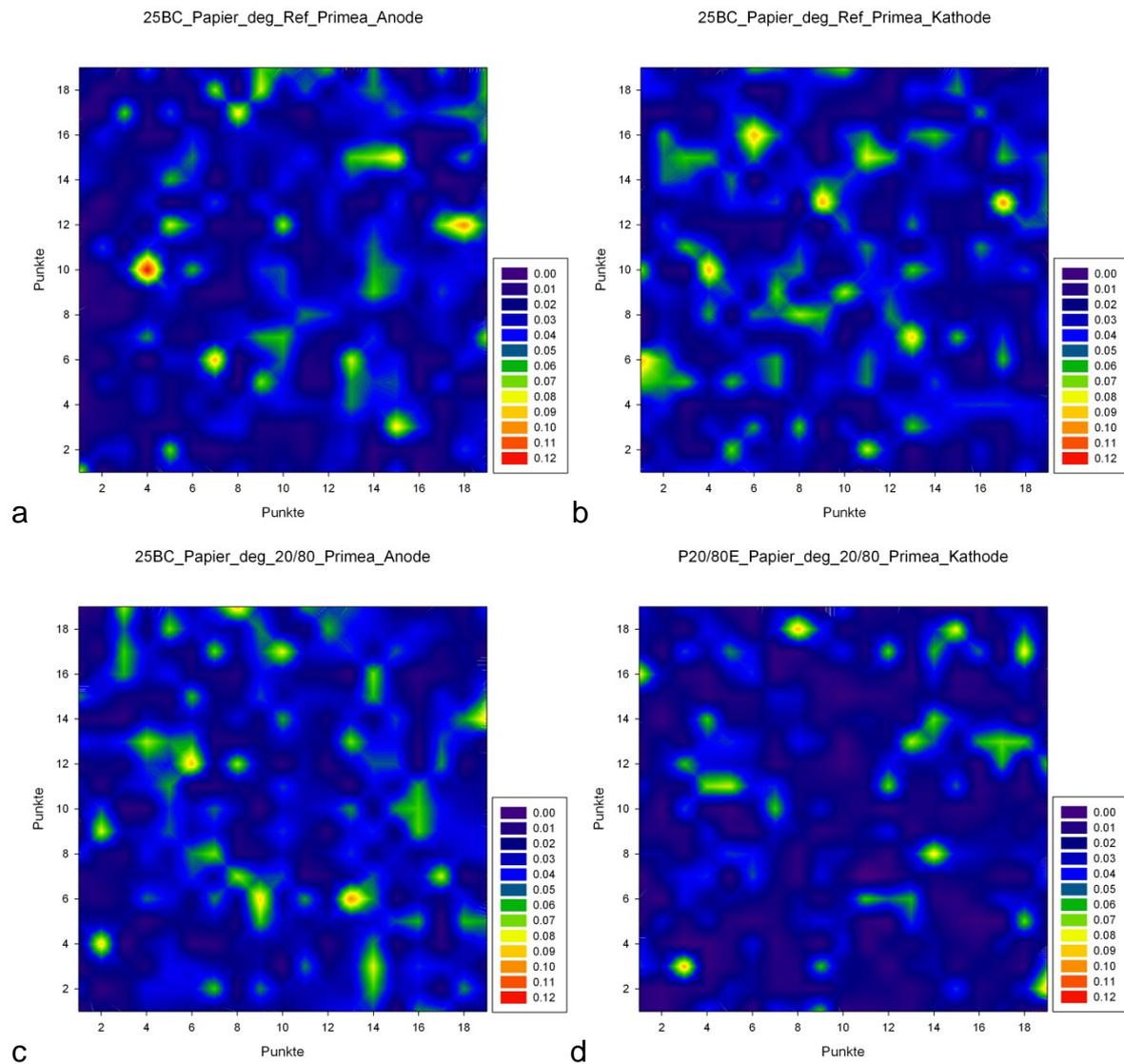


Abbildung 31: FTIR-Mapping der Intensität der C-F-Schwingung gemessen an der degradierten Papierseite: a: Referenz GDL (Sigracet 25 BC) anodenseitig, b: Referenz GDL (Sigracet 25 BC) kathodenseitig, c: Sigracet 25 BC aus P20/80E-Zelle anodenseitig, d: trockengesprühte MPL mit 20 wt% PTFE kathodenseitig [3, 7], Fläche 48 x 48 mm²

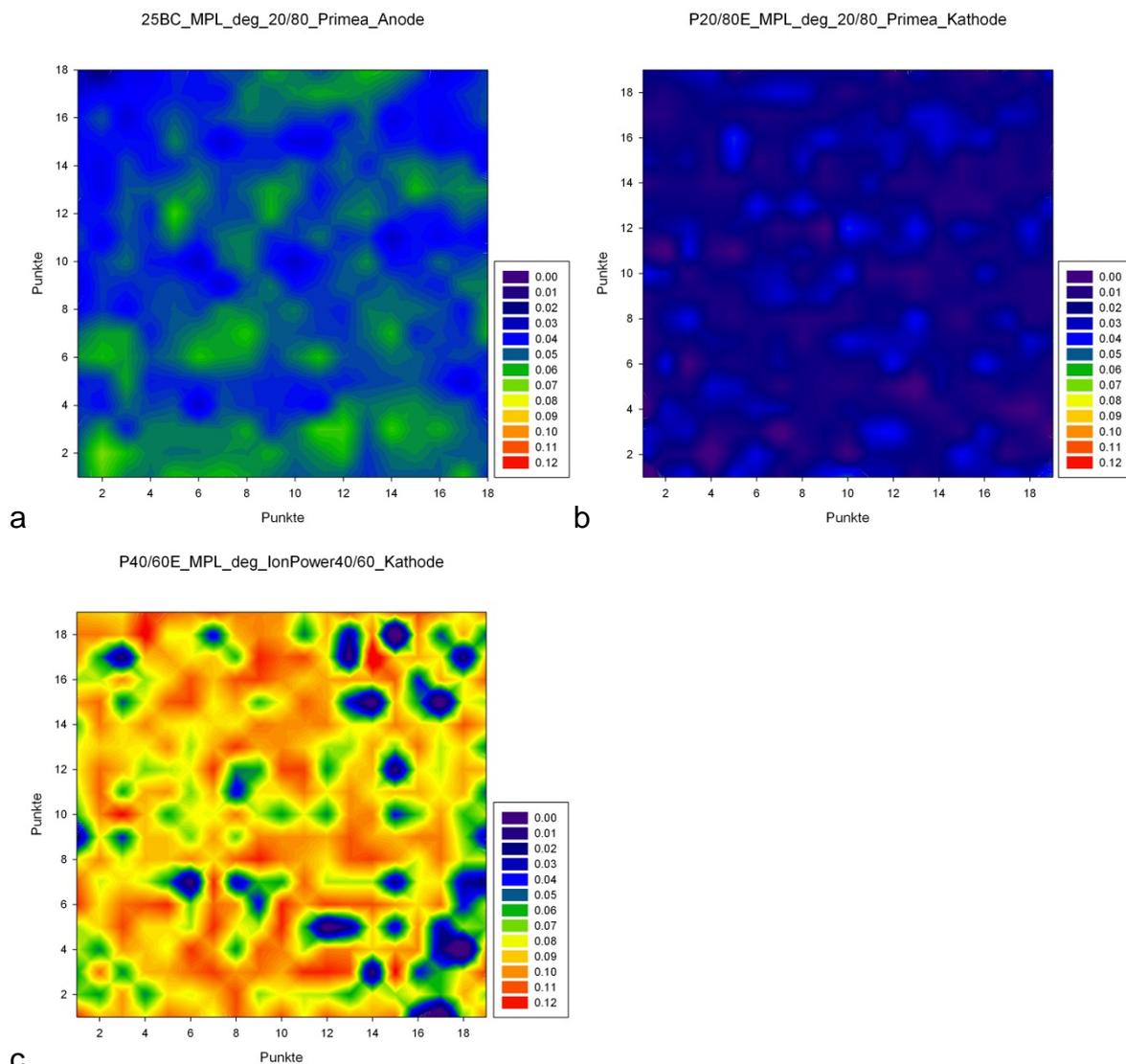


Abbildung 32: FTIR-Mapping der Intensität der C-F-Schwingung gemessen an der degradierten MPL-Seite: a: Sigracet 25 BC aus P20/80E-Zelle anodenseitig, b: trockengesprühte MPL mit 20 wt% PTFE kathodenseitig, c: trockengesprühte MPL mit 40 wt% PTFE kathodenseitig aus Testzelle P40/60E mit IonPower CCM

Wie in Abbildung 5 und 7 gezeigt, verändert sich die Stromdichteverteilung als Folge eines veränderten Wasserhaushaltes in der Zelle. Es ist bekannt, dass das PTFE während des Brennstoffzellenbetriebs partiell zersetzt wird. Die Abbildung 33 zeigt die FTIR Mappings an GDLs, die unterschiedlich lange betrieben wurden. In den Mappings wurde ein Bereich von 150 μm 150 μm mit einem Punktabstand von 25 μm untersucht. Man kann eine Veränderung der Konzentration der hydrophoben Komponenten mit der Betriebszeit deutlich sehen.

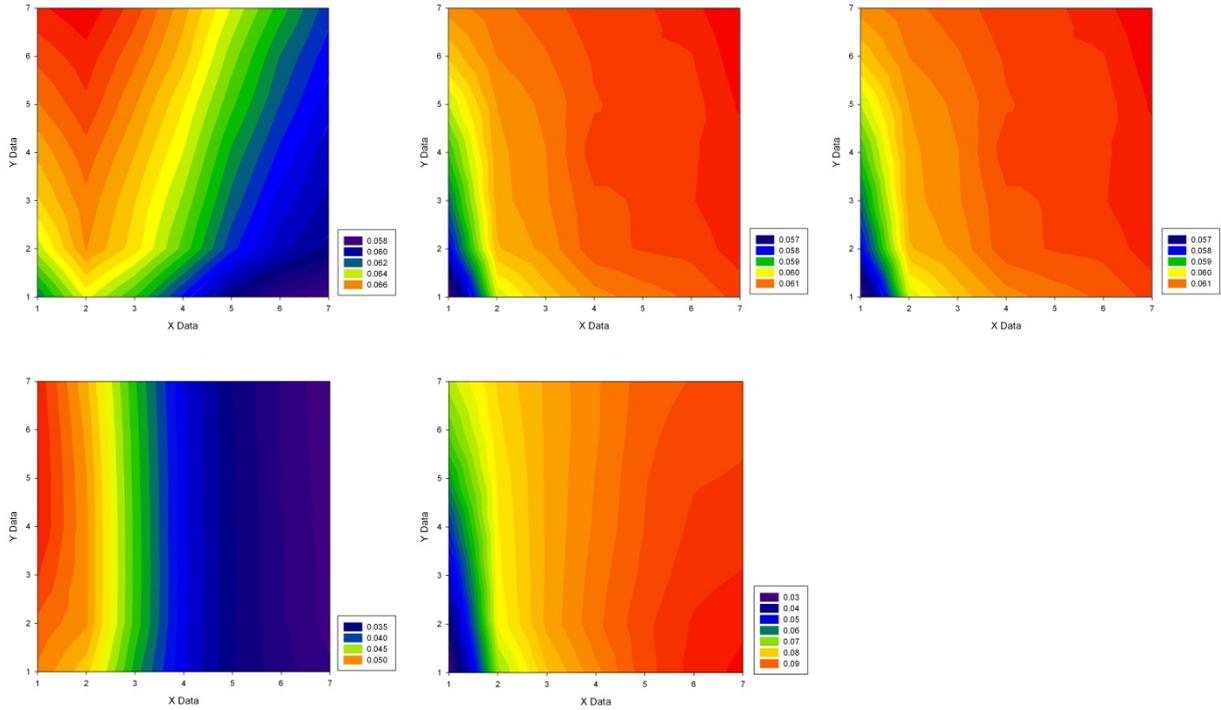


Abbildung 33: FTIR-Mapping der Intensität der C-F-Schwingung gemessen an Sigracet GDLs 25 BC; oben links: nach 300 h; oben Mitte: 600 h; oben rechts: 900 h; unten links: 1000 h und unten Mitte: 1200 h [2, 15, 16], Fläche 150 x 150 μm^2

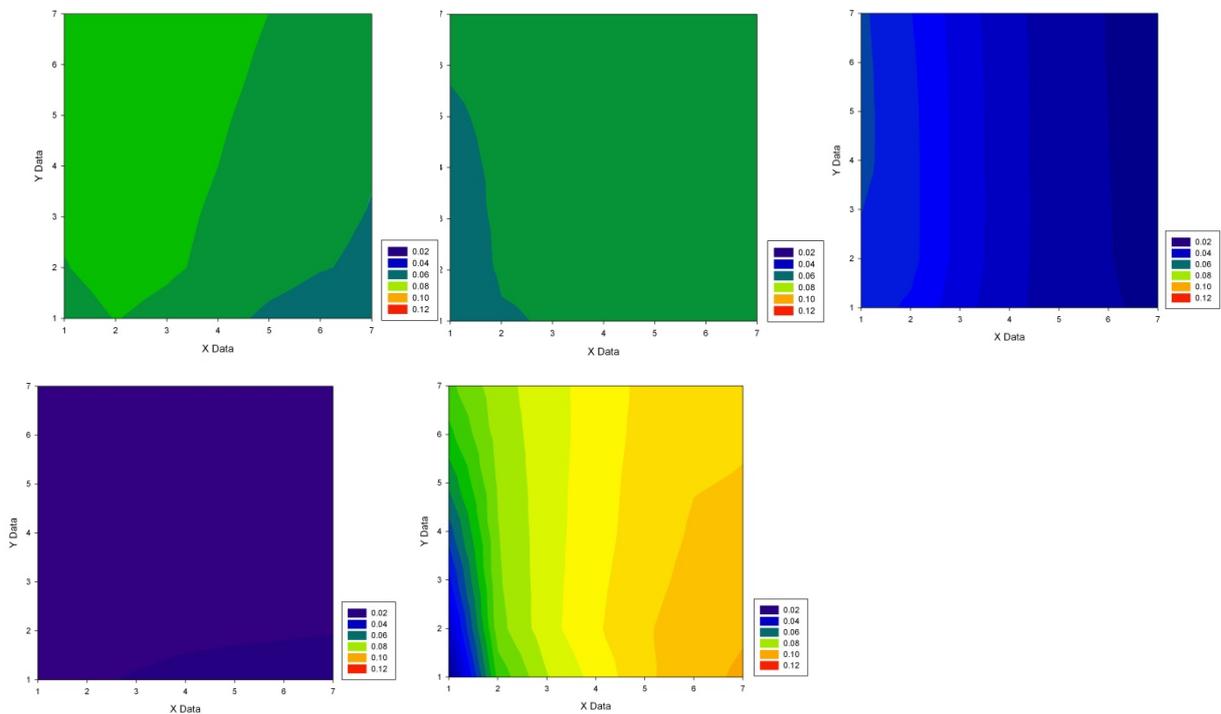


Abbildung 34: Gleiche FTIR-Mapping der Intensität der C-F-Schwingung wie in Abbildung 33, aber einheitlich normiert

Mit dem neuen Focus Plane Array (FPA) Detektor für das FTIR-Mikroskopie ist es jetzt möglich, diese Degradation mit hoher Ortsauflösung zu untersuchen. In der Abbildung 35 sind die Untersuchungen an der GDL mit verschiedenen Auflösungen dargestellt. Bei hoher Ortsauflösung ist in dem Mapping eine einzelne Kohlefaser gut zu erkennen.

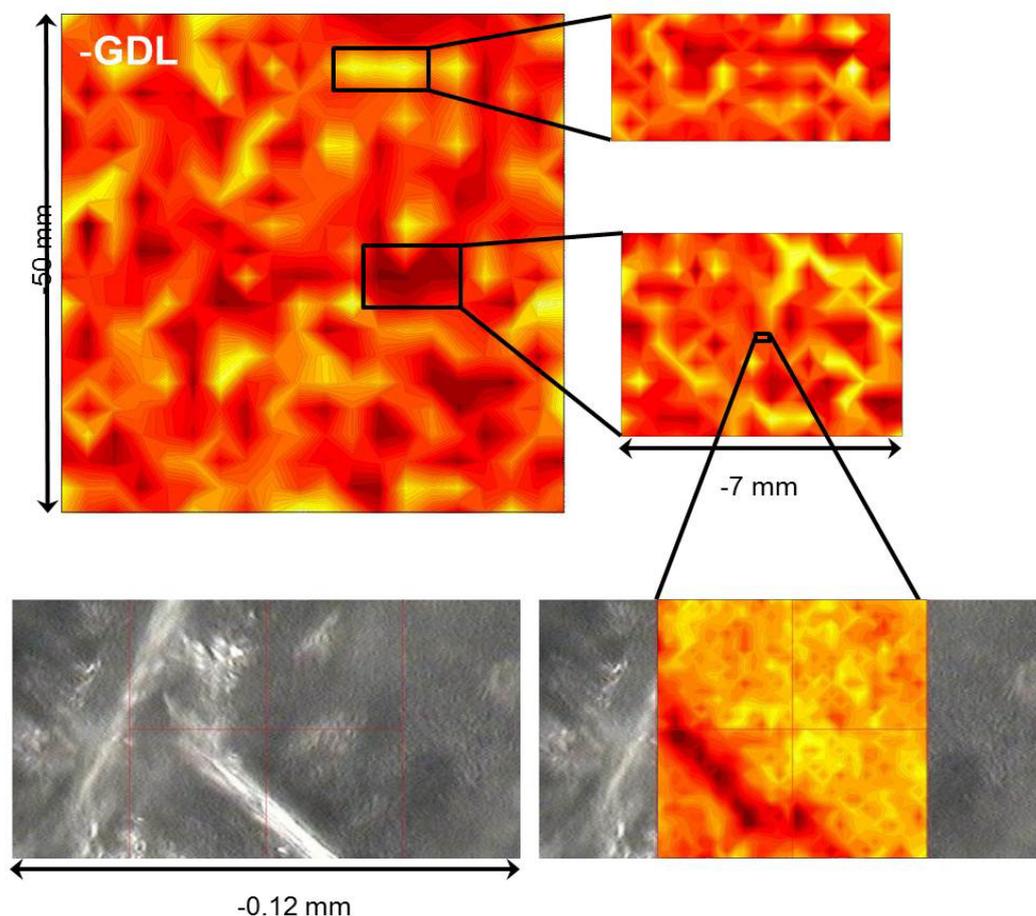


Abbildung 35: FTIR-ATR Mappings einer GDL 25 BC mit unterschiedlichen Ortsauflösungen, oben mit dem klassischen Detektor und unten rechts mit dem FPA Detektor gemessen, unten links optisches Mikroskopiebild des mit dem FPA untersuchten Bereiches [1, 6, 8]

Ergänzend zu der hauptsächlich durchgeführten Untersuchung der GDL mittels XPS und FTIR wurden die auch mit AFM (s.o.) und Ramanspektroskopie untersucht. In der Abbildung 36 ist ein typisches Ramanspektrum von der Papierseite der Referenz GDL 25 BC zu sehen. In den Spektren sind neben den dem PTFE zuzuordnen Schwingungsmoden auch zwei Peaks die dem Kohlenstoff zuzuordnen sind zu sehen. Inwieweit die beiden Kohlenstoffsignale den verschiedenen Bestandteilen in der GDL zuzuordnen werden können wurde im Rahmen des Projektes nicht untersucht, wird aber Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Es ist zu erwarten, dass in den Kohlefasern ein größerer Anteil geordneten Kohlenstoffs vorhanden ist, während das carbon black einen im Vergleich höheren Anteil ungeordneten Kohlenstoffs aufweisen wird.

Für ein Mapping der PTFE Verteilung mittels Ramanspektroskopie wurde der Bereich der PTFE Schwingungsmoden und für die Kohle-Verteilung (incl. der Kohlefasern) die beiden in Abbildung 36 gezeigten Kohlenstoffsignale verwendet. Ein solches Mapping für PTFE und

Kohle ist in der Abbildung 37 zusammen mit dem zugehörigen optischen Mikroskopiebild gezeigt. Das Überlagerungsbild eines weiteren Mappings ist in der Abbildung 38 gezeigt.

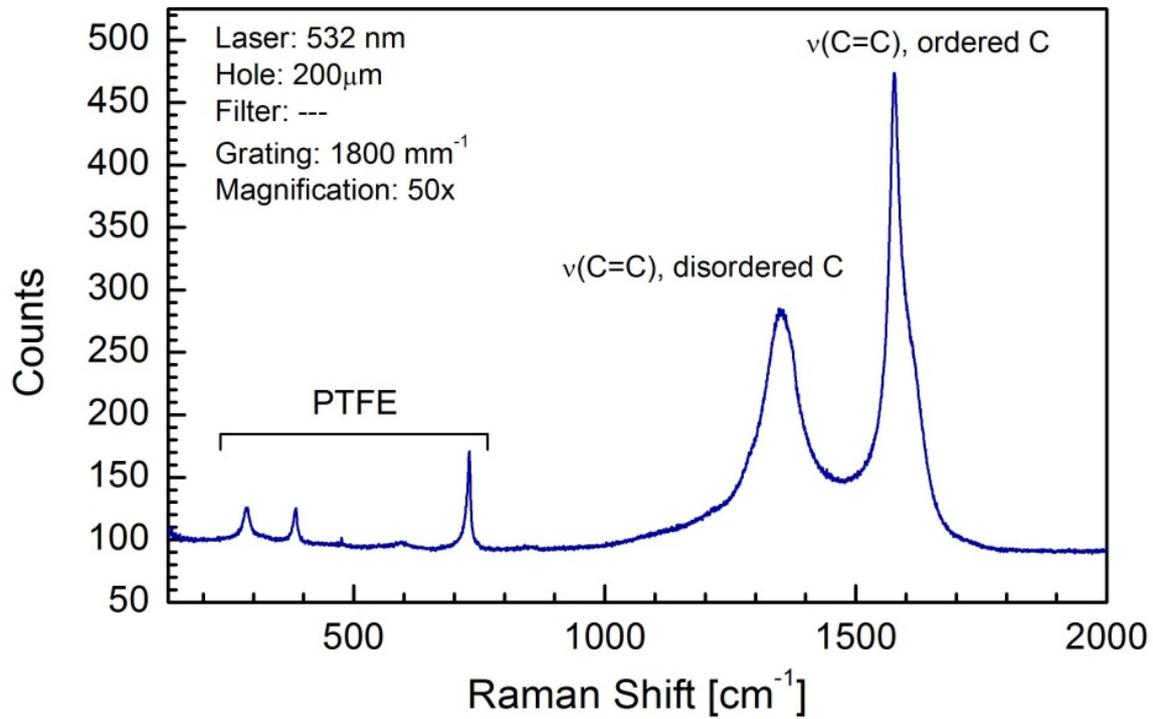


Abbildung 36: Ramanspektrum GDL 25BC Papierseite Papierseite [6]

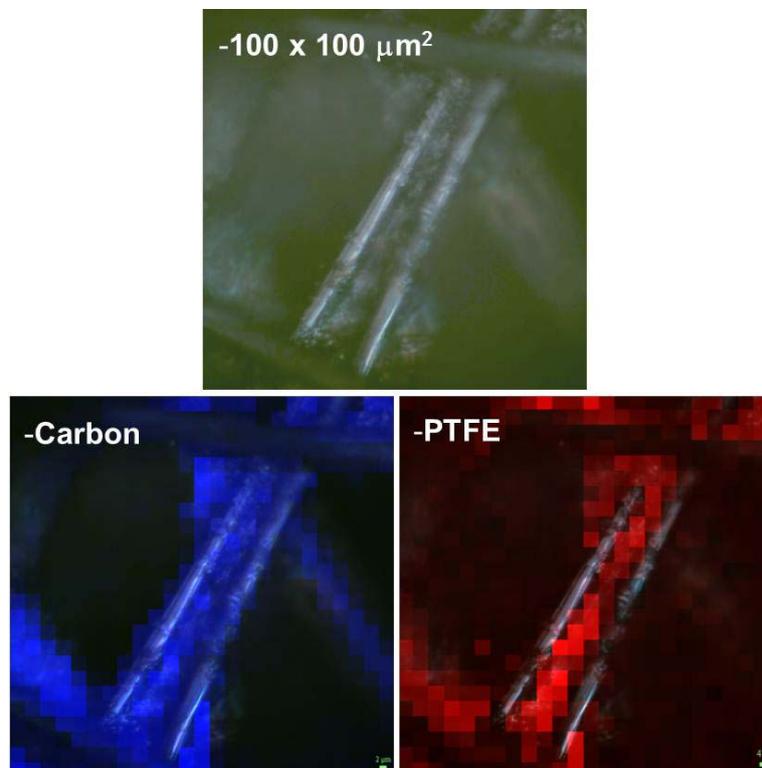


Abbildung 37: Ramanmapping GDL 25BC Papierseite, oben: Mikroskopiebild, unten links: Kohlenstoff, unten rechts: PTFE [6]

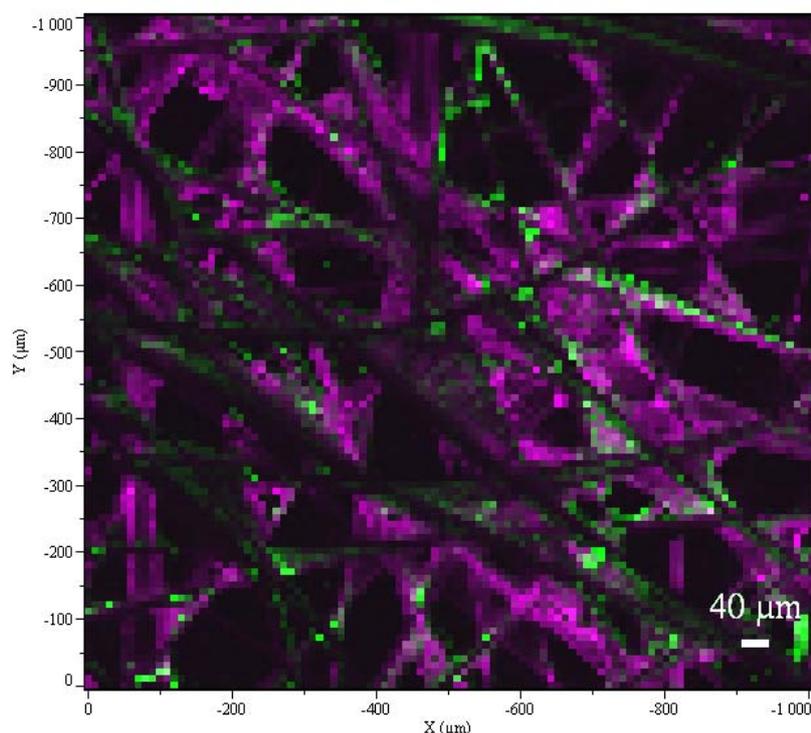


Abbildung 38: Ramanmapping GDL 25BC Papierseite, grün: PTFE, violett: Kohlenstoff [6]

II.1.5. Arbeitspaket: 2.3 In-situ Charakterisierung MPL

Vergleich des Stands des Vorhabens mit Trockengesprühte mikroporöse Lagen (MPL)

In dem Projekt wurden sowohl die Referenz-GDL 25 BC von SGL Carbon als auch GDLs mit MPLs, die mittels des DLR-Trockensprühverfahrens hergestellt wurden, untersucht. Bei dem DLR-Trockensprühverfahren wird die MPL in einem Stickstoff Gasfluss auf einen Träger oder das Backing trocken gesprüht. Als Trägergas wird dabei ein Inertgas - hier Stickstoff – eingesetzt, das die aufzusprühenden Partikel auf die Probe/Träger transportiert. Ein großer Vorteil im Vergleich zu den sonst üblichen nassen Präparationsverfahren ist, dass keine Suspensionen entwickelt werden müssen und auch keine Trocknung der Schichten erforderlich ist, wodurch die Anzahl der Prozessparameter, die einen Einfluss auf die Schicht haben geringer ist, insbesondere aber die bei der Trocknung beobachteten Änderungen in der Schicht vermieden werden können. Als Backing für die Proben mit den trocken gesprühten MPLs wurde das Kohlepapier Sigracet SGL 25 BA von SGL Carbon verwendet; dieses ist auch bei dem Referenzmaterial SGL 25 BC die Trägerschicht für die MPL.

Beim DLR wurden zwei verschiedene trocken gesprühte MPL hergestellt: eine mit 20 wt% PTFE und 80 wt% Kohle, die andere mit 40 wt% PTFE und 60 wt% Kohle. Diese Proben wurden kathodenseitig zum einen mit der CCM von Gore und zusätzlich mit einer CCM von IonPower in $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Einzelzellen getestet. An der Anode wurde die Referenz-GDL Sigracet SGL 25BC eingesetzt.

In der Referenzzelle befindet sich die CCM zwischen zwei Sigracet 25BC Gasdiffusionlagen. Die Anodenseite wird mit einer 0,4 mm starken Dichtung abgedichtet. Die Zelle wird von den beiden Endplatten zusammengehalten, in die das Flowfield eingefräst ist. Für die im Folgenden gezeigten Versuche wurde ein modifizierter Einfach-Mäander (Abbildung 3) verwendet. In diesem wurden jeweils drei Kanäle im Einfach-Mäander durch Ausfräsen der Stege verbunden. Weiterhin getestet wurden der ursprüngliche Einfachmäander und ein modifiziertes Flowfield mit 5 parallelen Kanälen (s. Abbildung 39), sowie die neu entwickelten Zellen mit Einfach, 3-fach und 5-fach Mäander (die allerdings erst gegen Projektende zur Verfügung standen).

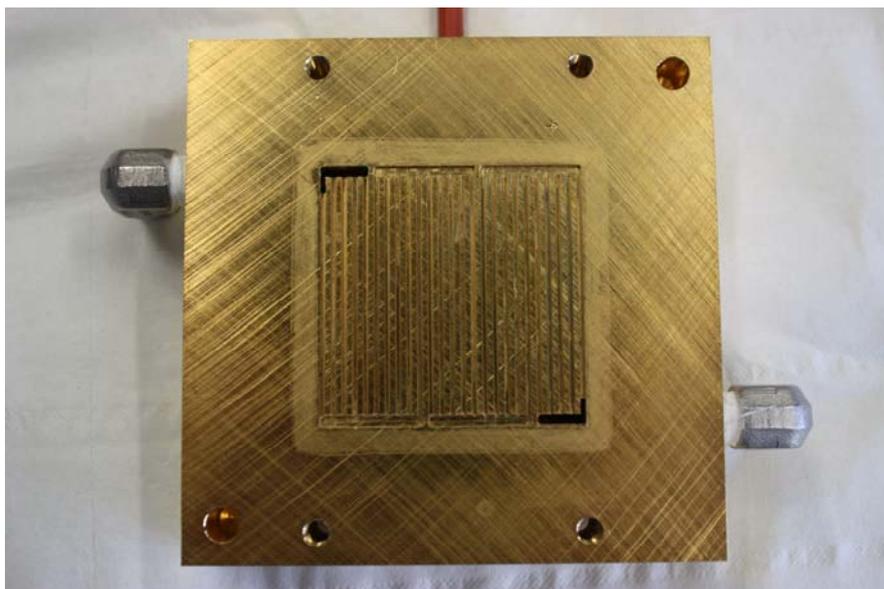


Abbildung 39: *Modifiziertes Flowfield mit 4 parallelen Gaskanälen*

Bei den Versuchen zeigte sich, dass der große Druckabfall in dem Einfachmäander beim Betrieb mit sehr dünnen Membranen, wie der Primea-CCM, zu zu großen Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode führen konnten. Beim Betrieb des Gasverteilers mit 5 parallelen Kanälen traten ebenfalls Probleme auf, die zu einer Zerstörung einiger MEAs führten. Daher wurde für die vergleichenden Untersuchungen der drei GDL der modifizierten Gasverteiler mit drei parallelen Kanälen ausgewählt.

Zum Einfahren der Zelle wurden die Gasdurchflüsse für eine Stromdichte von 1 A/cm^2 (effektiv 25 A) eingestellt, bei einem überstöchiometrischen Betrieb von $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$ auf der Anodenseite und $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ auf der Kathodenseite. Die Befeuchter- und Zelltemperatur wurden gemeinsam auf 80°C Betriebstemperatur hochgefahren um eine 100%-ige Befeuchtung der Zelle zu gewährleisten. Der Zelle wurde ein konstantes Potential vorgegeben, welches Schrittweise von der Leerlaufspannung auf 500 mV gesenkt wurde. Während des Einfahrens werden die Zellen bei einem vorgegebenen Potential von 500 mV betrieben, bis sich ein stabiler Betrieb einstellt (ca. 1 Tag).

Bei der Versuchsdurchführung wird in den galvanostatischen Betrieb gewechselt, wobei durch Verwendung einer Last verschiedene Ströme eingestellt werden und die jeweilige Spannung, die sich nach einer bestimmten Zeit eingestellt hat, notiert wird,

um eine Kennlinie zu erhalten. Die Versuche werden für jede Zelle bei verschiedenen Graden der Befeuchtung durchgeführt.

Referenzzelle Gore Primea

Es wurde eine Einzelzelle mit einem Dreifach-Mäander (vergoldet) als Flowfield (an Anoden- und Kathodenseite) mit einer kommerziellen Gore Primea CCM zwischen zwei Sigracet 25BC Backings (eine GDL) bestückt.

Nach dem Einfahren wurde die erste Kennlinie im galvanostatischen Betrieb gefahren. Dabei wurde zu Beginn ein Strom von 19,5 A eingestellt, bei entsprechender Stöchiometrie der eingestellten Gasströme. Die Einstellung wurde für 5 min gehalten um einen stabilen Spannungswert zu erhalten. Der Strom wurde in Schritten von 1 A gesenkt, wobei ab einem Strom von 6,5 A die Gasdurchflüsse nicht mehr verringert wurden (entsprechend 68 ml H₂, 216 ml Luft), da die Flow Controller im Teststand kleinere Durchflüsse nicht mehr genau regeln können. Nach einem erreichten Strom von 1,5 A wurde in den Leerlauf geschaltet und anschließend der Strom in Schritten von 2 A wieder erhöht.

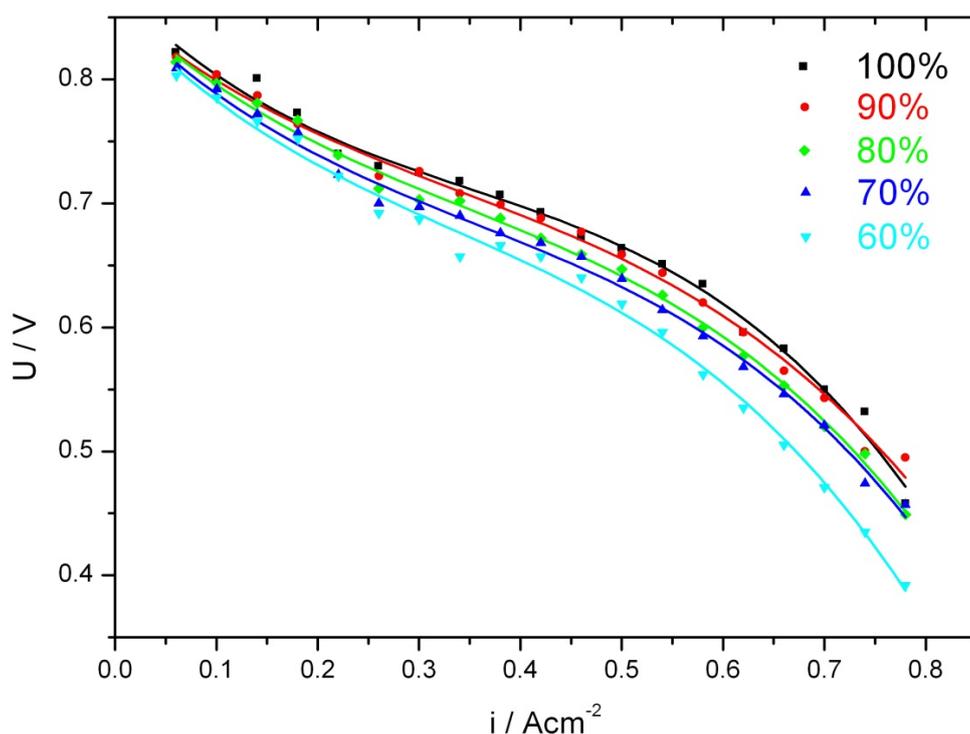


Abbildung 40: Kennlinien der Gore Primea CCM mit zwei SGL 25 BC GDL bei Variation der Feuchte

Nach Ende der Kennlinie wurde wieder in den potentiostatischen Betrieb gewechselt, der 500 mV Zellspannung und einer entsprechender Gasversorgung für 1 A/cm² beinhaltet. Die Temperatur der Gasbefeuchter wurde, bei gleichbleibender Zelltemperatur von 80°C, auf 77,4°C herabgesetzt, was einer relativen Feuchte von 90% entspricht. Bei eingestellter Befeuchtung wurde die nächste Kennlinie gefahren. Die Befeuchtung wurde bis zu 50% relativer Feuchte variiert. Außerdem wurden drei

weitere Kennlinien bei 60°C Zelltemperatur und relativer Feuchte zwischen 100% und 80% erstellt.

Wie in der Abbildung 40 zu sehen ist, führt die Reduktion der Feuchte zwar zu einem Leistungsverlust; dieser ist aber in der Referenzzelle mit der Gore Primea CCM relativ gering.

Testzelle P20/80E Gore Primea

Der Aufbau der Zelle entsprach dem der Referenzzelle mit Ausnahme des Backings auf der Kathodenseite. Hier wurde das P20/80E-Backing (trockengesprühte MPL mit 20 wt% PTFE und 80 wt% Kohle auf SGL 25 BA) verwendet.

Es wurde eine Kennlinie bei 100% relativer Feuchte gefahren. Gegen Ende der Kennlinie erfolgte ein Abbruch der Messungen wegen einem Defekt in der Zelle (Loch in Membran). Hier war eine Variation der Feuchte nicht möglich. Die Ursache für die Entstehung des Lochs in der Membran konnte nicht geklärt werden.

Testzelle P40/60E Gore Primea

Es wurde eine weitere Zelle mit dem P40/60E-Backing (trockengesprühte MPL mit 40 wt% PTFE und 60 wt% Kohle auf SGL 25 BA) auf der Kathodenseite bestückt. Nach der Messung einer Kennlinie bei 100% relativer Feuchte lieferte die Zelle nur noch eine relativ niedrige Zellspannung, die auf ein Loch schließen ließ, was sich nach Ausbau der Zelle auch bestätigte. Dennoch wurden weitere Kennlinien bei 90%, 70%, 50% und zum Schluss noch einmal 100% relativer Feuchte gemessen. Die Aussagekraft der Kennlinien ist allerdings sehr begrenzt. Beim Fahren der Kennlinien im galvanostatischen Betrieb traten große Schwankungen der erhaltenen Spannung auf, die sich nicht auf einen eindeutigen Wert einpendelte (Abbildung 41). Die Kennlinien wurden stets relativ früh wegen Abfalls oder sogar Umkehr der Zellspannung beendet. Zu jeder Befeuchtungseinstellung wurde ebenso eine Kennlinie im potentiostatischen Betrieb gemessen um eine höhere Stabilität der Messwerte zu erhalten. Hierbei wurde der Gasdurchfluss konstant für einen theoretischen Wert von 1 A/cm^2 eingestellt. Das Verhalten der Zelle weist ebenfalls auf ein Loch in der Membran hin. Daher wurden die Kennlinienmessungen in einem überstöchiometrischen Betrieb wiederholt. Die Zelle mit diesem stark überstöchiometrischen Betrieb kann auch in Anwesenheit eines Membranloches stabilen Betrieb bis ca. $0,5 \text{ A/cm}^2$ zeigen, da die Zelle mit ausreichenden Gas versorgt wird. Das Loch in der CCM führt dazu, dass die Kennlinien mit zunehmender Betriebszeit einen deutlichen Leistungsverlust zeigen, sowie der Verlauf der Kennlinien von einem typischen Verhalten abweicht (Abbildung 42).

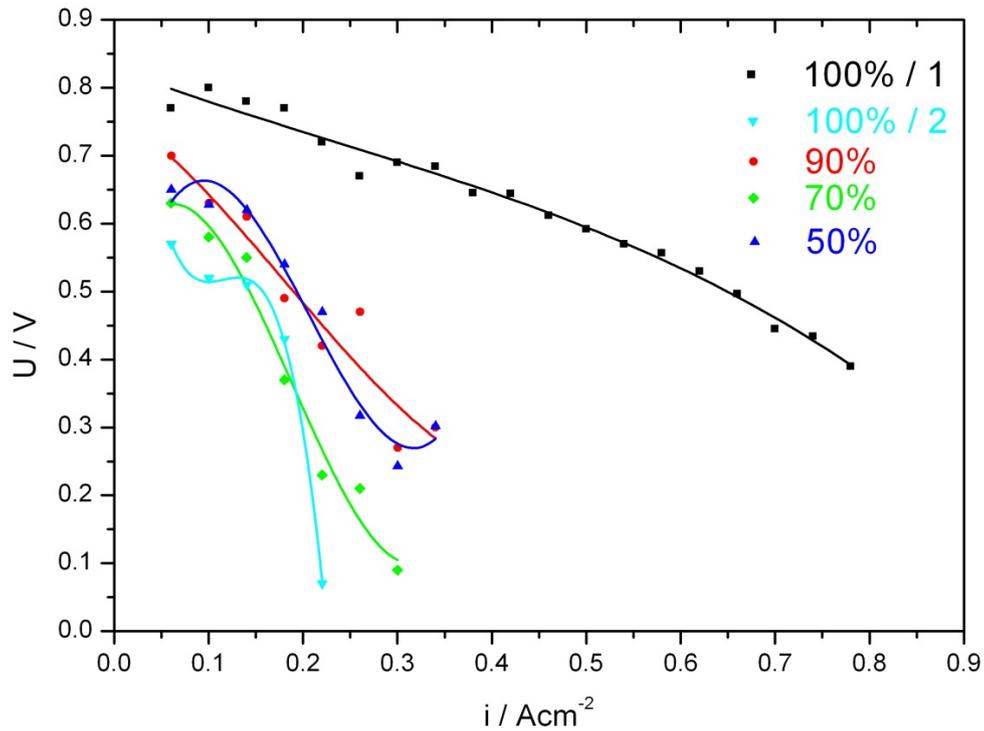


Abbildung 41: Kennlinien der Gore Primea CCM mit SGL 25 BC GDL an der Anode und einer trockengesprühten MPL (40% PTFE + 60% Kohle) + SGL 25 BA an der Kathode bei Variation der Feuchte (galvanostatisch gemessen)

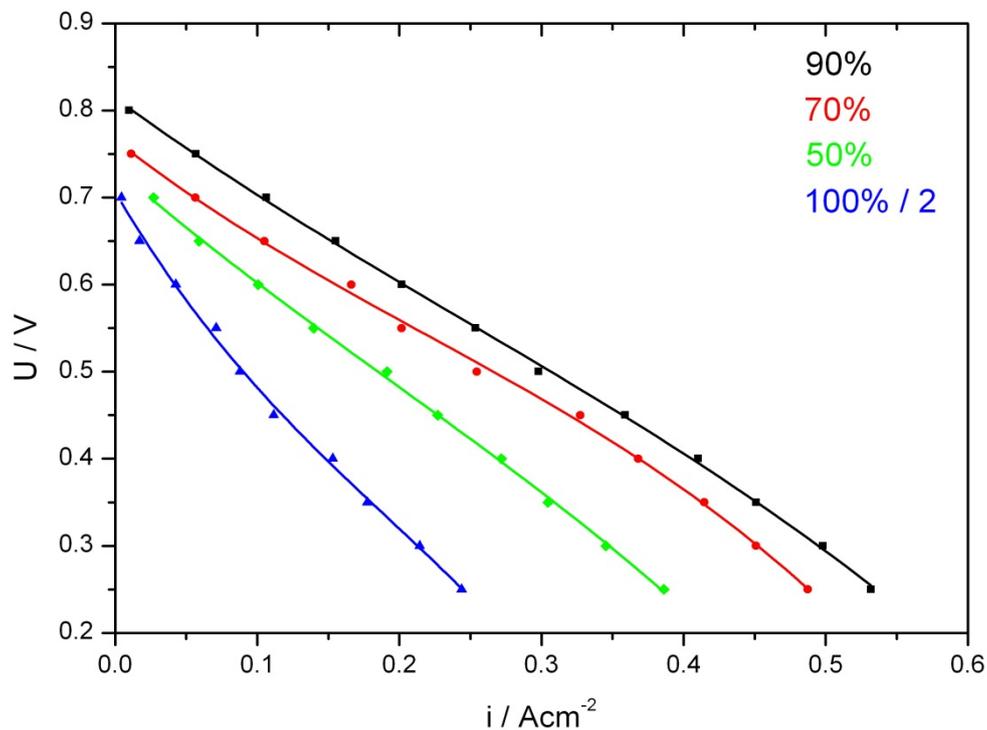


Abbildung 42: Kennlinien der Gore Primea CCM mit SGL 25 BC GDL an der Anode und einer trockengesprühten MPL (40% PTFE + 60% Kohle) + SGL 25 BA an der Kathode bei Variation der Feuchte (potentiostatische gemessen)

Die Ursache für die Lochbildung in der Gore Primea CCM bei der Verwendung der selbst hergestellten GDL konnte nicht endgültig geklärt werden und soll weiter untersucht werden. Die gleichen Experimente wie mit der Gore Primea CCM wurden auch mit einer IonPower CCM durchgeführt, die eine gute mechanische Stabilität gezeigt hatte. In der eingesetzten IonPower CCM hat die Membran eine Dicke von 50 μm und ist damit deutlich dicker als die Gore CCM.

Referenzzelle IonPower

Bei einer weiteren Referenzzelle mit Ion Power CCM wurden zusätzlich die Endplatten gegen Einfach-Mäander Flowfields ausgetauscht. Als Backings kamen wieder zwei Sigracet 25BC zum Einsatz. Verspannt wurde die Zelle mit einem Anzugsmoment von 5 Nm. Das geringere Moment wurde gewählt, weil sich bei den vorherigen Zellen das Flowfield stark in das Backing eindrückte und die dadurch entstandene mechanische Schädigung ein Grund für das frühe Ausfallen der Zellen gewesen sein könnte.

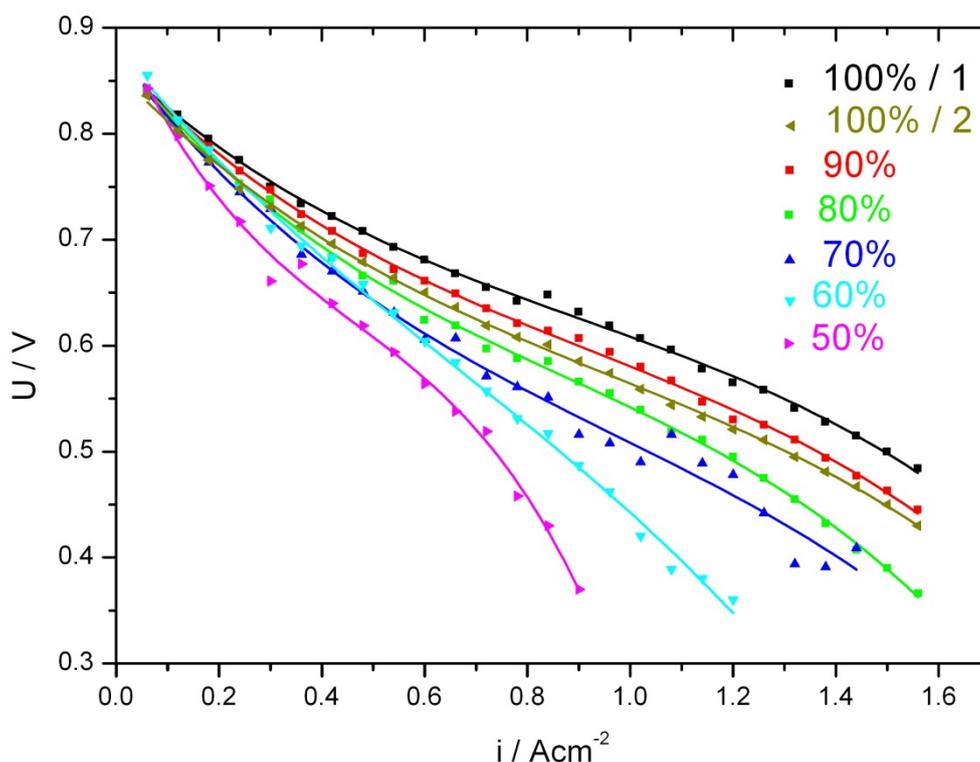


Abbildung 43: Kennlinien der IonPower CCM mit zwei SGL 25 BC GDL bei Variation der Feuchte

Nach Einfahren der Zelle wurden wieder Kennlinien bei verschiedenen Befeuchtungsgraden gemessen. Aufgrund höherer Leistungsausbeute im Vergleich zu den vorherigen Zellen, wurde die Wahl der Messpunkte verändert. Zum Erstellen der Kennlinie wurde der erste Spannungswert bei einer Last von 1,5 A gemessen. Der Strom wurde dann linear in Schritten von 1,5 A erhöht, bis maximal 39 A. Die Reaktionsgase wurden dabei wieder entsprechend überstöchiometrisch ($\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$

und $\lambda_{\text{Luft}} = 2$) zugeführt. Für kleine Ströme wurde der Gasfluss aber nie unter 63 ml H_2 und 200 ml Luft gesenkt. Die relative Feuchte der Gase wurde für die erste Kennlinie auf 100% eingestellt und für die folgenden Kennlinien bis auf 50% gesenkt. Nachdem die Zelle bis dahin keine signifikante Schädigung aufwies, wurde noch einmal eine Kennlinie bei 100%-iger Befeuchtung gemessen.

Analog zu der IonPower Referenzzelle, wurden auch MEAs mit der IonPower CCM, anodenseitig der SGL 25 GDL und kathodenseitig mit den beiden GDLs mit trockengesprühten MPLs eingesetzt und in der Zelle mit dem Einfach-Mäander, getestet.

Auch bei der IonPower CCM führt die Reduktion der Feuchte zu einer Reduktion der Leistung, wobei der Effekt bei der IonPower CCM erwartungsgemäß deutlich ausgeprägter ist als bei der Gore Primea CCM.

Testzelle P40/60E IonPower

Analog zu der Testzelle P40/60E Gore Primea wurde in dieser Zelle, dass Kathodenbacking durch die selbsthergestellte GDL P40/60E-Backing (trockengesprühte MPL mit 40 wt% PTFE und 60 wt% Kohle auf SGL 25 BA) ersetzt und die Kennlinien bei verschiedenen Feuchten gemessen. Diese Kombination von GDL und CCM erwies sich als stabil.

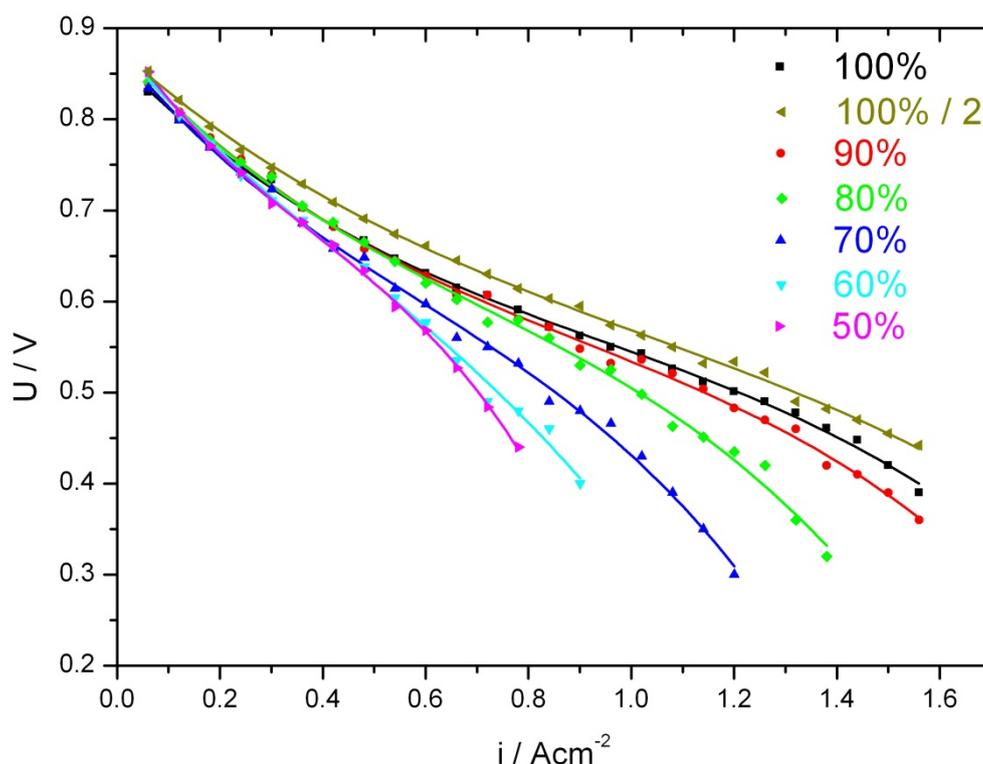


Abbildung 44: Kennlinien der IonPower CCM mit SGL 25 BC GDL an der Anode und einer trockengesprühten MPL (40% PTFE + 60% Kohle) + SGL 25 BA an der Kathode bei Variation der Feuchte

Gegenüberstellung unterschiedlicher Backings

Beim direkten Vergleich (bei 100% relativer Feuchte) der Referenz- u. Testzellen mit Gore Primea CCM zeigen sich erst bei höheren Stromdichten eindeutige Unterschiede. Dabei liegt die Kennlinie der Referenzzelle von den Spannungswerten über den Kennlinien der Testzellen. Unter den Testzellen lässt sich feststellen, dass die Zelle mit P20/80E-Backing leicht höhere Spannungswerte liefert als die Zelle mit P40/60E-Backing. In Abbildung 45 ist zum weiteren Vergleich die Kennlinie einer Referenzzelle mit einer IonPower CCM aufgetragen. Diese zeigt bei niedrigen Stromdichten die höchsten Spannungswerte; zu höheren Stromdichten aber einen steileren Abfall.

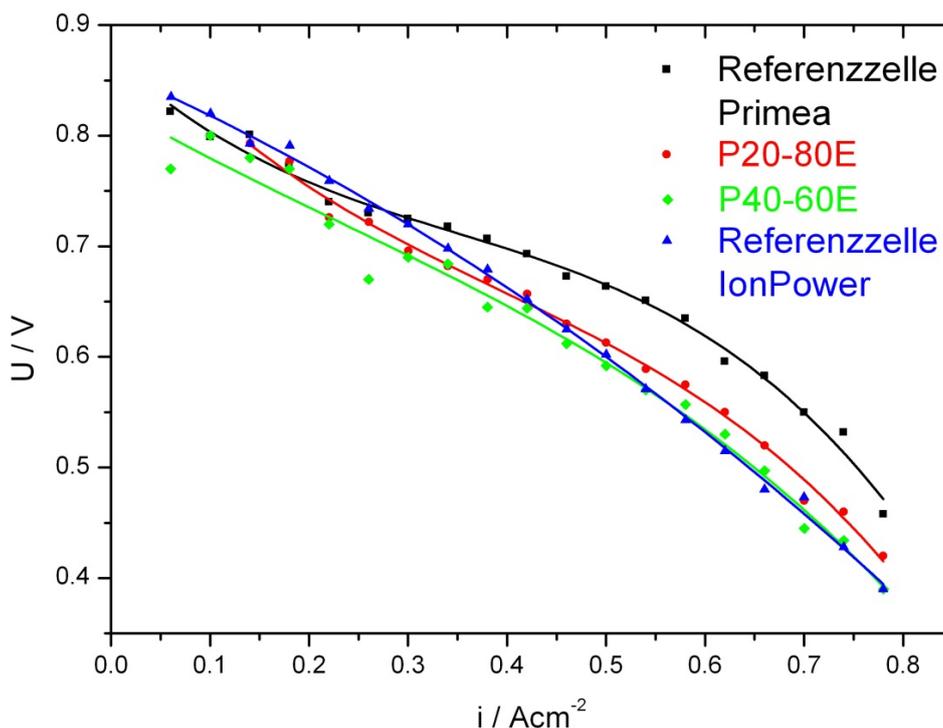


Abbildung 45: Kennlinien verschiedener Zellen bei 100% relativer Feuchte

Die Kennlinien mit der trockengesprühten MPL mit 40wt% PTFE und 60wt% Kohle an der Kathode zeigen in den MEAs mit der stabileren IonPower CCM bei allen Befeuchtungen eine bessere oder mindestens gleich gute Performance wie mit dem Referenz-Backing (Abbildung 46).

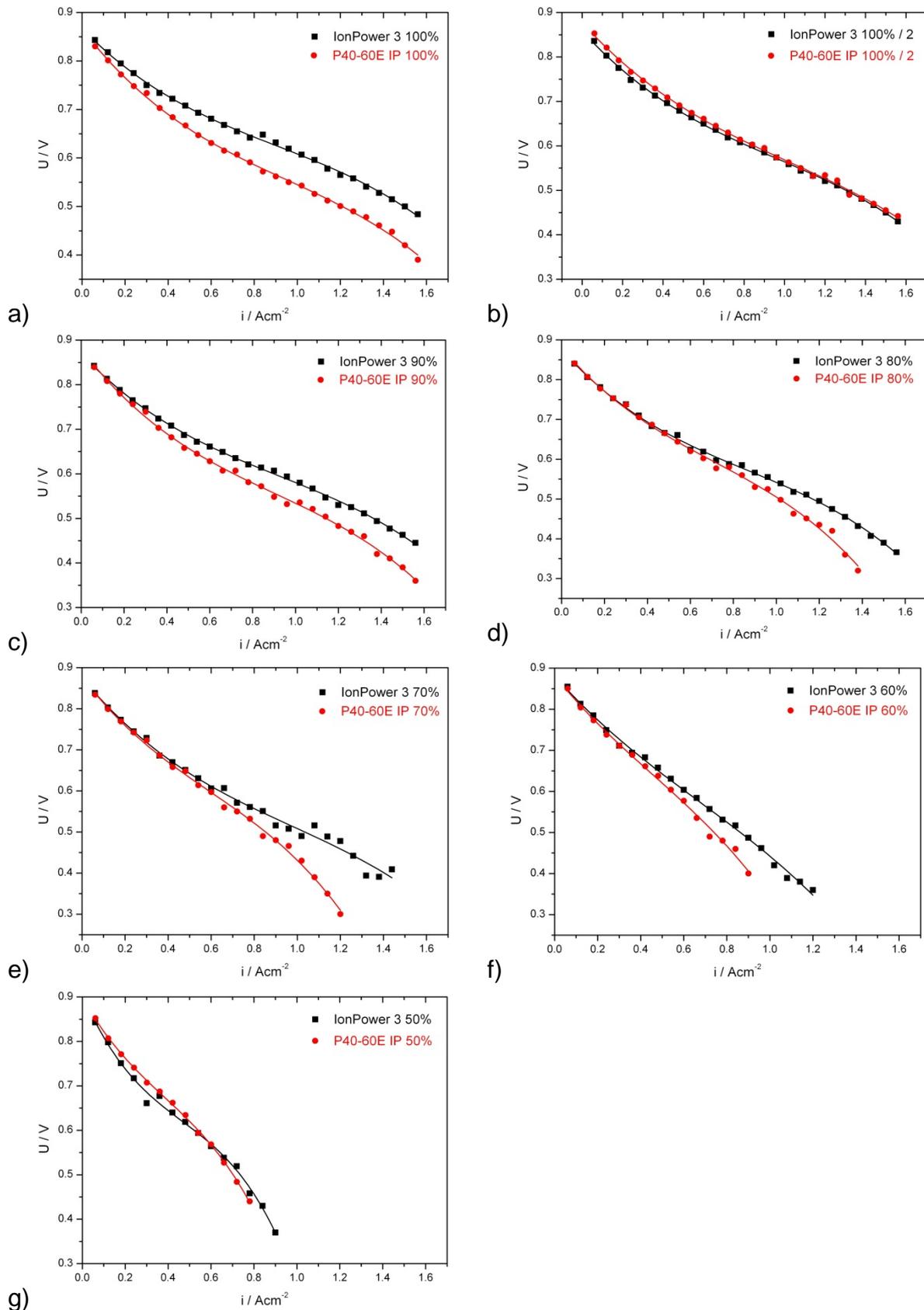


Abbildung 46: Kennlinien-Vergleich IonPower mit Referenz GDL (schwarz) und selbsthergestellte GDL P40/60E-Backing (trockengesprühte MPL mit 40 wt% PTFE und 60 wt% Kohle auf SGL 25 BA) (rot): a) bei 100% rel. Feuchte, b) bei 100% rel. Feuchte, fortgeschrittene Degradation, c) bei 90% rel. Feuchte, d) bei 80% rel. Feuchte, e) bei 70% rel. Feuchte, f) bei 60% rel. Feuchte, g) bei 50% rel. Feuchte

II.1.6. Arbeitspaket: 3.3 Physikalische Charakterisierung der Grenzfläche Katalysatorschicht

Die Reaktionsschichten wurden ebenfalls mit den am DLR verfügbaren oberflächenanalytischen Methoden untersucht. Die Abbildung 47 zeigt das XPS Übersichtsspektrum, das an der Oberfläche einer Primea CCM gemessen wurde. In dem Spektrum können die verschiedenen Komponenten, die Kohle, das Platin, das als Katalysator eingesetzt wird, und das fluorhaltige Polymer identifiziert werden.

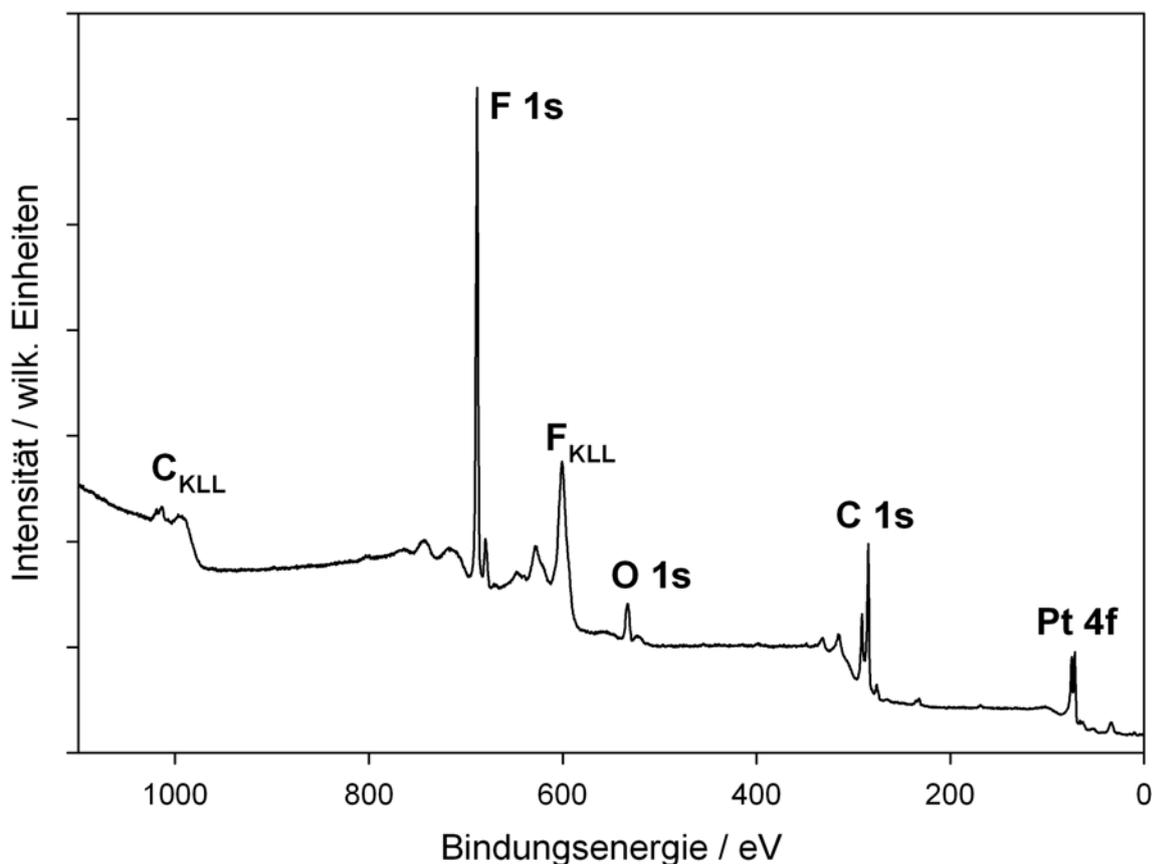


Abbildung 47: XP Übersichtsspektrum einer Reaktionsschicht der Primea CCM

Abbildung 48 zeigt die C 1s und F 1s Detailspektren von einer unbelasteten Primea CCM-Oberfläche im Vergleich mit zwei Proben, die in der Zelle für die neutronentomografischen Untersuchungen gelaufen ist. In den C 1s Spektren kann der in der Kohle gebundene Kohlenstoff (Peak bei ca. 284 eV) von dem Kohlenstoff in CF₂-CF₂ Konfiguration (ca. 292 eV).

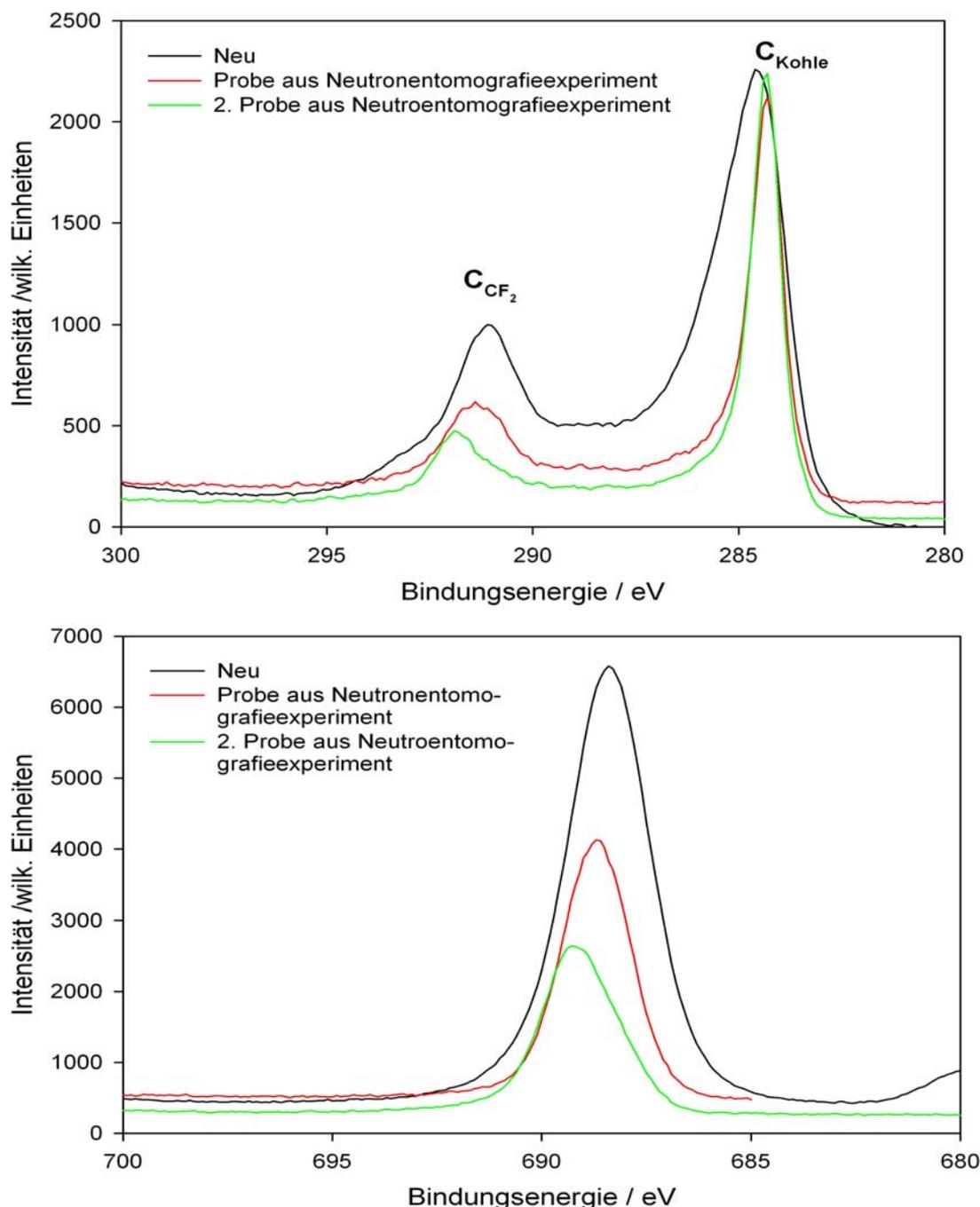


Abbildung 48: C 1s (oben) und F 1s Detailspektren einer unbelasteten Primea Reaktionsschicht (Schwarz) und zweier Proben nach den Neutronentomographie (grün und rot)

Im direkten Vergleich der Spektren fallen zwei wesentliche Unterschiede zwischen der unbelasteten Probe und der belasteten Probe auf: Die Signale, die bei der unbelasteten Probe gemessen werden, sind deutlich breiter; dies wird durch eine partielle Aufladung der Probe verursacht. Darüber hinaus fällt auf, dass sich das Verhältnis der beiden Kohlenstoffspezies ändert. Nach den Experimenten in der Neutronentomographie ist ein deutlicher Rückgang der Konzentration des C in der CF_2 - CF_2 Konfiguration zu beobachten, die auch mit der Abnahme der Fluor Konzentration, die in den zugehörigen F 1s Spektren beobachtet wird, korreliert. Dies zeigt klar, dass das Polymer während des Experimentes sich partiell zersetzt hat. Die Zersetzung des Polymers kann zum einen als Folge durch den elektrochemischen

Betrieb entstanden sein, andererseits auch durch die Schädigung durch die Neutronenstrahlung. Eine partielle Zersetzung des Polymers ohne die Neutronentomographie-Experimente wurde auch bei normalem Brennstoffzellen Betrieb über einige 100 h beobachtet (Abb. 49). Die Veränderungen der Zusammensetzung bewegt sich bei beiden Experimenten in vergleichbarer Größenordnung, so dass die Messungen zeigen, dass keine starke Schädigung des Polymers aufgrund der Neutronenstreuung stattfindet, sondern diese höchsten mit der Schädigung durch den Brennstoffzellenbetrieb vergleichbar ist.

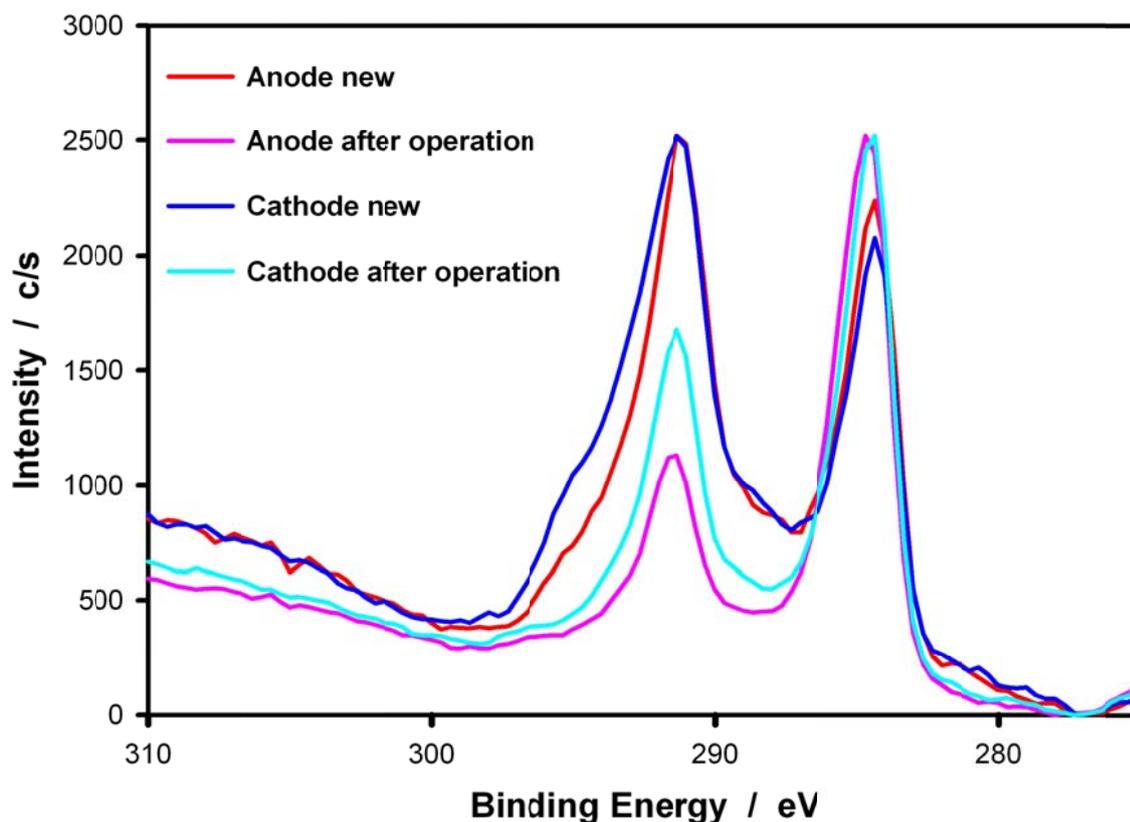


Abbildung 49: C 1s Detailspektren der vor und nach Betrieb einer IonPower CCM [14]

Die Abbildung 50 zeigt FTIR Messungen an beiden Primea-CCM-Oberflächen einer unbelasteten Probe. Beide Messungen wurden im Vakuum mittels der ATR Technik bei einem Druck von ca. 2,5 mbar im Vakuum aufgenommen. In dem Spektrum der Anode findet man trotz des Vakuums ein sehr starkes Wassersignal. Der breite Peak bei ca. 3200 cm^{-1} stammt vom in der Probe kondensiertem Wasser. Die Rotationsbanden zwischen 4000 und 3500 cm^{-1} und zwischen 2000 und 1300 cm^{-1} sind auf gasförmiges Wasser zurückzuführen. An der Kathode sind die Wassersignale deutlich schwächer ausgeprägt, obwohl hier die Verweildauer im Vakuum kürzer war als für die andere Probe. Das hohe Wassersignal könnte ein Indiz sein, dass die Katalysatorschicht an der Anode dünner ist als an der Kathode und das Membranmaterial partiell zu den Infrarotspektren beiträgt. An der Kathodenseite ist die Katalysatorbeladung höher als an der Anode und die Schichtdicke entsprechend höher.

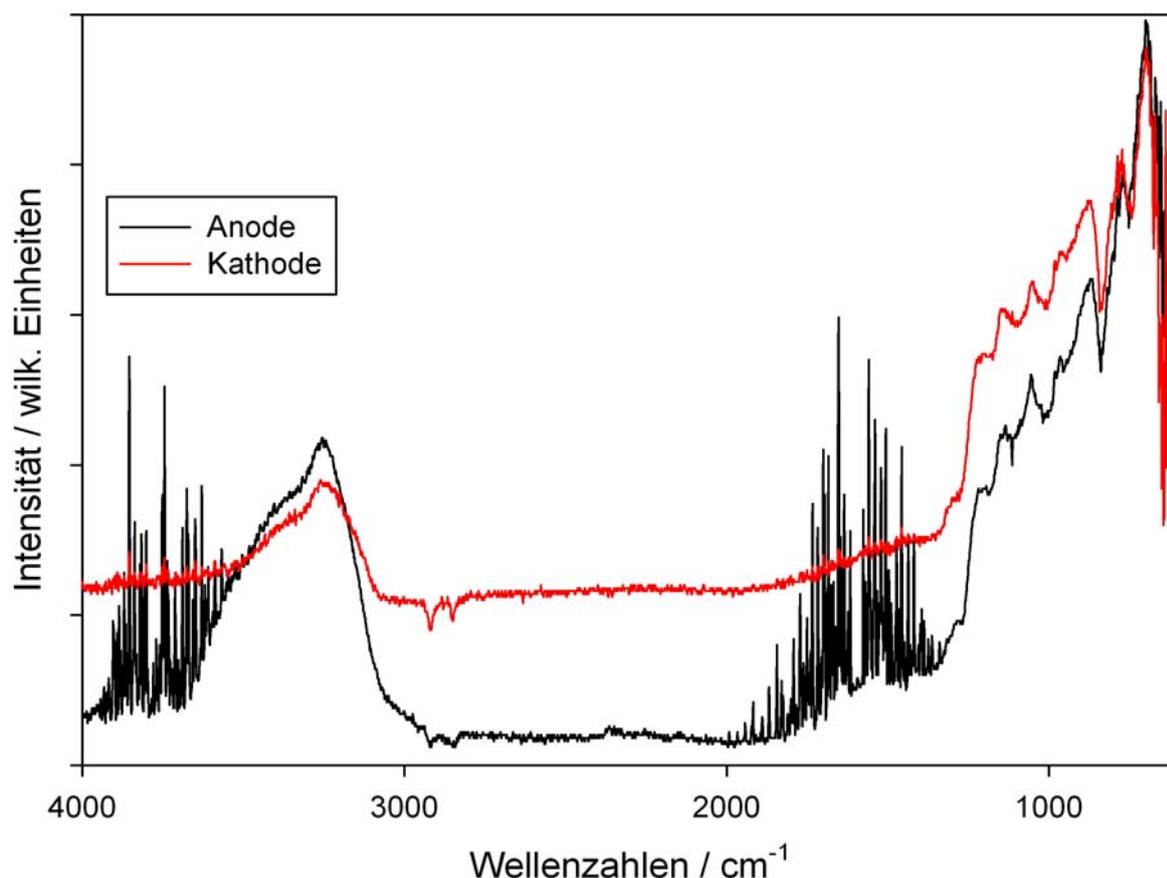


Abbildung 50 FTIR von unbelasteter Anode und Kathode Primea CCM, gemessen bei 2.5mbar

Zusätzlich wurden die Primea CCM auch mit Ramanspektroskopie analysiert. Die Abbildung 51 zeigt drei Raman-Spektren die an der gleichen Stelle auf der CCM gemessen wurden, wobei aber drei unterschiedliche Fokusebenen eingestellt wurden. Das rot dargestellte Spektrum wurde direkt an der Oberfläche gemessen, bei den beiden anderen Spektren wurde die Fokusebenen etwas unterhalb der Oberfläche eingestellt. Die Signale bei ca. 290, 380, 575, 595, 730, sowie die scharfen Peaks bei 1215 und 1380 cm^{-1} sind dem Polymer in der Schicht zuzuordnen. Die beiden breiten Peaks bei 1340 und 1580 cm^{-1} sind ungeordnetem und geordnetem Kohlenstoff zuzuordnen. Der scharfe Peak bei 2300 cm^{-1} gehört zum CO_2 .

Die unterschiedlichen Spektren zeigen, dass an der Oberfläche ein Polymerfilm vorhanden ist. Ein Polymerdeckfilm wurde schon bei mit XPS-Tiefenprofilen an kommerziellen Gasdiffusionselektroden nachgewiesen [19, 20]. Der Polymerdeckfilm wird typischerweise bei nass präparierten Schichten beobachtet, wobei auch der thermische Schritt zur Ausbildung eines Polymerdeckfilms führen kann [20].

Weiterhin ist in den Spektren zu erkennen, dass sich das Verhältnis zwischen geordnetem und ungeordnetem Kohlenstoff mit der Tiefe ändert. Eine genaue Zuordnung des geordneten und ungeordneten Kohlenstoffs zu den Bestandteilen in der CCM konnte leider nicht vorgenommen werden. Hierzu ist eine Untersuchung der einzelnen Bestandteile in der CCM notwendig, was nicht möglich war, da diese nicht zur Untersuchung zur Verfügung stand.

Die hier gezeigten Raman-Spektren zeigen, dass für Raman-mikroskopische Untersuchung ein Autofokussystem (beim DLR System vorhanden) absolut notwendig ist.

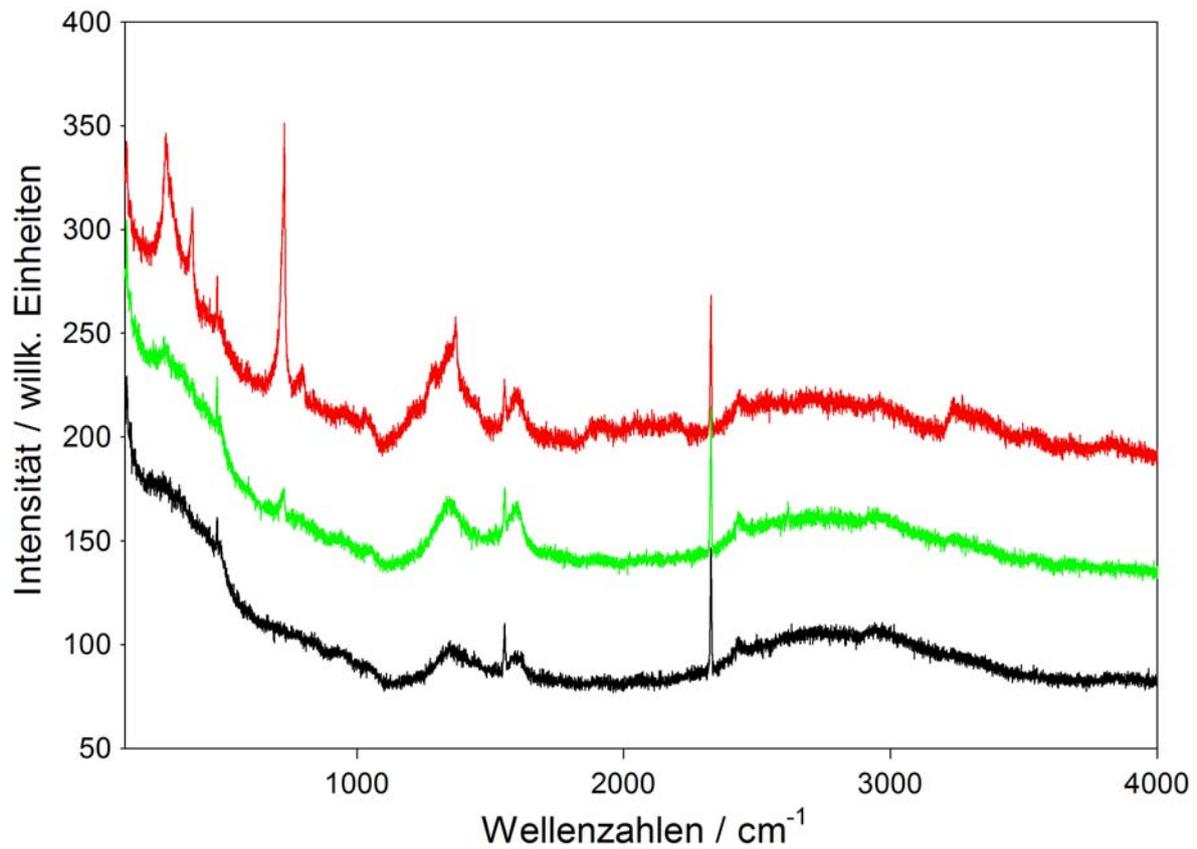


Abbildung 51: Raman-Spektren an einem Punkt mit verschiedenen Fokusebenen: Rot Oben, Grün und Schwarz Fokus unter der Oberfläche

II.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse

II.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung

Beim DLR wurden im Projekt keine Schutzrechte angemeldet.

II.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die Ergebnisse aus diesem Projekt wurden für die Akquise neuer Projekte genutzt. Hier ist z.B. das EU-Projekt IMPALA zu nennen, an dem das DLR beteiligt ist. Dieses Projekt befasst sich mit Gasdiffusionslagen und dem Wasserhaushalt in PEFC. Die Nutzung in weiteren Projekten wird angestrebt.

Die im Rahmen des Projektes neu geknüpften Kontakte speziell mit den kanadischen Partnern sollen auch zukünftig gepflegt und für gemeinsame neue Projekte genutzt werden. Angestrebt wird hier eine Verbindung des neuen kanadischen Projekte Carpe mit dem EU-Projekt IMPACT (vom DLR koordiniert), die sich beide an MEAs mit niedriger Edelmetallbeladung für „Automotive“ Anwendung befassen. Zusätzlich soll versucht werden im Rahmen der HGF-Impulsfond ein oder zwei kleine Projekte mit jeweils einem kanadischen Partner zu beantragen (Sommer 2013).

II.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Die wissenschaftlichen Ergebnisse werden in zukünftigen Projekten (s.o.) genutzt. Weiterhin sollen die Ergebnisse aus dem Projekt in Fachzeitschriften und auf Tagungen veröffentlicht werden.

II.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern

Im Rahmen des Projektes wurden mehrere Studienarbeiten durchgeführt. Ebenso ist ein Teil der Arbeit in dem Projekt Bestandteil der Doktorarbeit von Herrn Alexander Bauder.

II.3. Fortschritte bei anderen Gruppen

Während der Projektlaufzeit wurde von SGL im Rahmen des EU Projektes DECODE eine modifizierte Version der Referenz GDL (25BC) entwickelt, die sowohl in Einzelzellen als auch in Stackversuchen eine deutlich verbesserte Stabilität gezeigt hat [21].

Die Degradation von GDL wurde während des Projektes von anderen Gruppen ebenfalls mit XPS, SEM und AFM ex-situ untersucht und mittels elektrochemischer Methoden die Auswirkung auf die Performance der Brennstoffzellen bestimmt, wobei der Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle stark von den Betriebsbedingungen abhängen. Neben einer Reduktion des Hydrophobierungsgrades konnte auch eine Korrosion der Kohle nachgewiesen werden.

Bei der Weiterentwicklung der orts aufgelösten elektrochemischen Impedanzspektroskopie sind hier insbesondere die Erfolge beim ISE Freiburg zu erwähnen.

II.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt

Publikationen aus dem Projekt

- [1] I. Biswas, M. Schulze, P. Gazdzicki, *Chemical imaging of proton exchange fuel cell components using vibrational spectroscopy*, Characterization and quantification of MEA degradation processes, 26.-27.09.2012, Grenoble, Frankreich
- [2] A. Haug, M. Schulze, K.A. Friedrich, X.-Z. Yuan, H. Wang *Ex-situ investigation of aged GDLs*, Characterization and quantification of MEA degradation processes, 26.-27.09.2012, Grenoble, Frankreich
- [3] C. Holzapfel, A. Haug, P. Gazdzicki, M. Schulze, *FTIR spectroscopic imaging of aged fuel cell components*. Characterization and quantification of MEA degradation processes, 26.-27.09.2012, Grenoble, Frankreich
- [4] E. Gülzow, *Current Density Measurements for in-situ Studies of Aging Processes of PEMFC*, Characterization and quantification of MEA degradation processes, 26.-27.09.2012, Grenoble, Frankreich
- [5] M. Schulze, *X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigations of Degradation Processes in low temperature Fuel Cells*, Characterization and quantification of MEA degradation processes, 26.-27.09.2012, Grenoble, Frankreich
- [6] P. Gazdzicki, *FTIR and Raman Spectroscopic Investigations of Degradation Processes in PEMFC*, Characterization and quantification of MEA degradation processes, 26.-27.09.2012, Grenoble, Frankreich
- [7] C. Holzapfel, A. Haug, A. Bauder, E. Gülzow, M. Schulze, *FTIR spectroscopic imaging of aged fuel cell components*, 2nd Ertl Symposium, 24.-27.06.2012, Stuttgart, Deutschland
- [8] I. Biswas, M. Schulze, P. Gazdzicki, E. Gülzow, *Chemical imaging of proton exchange fuel cell components using vibrational spectroscopy*, 2nd Ertl Symposium, 24.-27.06.2012, Stuttgart, Deutschland
- [9] R. Hiesgen, I. Wehl, A. Carreras, A. Bauder, M. Schulze, A. Friedrich, H. Wang, X.-Z. Yuan, *Investigation of Fuel Cell Gas Diffusion Layers by Atomic Force Microscopy*, GDCh, Angewandte Elektrochemie, 13.-15. September 2010, Bochum
- [10] R. Hiesgen, I. Wehl, M. Schulze, A. Haug, K.A. Friedrich, H. Wang, X.-Z. Yuan, *Degradation of Fuel Cell Materials Investigated by Atomic Force Microscopy*, European Fuel Cell Forum 2011, 28. Jun1 -1. Juli 2011, Luzern, Schweiz
- [11] E. Gülzow, M. Schulze, K.A. Friedrich, P. Fischer, H. Bettermann, *Local in-situ analysis of PEM Fuel Cells by Impedance Spectroscopy and Raman Measurements*, ECS Transactions, 30 (2011) 65
- [12] R. Hiesgen, I. Wehl, K.A. Friedrich, M. Schulze, A. Haug, A. Bauder, A. Carrera, X.-Z. Yuan, H. Wang, *Atomic Force Microscopy Investigation of Polymer Fuel Cell Gas Diffusion Layers Before and After Operation*. ECS Transactions, 28 (2010) 79
- [13] A. Haug, R. Hiesgen, M. Schulze, G. Schiller, K.A. Friedrich, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. In: PEM Fuel Cell Diagnostic Tools PEM Fuel Cell Durability Handbook, 2. CRC Press (2011). p 369-379
- [14] M. Schulze, A. Haug, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. In: PEM Fuel Cell Diagnostic Tools PEM Fuel Cell Durability Handbook, 2. CRC Press (2011). p 381-394
- [15] A. Haug, M. Schulze, *Investigation of the Degradation of Gas Diffusion Layer in PEFC*, GDCh, Angewandte Elektrochemie, 13.-15. September 2010, Bochum

- [16] Haug, A.; Schulze, M.; Friedrich, K. A., Yuan, X.-Z.; Wang H. *Investigation of the Degradation of Hydrophobized Carbon Structures in PEFC*, 217th ECS Meeting, 23rd–30th, 2010 Vancouver, Canada

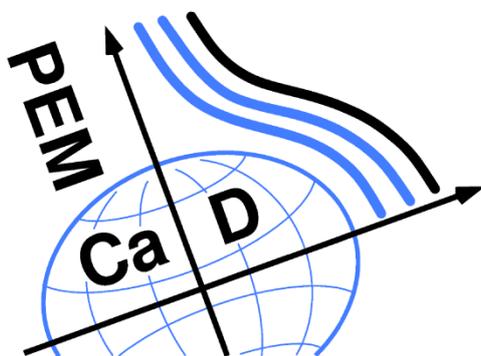
An dieser Stelle die im Bericht zitierte Literatur

- [17] M. Schulze, E. Gülzow, St. Schönbauer, T. Knöri, R. Reissner; *J. Power Sources* 173 (2007) 19
- [18] M. Schulze, T. Kaz, M. Lorenz, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 646
- [19] E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reißner, G. Steinhilber, A. Schneider, . *Dry Layer Preparation and Characterisation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Components*, *J. Power Sources* 86 (2000) 352
- [20] M. Schulze, C. Christenn, *XPS investigation of the PTFE induced hydrophobic properties of electrodes for low temperature fuel cells*, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 148
- [21] J. Scholta, F. Wilhelm, K. Seidenberger, *Gas Diffusion Layer (GDL) Degradation Characterization and Assessment*, Public Workshop on PEM Fuel Cells, Advances and Challenges for Durability and Degradation, Gothenburg 24.03.2011

Verbundprojekt **PEM-Ca-D**

Kanadisch-Deutsche PEM-Brennstoffzellenkooperation

Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von Brennstoffzellenkomponenten



Teilprojekt des IMTEK - Institut für Mikrosystemtechnik

FKZ: 03SF0360D

Projektleiter: Simon Thiele

Projektbearbeiter: Tobias Hutzenlaub

Schlussbericht

01.09.2009 bis 31.08.2012

Simon Thiele

IMTEK - Institut für Mikrosystemtechnik

Georges-Köhler-Allee 103

D-79110 Freiburg

Inhaltsverzeichnis

I.	Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
I.1.	Aufgabenstellung des Projekts	6
I.2.	Voraussetzung.....	6
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	7
I.4.	Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens	7
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	7
II.	Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung	10
II.1.	Erzielte Ergebnisse.....	12
II.1.1.	Arbeitspaket: 1.4 Modellierung Interface/GDL	12
II.1.2.	Arbeitspaket: 1.5 Design Fluidik.....	15
II.1.3.	Arbeitspaket: 3.1 Morphologie mikroporöser Schichten.....	15
II.2.	Verwertbarkeit der Ergebnisse	38
II.2.1.	Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung	38
II.2.2.	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende.....	38
II.2.3.	Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten	38
II.2.4.	Qualifizierung von Mitarbeitern	38
II.3.	Fortschritte bei anderen Gruppen.....	38
II.4.	Veröffentlichungen aus dem Projekt.....	38
II.4.1.	Beiträge in Fachzeitschriften.....	38
II.4.2.	Präsentationen auf Fachtagungen	39
III.	Literaturverzeichnis.....	39

I. Aufgabenstellung, Voraussetzung, Planung und Ablauf des Vorhabens, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

II.1. Aufgabenstellung des Projekts

In der PEM-Brennstoffzelle (PEM-BZ) ist ein ausgereiftes Wassermanagement eine der wichtigsten Hürden, welche zur Kommerzialisierung der PEM-BZ überwunden werden muss.

Das Ziel dieses Verbundprojekts war es, fachliche Kompetenzen im Sinne von einzigartigen Charakterisierungstechniken und mathematischem Modellierungs-KnowHow verschiedener Institutionen zum Thema Wassermanagement zu bündeln, um spezifische Fragen bzgl. der Anforderungen von BZ-Komponenten zu beantworten und daraus folgernd neuartige BZ-Komponenten auslegen bzw. technologische Vorschläge in Bezug auf Materialmodifikationen geben zu können, welche durch verbesserte Eigenschaften die BZ-Leistung, Stabilität und Betriebssicherheit erhöhen und der Alterung vorbeugen.

Konkret soll zum einen die Mikrostruktur der Elektrode (CL, catalyst layer), der elektrochemisch inaktiven mikroporösen Schicht (MPL, micro porous layer) und der Gasdiffusionsschicht (GDL) hinsichtlich deren intrinsischen Benetzungseigenschaften mit flüssigem Wasser und somit dessen Transport detailliert untersucht werden. Dabei spielen Grenzflächeneffekte des flüssigen Wassers zwischen benachbarten Komponenten bzw. zum Gaskanal hin eine gesonderte Rolle, welche in diesem Projekt verstärkt angegangen werden sollen.

Das Ziel des IMTEKs war einerseits die Dynamik der Grenzfläche zwischen GDL und Kanal und deren mikroskopische Flussbedingungen mit einer Kombination aus Simulation und Experimenten zu untersuchen. Andererseits sollte die Katalysatorschicht mit Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscopy (FIB/SEM) untersucht werden. Dies ermöglicht ein Modellieren der Mehrphasenströmungen in dieser Schicht auf Porenskala.

Ein weiteres Ziel dieses Verbundprojekts war es, dass die am Projekt teilnehmenden Institute eng miteinander zusammen arbeiten, sowie auch mit Universitäten auf kanadischer Seite kooperiert wird.

II.2. Voraussetzung

Die Forschungsvorhaben wurden als Kooperation von fünf Projektpartnern durchgeführt.

- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
- Fraunhofer Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik (ITWM)
- Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW)
- Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)
- Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik, Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung (IMTEK).

Des Weiteren sollte mit kanadischen Universitäten kooperiert werden.

Das Projekt bestand ausschließlich aus Forschungsinstituten und Universitäten. Schwerpunkt des Projekts lag in der Grundlagenforschung. Dabei sollte die Grundlagenforschung einen mittelfristigen Anwendungsbezug haben, es sollten demnach Forschungsarbeiten durchgeführt werden, die für zukünftige Produktentwicklungen relevant sind.

II.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Vorgabe für das IMTEKs war einerseits die Dynamik der Grenzfläche zwischen GDL und Kanal und deren mikroskopische Flussbedingungen mit einer Kombination aus Simulation und Experimenten zu untersuchen. Andererseits sollte die Katalysatorschicht mit Focused Ion Beam / Scanning Electron Microscopy (FIB/SEM) untersucht werden. Dies ermöglicht ein Modellieren der Mehrphasenströmungen in dieser Schicht auf Porenskala. Dieser Plan wurde weitestgehend erfüllt. Es war keine signifikante Umstrukturierung notwendig.

II.4. Wissenschaftlicher Stand zu Beginn des Vorhabens

Der Stand der Wissenschaft und Technik zu wissenschaftlichem Stand zu Beginn des Vorhabens kann wie folgt zusammengefasst werden:

Umfangreiche Forschungsarbeiten wurden durchgeführt, um das Problem eines ausgewogenen Wasserhaushalts in der BZ zu lösen, insbesondere dem Vermeiden der Extrema Flutung und Austrocknung [1-10]. Als Werkzeug wurden dabei numerische Modellierung und experimentelle Diagnostik verwendet, wobei eine Verbesserung hauptsächlich durch Veränderung des Zelldesigns in Form des Flussfeldes [8,15-20] und Manipulation der Betriebsbedingungen [21-24] realisiert wurde. Den Modellierungsarbeiten fehlt in der Regel eine ausführliche Modellvalidierung durch geschickt gewählte Experimente, deren Informationsgehalt den einer einfachen Strom-Spannungskennlinie übersteigen. Somit sind auf Basis dieser Arbeiten aussagekräftige Modellparameter als auch die „richtigen“ Modellgleichungen bzw. Randbedingungen in der Zwei-Phasenströmung (flüssiges und dampfförmiges Wasser) weitgehend unbekannt, was zu einer Vielzahl von unstimmligen Simulationsergebnissen geführt hat. Erschwerend hinzu kommt die Komplexität der Zwei-Phasenströmung und somit der immense Rechenaufwand. Die Modellierungsarbeiten in diesem Bereich beschränken sich in vielen Fällen auf die Kathodenseite [11-13], da diese den Flaschenhals in der Polarisationsüberspannung und im Massentransport darstellt. Dabei wird die Elektrode oft nur als Interface modelliert, so dass deren strukturelle und räumliche Effekte nicht berücksichtigt werden [14], was zu sehr ungenauen Modellen führen kann.

Mit Hilfe von „Trial & Error“ (T&E) gelingt es dem Experimentator/Konstrukteur oftmals eine relativ hohe Leistungsdichte bzw. einen stabilen Betrieb bei definierten Bedingungen zu realisieren, doch fehlt in den meisten Fällen das physikalische Wissen, um gemessene Resultate interpretieren zu können. So hilft T&E weder bei der gezielten Verbesserung der Komponenten/Zellen/Stacks/Systeme, noch bei der gezielten Vermeidung von Degradation oder dem Erarbeiten eines intelligenten Regelungskonzepts.

An dieser Stelle setzt nun das hier durchgeführte Projekt an, Wissen bzgl. des Wasserhaushalts zu generieren und diesen mittels verbesserten Komponentendesigns zu optimieren.

II.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Grundsätzlich hat auf den abgehaltenen Projekttreffen Zusammenarbeit in Form von Austausch und Diskussion stattgefunden. Des Weiteren wurden in Kooperation mit der University of Calgary eine Publikation zum Thema Multiskalen Mikroskopie und in

Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ITWM zwei Publikationen in Wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht (siehe Abschnitt II.4.1). Hierzu wurden die am IMTEK aus Mikroskop Bildern generierten 3D Darstellungen der Katalysatorschicht mit den mathematischen Lösungsverfahren für poröse Materialien, die am ITWM entwickelt wurden, kombiniert. Somit konnte ein Wassermodell aufgestellt werden, was in dieser Form für die Katalysatorschicht davor nicht möglich war.

III. Ergebnisse, Verwertbarkeit, Fortschritte anderer, Veröffentlichung

III.1. Erzielte Ergebnisse

III.1.1. Arbeitspaket: 1.4 Modellierung Interface/GDL

Aufbau einer lateral einsehbaren Testzelle

Wie im Projektplan beschrieben wurde zuerst eine lateral einsehbare Testzelle aufgebaut (Abb. 1). Statt einer PEM wurde eine Direkt Methanol Brennstoffzelle (DMFC) gewählt, da sich hier die Zweiphasenströmung insbesondere die kontrollierte Herstellung genau einer Gasblase mit definierter Länge deutlich leichter bewerkstelligen lässt.

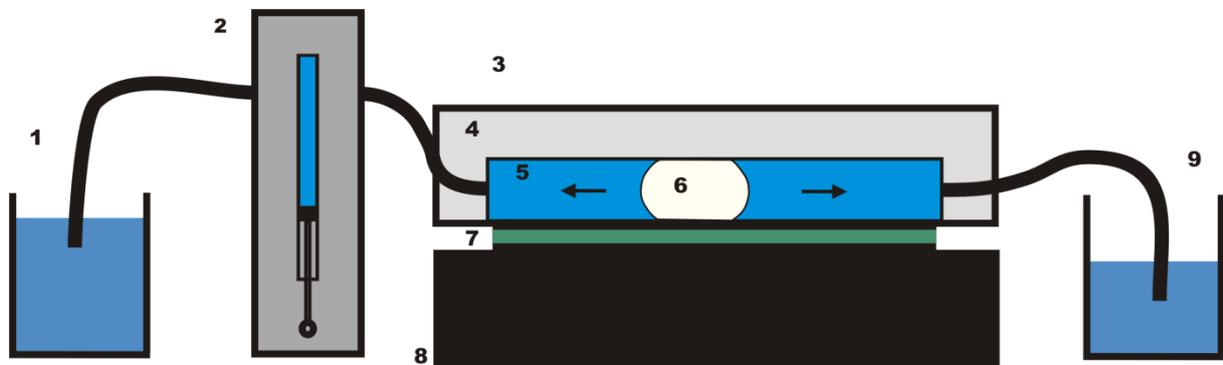


Abb. 1 Schematische Darstellung der lateralen Testzelle. 1) Reservoir 1 2) Spritzenpumpe 3) Brennstoffzelle 4) Transparente Anode 5) Laterale Sicht auf den Kanal 6) Blockierende Gasblase 7) Membran und Diffusionsschicht 8) Kathode 9) Reservoir 2.

Das Flowfield besteht aus Cyclo-Olefin-Copolymeren (COC,) einem technischen Polymer, und ist – nach einem Polierschritt – sowohl von oben als auch von der Seite einsehbar. Es wurden zwei verschiedene Flowfields verwendet: Ein hydrophobes, bestehend aus unbehandeltem COC und ein mit Plasma behandeltes, hydrophilisiertes. Kontaktiert wird die Zelle mit einer Goldfolie, die zwischen Diffusionsschicht und Flowfield auf den Stegbereich gelegt wird. Wird nun die Last eingeschaltet kann eine blockierende Gasblase generiert werden, deren Verhalten sich durch das hin- und herpumpen im Kanal beobachten lässt (Abb. 2).

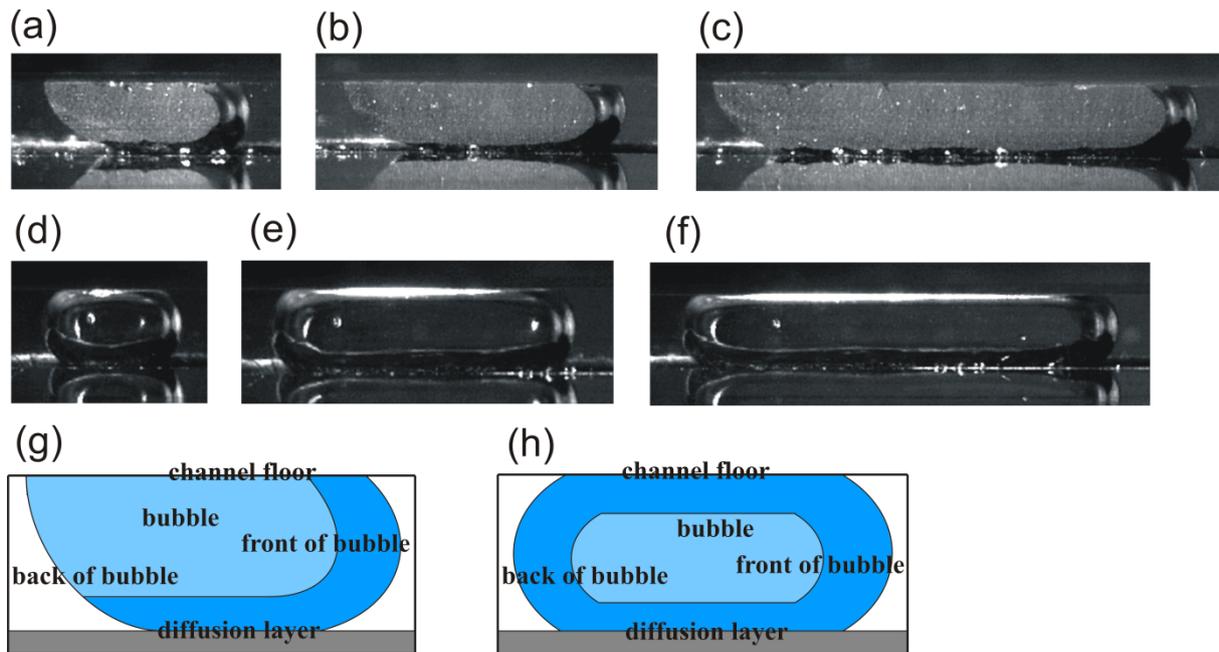


Abb. 2 Im Experiment beobachtete Gasblase bei einer durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit von 5 mm s^{-2} : (a) – (c) hydrophober Kanal, (d)-(f) hydrophiler Kanal, (g) schematische Darstellung der Gasblase im hydrophoben Kanal, (h) schematische Darstellung der Gasblase im hydrophilen Kanal. Blasenlänge: (a) 2,4 mm (b) 3,2 mm (c) 5,4 mm (d) 1,4 mm (e) 2,8 mm (f) 4,8 mm.

Als Ergebnis wird festgestellt dass sich die Gasblase im hydrophilen Kanal weitestgehend mit der Strömung mitbewegt, im hydrophoben Kanal jedoch bis zu einer bestimmten Kanalgeschwindigkeit pinnt und sich danach mit der Differenz zwischen Kanalgeschwindigkeit und Abreißgeschwindigkeit fortbewegt. Folglich wird im hydrophoben Fall die Flüssigkeit teilweise an der Blase durch die in den offenen Ecken zwischen Diffusionsschicht und Kanalwand vorbeigepumpt.

Des Weiteren wird die im hydrophoben Fall asymmetrische Gasblase durch die Verwendung einer hydrophilen Diffusionsschicht bemerkt. Je nachdem wie man Kontaktwinkel von Diffusionsschicht und Kanal wählt lässt sich steuern, ob in den Ecken Flüssigkeitsbypässe entstehen [25].

Simulation der Blasendynamik

Um die Strömung in den Ecken zwischen Kanal und Blase zu quantifizieren, wird eine Simulation erstellt bei der die Geometrie der Ecken aus dem Experiment rekonstruiert und dann als Simulations-Domain verwendet wird. Als Randbedingung zwischen Flüssigkeit und Kanalwand wird eine no-slip Bedingung angenommen, zwischen Flüssigkeit und Blase wird mit einer slip Bedingung gerechnet. Nun lässt

sich mit dem CFD Programm ACE+ ein Geometriebeiwert für die Querschnittsfläche berechnen was wiederum in ein analytisches Modell eingesetzt wird um den Zusammenhang zwischen Gasblasengeschwindigkeit und Kanalgeschwindigkeit darzustellen. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation festgestellt (Abb. 3, Abb. 4).

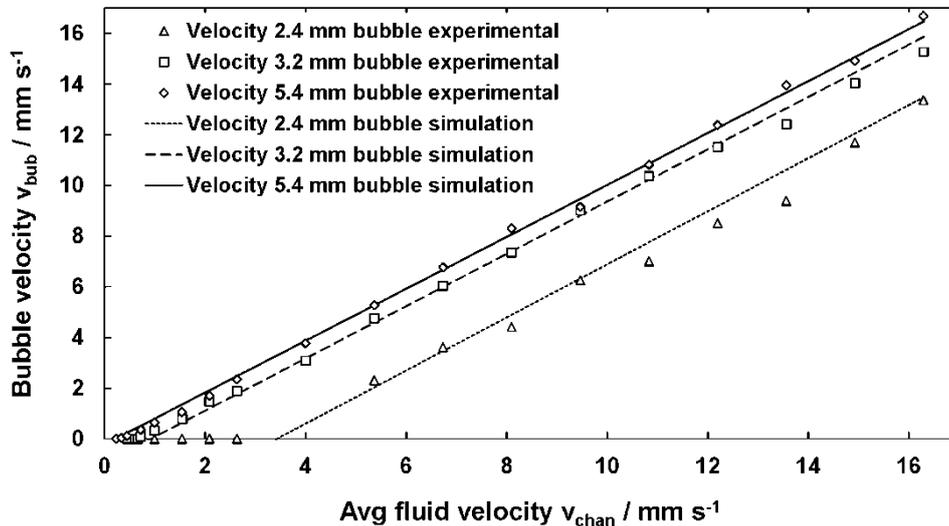


Abb. 3 Vergleich von Simulation und Experiment: Blasengeschwindigkeit über durchschnittliche Kanalgeschwindigkeit für drei verschiedene Gasblasenlängen im hydrophoben Kanal. Sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment.

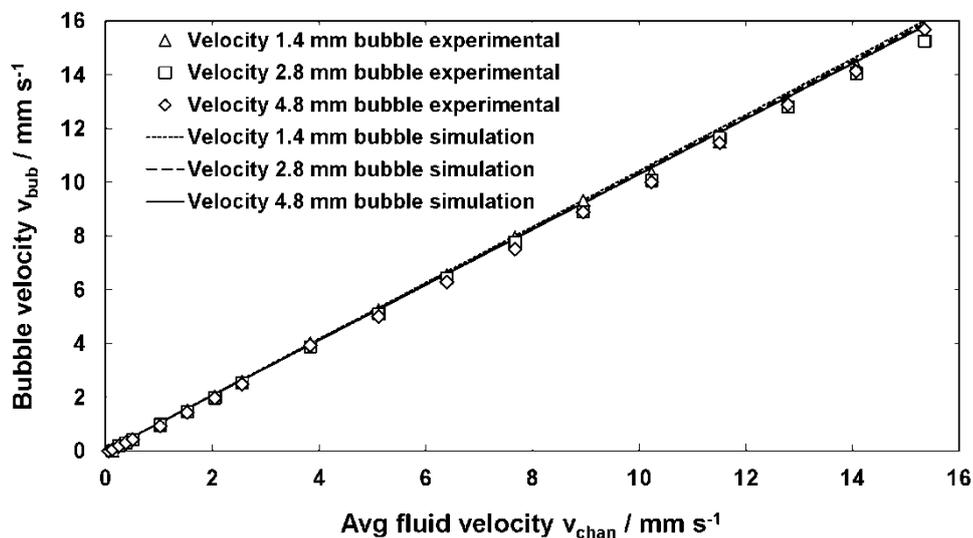


Abb. 4 Vergleich von Simulation und Experiment: Blasengeschwindigkeit über durchschnittliche Kanalgeschwindigkeit für drei verschiedene Gasblasenlängen im hydrophilen Kanal. Sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment.

III.1.2. Arbeitspaket: 1.5 Design Fluidik

Aus der Kombination von Simulation und Experiment, die in Arbeitspaket 1.4 durchgeführt wurde, lassen sich nun folgende Designempfehlungen aussprechen:

- Bei der DMFC senkt eine Hydrophilisierung den Druckverlust im Kanal erheblich. Dies kann vorteilhaft sein für die Reduzierung von Verlusten im Brennstoffzellensystem durch Pumpen. Angewandt auf die PEM wäre hier eine Hydrophobisierung empfehlenswert.
- Je nach Wahl der Kontaktwinkel von Kanalwand und Diffusionsschicht kann gesteuert werden, wo eine blockierende Gasblase (DMFC) bzw. ein Tropfen (PEM) Bypässe öffnet. Dies kann genutzt werden um Flüssigkeit (DMFC) bzw. Luft (PEM) mit hoher Geschwindigkeit gezielt an der Diffusionsschicht vorbeizuleiten und somit die Effizienz zu steigern.

Das Ergebnis der Arbeitspakete 1.4 und 1.5, die gemeinsam bearbeitet wurden, wurde in Journal of Power Sources veröffentlicht (siehe Abschnitt II.4.1).

III.1.3. Arbeitspaket: 3.1 Morphologie mikroporöser Schichten

Vorbereitende Untersuchungen

Es wurden Vorversuche an einer gealterten und einer nicht gealterten MEA (Membrane Electrode Assembly) durchgeführt. Ziel der Vorversuche war es, die Eignung von PEFC MEAs für dreidimensionale Rekonstruktionen zu untersuchen und festzustellen, ob nach der gezielten Alterung morphologische Degradationen auf der Untersuchungsskala (10-1000 nm) beobachtet werden können.

Die gealterte Schicht wurde über einen Zeitraum von 550 h zyklisch mit einem Luft- und Wasserstoffgasgemisch mit 60% Luftfeuchtigkeit betrieben. Die Betriebstemperatur lag bei 70°C. Typische Bilder der untersuchten Probenstücke sind in Abb. 5 zu sehen.

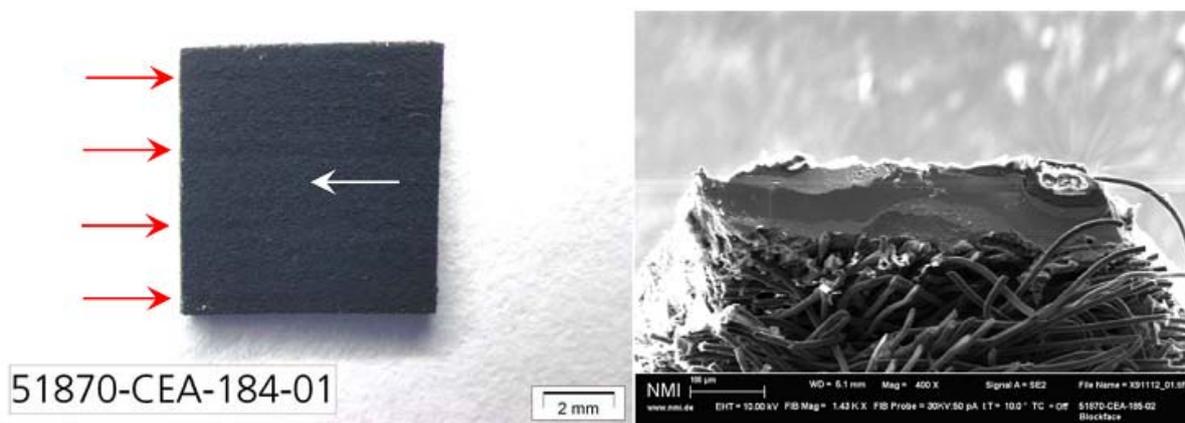


Abb.5 Links: Untersuchtetes Teilstück der MEA. Rote Markierungen lassen Deformationen der GDL durch die Flowfields erkennen. Rechts: Querschnitt durch die MEA. Oberhalb der faserigen GDL Schicht sind Membran und Katalysatorschichten erkennbar. Zur Validierung siehe Abb. 6.

Es wurde mittels Elementmapping geprüft, ob es sich bei den in Abb. 5 (rechts) betrachteten Schichten tatsächlich um die Membran bzw. die Katalysatorschichten handelte. Wie in Abb. 6 gut zu sehen ist, kann die Membran anhand des Fluorgehaltes genau bestimmt werden. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass nicht im gesamten Teil der Kohlenstoffschicht Platin zu finden ist. Eine dreidimensionale Rekonstruktion ist hierbei auf den Bereich mit Platin zu beschränken, da in den Bereichen ohne Platin keine katalytische Reaktion stattfinden kann. In Anbetracht dieser Ergebnisse, ist ein Elementmapping für zukünftige Versuche notwendig.

In Abb. 7 sind zwei REM Aufnahmen der gealterten und der nicht gealterten MEA nach einem FIB Schnitt zu sehen. Ein wesentliches Resultat der Voruntersuchungen ist, dass bei einer Betriebszeit von 550h auf der von uns untersuchten Skala bei dieser Probe keine morphologischen Änderungen auftraten, obwohl vorher ein Leistungsabfall im zyklischen Betrieb zu verzeichnen war. Daher sind im folgenden Proben mit längerer Betriebszeit zu untersuchen, sowie Untersuchungen auf kleinerer Skala notwendig (z.B. TEM).

Die Oberfläche der FIB-Schnitte zeigt keine morphologischen Änderungen wie ein lokales Verdampfen des Ionomers. Die glatte Schnittoberfläche zeigt somit eine prinzipielle Eignung des FIB/SEM für die dreidimensionale Rekonstruktion von Katalysatorschnitten, was ein zweites wesentliches Ergebnis der Voruntersuchungen darstellt.

Das dritte wichtige Ergebnis der Voruntersuchungen ist, dass der gesamte Porenraum mit der FIB/SEM Methode abgebildet werden kann (Abb.7) und die Methode somit ein sehr aussichtsreiches Werkzeug für die dreidimensionale Rekonstruktion darstellt.

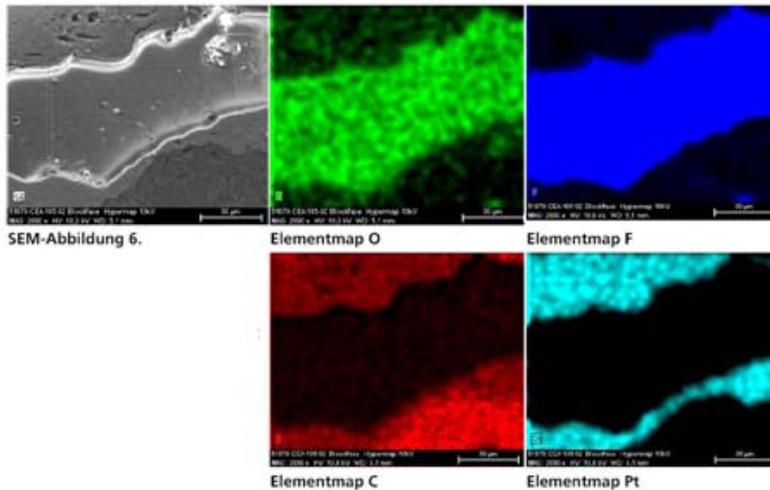


Abb.6 Element mappings in einem Teilausschnitt der in Abb. 5 gezeigten MEA. Im speziellen die erhöhte Fluorkonzentration lässt eine eindeutige Identifizierung der Membran zu. Nicht im gesamten Bereich der Kathode lässt sich Platin finden. Die eigentliche Katalysatorschicht ist also auf den Bereich zu beschränken, in dem Platin auffindbar ist.

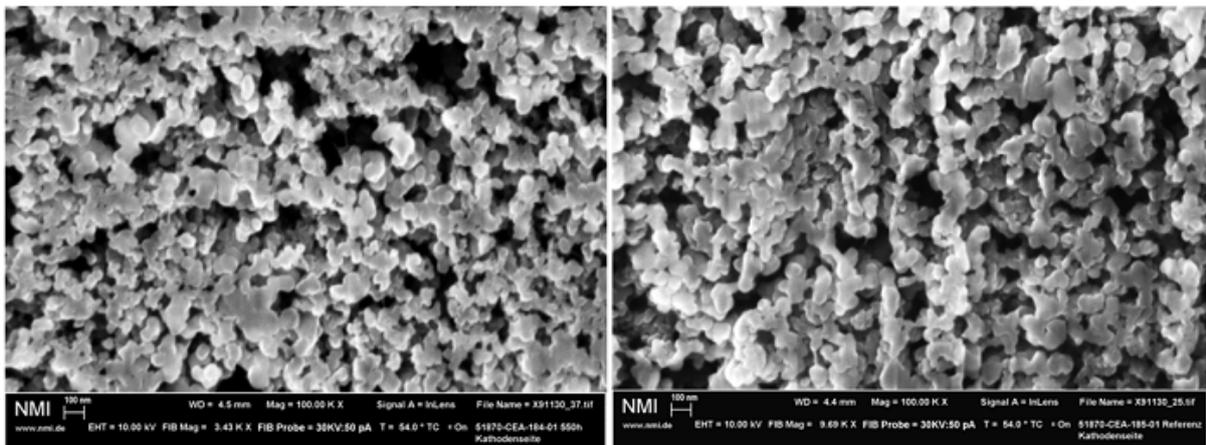


Abb.7 REM Aufnahmen der beiden Schichten nach einem FIB-Schnitt. Links: gealterte Probe. Rechts: Nicht gealterte Probe.

Verfahrensbeschreibung

Die dreidimensionale Rekonstruktion mittels FIB/SEM wurde als die am besten geeignete Methode herausgestellt um den Porenraum zwischen 10-1000 nm abzubilden. Es erfolgt eine thematische Unterteilung der 3D Rekonstruktion in drei Gebiete: Bildakquisition (Aufnahme der Bilder und damit verbundene Schritte), Segmentierung (Unterteilung der Aufnahmen nach Materialzusammensetzung) und 3D Darstellung (Abb. 8).

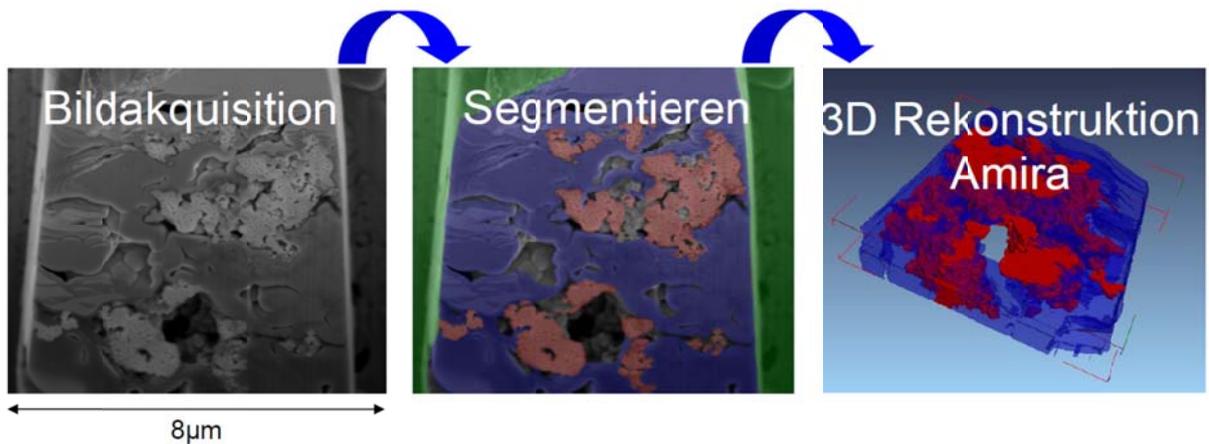


Abb.8 Die drei wesentlichen Schritte der dreidimensionalen Rekonstruktion: **Bildakquisition** bezeichnet die Aufnahme von 2D Bildern mittels FIB-REM, **Segmentieren** (die Einteilung des Bildes nach unterschiedlichen Materialien: Rot für Kohlenstoff/Platin Agglomerate, blau für das Ionomer sowie grün für nicht zur Oberfläche gehörende Bereiche), die dreidimensionale Darstellung schließlich wird als **3D Rekonstruktion** bezeichnet. Bei der dargestellten Probe handelt es sich um eine Direktmethanolbrennstoffzellenkathode (DMFC Kathode), die zu Testzwecken analysiert wurde.

Bildakquisition

Um die im Projekt erzielten Ergebnisse besser miteinander vergleichbar zu machen, wurde von den Projektpartnern die handelsübliche Gore MEA Typ A510.1/M710.18/C510.4 eingesetzt. Diese MEA wird daher näher mittels FIB/SEM Tomographie untersucht.

Es wurde an der Kathode dieses MEA Typs eine Reihe von 50 Schnitten mit einem Abstand von 10 nm aufgenommen. Vor der Aufnahme der Schnittserie wurde das Material mit dem SEM charakterisiert um eine repräsentative Schnittstelle zu finden. Hierzu wurden Anoden- (Abb.9) und Kathodenseite untersucht (Abb.10 und Abb.11).

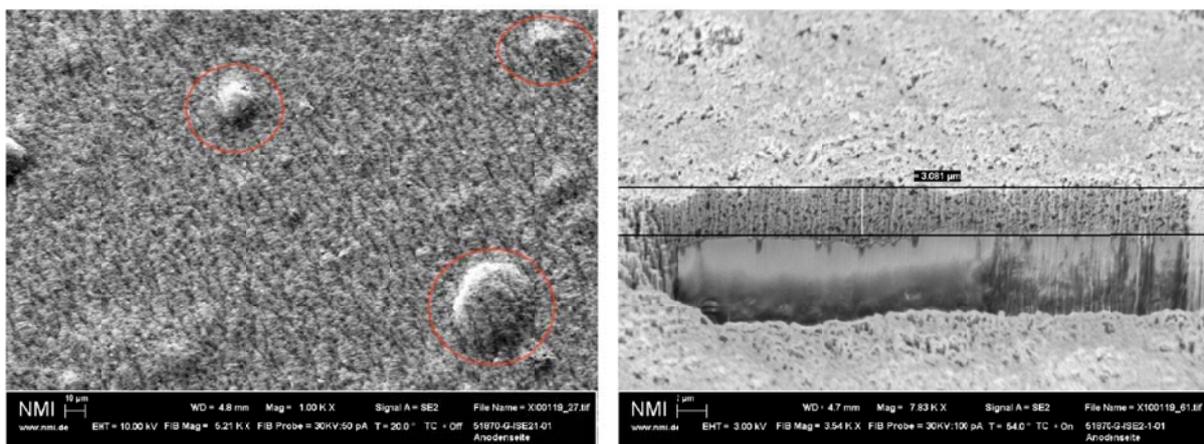


Abb.9 Die Brennstoffzellen Anode weist eine Dicke von $3\mu\text{m}$ auf. Auf der Oberfläche lassen sich kaum Risse, wohl aber Erhebungen mit Durchmessern von mehreren Mikrometern finden.

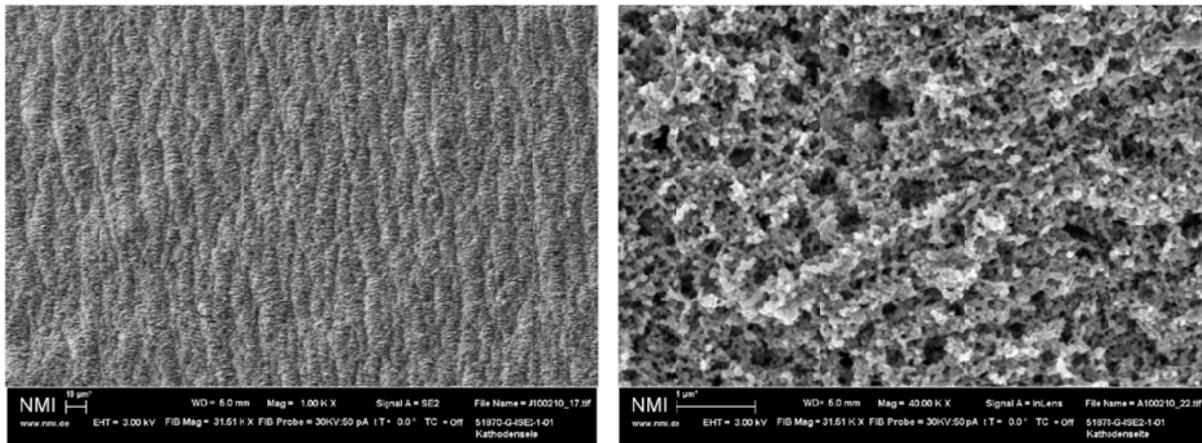


Abb.10 Die Brennstoffzellen Kathode zeigt eine sehr homogene Struktur. Im Gegensatz zur Anode sind keine größeren Erhebungen sichtbar. Die regelmäßige, wellenförmige Struktur ist auf den Produktionsprozess zurückzuführen. Bei Vergrößerung lässt sich eine feinporige Struktur erkennen.

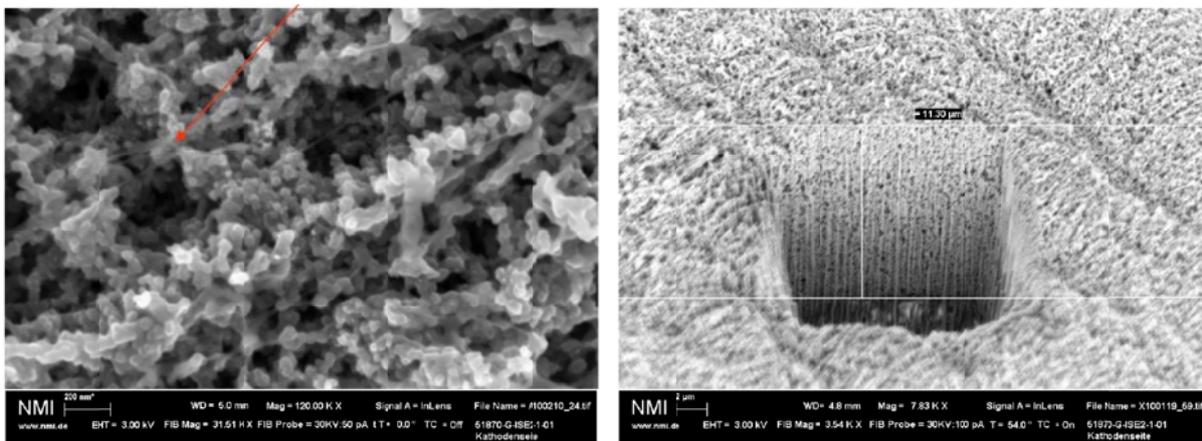


Abb.11 Innerhalb der feinporigen Struktur sind bei höherer Vergrößerung feine fadenförmige Strukturen mit Dicken von wenigen Nanometern sowie Längen im Bereich von ca. $1 \mu\text{m}$ zu sehen. Diese bestehen vermutlich aus dem Ionomerbinder. Die Schichtdicke der Kathode liegt bei $11 \mu\text{m}$.

Es kann festgestellt werden, dass die Kathode des Gore Materials eine sehr homogene, nano poröse Struktur hat. Aufgrund der Homogenität und der relativ hohen Schichtdicke von $11 \mu\text{m}$ sind repräsentative Volumeninformation gut zu extrahieren. In einer Entnahmetiefe von ca. $2 \mu\text{m}$ von der Oberfläche aus gemessen, wurde eine Schnittserie von 50 Bildern aufgenommen. Hierbei konnte ein Schnittabstand von 10 nm realisiert werden, womit die Auflösungsgrenze für FIB/SEM erreicht ist. In Abb. 12 ist ein Beispielbild eines solchen Schnittes zu sehen. Die Auflösung pro Pixel beträgt 2 nm .

Das wesentliche Ergebnis ist, dass für das Gore-Material an einer für das Material repräsentativen Stelle eine Bildserie aufgenommen wurde. Die maximal mit FIB/SEM Tomographie mögliche Auflösung wurde realisiert.

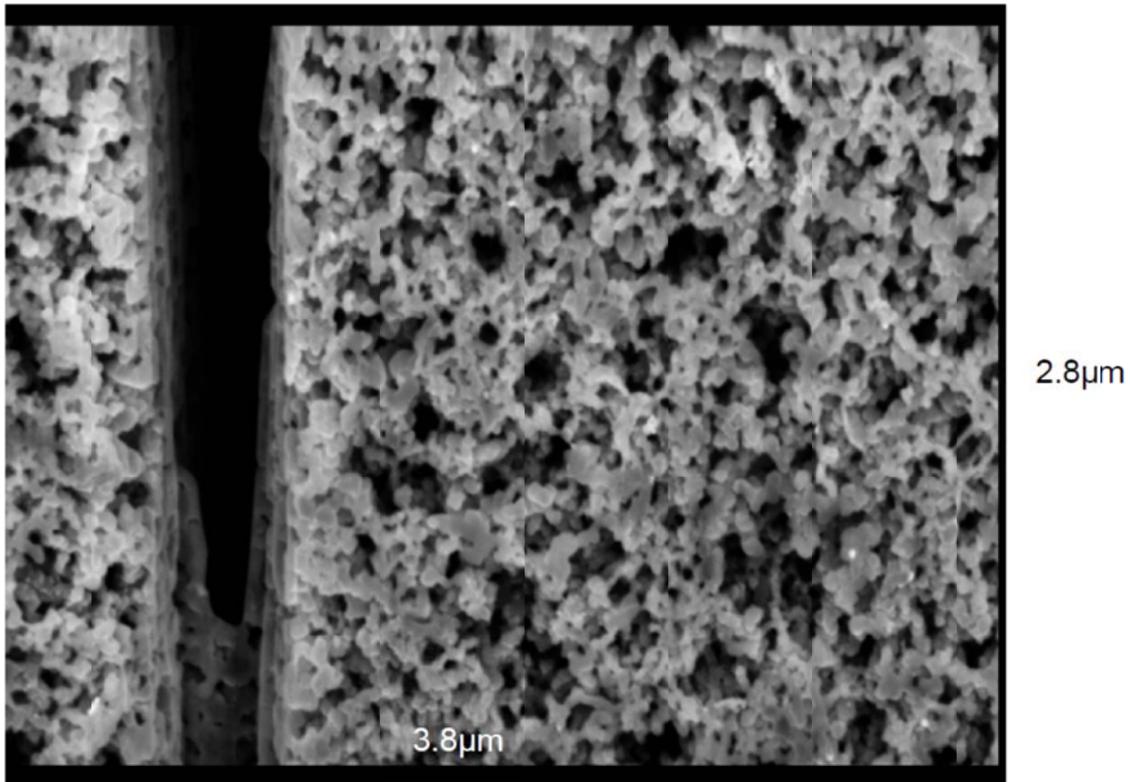


Abb.12 Beispielbild aus dem Akquisitionsprozess. Es ist eine feinporige Struktur sichtbar.

Es wurde festgestellt, dass im Grenzbereich der Auflösung der FIB/SEM-Methode Herausforderungen bezüglich eines möglichen lateralen Drifts der Aufnahmen entstehen können. Diese wurden, wie avisiert, eingehend untersucht. Es stellte sich heraus, dass der Drift nach längerem Verweilen der Probe in der REM Kammer deutlich reduziert ist. Zeiten von mindestens 24 Stunden erwiesen sich als zielführend. Zur Überprüfung des Driftverhaltens wurden dreieckige Oberflächenmarkierungen angebracht (Abb. 13). Bei bekanntem Winkel kann somit durch den Abstand der Markierungen in Schnittrichtung der Schnittabstand abgeschätzt werden, wodurch eine Driftkontrolle ermöglicht wird (Abb.14).

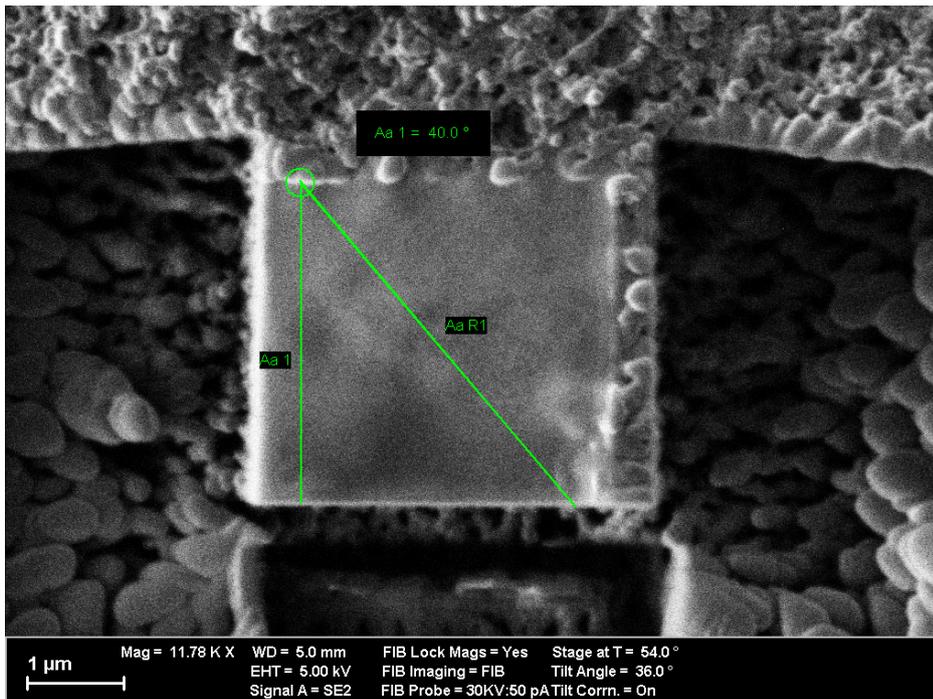


Abb.13 Probeentnahmestelle in Draufsicht. Auf den mittleren Block wurde eine Pt Schutzschicht abgeschieden. Auf dieser wird eine dreieckige Markierung angebracht, die bei bekanntem Winkel den Abtrag in z-Richtung quantifizierbar macht.

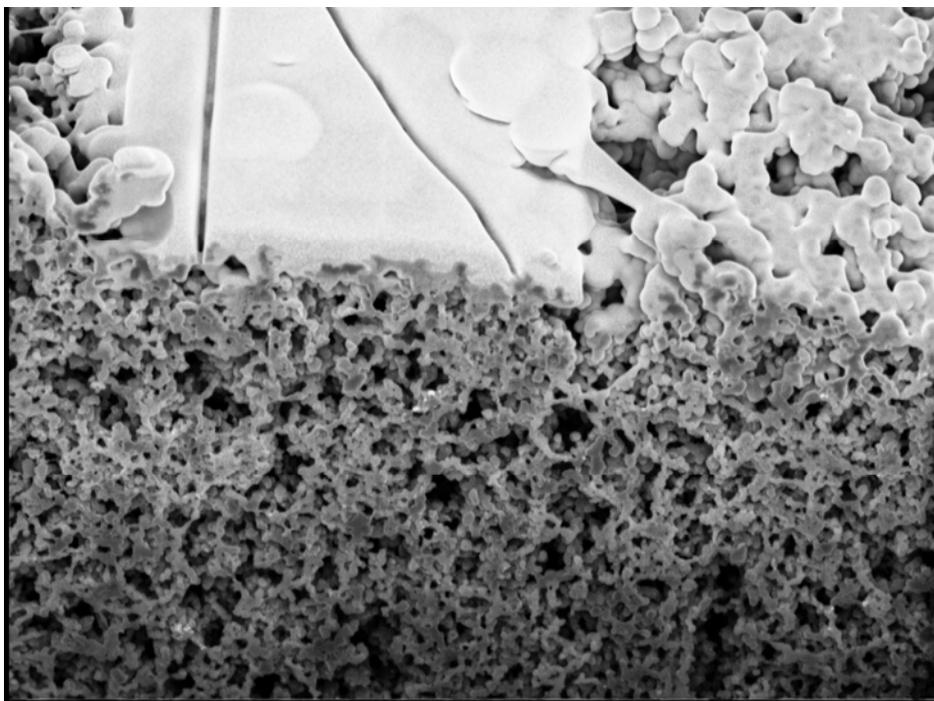


Abb.14 Originalaufnahme aus einer Schnittserie. Die Oberflächenmarkierungen auf der Platinschicht sind gut erkennbar. Der Abstand der beiden Endpunkte der Schnittmarkierung kann als Maß für den Schnittabstand genutzt werden.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zur optimalen Beschleunigungsspannung für die Bildsegmentierung gemacht (Abb.15). Bei Beschleunigungsspannungen zwischen 5 kV und 7 kV ergab sich hierbei der stärkste Kontrast durch vermehrt austretende Elektronen an spitzen Übergängen. Bei Beschleunigungsspannungen von 10 kV und mehr war eine deutliche Minderung der Aufnahmequalität zu erkennen. Diese Ergebnisse wurden genutzt um zwei Schnittserien mit 133 bzw. 191 Bildern mit Schnittabständen von 15 nm und lateralen Auflösungen von 2.5 nm pro Pixel aufzunehmen (Abb.15).

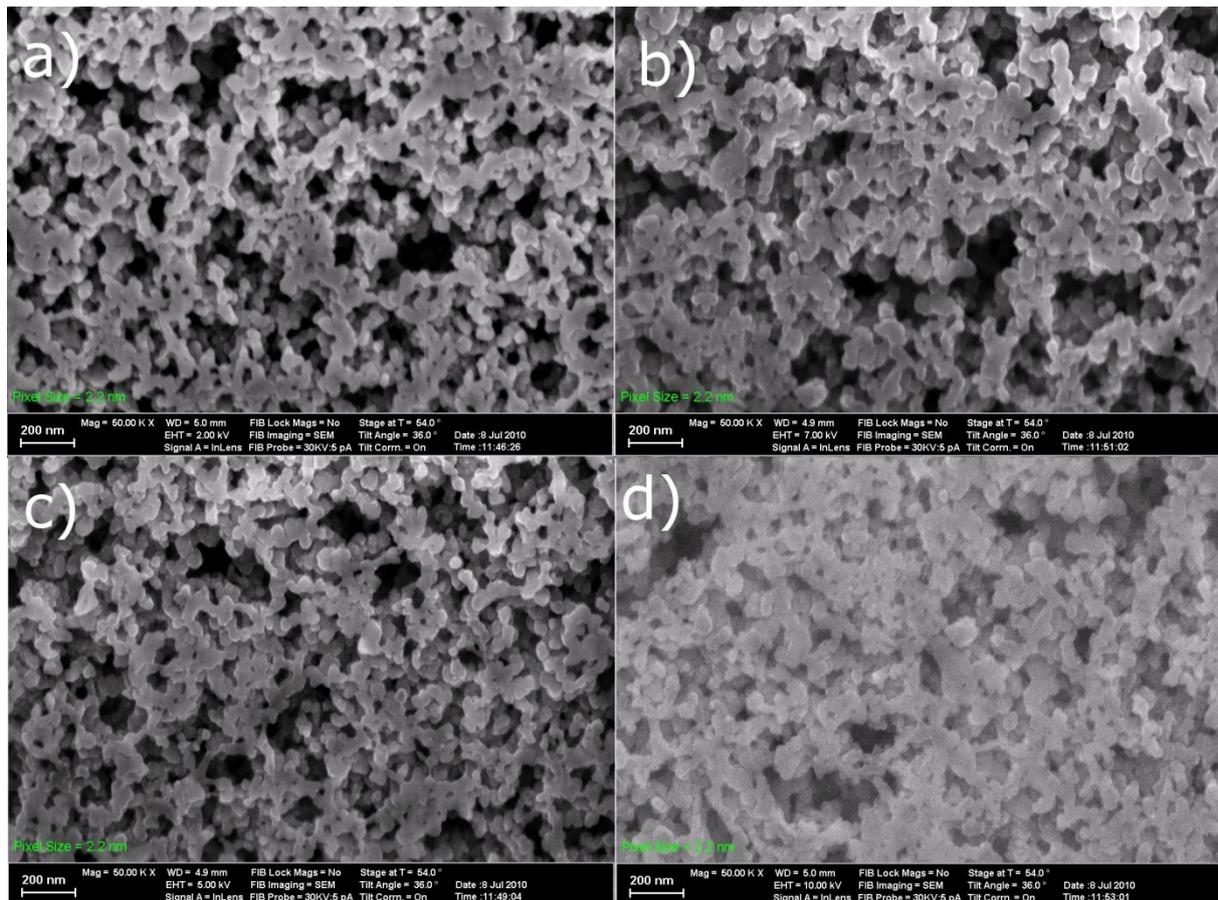


Abb.15 Optimierung der Aufnahmequalität: Bildaufnahmen bei Beschleunigungsspannungen von a) 2 kV b) 5 kV c) 7 kV und d) 10 kV. Es ist ersichtlich, daß der Edge-effect (erhöhtes Austreten von Elektronen an spitzen Kanten) die Aufnahmequalität verbessert, da Kanten an der Oberfläche besser dargestellt werden.

Es wurde versucht ob durch Infiltrationsmittel ein besserer Kontrast zwischen Festkörperphase und Porenraum hergestellt werden kann. Die Poren wurden hierfür mit einem Material zu gefüllt, dass einen guten Kontrast zur Festkörperphase hat. Es wurde mit verschiedenen handelsüblichen Epoxiden experimentiert. Mercocox erwies sich hierbei als das effektivste Einbettungsmittel. Zur Gewährleistung einer besseren Untersuchung des Porenraumes wurden mittels Ultramikrotom Dünnschnitte aus in Epoxiden eingebetteten MEAs hergestellt (Abb. 16)

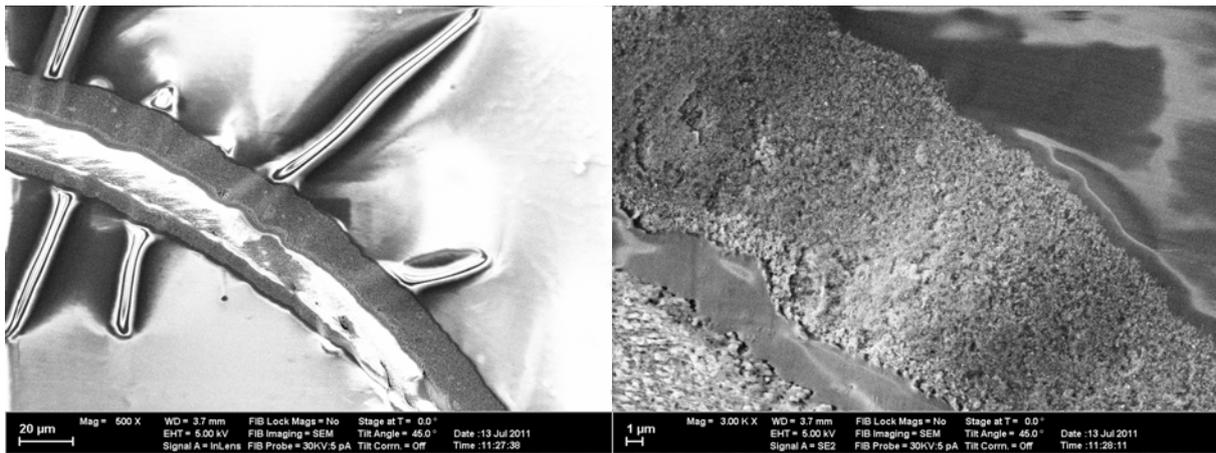


Abb.16 Links: MEA eingebettet in Epoxid. Rechts: Eingebettete Kathode in Draufsicht.

Eine Untersuchung dieser Schnitte mittels FIB/SEM ergab, dass der Kontrast zwischen dem kohlenstoffhaltigen Epoxid, der Kohlenstoffmatrix und dem Ionomer zu gering ist um die Poren und Festkörper optisch getrennt darzustellen (Abb.17).

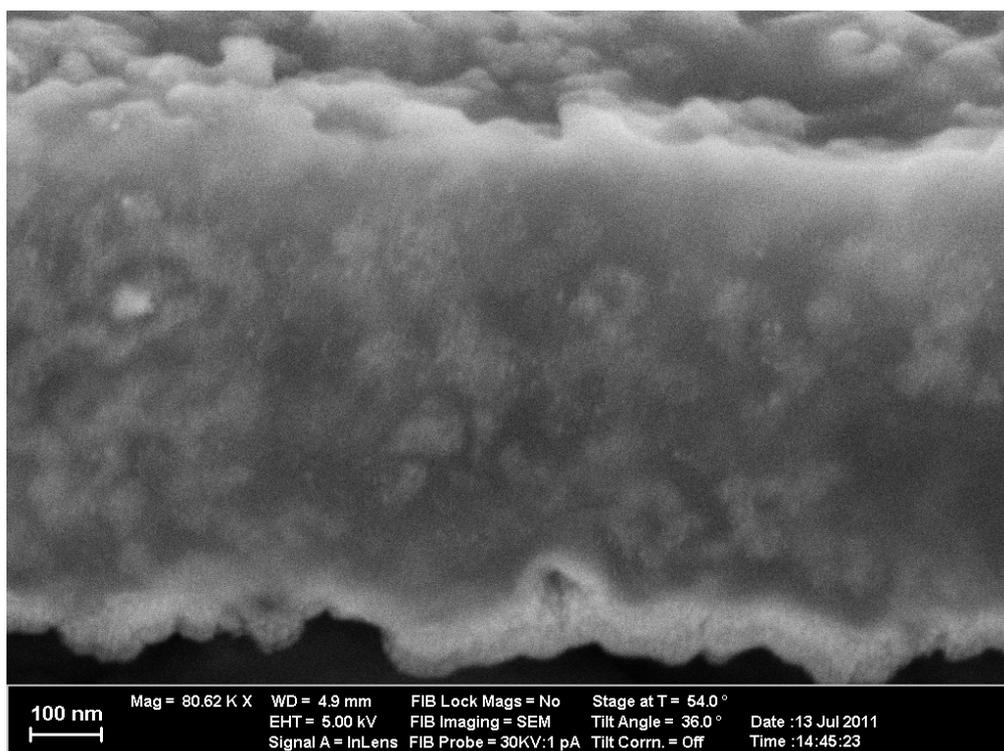


Abb.17 Sicht auf eine Mittels FIB erzeugte Schnittkante in der Kathode. Die helleren Bereiche sind vermutlich Platinkatalysatoren. Es ist ersichtlich, dass sich Porenraum und Festkörperoberfläche bei dieser Probe leider nicht klar unterscheidbar darstellen lassen.

Neben Versuchen mit Mercor wurden auch Einbettungen mittels Spurr durchgeführt. Spurr erwies sich zu einer vollständigen Ausfüllung des Porenraumes als nicht gut nutzbar (Abb.18).

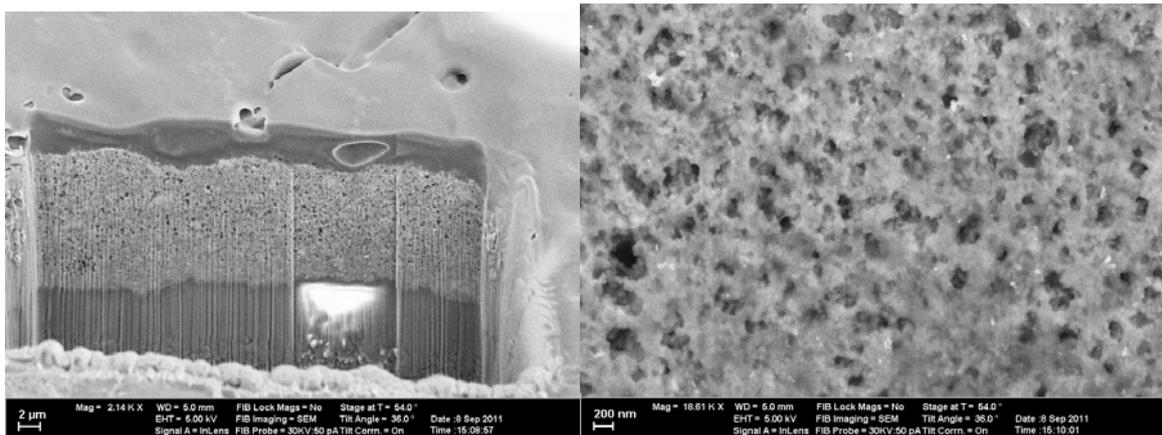


Abb. 18 Links: Spurr als Einbettungsmaterial für die Kathode in der Übersicht. Rechts: Ein großer Anteil der Poren wird nicht vom Intrusionsmittel durchdrungen.

Metalle eignen sich aufgrund ihrer hohen Massenzahl und Leitfähigkeit aus zwei Gründen zur Kontrastierung in Mercox: Einerseits sind sie leitfähig und erhöhen daher durch ihre Leitfähigkeit den Kontrast einer Grenzfläche, andererseits haben sie eine hohe Massenzahl. Zur Intrusion von Metallen in Porenräume von wenigen Nanometern Durchmesser benötigt man hochdisperse Metalle mit Partikelgrößen von wenigen Nanometern. Hochdisperse Metallstäube sind häufig hoch reaktiv und nicht größenstabil. Eine einfache Durchmischung des Intrusionsmaterials mit Metallstäuben ist daher schwierig. Vorteilhafter ist es Metalle in Flüssigkeiten in Form von Kolloiden zu verwenden. Silber ist nicht nur kolloidal erhältlich sondern zeigt auch einen guten Kontrast zu Pt Partikeln. Daher wurde auch probiert Mercox mit kolloidalem Silber zu vermischen. Erste Ergebnisse zeigen, mittels kolloidalen Silbers kleinste Nanopartikel erzeugt werden können (Abb.19). Diese verbleiben allerdings hauptsächlich an den Grenzflächen, was ein Eindringen in den Porenraum erschwert.

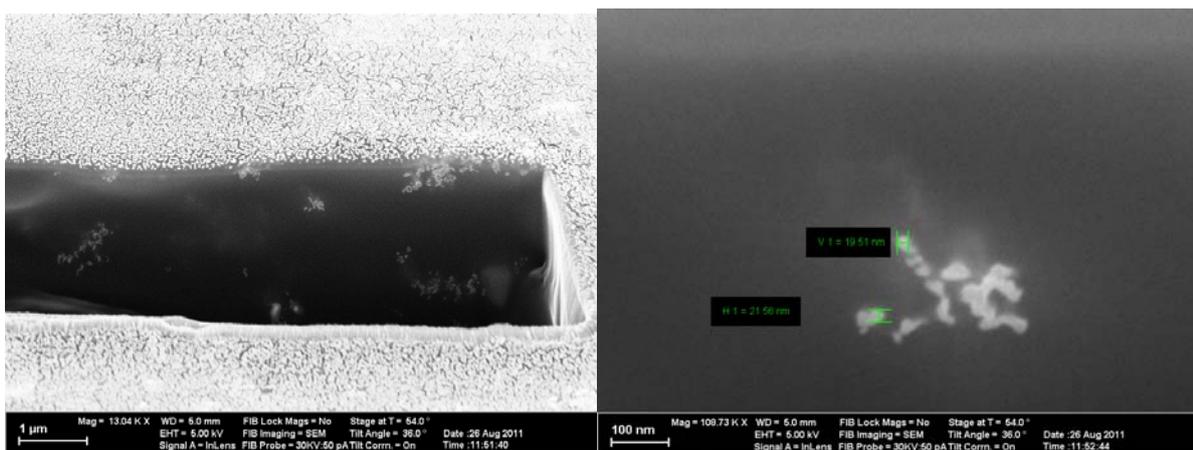


Abb. 19 Kolloidales Silber lagert sich hauptsächlich an der Oberfläche des Intrusionsmittels ein (links). Kleinere Partikel vereinzelt in der Lösung zu finden und haben Durchmesser im Nanometer Bereich.

Grundsätzlich bewerten wie die Intrusion mit Metallpartikeln als vielversprechend, muss aber in Zukunft noch genauer untersucht werden.

Segmentierung

Es existiert eine Vielzahl an automatischen Segmentiermethoden, wie Schwellwertverfahren, Region Growing, Classifiers, Clustering sowie Markov Random Field Modelle oder Level Set Methoden. Für die Bildverarbeitung in porösen Medien werden hauptsächlich schwellwertbasierte Verfahren angewandt. Komplementär erfolgt an dem vorliegenden Material eine semiautomatische Segmentierung (Abb. 20), um die Ergebnisse der Segmentierung aus der Level Set Segmentierung quantitativ zu manuellen Ergebnissen vergleichen zu können.

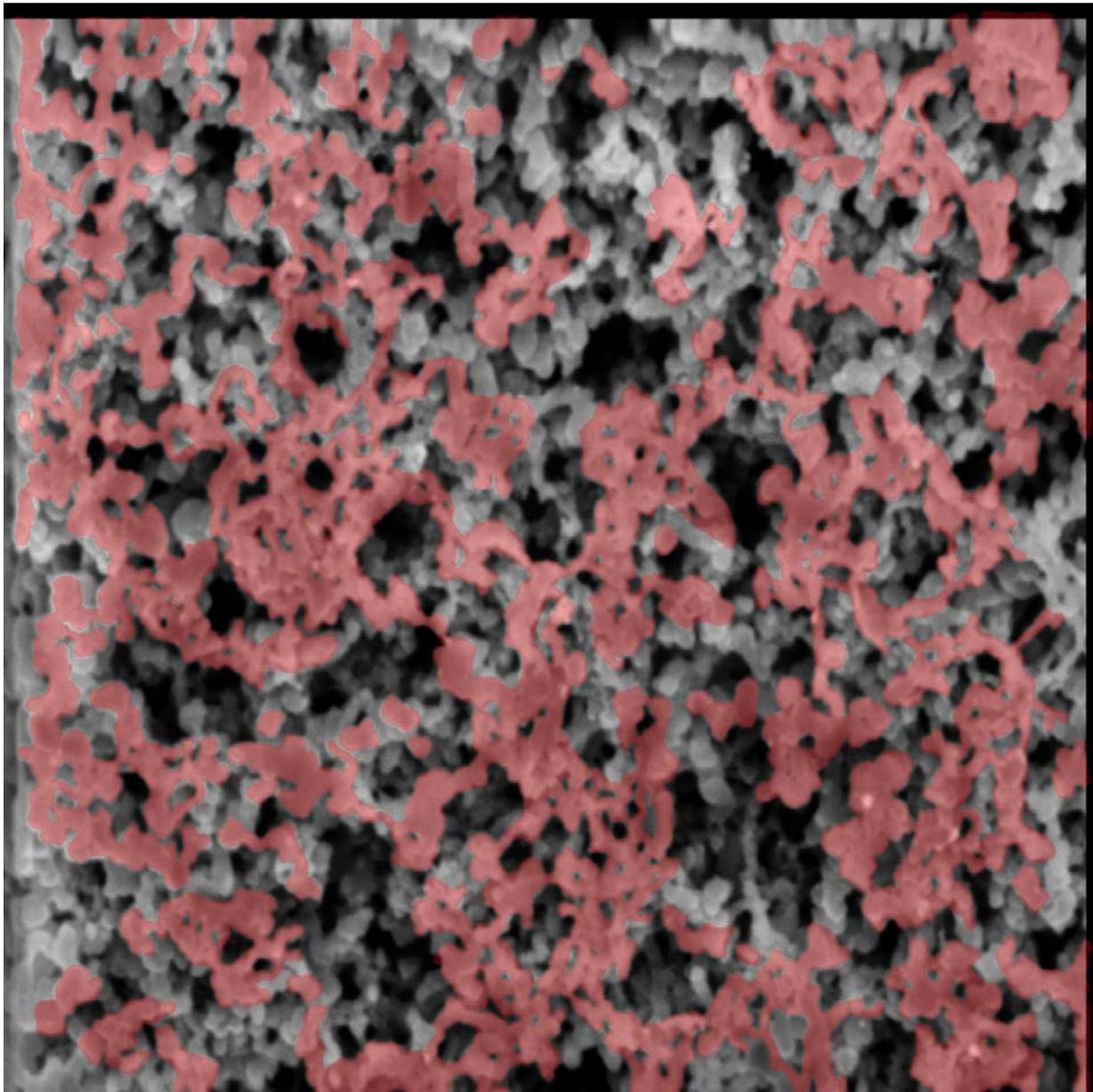


Abb.20 *Semiautomatische Segmentierung eines Ausschnittes. Der Festkörperanteil ist rot segmentiert. Der tatsächliche Festkörperanteil lässt sich nur im Vergleich mit vorherigen oder nachfolgenden Aufnahmen erkennen. Die hohe Porosität der Struktur ist klar zu sehen.*

Die Anwendbarkeit von Level-Set-Methoden wurde untersucht. Da Porenraum und Oberfläche sich aufgrund der überlappenden Grauwertverteilungen kaum unterscheiden lassen (Abb.21).

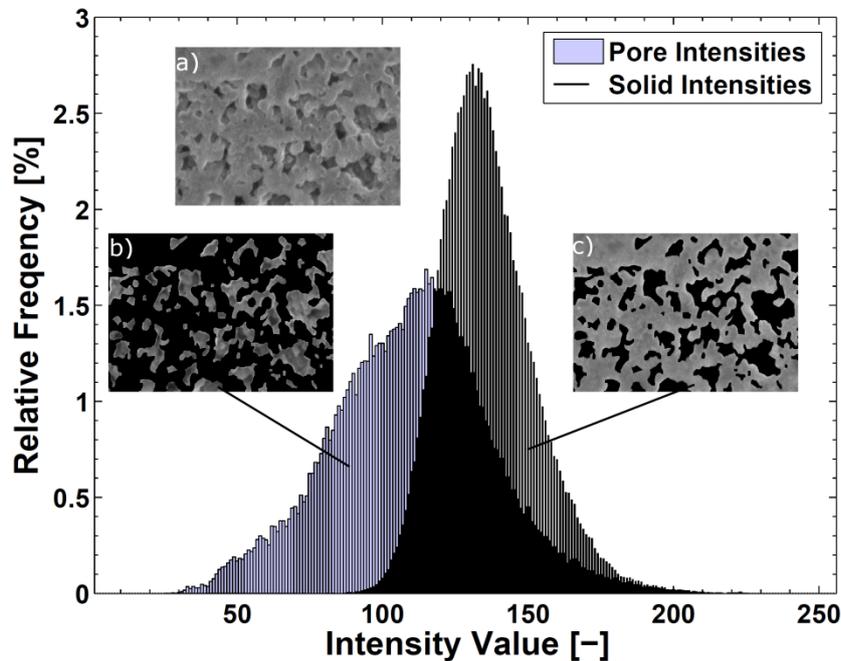


Abb.21 b) Grauwertverteilung innerhalb der Poren, c) Grauwertverteilung innerhalb des Festkörperbereiches, c) Originalbild: Es ist ersichtlich, daß die beiden Verteilungen einander zu nahe liegen um die beiden Bereiche mittels eines Schwellwertes zu trennen.

Mittels manueller Segmentierung wurde eine Anzahl von Bildausschnitten segmentiert (Abb.22). Hierbei wurden zu segmentierende Bilder mit davor und dahinter liegenden Bildern verglichen um die tatsächliche Lage der Oberfläche zu bestimmen.

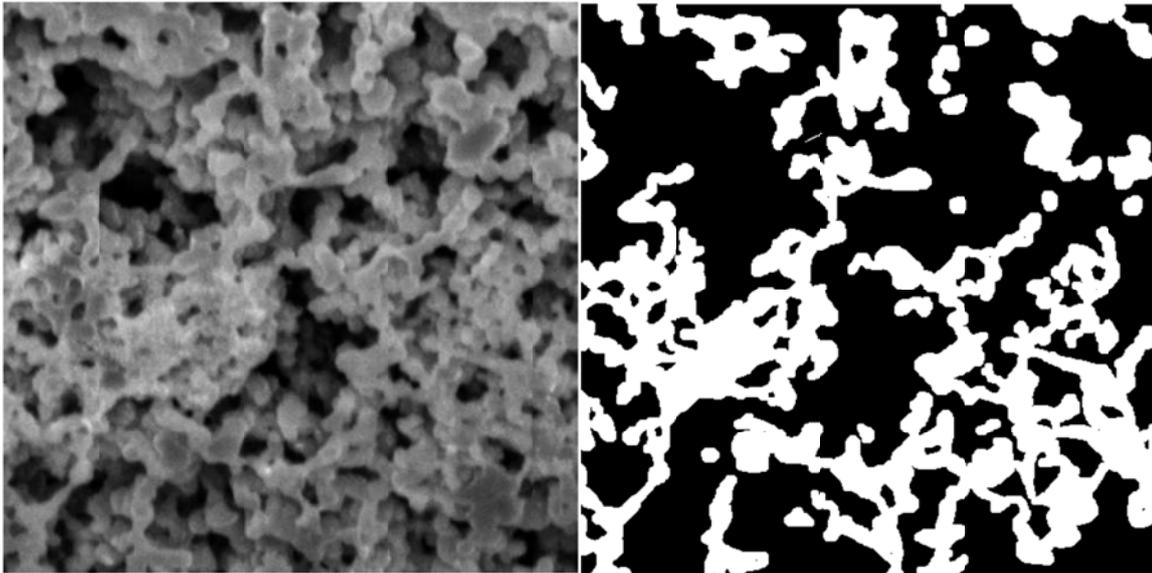


Abb.22 Originalbild links mit manuell segmentierter Maske rechts.

Um die Ähnlichkeit zweier Bilder zu vergleichen ist ein Ähnlichkeitsmaß notwendig. Eine besonders geeignete Funktion für diesen Zweck ist die Transinformation.

Die Transinformation basiert auf der Shannon Entropie $H(X)$:

$$(1) \quad H(X) = - \sum_i p_i \log(p_i)$$

X sei hierbei ein Bild. Für Bilder gilt hierbei, dass p_i die Wahrscheinlichkeit ist, daß die Intensität i auftaucht. Vergleicht man zwei Bilder, so kann man die Blockentropie $H(X,Y)$ definieren:

$$(2) \quad H(X,Y) = - \sum_i \sum_j p_{xy}(i,j) \log(p_{xy}(i,j))$$

Hier sind X, Y Bilder. $p_{xy}(i,j)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter Grauwert in beiden Bildern an der gleichen Stelle auftaucht. Mittels dieser zwei Größen definiert sich die Transinformation zu:

$$(3) \quad T(X,Y) = H(X) + H(Y) - H(X,Y) = - \sum_i \sum_j p_{xy}(i,j) \log\left(\frac{p_{xy}(i,j)}{p_x(i) \cdot p_y(j)}\right)$$

T ist maximiert, wenn die $X=Y$ also die beiden Funktionen möglichst gleich sind.

Durch die Nutzung der Transinformation als Vergleichsfunktion konnten die Segmentierungsergebnisse aus der Level-Set-Segmentierung quantitativ mit den Ergebnissen der manuellen Segmentierung verglichen werden. Für die Level-Set Segmentierung wurden für vier Parameter über einen weiten Parameterbereich Werte getestet. Der maximal mögliche Wert für die Transinformation lag für das Originalbild (Abb. 24) bei $T = 0.96$. Der maximale Wert für die Transinformation mittels Levelset-Ansatz ergab sich zu $T = 0.2416$.

Die Differenzbildmethode beruht auf der Subtraktion auf einander folgender Bilder. Sie ist eine auf Bilder angewandte Finite Differenzen Methode. Durch Ihre Anwendung wird eine diskrete Ableitung in Schnittrichtung der Bildserie erreicht. Es wurde hierfür eine Implementierung in Matlab geschrieben (Abb. 23).

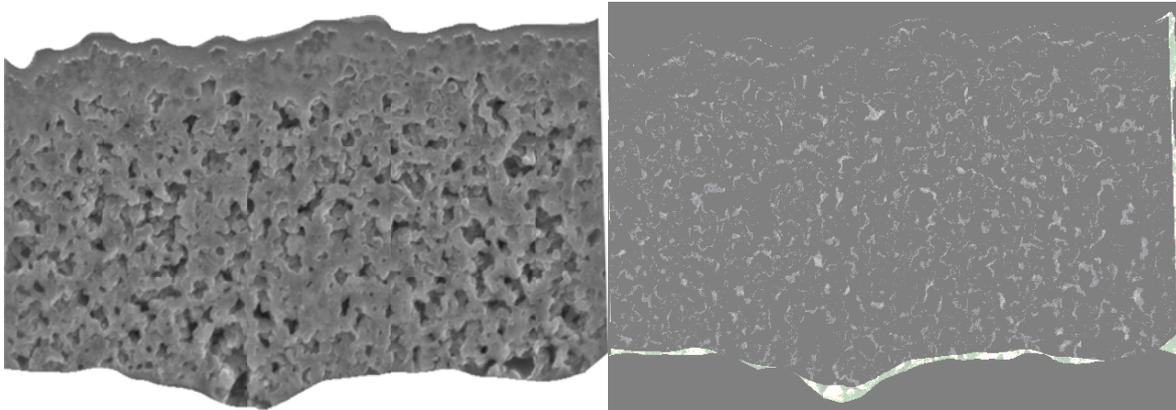


Abb. 23 Links: Ausgeschnittenes Originalbild. Rechts: Differenzbild zweier Originalbilder. Helle Bereiche sind positiv, dunklere negativ.

Durch die Differenzbildmethode lassen sich Gebiete gleichbleibender Intensität von Gebieten wechselnder Intensität unterscheiden. Aufgrund des Versatzes zwischen Bildern durch die schräge Aufnahmetechnik und der gleichermaßen wechselnden Intensität zwischen Oberflächenbereichen und Porenbereichen erwies sich diese Technik nicht als alleinig zielführend. Sie soll daher zusammen mit anderen Methoden benutzt werden um verschiedene morphologische Informationsquellen einzubeziehen.

Nicht nur die Intensität, sondern auch deren Ableitung kann betrachtet werden. Auf diese Weise können zwischen aufeinanderfolgenden Bildern lokale Unterschiede in der Intensitätsänderung betrachtet werden. Hierdurch wird eine weitere morphologische Informationsquelle nutzbar gemacht. Edge Detection Methoden basieren zumeist auf der Methode der lateralen Ableitung. Sie werden zur Bestimmung von Rändern in den Bildern benutzt. Die besten Ergebnisse konnten mit der Canny Methode erzielt werden. Diese Methode eignet sich besonders gut um Ränder an Porenbereichen zu bestimmen (Abb. 24).

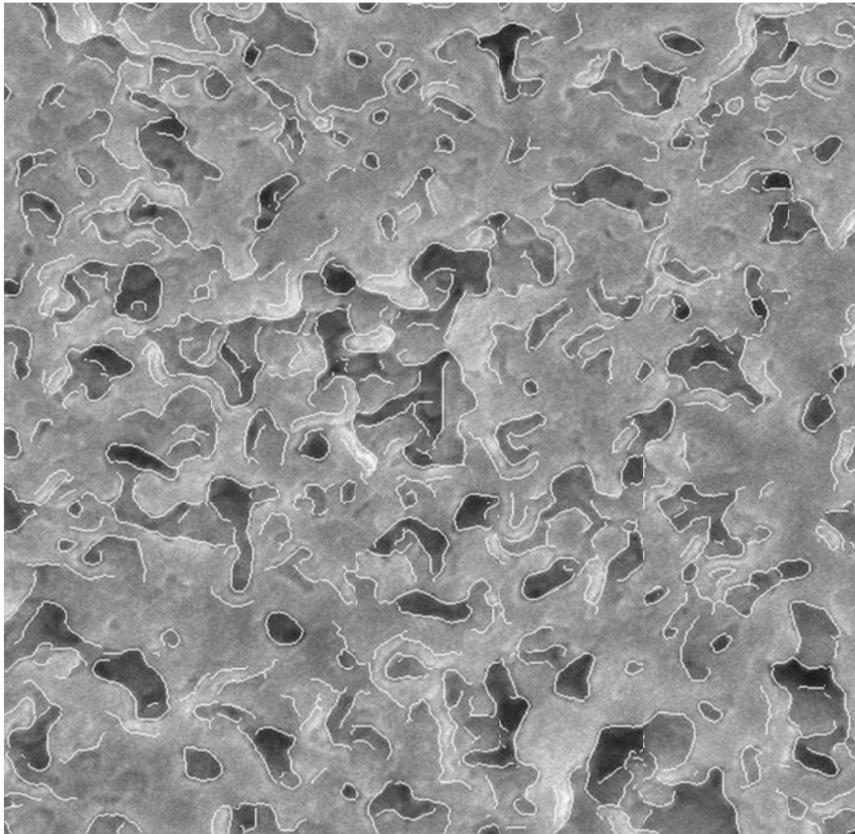


Abb. 24 Bestimmung der Randbereiche innerhalb des Porenraumes. Hier ein Ergebnis unter Einsatz der Canny Methode.

Auch diese Methode alleine konnte allerdings kein zufriedenstellendes Ergebnis für die Segmentierung erzielen.

Die Optical Flow Methode stammt aus dem Bereich des computergesteuerten Sehens. Sie enthält einen intensitätsbasierten Anteil sowie einen Gradientenbasierten Anteil, der mit einem Glättungsterm kombiniert wird. Durch den Glättungsterm können weiterhin größere Gebiete miteinander korreliert werden. Aus einer aktuellen Bildserie wurden einige Bilder manuell segmentiert um die Wirksamkeit des Algorithmus zu untersuchen (Abb.25).

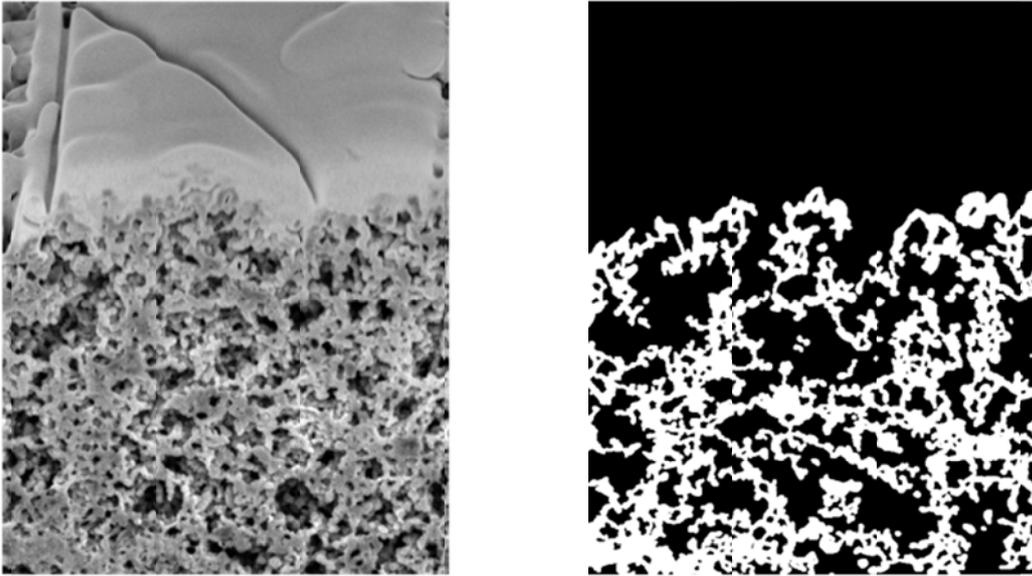


Abb. 25 Links: Originalbild aus einer aktuellen Schnittserie. Rechts: Manuell segmentierte Oberfläche des Originalbildes.

Dieselben Originalbilder wurden dann mittels der Optical Flow Methode segmentiert. Bei einem relativ geringen Einfluss des Glättungsterms konnte eine besonders gute Übereinstimmung mit den manuell segmentierten Bildern gefunden werden (Abb.26).

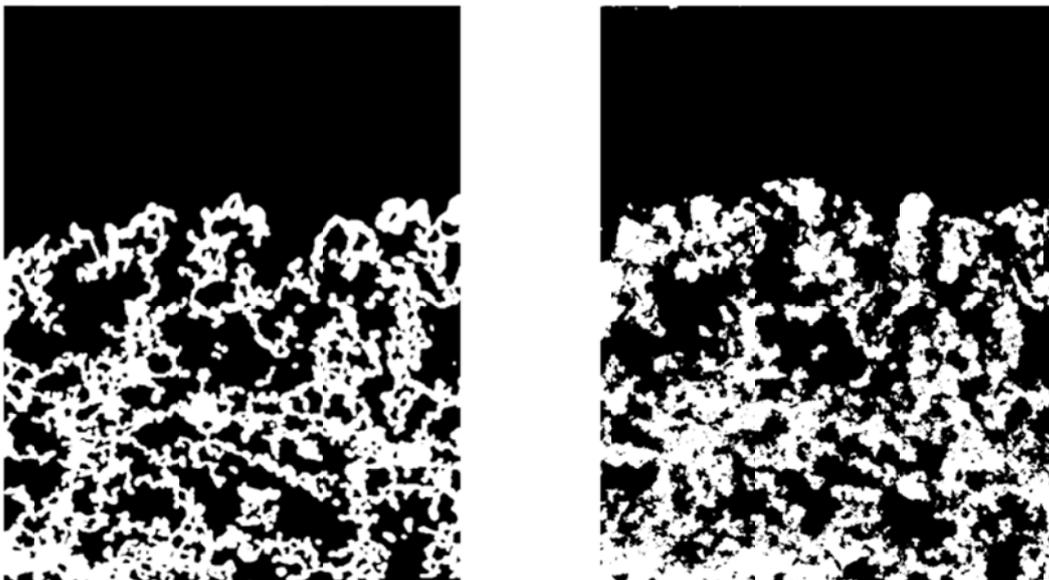


Abb. 26 Links: Manuell segmentierte Oberfläche des Originalbildes. Rechts: Mittels Optical Flow automatisch segmentiertes Bild mit relativ geringem Einfluss des Glättungsterms. Die Gebiete sind hier weniger zusammenhängend, weisen aber insgesamt eine gute Übereinstimmung mit den Originalbildern auf.

Bei einem relativ starken Einfluss des Glättungsterms war generell die Übereinstimmung mit dem manuell segmentierten Bild schlechter. Die als Oberfläche

markierten Gebiete allerdings erwiesen sich als deutlich zusammenhängender (Abb. 27).

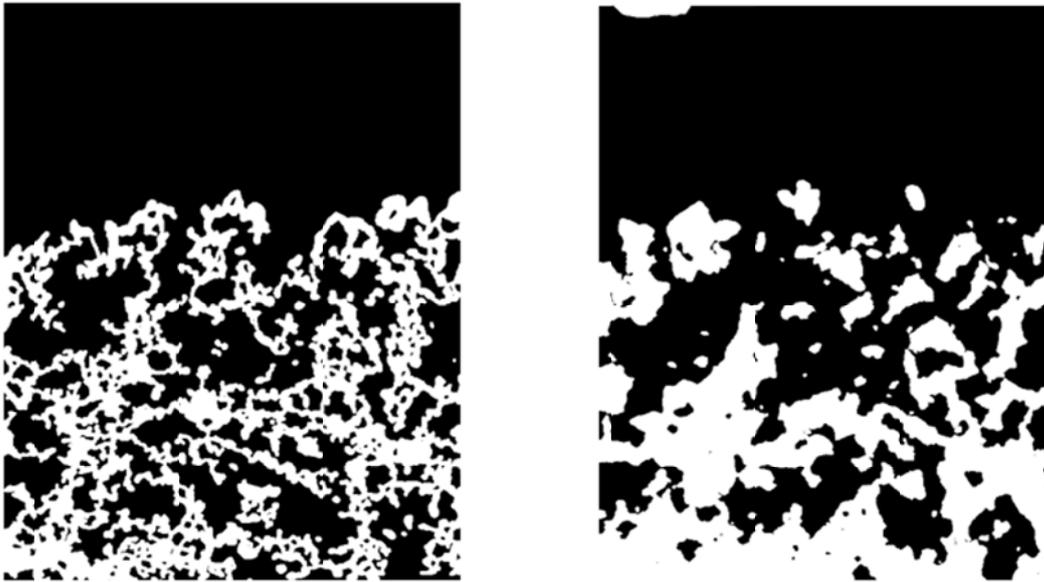


Abb. 27 Links: Manuell segmentierte Oberfläche des Originalbildes. Rechts: Mittels Optical Flow automatisch segmentiertes Bild mit relativ starken Einfluss des Glättungsterms. Die Gebiete sind hier stärker zusammenhängend, weisen allerdings eine schlechtere Darstellung Eigenschaften des Originalbildes auf.

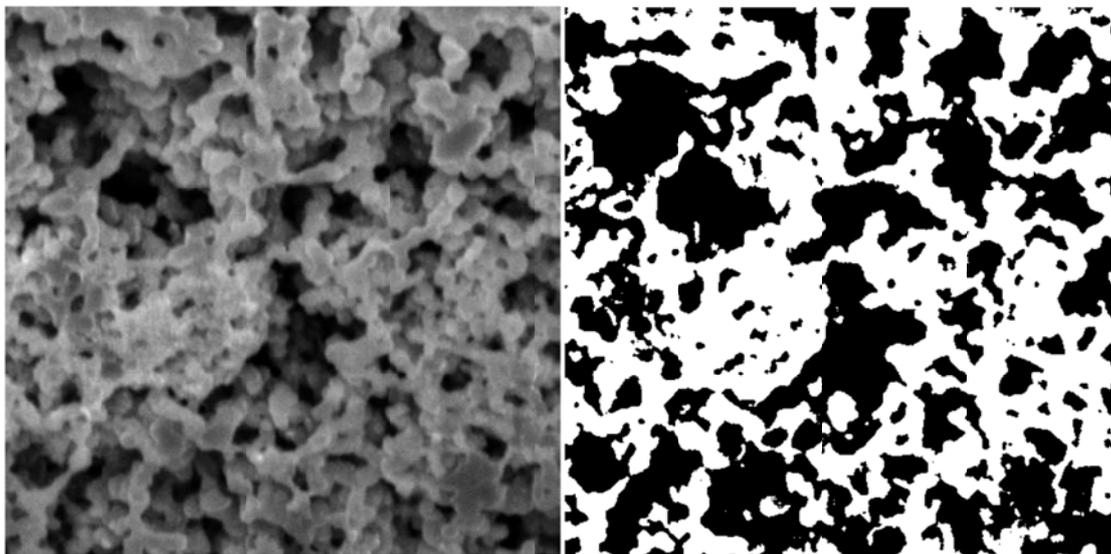


Abb.28 Links: Originalbild Rechts: Maske aus dem Levelset Verfahren.

Es wurde jedoch festgestellt dass auch diese Methode weiterhin zu einer Übersegmentierung des Festkörperanteils führt. Folglich wurde die Segmentierung eines repräsentativen Ausschnitts weitestgehend von Hand durchgeführt.

3D Rekonstruktion

Zur Visualisierung dreidimensionaler Schnittserien wird die Software Amira® benutzt. Als Beispiel einer fertigen Rekonstruktion ist hier die Aufnahme einer Probegeometrie dargestellt (Abb. 29).

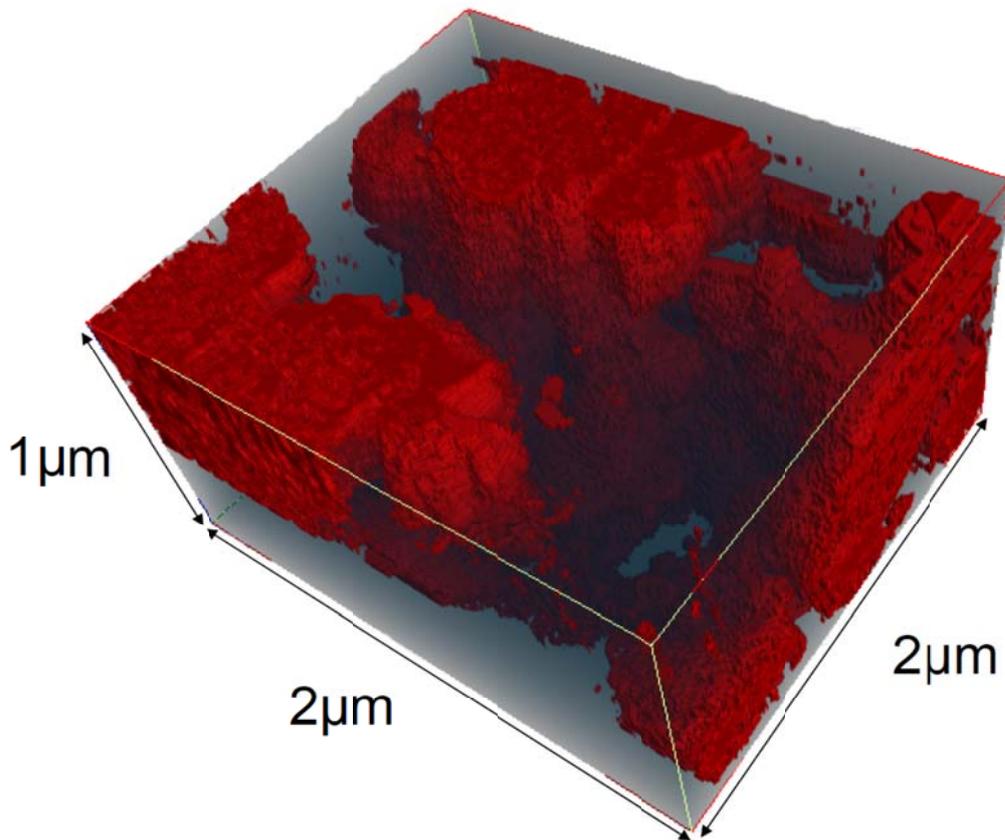


Abb.29 Dreidimensionales Rekonstruktionsbeispiel einer DMFC Kathode aus 42 Bildaufnahmen ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Der Festkörperanteil (Pt/C Agglomerate mit Ionomer als Binder) ist in Rot dargestellt. Der Porenraum ist transparent. Die Schnittabstände bei der Akquisition betragen 20 nm.

Validierung der Methode

Um die resultierende Geometrie zu validieren wurde eine sogenannte Vergrößerung durchgeführt bei dem die Auflösung der Geometrie schrittweise herabgesetzt wurde. Bleiben die errechneten Parameter stabil, ist dies ein Zeichen dafür dass der Parameter nicht sehr anfällig für Auflösungsbedingte Verfälschung ist (Abb. 30).

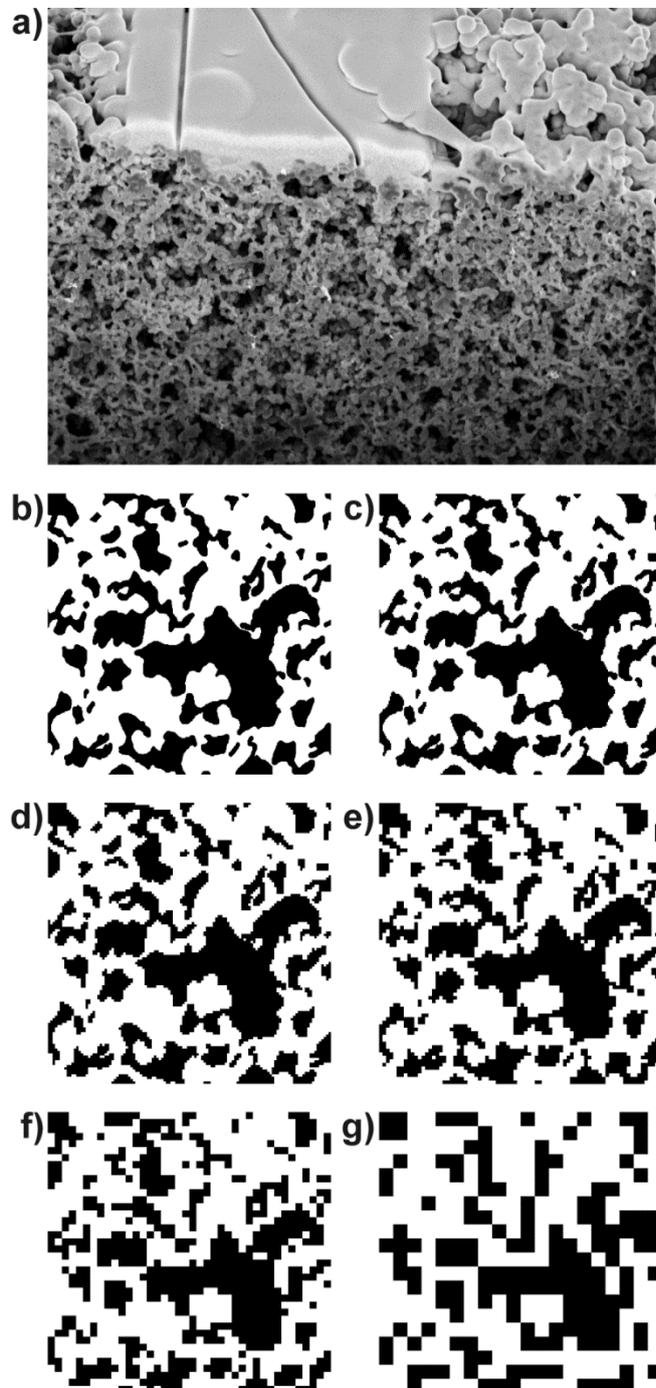


Abb.30 a) Schnittebene (SEM Aufnahme). b) Beispiel für rekonstruiertes Bild. c) – g) Vergrößerung des Bilds um folgende Faktoren: c) 0.5 d) 0.25 e) 0.125 f) 0.0625 g) 0.03125.

Es wurde festgestellt dass der wichtige Parameter effektive Diffusivität weitestgehend stabil bleibt (Abb.31 a)). Die Leitfähigkeit nimmt jedoch ab, je größer die Auflösung gewählt wird (Abb.31 b)).

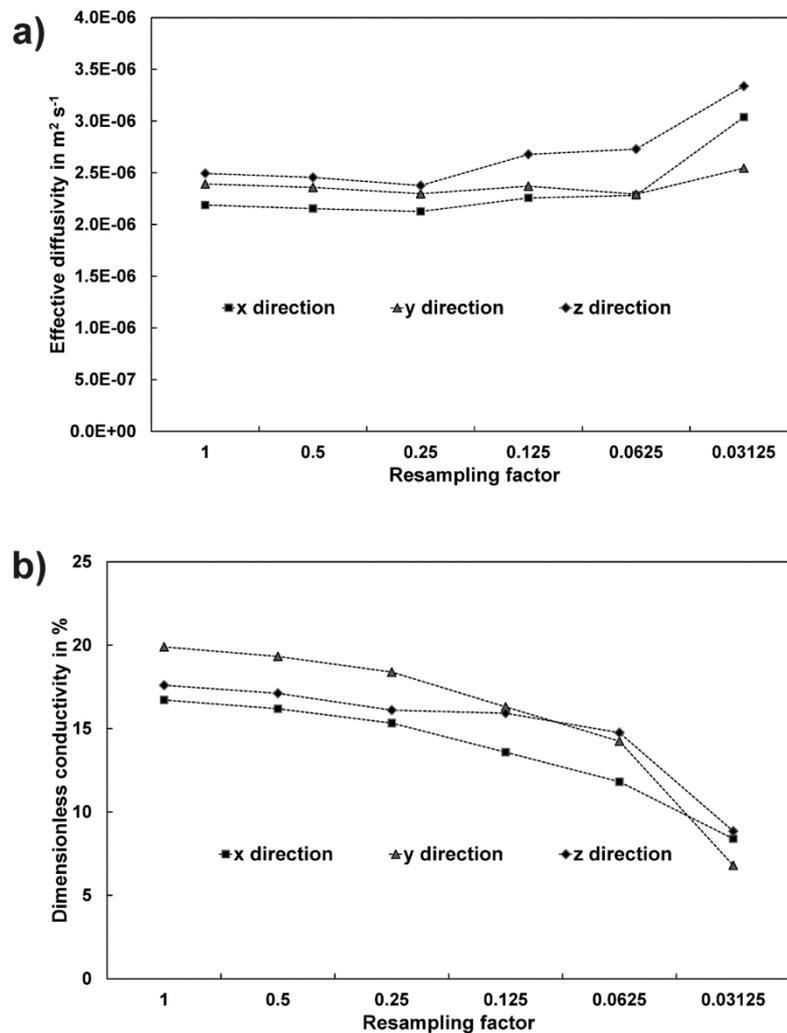


Abb.31 a) Effektive Diffusivität b) Dimensionslose Leitfähigkeit

Das Ergebnis wurde bei *Electrochemistry Letters* veröffentlicht (siehe Abschnitt II.4.1).

Multiskalen Tomographie

Um nicht nur Poren- und Festkörperraum zu unterscheiden, sondern auch den Platinanteil im Festkörper darzustellen wurde zusätzlich Transmissionselektronen (TEM) Tomographie am gleichen Material durchgeführt.

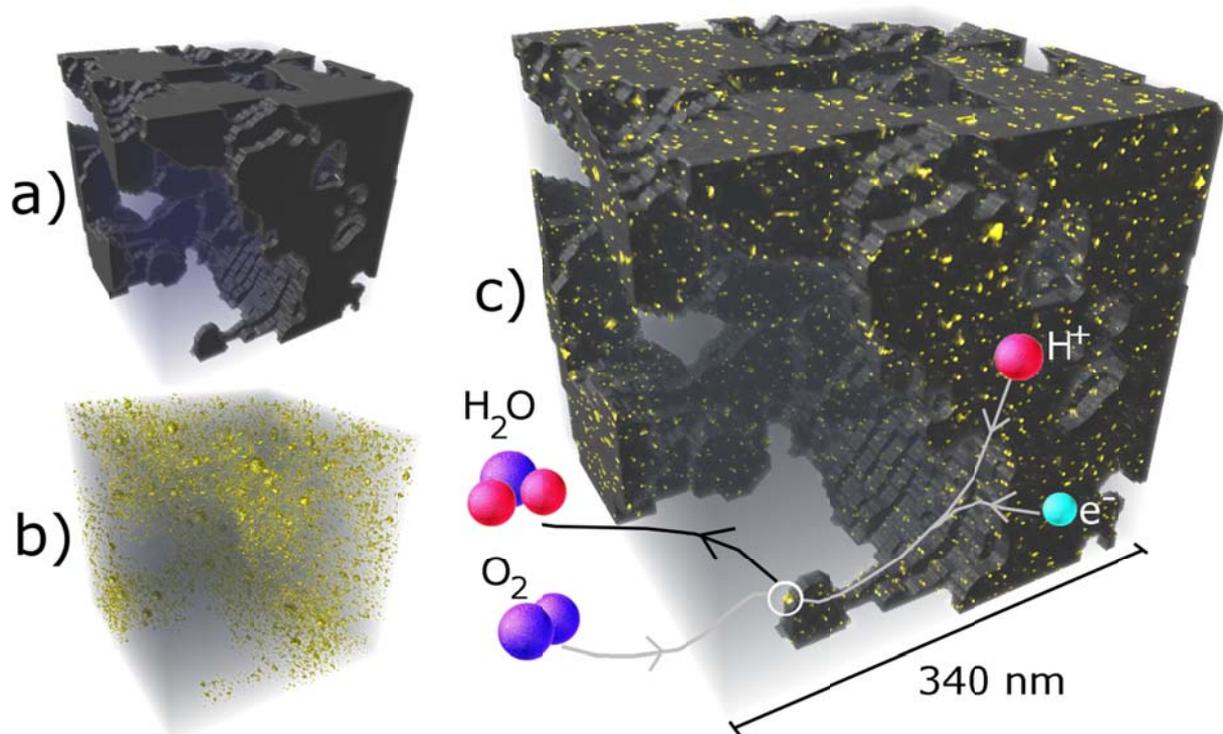


Abb.32 a) Geometrie, die Porenraum und Festkörper unterscheidet. Erstellt durch FIB/SEM. b) Platinverteilung aus TEM. c) Platinverteilung einbeschrieben in den Festkörperanteil der FIB/SEM Geometrie.

Da im TEM nur Platin abgebildet werden kann, wurde ein Methode eingeführt bei dem die im TEM gewonnen Platinverteilung in dem Festkörperbereich der FIB/SEM Geometrie einbeschrieben wird (Abb.32).

Das Ergebnis wurde bei Journal of Power Sources veröffentlicht (siehe Abschnitt II.4.1).

Wassermodell

Um schlussendlich nun auf den im Projektplan vorgegebene Wassermanagement einzugehen wurde die durch FIB/SEM rekonstruierte Katalysatorschicht mit einem auf einer Porengrößenverteilung basierenden Ansatz nach und nach mit Wasser geflutet (Abb. 33). Es wurde hierbei sowohl eine hydrophile und dem hydrophobe Katalyse Schicht bei unterschiedlichem Flutungsgrad angenommen.

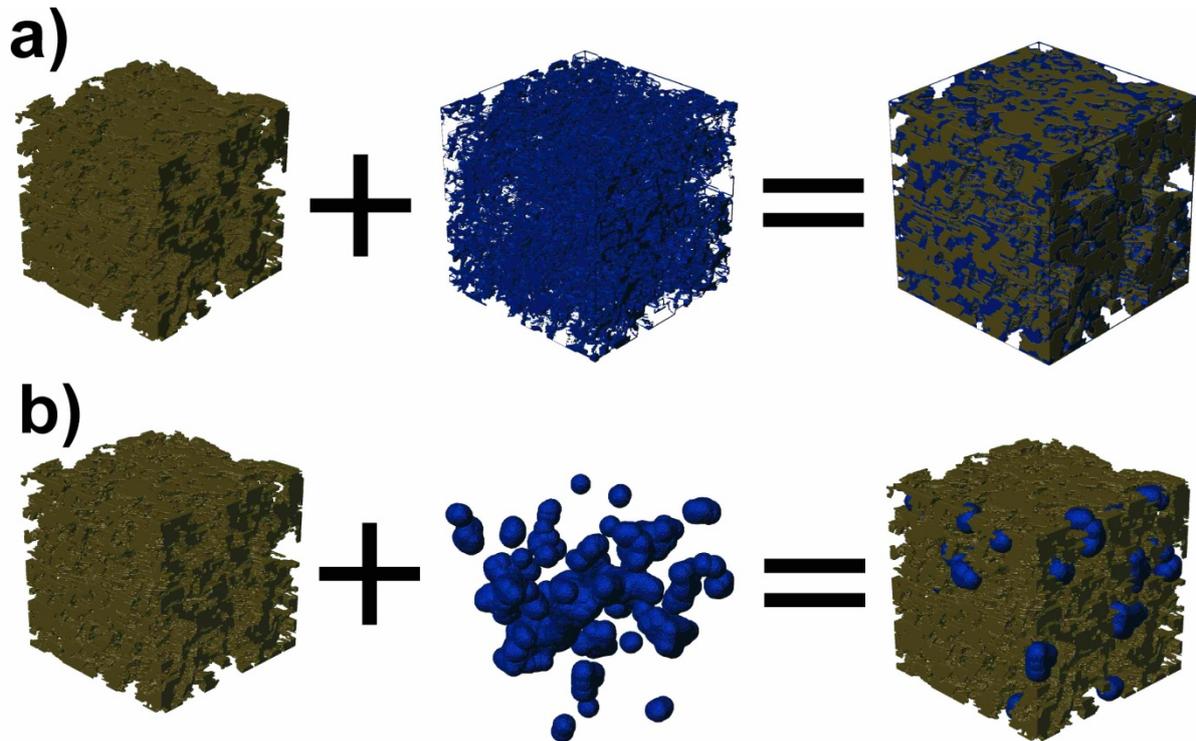


Abb.33 a) 20% Wassergehalt in einer hydrophilen Geometrie basierend auf einem Porengrößenverteilung Ansatz. b) 20% Wassergehalt in einer hydrophoben Geometrie basierend auf einem Porengrößenverteilung Ansatz.

Es wurde untersucht wie viel Porenfläche noch ungehindert mit Sauerstoff versorgt werden kann weil sie unbenetzt und durch ungefüllte Poren mit der GDL Seite konnektiert ist.

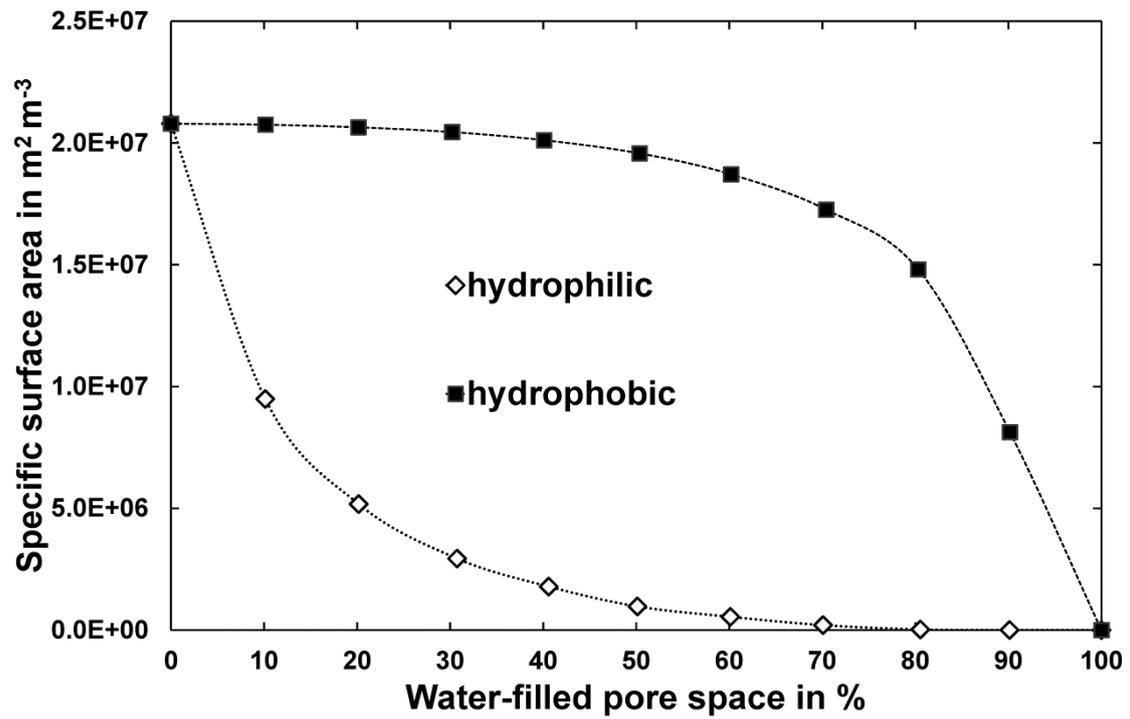


Abb.34 Porenfläche in Abhängigkeit von Wassergehalt der Katalyseschicht, die weiterhin voll für die Reaktion zur Verfügung steht weil sie unbenetzt und an die GDL Seite konnektiert ist.

Das Ergebnis wurde bei Journal of Power Sources veröffentlicht (siehe Abschnitt II.4.1).

III.2. Verwertbarkeit der Ergebnisse

III.2.1. Schutzrechtsanmeldungen und deren Verwertung

Zum jetzigen Zeitpunkt wurden keine Schutzrechtsanmeldungen gemacht oder in Anspruch genommen.

III.2.2. Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten haben sich seit Projektbeginn nicht wesentlich geändert. Nach wie vor ist die Optimierung und Kostensenkung der Brennstoffzelle notwendig um eine breite Markteinführung zu gewährleisten. Nach Ansicht des Zuwendungsempfängers sind die in diesem Projekt entwickelten Modelle sowie die untersuchten Methoden ein wichtiger Schritt auf dem Weg um dieses Ziel zu erreichen.

III.2.3. Wissenschaftlich technische Erfolgsaussichten

Die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten haben sich im Vergleich zum Zeitpunkt des Antrages dahin gehend verbessert, dass nun mit FIB/SEM eine weitere, wichtige Methode zur Verfügung steht um die Katalysatorschicht im Detail zu untersuchen und somit die Voraussetzung geschaffen diese Schicht zu optimieren.

III.2.4. Qualifizierung von Mitarbeitern

Die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Veröffentlichungen sind voraussichtlich Teil der Doktorarbeiten zweier Doktoranden (Tobias Hutzenlaub und Simon Thiele) die somit die Qualifikation für eine wissenschaftliche Karriere als Gruppenleiter am Lehrstuhl für Anwendungsentwicklung sowie ähnlicher Tätigkeiten in Wirtschaft und Wissenschaft erwerben.

III.3. Fortschritte bei anderen Gruppen

Während des Projektzeitraums gab es Fortschritte bei anderen Gruppen. Zu nennen sind hier insbesondere folgende Arbeiten: Cecen et al. [26] haben eine Rekonstruktionsmethode vorgestellt mithilfe deren für feinporeige Brennstoffzellenmaterialien wie Mikroporöse Schicht oder Katalysatorschicht Tortuosität, Diffusivität und Porosität berechnet werden können. Schulenburg et al. [27] haben eine ähnliche Methode, wie sie in PEM-Ca-D entwickelt wurde, verwendet um die Katalysatorschicht auf morphologische Veränderungen durch Degradationsmechanismen zu untersuchen.

Die im Rahmen von PEM-Ca-D durchgeführten Arbeiten gehen auf der Methodenseite jedoch deutlich über diese erwähnten Veröffentlichungen hinaus, da sowohl ein Wassermodell als auch eine Multi Skalen Tomographie erforscht und veröffentlicht wurden.

III.4. Veröffentlichungen aus dem Projekt

III.4.1. Beiträge in Fachzeitschriften

T. Hutzenlaub, N. Paust, R. Zengerle, C. Ziegler, "The effect of wetting properties on bubble dynamics and fuel distribution in the flow field of direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources 196 (2011) 8048– 8056.

S. Thiele, T. Fürstenhaupt, D. Banham, T. Hutzenlaub, V. Birss, C. Ziegler, R. Zengerle, "Multiscale tomography of nanoporous carbon-supported noble metal catalyst layers", angenommen zur Veröffentlichung bei Journal of Power Sources.

T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle, S. Thiele, "Modelling the water distribution within a hydrophilic and hydrophobic 3D reconstructed cathode catalyst layer of a PEMFC", angenommen zur Veröffentlichung bei Journal of Power Sources.

T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle, S. Thiele, "How coarsening of a 3D reconstruction influences diffusivity and conductivity values of a PEMFC CCL", angenommen zur Veröffentlichung bei Electrochemistry Letters.

In allen vier Publikationen wird PEM-Ca-D als Geldgeber angegeben.

III.4.2. Präsentationen auf Fachtagungen

Simon Thiele, "Three dimensional reconstruction of PEFC catalyst layers", ECS 2010, Vancouver, Kanada.

Simon Thiele "Tomographic reconstruction of PEFC catalyst layers", HFC 2011, Vancouver, Kanada.

Simon Thiele, "FIB-SEM tomography of a porous polymer-electrolyte fuel cell cathode catalyst layer - Image Acquisition, Segmentation and Analysis", Microscopy Conference 2011, Kiel, Deutschland.

Tobias Hutzenlaub, "The Influence of Image Resolution on Parameters generated by 3D Reconstruction of Polymer Electrolyte Fuel Cells", WHEC 2012, Toronto, Kanada.

Tobias Hutzenlaub, "Multiscale Tomography Reconstruction of a PEFC Catalyst Layer" WHEC 2012, Toronto, Kanada.

IV. Literaturverzeichnis

- [1] McKay, D.A., et al., Parameterization and prediction of temporal fuel cell voltage behavior during flooding and drying conditions. Journal of Power Sources, 2008. 178: p. 207-222.
- [2] Hickner, M.A., et al., Understanding Liquid Water Distribution and Removal Phenomena in an Operating PEMFC via Neutron Radiography. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(3): p. B294-B302.
- [3] Yoshizawa, K., et al., Analysis of Gas Diffusion Layer and Flow-Field Design in a PEMFC Using Neutron Radiography. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(3): p. B223-B227.
- [4] Ge, S.-H., X.-G. Li, and I.-M. Hsing, Water Management in PEMFCs Using Adsorbent Wicks. Journal of The Electrochemical Society, 2004. 151(9): p. B523-B528.

- [5] Weber, A.Z. and J. Newmann, Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(4): p. A677-A688.
- [6] Ge, S., X. Li, and I.-M. Hsing, Internally humidified polymer electrolyte fuel cells using water absorbing sponge. *Electrochimica Acta*, 2005. 50: p. 1909-1916.
- [7] Eckl, R., et al., Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 2004. 138: p. 137-144.
- [8] Grujicic, M. and K.M. Chittajallu, Optimization of the cathode geometry in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 2004. 59: p. 5883-5895.
- [9] Karnik, A.Y., A.G. Stefanopoulou, and J. Sun, Water equilibria and management using a two-volume model of a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2007. 164: p. 590-605.
- [10] Kraysberg, A. and Y. Ein-Eli, PEM FC with improved water management. *Journal of Power Sources*, 2006. 160: p. 194-201.
- [11] Liu, Z., Z. Mao, and C. Wang, A two dimensional partial flooding model for PEMFC. *Journal of Power Sources*, 2006. 158: p. 1229-1239.
- [12] Natarajan, D. and T.V. Nguyen, A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001. 148(12): p. A1324-A1335.
- [13] Natarajan, D. and T.V. Nguyen, Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a {PEM} fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2003. 115: p. 66-80.
- [14] Shimpalee, S., et al., Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC. *Journal of Power Sources*, 2004. 135: p. 79-87.
- [15] Shimpalee, S., S. Greenway, and J.W.V. Zee, The impact of channel path length on PEMFC flow-field design. *Journal of Power Sources*, 2006. 160(1).
- [16] Kumar, A. and R. G.R., Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2003. 113: p. 11-18.
- [17] Hwang, J.J., et al., A three-dimensional numerical simulation of the transport phenomena in the cathodic side of a PEMFC. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004. 34: p. 217-224.
- [18] Hu, M., et al., Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part I. Model development. *Energy Conversion and Management*, 2004. 45: p. 1861-1882.
- [19] Hu, M., et al., Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part II. Analysis and discussion of the internal transport mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 2004. 45: p. 1883-1916.
- [20] Cha, S.W., et al., The scaling behavior of flow patterns: a model investigation. *Journal of Power Sources*, 2004. 134: p. 57-71.
- [21] Blank, F., Heller, C., European Patent Application, EP20030787623 20030702

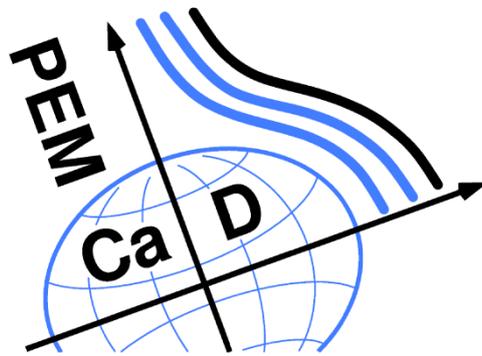
- [22] Gerteisen, D., T. Heilmann, and C. Ziegler, Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): p. 348-354.
- [23] Hakenjos, A., et al., A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution and flow field flooding. *Journal of Power Sources*, 2004, 131(1-2).
- [24] Kurz, T., et al., An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(2): p. 742-747.
- [25] Finn, R., "Equilibrium Capillary Surfaces", Stanford: Springer-Verlag (1986).
- [26] Cecen, A., et al., "3-D Microstructure Analysis of Fuel Cell Materials: Spatial Distributions of Tortuosity, Void Size and Diffusivity", *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (3) B299-B307 (2012).
- [27] Schulenburg, H., et al., "3D Imaging of Catalyst Support Corrosion in Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 14236–14243.

Anlage

Verbundprojekt **PEM-Ca-D**

Kanadisch-Deutsche PEM-Brennstoffzellenkooperation

Mikro-Wassermanagement durch Optimierung von
Brennstoffzellenkomponenten



Kurzfassung

des Forschungsvorhabens mit dem

Förderkennzeichen FKZ: 03SF0360A-D

Laufzeit des Verbundprojekts: 01.09.2009 bis 31.08.2012

Projektkoordination:

Dr. Dietmar Gerteisen
Fraunhofer-Institut
für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstr. 2
79110 Freiburg
Telefon: 0761/4588-5205
Telefax: 0761/4588-9320
E-Mail:
dietmar.gerteisen@ise.fraunhofer.de

Schwindende fossile Rohstoffreserven für Kraftstoffe bei gleichzeitig steigendem Energiebedarf und das ständig steigende Bewusstsein für den verheerenden Einfluss des aktuellen Energieverbrauchs auf die Umwelt treiben die weltweiten Aktivitäten in der Brennstoffzellenforschung an. Wasser ist das Lebenselixier von Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzellen, es entsteht bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff und wird in der Membran und den Katalysatorschichten benötigt, um die Protonenleitung und somit die elektrochemische Reaktion zu ermöglichen. Das Verbundprojekt PEM-Ca-D kombinierte die Stärken von 5 führenden deutschen Forschungseinrichtungen in den Bereichen der Mikrostruktursimulation, der elektrochemische Diagnostik, der bildgebende Verfahren und Visualisierung von PEM-Brennstoffzellen, um gemeinsam das Thema Wassermanagement zu adressieren. Das Projekt wurde durch die erfolgreiche Zusammenarbeit mit kanadischen Universitäten/Forschungseinrichtungen mittels Austausch von Studenten und Wissenschaftlern und gemeinsamen Projekttreffen optimal unterstützt.

Folgende Forschungsergebnisse sollen hier als Highlights genannt werden:

- 3D-Rekonstruktion der Katalysatorschicht mittels FIB/SEM
- Entwicklung eines Nanostrukturmodells der Katalysatorschicht und deren Simulation
- Entwicklung eines Strukturmodells der mikroporösen Schicht (MPL)
- Simulation/Designstudien des MPL/GDL-Verbunds zur Bestimmung der effektiven Materialeigenschaften wie Kapillardruckkurven, Diffusivität und Leitfähigkeit
- Multiskalen-Tomographie
- Visualisierung der Wassertransportpfade mittels Synchrotron-Radiografie
- Detektion kritischer Bereiche in einer segmentierten Testzelle mittels orts aufgelöster Charakterisierung (Stromdichteverteilung und elektrochemische Impedanzspektroskopie)
- Entwicklung einer Charakterisierungsmethode zur Visualisierung des Wassertransports durch eine GDL in einem ESEM
- Entwicklung eines Perkulationsnetzwerkmodells basierend auf Wasserpfade zwischen Faserpaaren
- Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Perforationstechniken der GDL/MPL auf den Wassertransport und der Brennstoffzellenleistung