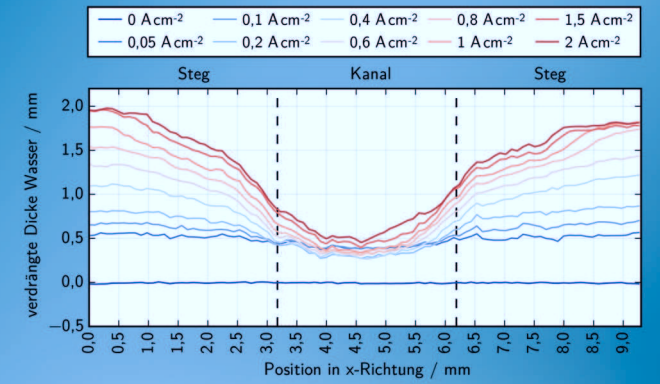
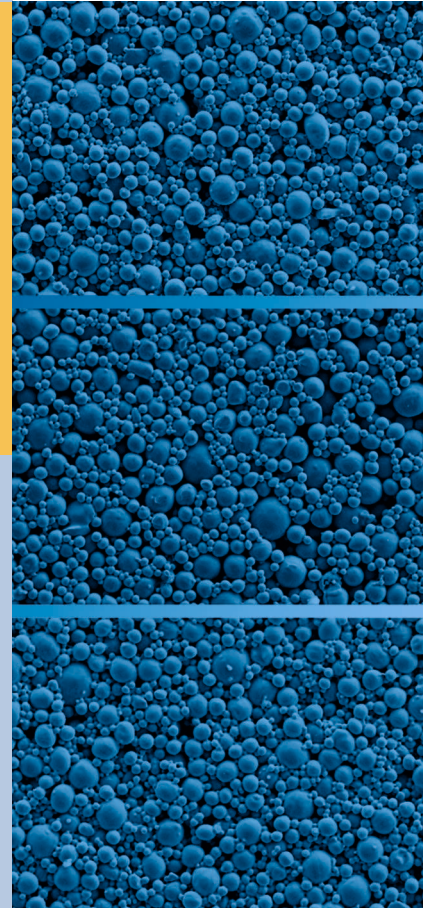


Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse

Michael Andreas Höh



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

Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse

Michael Andreas Höh

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

Band / Volume 388

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-262-7

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

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

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 388

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-262-7

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



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

Porous Transport Layers for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyzers

By Michael Andreas Höh

Abstract

Water electrolysis uses electrical energy to split up water into oxygen and hydrogen. Hydrogen is relevant for future energy systems, among others it can serve as a storage medium for electrical energy from renewable energy converters like photovoltaic or wind energy systems. The polymer electrolyte membrane water electrolyzer is considered to be especially suitable for this kind of application.

In polymer electrolyte membrane water electrolyzers, water is fed through the so-called porous transport layer to the catalyst layer, where the water splitting takes place. These porous transport layers have to ensure the transport of water to the catalyst layer, the removal of the produced gas as well as the electrical contacting of the electrode. Therefore they influence the mass transport and the corresponding overvoltages and consequently the efficiency of the water electrolysis process. The goal of this work was to compare different porous transport layers with respect to their mass transport properties.

This was done by comparing different kinds of porous transport layers, partly manufactured as part of this work and partly sourced from suppliers. These materials were electrochemically characterized in cell operation and compared with respect to their mass transport properties. By means of radiography methods (synchrotron and neutron radiation), the local mass transport in the electrolysis cells and within the porous transport layers was examined. A pore network model was used to simulate the mass transport within the porous transport layer and the simulation results were correlated with experimental results.

This allowed to obtain the following findings:

- The porous transport layers manufactured using tape casting yielded pore structure dependent cell efficiencies and mass transport overvoltages, with porosities of 27–30% (sintering temperatures of 800–850 °C) showing the best cell efficiencies.
- Analyzing the gas bubble discharge from the water saturated porous transport layer using synchrotron radiography enabled the observation of a current density dependent number of selective transport pathways for the produced gas. Characterizing the local gas- and water distribution using neutron radiography allowed to explain the globally observed and porosity dependent mass transport overvoltages.
- Leveraging simulations of the gas and water transport within the porous transport layers, the limiting current densities for a continuous operation of electrolyzer cells could be derived. These were more than an order of magnitude smaller for materials with a porosity of 13% compared to materials with a porosity of greater or equal 27%.

Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse

von Michael Andreas Höh

Kurzfassung

In der Wasserelektrolyse wird Wasser durch den Einsatz von elektrischer Energie in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Der dabei entstehende Wasserstoff ist für zukünftige Energiesysteme aus einigen Gründen interessant, unter anderem kann Wasserstoff als Speichermedium für elektrische Energie aus erneuerbaren Energiewandlungsanlagen wie Photovoltaik- oder Windenergieanlagen dienen. Die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse wird als besonders geeignet für diese Art der Anwendung erachtet.

In der Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse wird das zu spaltende Wasser über sogenannte poröse Transportschichten der Katalysatorschicht zugeführt, wo die Wasserspaltung stattfindet. Diese porösen Transportschichten müssen den Hintransport des Wassers, den Abtransport des produzierten Gases sowie die elektrische Kontaktierung der Elektrode sicherstellen. Sie beeinflussen somit den Stofftransport sowie die zugehörige Überspannung und dadurch die Effizienz des Wasserelektrolyseprozesses. Ziel dieser Arbeit war der Vergleich verschiedener poröser Transportschichten hinsichtlich ihrer Stofftransporteigenschaften.

Hierzu wurden verschiedene Arten von porösen Transportschichten zum Teil selbst gefertigt und zum Teil von Zulieferern bezogen. Diese Materialien wurden im Zellbetrieb elektrochemisch charakterisiert und hinsichtlich ihrer Stofftransporteigenschaften miteinander verglichen. Mittels Radiographiemethoden (Synchrotronstrahlung und Neutronenstrahlung) wurde dann der lokale Stofftransport in den Elektrolysezellen und in den porösen Transportschichten untersucht. Mit Hilfe eines Porennetzwerkmodells wurde dann der Stofftransport in der porösen Transportschicht simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen korreliert.

Dabei wurden folgende wesentliche Erkenntnisse erzielt:

- Die mittels Folien gießen hergestellten porösen Transportschichten wiesen eine von der Porenstruktur abhängige Zelleffizienz und Stofftransportüberspannung auf, wobei Porositäten von 27–30% (Sintertemperaturen 800–850 °C) die beste Zelleistung zeigten.
- Aus der Untersuchung des Gasblasenaustrags aus der wassergesättigten porösen Transportschicht mittels Synchrotronradiographie konnte eine stromdichteabhängige Anzahl selektiver Transportpfade für das Gas festgestellt werden. Die mittels Neutronenradiographie charakterisierte lokale Gas- und Wasserverteilung ermöglichte die Begründung der global beobachteten und von der Porosität abhängigen Stofftransportüberspannung.
- Mittels Simulationen des Gas- und Wassertransports in den porösen Transportschichten konnten Grenzstromdichten für den kontinuierlichen Betrieb von Elektrolysezellen abgeleitet werden. Diese waren bei Materialien der Porosität 13% um mehr als eine Größenordnung geringer als bei Materialien mit einer Porosität größer gleich 27%.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen und Stand der Technik | 3 |
| 2.1 | Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse | 3 |
| 2.2 | Zellbetrieb und Wirkungsgrad | 8 |
| 2.3 | Grundlagen von Fluiden an Grenzflächen | 12 |
| 2.3.1 | Oberflächenspannung und Kontaktwinkel | 12 |
| 2.3.2 | Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten | 15 |
| 2.3.3 | Bildung von Gasblasen in Flüssigkeiten | 17 |
| 2.4 | Stofftransport in elektrochemischen Zellen | 22 |
| 2.4.1 | Grundlagen des Stofftransports | 22 |
| 2.4.2 | Poröse Transportschichten in elektrochemischen Zellen | 24 |
| 2.4.3 | Modellierung elektrochemischer Zellen | 27 |
| 2.5 | Radiographie und Tomographie | 33 |
| 2.5.1 | Grundlagen der Radiographie und Tomographie | 33 |
| 2.5.2 | Radiographie und Tomographie bei Brennstoffzellen und Elektrolysezellen | 37 |
| 2.6 | Zusammenfassung | 38 |
| 3 | Verwendete Methoden und Materialien | 41 |
| 3.1 | Strukturwerkstoffe | 41 |
| 3.1.1 | Klassifikation des Flussregimes in den untersuchten porösen Strukturen | 44 |
| 3.2 | Fertigung poröser Strukturen mittels Folien gießen | 47 |
| 3.3 | Charakterisierung poröser Strukturen | 48 |
| 3.3.1 | Bestimmung der absoluten Permeabilität mittels eines Luftpermeabilitätsmessgerätes | 48 |
| 3.3.2 | Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Quecksilber- Porosimetrie | 48 |
| 3.4 | Zellbetrieb | 49 |
| 3.5 | Radiographieuntersuchungen | 50 |
| 3.5.1 | Durchführung der Radiographieuntersuchungen | 55 |
| 3.6 | Simulationen mit OpenPNM | 55 |
| 3.7 | Zusammenfassung | 57 |
| 4 | Charakterisierung der porösen Stromkollektormaterialien | 59 |
| 4.1 | Charakterisierung der foliengegossenen porösen Transportschichten | 59 |
| 4.1.1 | Ex-situ Charakterisierung | 59 |
| 4.1.2 | In-situ Charakterisierung in elektrochemischen Zellen | 64 |
| 4.2 | Vergleich unterschiedlicher Transportschichten | 70 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2.1 | Materialauswahl für weitere Untersuchungen | 78 |
| 4.3 | Zusammenfassung | 79 |
| 5 | Untersuchung der Stofftransportprozesse mittels Radiographie | 81 |
| 5.1 | Synchrotronradiographie | 81 |
| 5.1.1 | Untersuchung des Gastransports in Elektrolysezellen | 81 |
| 5.1.2 | Fehlerbetrachtung der Synchrotronradiographie | 86 |
| 5.2 | Neutronenradiographie | 87 |
| 5.2.1 | Untersuchung der Gasverteilung in Elektrolysezellen | 87 |
| 5.2.2 | Untersuchung der Gasverteilung in der porösen Transportschicht mittels hochaufgelösten in-plane Neutronenradiographie-Messungen | 94 |
| 5.2.3 | Fehlerbetrachtung der Neutronenradiographie | 110 |
| 5.3 | Zusammenfassung | 112 |
| 6 | Modellierung des Stofftransports in der PEM-Wasserelektrolyse | 114 |
| 6.1 | Allgemeine Betrachtungen zum Stofftransport in der Wasserelektrolyse | 114 |
| 6.2 | Porenetzwerkmodell für den Stofftransport auf der Porenskala | 117 |
| 6.2.1 | Modellierung der Transportprozesse auf der Porenskala | 117 |
| 6.2.2 | Modellierung der Strukturen und Transportprozesse bei den Simulationen mit OpenPNM | 119 |
| 6.2.3 | Ergebnisse der Simulationen mit OpenPNM | 126 |
| 6.3 | Zusammenfassung | 128 |
| 7 | Diskussion | 131 |
| 8 | Zusammenfassung | 137 |
| | Literaturverzeichnis | 139 |
| A | Anhang | 161 |
| A.1 | Anhang zu Kapitel 3 | 161 |
| A.2 | Anhang zu Kapitel 4 | 163 |
| A.3 | Anhang zu Kapitel 5 | 164 |
| | Abbildungsverzeichnis | 173 |
| | Tabellenverzeichnis | 181 |
| | Abkürzungsverzeichnis | 183 |

1. Einleitung

In einer Wasserelektrolysezelle wird elektrische Energie eingesetzt, um Wasser in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff aufzuspalten. Wasserstoff ist für zukünftige Energiesysteme aus mehreren Gründen interessant. Mit dem weltweit steigenden Ausbau von erneuerbaren Energiewandlungsanlagen wie Photovoltaiksystemen oder Windturbinen geht die Herausforderung einher, diese fluktuierende Stromerzeugung in das Stromnetz zu integrieren, wofür Wasserstoff als Speichermedium dienen könnte [1]. Wasserelektrolyseanlagen könnten auch Netzdienstleistungen bereitstellen, wie etwa die Stabilisierung des Netzes, indem sie als negative Residuallast fungieren [2]. Dabei wird die Wasserelektrolyse in einem sogenannten Power-To-Gas-Prozess [3] als eine der wenigen Möglichkeiten angesehen, um eine Stromversorgung zu erreichen, die zu 100% auf erneuerbaren Energien basiert. Der Wasserstoff könnte darüber hinaus im Verkehrssektor eine wichtige Rolle beim Einsatz in Brennstoffzellenfahrzeugen spielen [4], oder durch die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen durch die Umwandlung von Wasserstoff mit CO_2 in Kohlenwasserstoffe, welche wiederum im Verkehr eingesetzt werden könnten [5].

Im Bereich der Wasserelektrolyse gibt es mehrere Technologien, wobei die derzeit wichtigste die alkalische Wasserelektrolyse (AEL, engl. *alkaline electrolysis*) ist. Dabei handelt es sich um eine bewährte Technologie, die seit mehr als 100 Jahren Verwendung findet [6]. Darüber hinaus gibt es die sogenannte Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse (PEL, auch Polymerelektrolytelektrolyse, engl. *polymer electrolyte electrolysis*), die in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts erfunden wurde und die in den letzten Jahren vermehrt in Forschungsarbeiten behandelt wurde [7]. Dabei stellen einige Autoren als Vorteil der PEL gegenüber der AEL heraus, dass sie bei höheren Stromdichten betrieben werden könne [8] und einen größeren Betriebsbereich aufweise als die AEL [9] und Wasserstoff einer höheren Gasreinheit liefern könne als die AEL [8]. Jedoch ist die PEL noch deutlich teurer als die AEL [10], weshalb die Forschungsaktivitäten in diesem Feld das Ziel haben, die Investitionskosten der PEL-Anlagen zu reduzieren, zum Beispiel durch eine Reduzierung der Menge an verwendeten Edelmetallen [8]. Neben den Edelmetallen weisen auch andere Komponenten der Zellperipherie signifikante Kosten auf, zum Beispiel die Stromkollektoren und Separatorplatten, die für knapp die Hälfte der Kosten des Zellstapels verantwortlich sind [11].

Die Stromkollektoren werden in dieser Arbeit als poröse Transportschichten bezeichnet (PTL, engl. *porous transport layer*) und bilden den primären Untersuchungsgegenstand. Dieses Bauteil wird an der Elektrode verbaut und gewährleistet den Abtransport des produzierten Gases sowie den Hintransport des zu spaltenden Wassers, und stellt die elektrische Kontaktierung der Elektrode sicher. Somit hat diese PTL einen Einfluss auf den Stofftransport und die damit einhergehende Überspannung und somit auf die Effizienz des Wasserelektrolyseprozesses sowie auf die Investitionskosten. Die PTL spielt daher eine wichtige Rolle für den Einsatz der PEL in zukünftigen Energiesystemen und steht deshalb im Fokus dieser Arbeit.

Die in dieser Arbeit verfolgten Ziele sind dabei wie folgt. Es sollen PTL-Strukturen identifiziert werden, die zukünftig potentiell kostengünstigere PEL-Systeme ermöglichen können. Diese PTL-Strukturen sollen entweder selbst gefertigt oder von Zulieferern bezogen werden. Dann sollen diese hinsichtlich der erzielbaren Effizienz in PEL-Systemen miteinander verglichen werden, insbesondere hinsichtlich der durch den Stofftransport bedingten Überspannungen. Der Stofftransport in PEL-Zellen soll dann mittels Radiographiemethoden (Synchrotronstrahlung und Neutronenstrahlung) tiefgehend untersucht werden. Diese Methoden sollen den Stofftransport in den PTL-Strukturen visualisieren, wodurch Aussagen zur Eignung der Materialien für den Betrieb in PEL-Systemen abgeleitet werden sollen. Die Stofftransportprozesse sollen abschließend mittels eines Modells theoretisch beschrieben werden und anhand von Simulationen sollen einzelne Aspekte des experimentell beobachteten Stofftransports näher untersucht werden.

Aus diesen Zielen ergibt sich folgende Gliederung für diese Arbeit:

- Kapitel 2 behandelt das Prinzip der PEL sowie eine Diskussion der einzelnen Beiträge zur Überspannung und somit auch zur Effizienz. Darüber hinaus werden die Grundlagen und bisherige Untersuchungen zur Blasenbildung in Flüssigkeiten in elektrochemischen Systemen erläutert. Außerdem werden die Grundlagen des Stofftransports sowie bereits erfolgte Untersuchungen diskutiert, und die Prinzipien der in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden vorgestellt.
- Kapitel 3 stellt die verwendeten Methoden und Materialien vor, also die Auswahl der untersuchten Materialien, die Fertigung und Charakterisierung der Strukturen, sowie die verwendeten Zelldesigns und das Simulations-Paket OpenPNM.
- Kapitel 4 diskutiert die Ergebnisse der Charakterisierungen der untersuchten Materialien. Dabei werden mittels eines Kennlinienmodells die abgeleiteten Teilüberspannungen der einzelnen Strukturen miteinander verglichen.
- Kapitel 5 beschreibt die Ergebnisse der Radiographieuntersuchungen des Stofftransports in den zuvor diskutierten Strukturen sowohl mittels Synchrotronradiographie als auch mittels Neutronenradiographie.
- Kapitel 6 behandelt eine theoretische Beschreibung der Stofftransportprozesse innerhalb der PTL sowie die Durchführung von Stofftransport-Simulationen in den PTL mittels des Simulationspakets OpenPNM, wobei einzelne experimentelle Aspekte der vorherigen Ergebnisse näher untersucht wurden.
- Kapitel 7 liefert eine Diskussion über die vorherigen Kapitel.
- Kapitel 8 fasst diese Arbeit zusammen.

2. Grundlagen und Stand der Technik

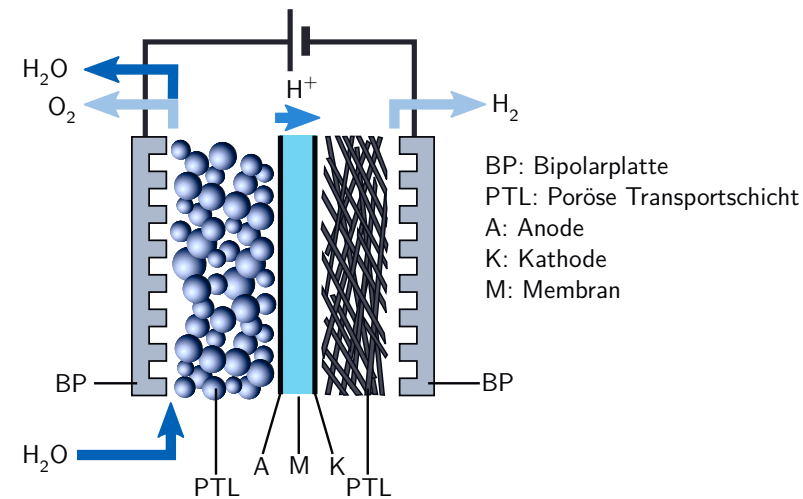
Dieses Kapitel stellt die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen sowie den Stand der Technik vor und diskutiert diesen. Abschnitt 2.1 behandelt die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse, die den Gegenstand dieser Arbeit bildet. Abschnitt 2.2 befasst sich mit den Details zum Betrieb von Elektrolysezellen sowie mit dem Wirkungsgrad von Elektrolysezellen. Abschnitt 2.3 diskutiert die Grundlagen von Fluiden an Grenzflächen, was unter anderem auch die Bildung von Gasblasen in Flüssigkeiten beinhaltet. Abschnitt 2.4 behandelt den Stofftransport in elektrochemischen Zellen und geht auch auf bisherige Arbeiten in der Literatur zum Stofftransport in Brennstoff- und Elektrolysezellen ein, sowie auf die Modellierung derselben. Abschnitt 2.5 stellt die Radiographie- und Tomographie-Messmethoden vor sowie die Grundlagen von Röntgen- und Neutronenstrahlung. Das Kapitel ist in Abschnitt 2.6 zusammengefasst.

2.1. Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse

Das Phänomen der Wasserspaltung wurde erstmals im Jahre 1789 durch van Troostwijk und Deiman beobachtet, als sie durch eine elektrische Entladung die Spaltung von Wasser in "brennbare Luft" und "Leben spendende Luft" erreichten [12]. In den darauf folgenden Jahrhunderten wurden verschiedene Konzepte zur Wasserelektrolyse entwickelt, wobei die drei wichtigsten die AEL, die PEL und die Festoxidelektrolyse (engl. *solid oxide electrolysis*) sind. Die AEL kann dabei als eine ausgereifte Technologie angesehen werden [9], von der im Jahr 1902 bereits mehr als 400 Anlagen realisiert und in Betrieb waren [6]. In der AEL sind zwei Elektroden in einem flüssigen alkalischen Elektrolyt (typischerweise eine Kaliumhydroxid-Lösung [13]) eingetaucht, und zwischen den Elektroden befindet sich ein Diaphragma. Dieses Diaphragma ist porös und erlaubt den ionischen, jedoch nicht den elektronischen Transport, und verhindert ein Durchmischen der anodenseitigen und kathodenseitigen Gase. Es partizipiert nicht direkt an der Ionenleitung [13]. Die AEL wird typischerweise bei Temperaturen bis 80°C betrieben [10]. Die Festoxidelektrolyse arbeitet hingegen bei deutlich höheren Temperaturen im Bereich 600–900°C und nutzt keramische Materialien für den Zellaufbau [9]. Die große Herausforderung, die eine großtechnische Anwendung dieser Technologie erschwert, ist die begrenzte Langzeitstabilität, da es im Elektrolysebetrieb zu einer schnelleren Degradation kommt als im Brennstoffzellenbetrieb [14].

Die PEL wurde durch General Electric in den 1960er Jahren entwickelt [7]. Sie wird ebenfalls im Temperaturbereich bis typischerweise 80°C betrieben [10]. Im Gegensatz zur AEL basiert die PEL auf einer festen Polymerelektrolytmembran (PEM, *polymer electrolyte membrane*, auch *solid polymer electrolyte*). Diese Membran ist, ebenso wie das Diaphragma in der AEL, elektronisch nicht leitend sowie nur gering durchlässig für Gase, wodurch eine Vermischung

der gasförmigen Reaktionsprodukte der Wasserelektrolyse verhindert wird. Eine typische Zelle ist in Abbildung 2.1 dargestellt.



Anforderungen an PTL:

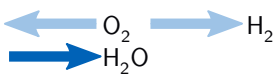

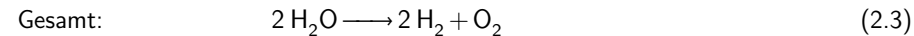
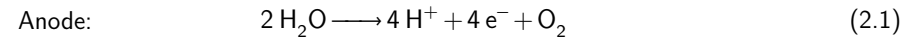
- 1) Fluidtransport 
- 2) Ladungstransport 
- 3) mech. Stabilität
- 4) Korrosionsstabilität

Abbildung 2.1.: Aufbau einer typischen PEL-Zelle, mit den Zellkomponenten der die Zelle einfassenden Bipolarplatten, der porösen Transportschichten sowie der katalysatorbeschichteten Membran mit den zugehörigen Anforderungen an die poröse Transportschicht

An die Zelle wird eine Spannungsquelle angeschlossen. Auf der Anodenseite wird der Zelle über die Kanäle in der Bipolarplatte (BP) Wasser zugeführt. Dieses wird durch die poröse Transportschicht (PTL, engl. *porous transport layer*, alternativ in der Literatur verwendete Bezeichnungen auch Stromkollektoren, engl. *current collector*, und (Flüssigkeiten-)Gasdiffusionslagen, engl. *(liquid) gas diffusion layer*) zur Elektrode transportiert, wo es oxidiert wird. In der stattfindenden Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *oxygen evolution reaction*) werden Protonen, Elektronen und molekularer Sauerstoff freigesetzt (Gleichung 2.1). Der produzierte Sauerstoff wird durch die PTL in die Kanäle der Bipolarplatte transportiert, wo er, zusammen mit dem überschüssigen Wasser, aus der Zelle ausgetragen wird. Die Elektronen werden durch die elektrisch leitfähige PTL abtransportiert. Die Protonen werden im elektrischen Feld der an die Zelle angelegten Spannung von der Anode durch die Membran zur Kathode transportiert, wo sie zu molekularem Wasserstoff reduziert werden (Gleichung 2.2). Diese Reaktion

wird auch als Wasserstoffentwicklungsreaktion bezeichnet (engl. *hydrogen evolution reaction*). Dieser molekulare Wasserstoff wird dann durch die PTL in die Kanäle der Bipolarplatte transportiert und über diese Kanäle aus der Zelle ausgeleitet. Typischerweise werden in der PEL für die PTL aus Gründen der Korrosionsstabilität titanbasierte Materialien verwendet, wobei auf der Kathode auch kohlenstoffbasierte Materialien verwendet werden können [8]. Die Gesamtreaktion ist in Gleichung 2.3 gezeigt.



Damit die Reaktionen in Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 ablaufen können, muss es eine Dreiphasengrenze sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite geben, das heißt es müssen an einem Ort das Edukt, der ionisch leitende Elektrolyt und die elektronisch leitende Festphase der Elektrode vorliegen. Wenn das Edukt Wasser gespalten wird, werden die freigesetzten Elektronen über die elektronische Verbindung von der Elektrode über die Stromquelle geführt, und die freigesetzten Protonen über den Elektrolyten abtransportiert.

Die anodische Sauerstoffentwicklungsreaktion weist ein reversibles Standardpotential von $E_0^A = 1,23 \text{V}$ gegenüber der Standardwasserstoffelektrode auf (engl. *standard hydrogen electrode*) [15, S. 429], während die kathodische Wasserstoffentwicklungsreaktion gerade der Definition der Standardwasserstoffelektrode entspricht [16, S. 3] und somit $E_0^K = 0$ gilt (bei Standardbedingungen). Im Elektrolysebetrieb laufen die Reaktionsgleichungen Gleichung 2.1-Gleichung 2.3 unter Energieeintrag in die angegebene Richtung ab, und Wasser wird in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Führt man nun einer solchen Zelle Wasserstoff und Sauerstoff statt Wasser zu, könnten die Reaktionen in die entgegengesetzte Richtung ablaufen, und die Zelle würde Arbeit verrichten. Die Zelle würde somit im Brennstoffzellenbetrieb betrieben werden [17, S. 3].

Unter technischen Gesichtspunkten kann es interessant sein, den Wasserstoff direkt unter Druck zu produzieren, um nachgeschaltete Kompressionsstufen einzusparen, die nötig wären, um den Wasserstoff auf ein für den PKW-Verkehr relevantes Druckniveau von 700 bar oder für die Langzeitspeicherung in Salzkavernen von bis zu 200 bar [18] zu komprimieren. In diesem Falle gibt es zwei Optionen: a) sowohl der Anodenraum als auch der Kathodenraum werden mit Druck beaufschlagt, sodass auf beiden Seiten das gleiche Druckniveau herrscht (Gleichdruckbetrieb) oder b) nur die Kathodenseite wird mit Druck beaufschlagt, während die Anodenseite bei atmosphärischem Druck betrieben wird (Differenzdruckbetrieb). Im Differenzdruckbetrieb muss der Druckgradient von Kathodenraum zu Anodenraum durch die Membran und ihre Stützstruktur aus PTL und BP auf der Anodenseite aufgefangen werden. Aus dieser Beschreibung der Vorgänge ergeben sich die Anforderungen an die PTL wie in Abbildung 2.1 aufgeführt: Die PTL muss durch ihre poröse Struktur den Transport von Wasser auf der Anodenseite zur Elektrode gewährleisten sowie den Abtransport der Produktgase auf beiden Seiten. Ebenso muss die PTL elektrisch leitfähig sein. Darüber hinaus muss die PTL mechanisch so beschaffen sein, dass sie im Differenzdruckbetrieb der ausgeübten Kraft auf die Membran, und damit auch auf die PTL, durch den im Kathodenraum erhöhten Druck standhalten kann. Weiterhin sollte sie eine hohe Korrosionsstabilität aufweisen.

In der PEL wird am häufigsten Nafion[®] als Polymerelektrolyt verwendet, wobei es sich um ein Tetrafluorethylen-Polymer mit sulfonierten Seitengruppen handelt. Durch die funktionellen Gruppen der Sulfonsäure ($\text{SO}_3^- \text{H}^+$) ist sie stark sauer, aber diese funktionellen Gruppen, die sich an den Wänden der Kanäle in Nafion befinden, ermöglichen das Hopping positiv geladener Spezies, wie zum Beispiel H^+ , aber sie sind abweisend für negativ geladene Spezies, wie zum Beispiel OH^- [19]. Aufgrund dieser Selektivität für Ionen einer bestimmten Ladung spricht man auch von einer Protonenaustauschermembran (engl. *proton exchange membrane*) beziehungsweise allgemeiner von einer Kationenaustauschermembran. In Anwesenheit von Wasser bilden sich Hydroniumkomplexe (H_3O^+) aus den Protonen, die sich von den Sulfonsäuregruppen lösen können, und die dann bei ausreichendem Wassergehalt in der Wasserphase transportiert werden können [17, S. 136]. Durch diesen Transportmechanismus bedingt wird allerdings die Solvathülle der Kationen mit durch die Membran transportiert [15, S. 411], was auch als elektroosmotischer Drag bezeichnet wird. Die protonische Leitfähigkeit von Nafion beträgt bei 80 °C etwa 175 mS cm^{-2} [20]. Nafion[®]-Membranen weisen Dicken im Bereich 20–300 μm auf [8].

Membran und Elektroden bilden zusammen die sog. Membranelektroden Einheit (MEA, engl. *membrane electrode assembly*). Im dem Fall, in dem die Elektroden direkt auf die Membran aufgebracht werden, wie es in der PEL typischerweise getan wird, spricht man auch von der katalysatorbeschichteten Membran (CCM, engl. *catalyst coated membrane*). Die Elektroden selbst bestehen aus einem Katalysatormaterial, eventuell zusätzlich eines Trägermaterials für dieses, sowie aus einem protonenleitendem Material, das die einzelnen Katalysator-Agglomerate in der Elektrodenschicht mit der Membran verbindet. Dieses protonenleitende Material ist in den meisten Fällen ebenfalls Nafion[®] und wird stellenweise allgemein auch als Ionomer bezeichnet [8]. Da somit ein direkter Kontakt des Katalysatormaterials mit dem Nafion[®] vorliegt, und Nafion[®] sauren Charakters ist, und an der Anode ein vergleichsweise hohes Potential von typischerweise mehr als 1,4 V anliegt [21], müssen die verwendeten Katalysatormaterialien in diesem Umfeld eine ausreichende Stabilität aufweisen, weshalb typischerweise Edelmetalle als Katalysatormaterialien verwendet werden. Dies sind für die Katalyse der Wasserstoffentwicklungsreaktion an der Kathode meist Platin, geträgert auf Kohlenstoff, sowie für die Sauerstoffentwicklungsreaktion an der Anode meist ungeträgertes Iridiumoxid IrO_2 [8].

Eine typische PEL-Zelle weist eine starke Ähnlichkeit zu einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC, engl. *polymer electrolyte fuel cell*) sowie einer Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC, engl. *direct methanol fuel cell*) auf [8]. So werden für die PEFC typischerweise ebenfalls Membranen basierend auf persulfoniertem Polytetrafluorethylen wie zum Beispiel Nafion[®] verwendet, und auch geträgerte Platin-Katalysatoren, die auf Anode und Kathode verwendet werden [22]. Typisch sind als Trägermaterial für Katalysatoren zum Beispiel das Industrieruß Vulcan XC-72, das primär aus Kohlenstoff besteht, welches aber unter den Bedingungen der PEFC bei Temperaturen von 65 °C und ab Potentialen von 0,8 V (gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode) deutliche Spuren von Oberflächenoxidation nach nur 16 h zeigte [23]. Wie zuvor bereits beschrieben, liegen an der Anode Potentiale von mehr als 1,4 V an [21], weshalb auf der Anode in der PEL typischerweise keine Kohlenstoff-basierten Materialien eingesetzt werden, da diese zu CO_2 oxidiert werden würden [8]. Dies betrifft ebenfalls die in der PEFC verwendete PTL beziehungsweise GDL, die aus Kohlenstoff besteht [24, 25, S. 98].

Aus diesem Grund wird in der PEL der Werkstoff Titan verwendet, der korrosionsstabiler ist als Kohlenstoff [8]. Ein Überblick über Untersuchungen hinsichtlich der Stofftransporteigenschaften steht in Unterabschnitt 2.4.2, während im Folgenden verschiedene Realisierungen der PTL in der PEL beschrieben sind.

In der PEL sind gesinterte Materialien aus Titanpulver der Standard [8], wobei auch Alternativen wie etwa Titannetze diskutiert werden [26]. Als Werkstoff wird meist Titan verwendet.

Sintern beschreibt das Konsolidieren von Partikeln unter Wärmeeinfluss, wobei die treibende Kraft dahinter die Eliminierung von Oberfläche ist, um damit die absolute freie Energie zu reduzieren [27]. Dem Sintern geht die Herstellung von Metallpulvern oder sonstigen sinterbaren Strukturen wie Metallfasern voraus. Für die Herstellung von Metallpulver können verschiedene Verfahren zur Anwendung kommen, unter anderem eine mechanische Zerkleinerung, eine Verdüsung (entweder mit Druckluft, Druckwasser oder Inertgas), eine Reduktion von Metallverbindungen, ein Elektrolyseprozess sowie eine Pulverherstellung durch Gasphasenreaktionen [28, S. 5ff.]. Eine weitere Möglichkeit speziell für Titanpulver ist ein sogenannter Hydrieren-Dehydrieren-Prozess (HDH), bei dem Titan zuerst hydriert, dann gemahlen, und dann wieder dehydriert wird [29]. Die Herstellung von Metallfasern geschieht über die Tiegelschmelzextraktion [28, S. 22ff.]. Der Herstellung von Pulvern/Fasern folgt dann der Schritt der Formgebung, bei dem die Pulver/Fasern in die gewünschte Form gebracht werden. Hierzu gibt es ebenfalls verschiedene Optionen, unter anderem durch Drucken durch Pressen sowie ohne Drucken durch Schlickergießen (auch Folien gießen genannt) und Pulverspritzgussverfahren [28, S. 111ff.]. Das so in Form gebrachte Werkstück wird dann gesintert, wobei verschiedene Sinteratmosphären zum Einsatz kommen können, u.a. reine Gase oder auch Vakuum [28, S. 155ff.]. Der Zustand des in Form gebrachten Pulvers vor dem Sinterprozess wird auch als Grünzustand bezeichnet [30, S. 3].

Streckmetalle (auch Streckgitter oder Strecknetze genannt) werden ausgehend von einem Metallblech gefertigt, es handelt sich hierbei um einen Umformungsprozess. Das Metallblech wird von einer Seite des Blechs kommend über die gesamte Breite durch verschiedene Stanzschritte gestanzt, und darauf folgend der gestanzte Teil durch Strecken umgeformt. Dieser Prozess kommt ohne Verschnitt aus.

Die Titanstrukturen werden in manchen Fällen zusätzlich mit Edelmetallen beschichtet, unter anderem Au [31] oder Pt, um die Kontaktwiderstände zu reduzieren. Elektrische Kontaktwiderstände bei gesintertem Titan wurden auch beim Einsatz in der PEFC festgestellt, und wurden durch das Aufbringen von Pt reduziert [32]. Diese Kontaktwiderstände kommen zum Teil von der Oxidschicht auf dem Titan, wobei aber die natürliche Oxidschichtdicke von Titan nur 8 nm beträgt [33].

Ein Überblick über die Kostenaufteilung der Investitionskosten eines kommerziellen PEL-Systems der Firma Proton OnSite, bestehend aus einem dreizelligen Zellstapel (engl. *Stack*) mit der Produktionskapazität für Wasserstoff von 13 kg d^{-1} ist in Abbildung 2.2 dargestellt [11]. Hieraus ist ersichtlich, dass die Stromkollektoren und Separatorplatten knapp die Hälfte der Investitionskosten in einem Stack ausmachen, und insbesondere mehr als die MEA einschließlich der Edelmetalle für die Katalysatoren.

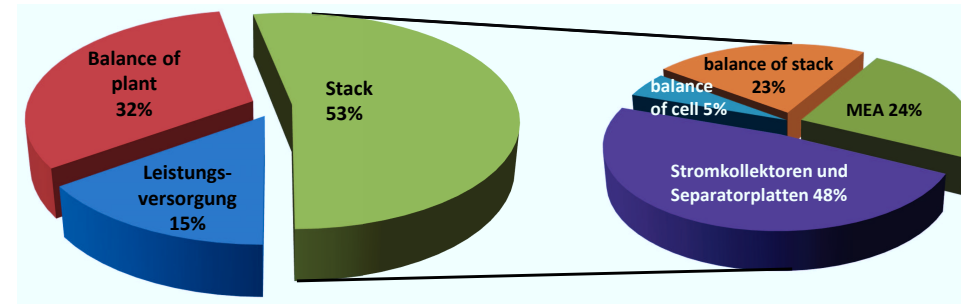


Abbildung 2.2.: Aufstellung der anteilmäßigen Investitionskosten in ein PEL-System, mit der Detaillierung der Investitionskosten für einen Stack (adaptiert nach [11])

2.2. Zellbetrieb und Wirkungsgrad

Für den Zellbetrieb sind einige grundlegende Gesetzmäßigkeiten wichtig, die im Folgenden vorgestellt werden. Dabei wird zuerst auf das Faraday'sche Gesetz eingegangen und dann allgemeiner auf die Thermodynamik des Zellbetriebs.

Faraday-Gesetz und produzierte Stoffmengen

Das Faraday-Gesetz wurde von Michael Faraday aufgestellt und im Jahr 1834 veröffentlicht [34]. Das Gesetz beschreibt die Ladungsmenge Q , die benötigt wird, um eine Stoffmenge n eines z -fach geladenen Teilchens abzuscheiden. In der heutigen Formulierung lautet das Gesetz [15, S. 8]

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (2.4)$$

wobei $F = N_A \cdot e_0$ die Faraday-Konstante das Produkt aus der Avogadro-Zahl und der Elektronenladung ist. Mit $N_A = 6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und $e_0 = 1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ [35] ergibt sich ein Wert für die Faraday-Konstante von $F = N_A \cdot e_0 = 96485,4 \text{ Asmol}^{-1}$. Unter Berücksichtigung von $Q = i \cdot t$ kann nun bei gegebenem Strom i und gegebener Zeit t die umgesetzte Stoffmenge im Elektrolysebetrieb berechnet werden, und damit auch der Wasserbedarf sowie die entstandenen Gasmengen.

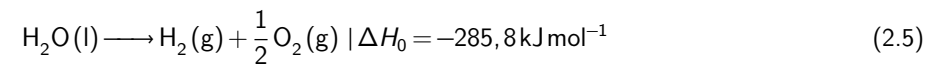
Bei der Entstehung des molekularen Sauerstoffs O_2 bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion müssen für jedes entwickelte Sauerstoffmolekül vier Elektronen transferiert werden, es handelt sich also um einen Vierelektronenübergang [36]. Bei der Entstehung molekularen Wasserstoffs hingegen bedarf es nur zweier Elektronen je entwickelten Wasserstoffmoleküls H_2 , weshalb es sich hier um einen Zweielektronenübergang handelt [37]. Entsprechend gilt für die Wertigkeiten $z_{\text{O}_2} = 4$ und $z_{\text{H}_2} = 2$.

Es ist davon auszugehen, dass jedes Elektron, das der Elektrolysezelle von außen zugeführt wird, an der Reaktion partizipiert, wenn kein elektrischer Kurzschluss in der Zelle besteht, da die Polymermembran elektrisch isolierend ist. Dies würde einer Faraday-Effizienz beziehungsweise Strom-Effizienz gleich 1 entsprechen. Trotzdem kann es hinsichtlich der produzierten

Gasmengen eine Faraday-Effizienz <1 geben, nämlich wenn es zu einem Gas-Crossover durch die Membran kommt [38], die Membran also nicht perfekt undurchlässig für Gase ist, beispielsweise wenn produziertes H_2 von der Kathode auf die Anode transportiert wird, und es dort mit dem ebenfalls produzierten O_2 wieder zu Wasser reagiert.

Thermodynamik

Der folgende Abschnitt basiert auf der Diskussion von Barbir [25, S. 17ff.]. Die Bildungsenthalpie ΔH_0 flüssigen Wassers bei einer Temperatur von 298,15 K und einem Druck von 100 kPa beträgt $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, das heißt diese Enthalpie wird bei der Bildung von Wasser aus den Edukten Wasserstoff und Sauerstoff frei. Entsprechend muss diese Enthalpie aufgewendet werden, um Wasser wieder in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten.



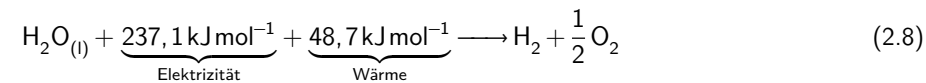
Für die Enthalpie gilt allgemein

$$H = U + P \cdot V \quad (2.6)$$

wobei U die innere Energie und $P \cdot V$ die sogenannte Verschiebearbeit ist. Die Gibbs-Energie ergibt sich nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung zu

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta s \quad (2.7)$$

mit der Entropie s und gibt an, zu welchen Teilen sich die Enthalpie zur Spaltung des Wassers aus Wärme und Elektrizität zusammensetzt. Unter Standardbedingungen gilt



| | flüssig | gasförmig |
|--------------|------------------------------|------------------------------|
| ΔH_0 | $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ | $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| ΔG_0 | $-237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ | $-228,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ |

Tabelle 2.1.: Standard-Bildungsenthalpie ΔH^0 und Standard-Bildungs-Gibbsenergie ΔG^0 bei einer Temperatur von 298,15 K und einem Druck von 100 kPa [35, S. 882]

Die Standard-Bildungsenthalpie und Standard-Bildungs-Gibbsenergie sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Dabei wird ΔH_0 im Falle flüssigen Wassers als oberer Heizwert beziehungsweise Brennwert (HHV, engl. *higher heating value*) und im Falle gasförmigen Wassers als unterer Heizwert beziehungsweise nur Heizwert (LHV, engl. *lower heating value*) bezeichnet.

Allgemein ergibt sich die thermoneutrale Spannung bei einer Temperatur von 298,15 K und einem Druck von 100 kPa zu

$$E_{tn} = -\frac{\Delta H_0}{zF} = -\frac{285,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485,4 \text{ As mol}^{-1}} = 1,48 \text{ V} \quad (2.9)$$

und die reversible Zellspannung zu

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G_0}{zF} = -\frac{237,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485,4 \text{ As mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.10)$$

wobei dann mit $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta s_0$ für die reversible Zellspannung gilt

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G_0}{zF} = -\frac{\Delta H_0 - T\Delta s_0}{zF} = E_{tn} + \frac{T\Delta s_0}{zF} \quad (2.11)$$

Aus Gleichung 2.11 erhält man bei konstantem Druck p die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung zu

$$E_{rev}(T) = E_{rev}(T_0) + \frac{(T - T_0)\Delta s_0}{zF} \quad (2.12)$$

Die Nernst-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der reversiblen Zellspannung von den Partialdrücken der Edukte und Produkte

$$E_{Nernst}(T, p) = E_{rev}(T) + \frac{R_G T}{zF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0,5}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.13)$$

wobei p der Partialdruck und R die Gaskonstante ist. Die real gemessene Zellspannung weist im Vergleich zur Nernst-Spannung weitere Verlustterme auf, mit denen sich die Gesamtzellspannung ergibt zu

$$E_{Zell} = E_{Nernst}(T, p) + \eta_{ohm} + \eta_{Akt}^A + \eta_{Akt}^K + \eta_{ST} \quad (2.14)$$

wobei η_{ohm} die ohmschen Verluste über der Zelle, η_{Akt} die Aktivierungsüberspannung für jeweils Anode und Kathode und η_{ST} die Überspannung durch den Stofftransport beschreibt.

Die durch ohmsche Verluste hervorgerufene Überspannung η_{ohm} ergibt sich aus der endlichen protonischen Leitfähigkeit der Polymermembran sowie der endlichen elektrischen Leitfähigkeit der restlichen Zellkomponenten. Diese protonischen und elektronischen Beiträge zur Überspannung hervorgerufen durch Widerstände für den Elektronentransport η_{ohm}^{el} sowie die durch Widerstände für den Protonentransport η_{ohm}^{prot} können durch das ohmsche Gesetz beschrieben werden mit

$$\eta_{ohm}^{el/prot} = R^{el/prot} \cdot j \quad (2.15)$$

wobei $R^{el/prot}$ der jeweilige ohmsche Widerstand und j die Stromdichte ist.

Zur Beschreibung der Aktivierungsüberspannung kann die Tafel-Gleichung verwendet werden, die von Tafel in 1905 eingeführt wurde [16, S. 92]

$$\eta_{Akt} = a + b \cdot \log(j) \quad (2.16)$$

wobei b auch als Tafel-Steigung bezeichnet wird. Für die Koeffizienten a und b gilt [25, S. 41]

$$a = -2,3 \frac{R_G T}{\alpha z F} \log(j_0) \quad \text{und} \quad b = 2,3 \frac{R_G T}{\alpha z F} \quad (2.17)$$

wobei α der Durchtrittsfaktor ist. Hierdurch ergibt sich die Tafel-Gleichung zu

$$\eta_{Akt} = a + b \cdot \log(j) = -2,3 \frac{R_G T}{\alpha z F} \log(j_0) + 2,3 \frac{R_G T}{\alpha z F} \log(j) \quad (2.18)$$

Diese Gleichung lässt sich mit dem natürlichen Logarithmus umschreiben in

$$\eta_{Akt} = \frac{R_G T}{\alpha z F} \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (2.19)$$

Aus der Nernst-Gleichung 2.13 ist ersichtlich, dass die Zellspannung von den Partialdrücken der Reaktanden und Produkte abhängt. Im Falle gasförmiger Reaktanden und Produkte müssen die Reaktanden erst zur Katalysatoroberfläche hindiffundieren. Dabei kann allgemein die Umsetzung an der Katalysatoroberfläche schneller ablaufen als der Transport der Reaktanden durch Diffusion [25, S. 47]. Die Stromdichte, bei der dies auftritt, wird auch Grenzstromdichte j_G genannt. Aus der Nernst-Gleichung 2.13 kann man somit eine Konzentrationsüberspannung beziehungsweise allgemein Stofftransportüberspannung ableiten

$$\eta_{ST} = \frac{R_G T}{\alpha z F} \cdot \ln\left(\frac{j_G}{j_G - j}\right) \quad (2.20)$$

Die zuvor diskutierten Überspannungen sind in Abbildung 2.3 in einem Polarisationskurvendiagramm aufgetragen, wobei auch der Wirkungsgrad $\eta = \frac{\Delta H_0}{W}$ angegeben ist, der sich aus der real aufgetragenen Arbeit W und der für die Wasserspaltung mindestens aufzubringenden Enthalpie ΔH_0 ergibt.

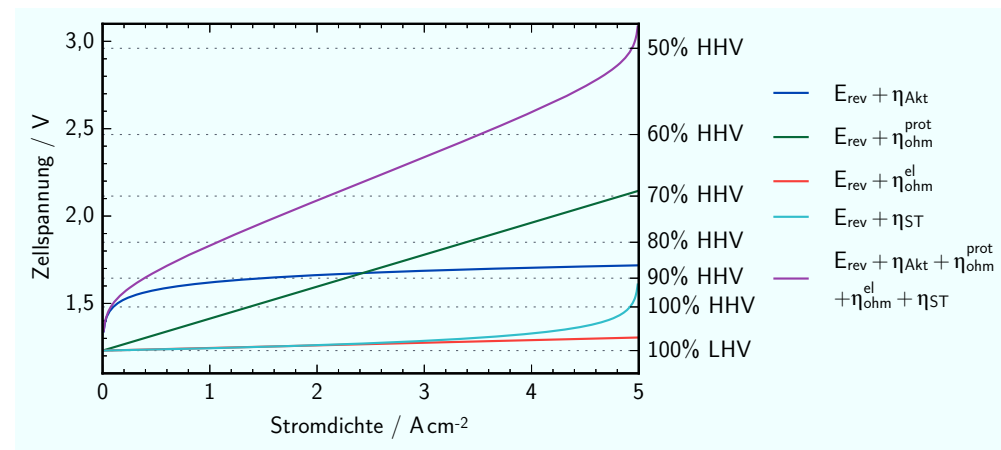


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der einzelnen Verlustbeiträge beim Elektrolyseprozess und der sich insgesamt ergebenden Zellspannung (violett) über der Stromdichte aufgetragen

2.3. Grundlagen von Fluiden an Grenzflächen

2.3.1. Oberflächenspannung und Kontaktwinkel

Oberflächenspannung

Im Innern einer Flüssigkeit ist die Kraft, die von den umgebenden Molekülen auf ein einzelnes Molekül der Flüssigkeit ausgeübt wird, im Mittelwert über der Zeit Null. Ein Molekül an der Oberfläche einer Flüssigkeit hingegen wird nur von den Nachbarmolekülen in der Flüssigkeit angezogen, wodurch die resultierende Kraft in Richtung des Flüssigkeitsinneren zeigt. Wenn nun die Oberfläche der Flüssigkeit um einen Betrag ΔA vergrößert wird, müssen hierzu Moleküle aus dem Flüssigkeitsinneren an die Oberfläche befördert werden, wobei gegen die zuvor beschriebene Kraft die Arbeit ΔW verrichtet werden muss. Die spezifische Oberflächenenergie ϵ wird damit definiert zu [39, S. 180]

$$\epsilon = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (2.21)$$

Die tangential zur Flüssigkeitsoberfläche wirkende Zugspannung σ wird Oberflächenspannung genannt. Es gilt $\sigma = \epsilon$ [39, S. 181]. Die Oberflächenspannung wird auch Grenzflächenspannung genannt, wenn es nicht um die Wechselwirkung zweier Fluide geht, sondern um eine Wechselwirkung eines Festkörpers mit einem Fluid.

Kontaktwinkel

Wenn man einen Flüssigkeitstropfen auf einer glatten Oberfläche eines Festkörpers wie in Abbildung 2.4 betrachtet, stellt man fest, dass der Tropfen einen endlichen Winkel θ zwischen den Grenzflächen flüssig/gasförmig und fest/flüssig aufweist [40, S. 122]. Dieser Kontaktwinkel θ wird definiert als der Winkel zwischen der Tangente der flüssig/gasförmig Grenzfläche am Punkt der Dreiphasengrenzfläche und der Tangente der fest/flüssig Grenzfläche [40, S. 122]. Für diese Anordnung gilt die Gleichung

$$\sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (2.22)$$

wobei σ_{lg} und σ_{sg} die Oberflächenspannungen zwischen Flüssigphase und Gasphase sowie zwischen Festphase und Gasphase sind, und σ_{sl} die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigphase und der Festphase ist, die zuerst von Young aufgestellt wurde [40, S. 123]. Für eine Flüssigkeit, für die $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ an einer gegebenen Festkörperoberfläche, spricht man von einer benetzenden (engl. *wetting*) Flüssigkeit, während man für $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ von einer nichtbenetzenden (engl. *nonwetting*) Flüssigkeit spricht [40, S. 124]. Wenn in einem Zweiphasensystem eine benetzende Phase vorliegt, zum Beispiel Wasser, wird die zweite Phase, zum Beispiel Luft, auch als nichtbenetzende Phase bezeichnet [40, S. 124].

Für eine Gasdiffusionslage aus Graphit des Herstellers Toray mit der Bezeichnung TGP-H120 (Dicke $10,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$) beträgt der wahre Kontaktwinkel $80,3 \pm 0,2^\circ$ für die Faser und der scheinbare Kontaktwinkel $121,8 \pm 0,3^\circ$ für einen Wassertropfen auf der kompletten GDL [41]. Im Vergleich dazu wird für den Werkstoff Titan je nach Vorbehandlung des Titans eine Bandbreite von Werten angegeben. Für reines Titan der Qualität cp-Ti (engl. *commercial pure*) wird ein Wert von 62° angegeben [42], während für mit SiC-Sandpapier behandeltes

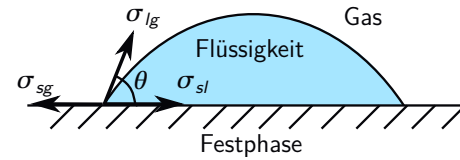


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festphase mit den jeweiligen Oberflächen- und Grenzflächenspannungen (adaptiert nach [40, S. 123])

cp-Ti ein Wert von $63,3^\circ$ angegeben wird [43], und für eine ebene Oberfläche aus Ti6Al4V (Titan grade 5), welches durch einen Drehprozess vorbereitet wurde, ein Wert von $60,8^\circ$ [44]. In der gleichen Studie wurde der Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungen auf den Kontaktwinkel von Ti6Al4V untersucht, u.a. in einer Lösung aus H_2SO_4 und HCL (1:1) bei verschiedenen Temperaturen und einer etwaigen zusätzlichen Sandstrahlungsbehandlung, wobei Werte zwischen $82,2^\circ$ nach Sandstrahlen einer abgedrehten Oberfläche sowie $46,2^\circ$ nach einer auf das Sandstrahlen folgenden Säurebehandlung bei $60^\circ C$ für 24h festgestellt wurden [44].

Young-Laplace-Gesetz

Für eine kugelförmige Gasblase in einer Flüssigkeit gilt im Allgemeinen, dass die Blase bedingt durch die Oberflächenspannung versucht, ihre Oberfläche zu verkleinern, um somit ihre Energie zu minimieren. Der Gasdruck im Blaseninneren steigt bei einer solchen Verkleinerung der Oberfläche um ΔP , wodurch eine radial von der Gasblase in die Flüssigkeit gerichtete Kraft $F = \Delta P \cdot A$ entsteht. Das Gleichgewicht stellt sich dann so ein, dass der Energiegewinn $\sigma \cdot \Delta A$ durch die Verkleinerung der Oberfläche A durch Reduzierung des Radius der Blase um Δr gleich der gegen den Druck ΔP verrichteten Arbeit ist [39, S. 181]. Es kommt somit für eine kugelförmige Gasblase zur Energiebilanz $\sigma \cdot \Delta A = \Delta P \cdot A \Delta r$, woraus folgt

$$\sigma \cdot 4\pi[r^2 - (r - \Delta r)^2] = \Delta P \cdot 4\pi r^2 \Delta r \quad (2.23)$$

Wenn man den linken Teil der Gleichung ausmultipliziert und den $(\Delta r)^2$ -Term vernachlässigt, ergibt sich ein Überdruck in der Gasblase von

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.24)$$

Man erkennt, dass der Überdruck mit sinkendem Kugelradius ansteigt.

Die Druckdifferenz ΔP zweier nicht mischbarer Fluide zwischen der konkaven und der konvexen Seite des Meniskus, wie in Abbildung 2.5 gezeichnet, und damit auch zwischen der nichtbenetzenden und der benetzenden Phase, wird als Kapillardruck P_c (engl. *capillary pressure*) bezeichnet [40, S. 129]. Es gilt also im Fall, dass Fluid 2 flüssig und Fluid 1 gasförmig ist, die Beziehung

$$P_c = P_2 - P_1 = P_l - P_g \quad (2.25)$$

Die Krümmung einer Oberfläche aufgrund der Oberflächenspannung σ , wie in Abbildung 2.5 dargestellt, wurde zuerst von Young beschrieben [45]. Diese Prinzipien wurden dann von La-

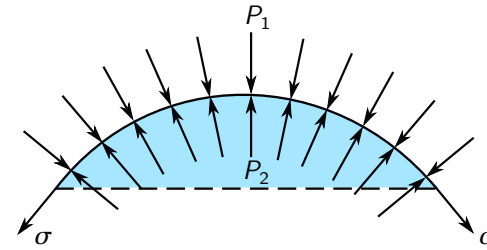


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung eines Meniskus zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase und den entsprechenden Drücken (adaptiert nach [40, S. 119])

place in der Young-Laplace-Gleichung formal mathematisch aufgefasst [46]. Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Kapillardruck und der Krümmung B einer beliebig gekrümmten Oberfläche mit den Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 durch [47, 40, S. 119f.]

$$P_c = 2\sigma B = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.26)$$

Führt man einen mittleren Radius der Krümmung r_m ein, der definiert ist durch $\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{r_1} \right) + \left(\frac{1}{r_2} \right) \right]$, so ergibt sich die Young-Laplace-Gleichung zu [40, S. 121]

$$P_c = 2\sigma \left(\frac{1}{r_m} \right) \quad (2.27)$$

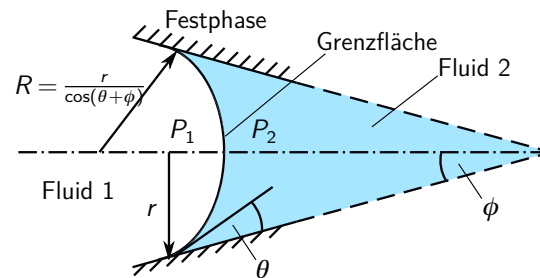


Abbildung 2.6.: Meniskus in einer konischen Kapillare zur Definition des Kapillardrucks P_c (adaptiert nach [40, S. 129])

Für die in Abbildung 2.6 gezeigte geometrische Anordnung ergibt sich dann aus der Laplace-Gleichung und dem mittleren Radius des Meniskus von $r = \frac{R}{\cos(\theta + \phi)}$ ein Kapillardruck von

$$P_c = 2\sigma \cdot \frac{|\cos(\theta - \phi)|}{r} \quad (2.28)$$

Für eine tubulare Kapillare ist der Winkel ϕ null, und Gleichung 2.28 reduziert sich zu

$$P_c = 2\sigma \cdot \frac{|\cos(\theta)|}{r} \quad (2.29)$$

Gleichung 2.29 wird stellenweise auch als Washburn-Gleichung bezeichnet, nach Washburn, der sie in dieser Form einführte [48].

Es soll an dieser Stelle auf eine stellenweise etwas ungenaue Nutzung des Terminus "Kapillardruck" in der Literatur hingewiesen werden. In der Definition des Kapillardrucks als die Druckdifferenz über einer Grenzfläche zweier Fluide ist der Kapillardruck unabhängig von der vorliegenden geometrischen Struktur der Festphase beziehungsweise seiner Benetzungseigenschaften. Für eine gegebene geometrische Anordnung, wie etwa eine tubulare Kapillare, ergibt sich dann aus geometrischen Überlegungen ein Kapillardruck wie in Gleichung 2.29. Um aus einer Kapillare des Radius r ein benetzendes Fluid durch ein nicht-benetzendes Fluid zu verdrängen, muss mindestens dieser Druck (Gleichung 2.29) aufgebracht werden. Der real vorliegende Kapillardruck im Sinne der Druckdifferenz über der Grenzfläche zweier Fluide kann im Allgemeinen aber größer sein als der Kapillardruck, der notwendig ist, um ein anderes Fluid zu verdrängen. Korrekterweise stellt also der Kapillardruck, der mindestens aufgebracht werden muss, um ein anderes Fluid aus einer Kapillare zu verdrängen, und der sich aus der geometrischen Struktur und Benetzungseigenschaften der Festphase ergibt, einen Kapillardruck für den Durchbruch beziehungsweise für das Eindringen des einen Fluids in die Kapillare dar. In der Literatur wird der Kapillardruck in letzterem Sinne deshalb stellenweise auch als Durchbruchkapillardruck, Eintrittskapillardruck und Schwellenkapillardruck bezeichnet (engl. *breakthrough capillary pressure*, *entry capillary pressure* und *threshold capillary pressure*) [40, 49, S. 11f.], wobei aber oft auch nur der Begriff Kapillardruck für beide Bedeutungen synonym verwendet wird. In dieser Arbeit soll der real vorliegende Kapillardruck als Druckdifferenz über der Grenzfläche zweier Fluide deshalb einfach als Kapillardruck P_c bezeichnet werden, der dann bei Situationen der Verdrängung einer Phase aus einer Kapillare einer gegebenen geometrischen Struktur mit dem Eintrittskapillardruck P_c^e verglichen werden muss.

In Abbildung 2.7 ist der Eintrittskapillardruck einer tubularen Kapillare in Abhängigkeit des Radius der Kapillare für verschiedene Kontaktwinkel gezeigt (Stoffdaten nach Jasper [50]). Für Poren des Durchmessers $1\ \mu\text{m}$ in Titan würde sich dann ein Eintrittskapillardruck von ca. $1,2 \cdot 10^5\ \text{Pa}$ ergeben.

Bei einem Verdrängungsprozess, bei dem eine Phase eine andere Phase aus einer porösen Struktur verdrängt, unterscheidet man zwei Fälle. Man bezeichnet einen Verdrängungsprozess als Drainage-Prozess, wenn die nichtbenetzende Phase die benetzende Phase verdrängt. Hierzu muss gemäß Gleichung 2.29 ein Druck aufgebracht werden. Im Gegensatz dazu wird ein Verdrängungsprozess als Imbibition-Prozess bezeichnet, wenn die benetzende Phase die nichtbenetzende Phase verdrängt.

2.3.2. Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Moleküle wie Sauerstoff können in der Wasserphase als molekularer Sauerstoff in der Gasphase $(\text{O}_2)_g$ sowie als Sauerstoff gelöst im Wasser $(\text{O}_2)_{aq}$ vorliegen [51]. Die Löslichkeit von Gasen

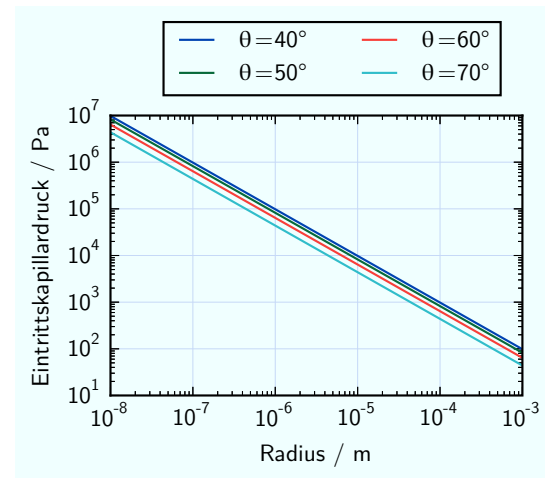


Abbildung 2.7.: Eintrittskapillardruck für eine tubulare Kapillare in Abhängigkeit des Radius für verschiedene Kontaktwinkel für Wasser bei 80°C nach Gleichung 2.29 (Stoffdaten nach Jasper [50])

in einer Flüssigkeit wird allgemein beschrieben durch das Henry-Gesetz

$$p_i = k_i x_i \quad (2.30)$$

wobei p_i der Partialdruck der Substanz i in der Gasphase im Gleichgewicht mit der Lösung, x_i der Stoffmengenanteil (Molenbruch) der Substanz i in der Lösung (nicht in der Gasphase) und die Proportionalitätskonstante k_i die Henry-Konstante einer Substanz i , die nur von der Temperatur und der Substanz i abhängt [52]. Dieses Gesetz geht auf William Henry zurück [53]. Wenn die durch das Henry-Gesetz gegebene Menge Gas in der Lösung gelöst ist, ist die Lösung mit diesem Gas gesättigt, es kann sich dann kein weiteres Gas mehr darin lösen. Die Henry-Konstante ist u.a. abhängig von der Temperatur [54], und somit ist auch die lösliche Stoffmenge temperaturabhängig. Durch diese Tatsache kann ein Zustand der Übersättigung in der Lösung dadurch erreicht werden, dass die Temperatur der Lösung schneller verändert wird als die Zeit, die für das Einstellen eines neuen Gleichgewichts zwischen Lösung und Gasphase benötigt wird. Dieses Gleichgewicht wird sich mit der Zeit einstellen, sodass die gelöste Gasmenge wieder maximal die durch das Henry-Gesetz gegebene Stoffmenge annimmt. Das Sättigungsverhältnis kann definiert werden als [55]

$$\beta = \frac{x_a}{x_b} \quad (2.31)$$

wobei x_a der gelöste Stoffmengenanteil bei der ursprünglichen Temperatur und x_b der gelöste Stoffmengenanteil bei der neuen Temperatur und die Übersättigung als

$$\zeta = \beta - 1 \quad (2.32)$$

Tromans [51] führte eine thermodynamische Analyse von der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser durch (wie auf der Anode der PEL vorliegend). Aus diesen Untersuchungen gibt er eine Formel im Gültigkeitsbereich zu Temperaturen von

616K und Drücken von 60atm an, die die in zuvor durchgeführten experimentellen Studien bestimmten Daten reproduziert. Diese Zusammenhänge sind im Kontext der PEL in Abschnitt 6.1 diskutiert.

2.3.3. Bildung von Gasblasen in Flüssigkeiten

Blasenbildung allgemein

Blasen eines Fluids in einem anderen Fluid zeigen vielfältige Phänomene, nicht zuletzt im Zusammenspiel mit Grenzflächen und in der Interaktion miteinander, und wurden in der Literatur intensiv untersucht [56, 57]. Im Folgenden soll der Schwerpunkt auf der Bildung von Gasblasen liegen. Bei der Bildung von Gasblasen in Flüssigkeiten kann man allgemein zwischen zwei Arten unterscheiden [58, S. 1048]:

1. Nukleation von Blasen durch Bildung einer Dampfphase in einer metastabilen Flüssigkeit (zum Beispiel erreicht durch Überhitzung der Flüssigkeit (engl. *superheating*)). Der gleiche Stoff liegt also in einem Volumen in zwei verschiedenen Phasenzuständen vor.
2. Nukleation von Blasen aus einem Gas gelöst in einer metastabilen Flüssigkeit (zum Beispiel durch Übersättigung der Flüssigkeit (engl. *supersaturation*)). Es liegen also zwei verschiedene Stoffe vor, davon einer im flüssigen Aggregatzustand, und einer im gasförmigen.

Ein Beispiel für die erste Art wäre das Kochen von Wasser in einem Kochtopf, während ein Beispiel für die zweite Art das Öffnen einer verschlossenen Wasserflasche wäre, wenn das Wasser zuvor mit Kohlensäure versetzt wurde. Allgemein versteht man unter einem metastabilen Zustand einen Zustand, der die Charakteristika eines Gleichgewichtszustands erfüllt, der aber nicht der wahre Gleichgewichtszustand ist [59, S. 3]. Für die Wasserelektrolyse ist primär die zweite Art aufgrund des auf der Anode produzierten Gases in einer Umgebung von Wasser relevant.

Jones et al. unterscheiden weiter zwischen vier Typen der Nukleation [60]:

1. Typ I (klassische homogene Nukleation): Nukleation innerhalb der Flüssigkeit – es sind keine Gaskavitäten in der Flüssigkeit vorhanden bevor das System in die Übersättigung gebracht wird.
2. Typ II (klassische heterogene Nukleation): Nukleation katalysiert durch andere Materialien in der Flüssigkeit, also Nukleation an der Grenzfläche der Flüssigkeit und einer anderen Phase, mit der sie kontaktiert [61]. Wenn das System in die Übersättigung gebracht wird, kann sich eine Blase in noch nicht mit Gas gefüllten Kavitäten in der Oberfläche des Behälters oder an Partikeln in der Flüssigkeit bilden. Eine Kavität wäre ab diesem Zeitpunkt gasgefüllt, wo es dann zu Nukleation der Typen III und IV kommen kann.
3. Typ III (pseudoklassische Nukleation): Dies ist eine Mischung aus den Nukleationen des Typs I und des Typs II an bereits vorhandenen Gaskavitäten im Behälter, oder an der Oberfläche eingetauchter Partikel. Im Zustand der Übersättigung sorgen lokale Fluktuationen der Übersättigung für die Freisetzung von Gas an diesen Kavitäten.

4. Typ IV (nichtklassische Nukleation): Nukleation an bereits vorhandenen Gaskavitäten, an denen sich ein Meniskus eines Radius r_m größer als der kritische Nukleationsradius r_c ausbilden kann. Wenn die Übersättigung mit der Zeit sinkt, steigt der kritische Nukleationsradius r_c an, und die Blasenproduktion aus dieser Kavität kommt zum Stillstand wenn $r_m = r_c$. Dieser Mechanismus ist auch dafür verantwortlich, dass es eine Blasenbildung in mit Kohlesäure versetzten Getränken gibt, auch noch lange nachdem diese in Gläser gefüllt wurden.

Um in einer Flüssigkeit eine Blase zu bilden, muss Arbeit aufgebracht werden. Die Hauptbeiträge sind nach Blander et al. [61] die Arbeit, um die Oberfläche der Blase zu erzeugen, und die Arbeit, Moleküle aus der Flüssigkeit in das Blasenvolumen zu transferieren. Diese aufzubringende Arbeit steigt mit dem Blasenvolumen an (vgl. Abbildung 2.8), weshalb bei einer Flüssigkeit, in der eine Gasmenge gelöst ist, die gerade der Sättigung entspricht, etwaige sich bildende Blasen instabil sind und spontan kollabieren. Erst wenn es eine Übersättigung gibt, sodass die aufzubringende Arbeit, um Moleküle von der Flüssigkeit in die Gasphase zu bringen, negativ ist, kann es zu Blasenbildung kommen. Eine analoge Argumentation gilt für die Bildung von Dampfblasen, wofür Überhitzung notwendig ist [61].

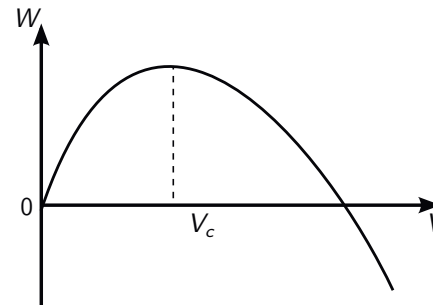


Abbildung 2.8.: a) Schematische Darstellung der für die Bildung einer Gasblase aufzubringenden Arbeit W in Abhängigkeit des Volumens V der Gasblase (adaptiert nach [61])

Nach der Theorie von Kwak [58] kommt es unter Übersättigung zuerst zu einer Bildung von Molekülclustern bestehend aus den gelösten Gasmolekülen in der Flüssigkeit. Die Triebkraft hierfür ist die Änderung des chemischen Potentials eines gelösten Moleküls bei einer Druckänderung. Sobald die Molekülcluster eine kritische Größe erreicht haben, kommt es dann zur Bildung der Blasen mit dem kritischen Radius r_c , und die Blase kann weiter wachsen. Kwak berechnete mit diesem Ansatz die notwendige Druckänderung durch Dekompression um die Schwelle zur Blasenbildung zu überschreiten. Für O_2 kommt er auf eine notwendige Dekompression von 137 atm, was nahe an einem experimentellen Wert von 140 atm liegt [62].

Die Formulierung der klassischen Nukleationstheorie für die homogene Nukleation geht unter anderem auf Volmer und Weber zurück [63], die heterogene Nukleation unter anderem auf Turnbull und Vonnegut [64] sowie Fletcher [65]. Wilt leitete die Nukleationsraten für den Fall der heterogenen Nukleation aus übersättigten Lösungen an konischen sowie sphärischen Kavitäten und Projektionen her, und gab die Beziehungen in Abhängigkeit der Geometrien der Oberflächenstruktur an [66]. Diese Gleichungen wurden auch von Lubetkin experimentell überprüft [55, 67], der auch Bedingungen dafür ableitete, unter denen davon ausgegangen

werden kann, dass die klassische Nukleationstheorie gültig ist.

Hey et al. untersuchten Blasenbildung und -wachstum aus übersättigten Lösungen experimentell, und fanden heraus, dass bei Übersättigungen, wie sie typisch für mit Kohlensäure versetzte Getränke sind, die Blasenbildung aufgrund von bereits vorhandenen Gasreservoirs abläuft, die an der Oberfläche des umgebenden Gefäßes fixiert sind [68]. Lubetkin widmete sich der Frage, wieso Blasennukleation aus übersättigten Lösungen bei so viel geringeren Übersättigungen passiert als von der Theorie erwartet [69]. Er erkannte einen starken Einfluss der Oberflächenaktivität der Gase, die in einer Flüssigkeit Blasen bilden, da Gase als Tenside fungieren können. In einer vorangegangenen Studie wurde bereits beobachtet, dass sich die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit, in der Gas (hier CO_2) gelöst ist, verändern [70]. Somit schloss er, dass gelöstes Gas durch Absorption die Oberflächenspannung in einer Blase erniedrigt, welches wiederum für eine starke Reduzierung der Nukleationsbarriere und somit für eine kleinere kritische Größe sorgt [69]. Lubetkin verfasste ebenfalls einen Übersichtsartikel, der neben den Grundlagen der Blasennukleation auch die der Ablösung von Blasen, des Wachstums, des Aufstiegs sowie des Berstens von Blasen behandelt [71].

Blasenbildung an Elektroden

Im vorherigen Abschnitt wurden die Grundlagen der Blasenbildung aus übersättigten Lösungen diskutiert. Es wurde festgestellt, dass es dazu einer starken Übersättigung bedarf, die durch eine schnelle Dekompression einer Flüssigkeit, in der Gas gelöst ist, erreicht werden kann. Eine andere Möglichkeit ist die elektrolytische Gasentwicklung, die ebenfalls für hohe Übersättigungen sorgt, und somit auch zur Bildung von Blasen führt. Diese soll im Folgenden näher behandelt werden.

Die Literatur fokussiert sich im Bereich der elektrolytischen Gas- und Blasenentwicklung auf flüssige Elektrolyten, und bei Elektrolyseuren primär auf die AEL. Zur Blasenentwicklung im Zusammenhang mit Festelektrolyten gibt es kaum Studien, und somit auch kaum zur PEL. Sowohl in der AEL als auch in der PEL laufen Gasentwicklung und Blasenbildung aber nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten ab, weshalb die AEL als Basis für die weitere Behandlung der Gasentwicklung in der PEL genommen wird, und diese Erkenntnisse der Modellierung in Abschnitt 6.1 zugrunde gelegt werden.

In der AEL können die bei der Wasserspaltung entstehenden Blasen zu einem höheren Zellwiderstand führen, da sie nach Entstehung an der Elektrode die Elektrode teilweise bedecken können und damit den Kontakt des flüssigen Elektrolyten mit der Elektrode behindern [13]. Die durch die Blasen verursachten Überspannungen (auch Blasenüberspannungen, engl. *bubble overpotential* oder *bubble voltage loss* [72], genannt) wurden in mehreren Studien detaillierter untersucht (u.a. [72, 73]), und können größer sein als die Aktivierungsüberspannungen [13]. Lohse et al. [74] stellten im Jahr 2015 fest, dass die Blasendynamik an Elektroden noch nicht ausreichend untersucht worden sei, und dass es bisher nur wenige Arbeiten gäbe, die dieses Problem im Rahmen einer konkreten Anwendung wie in der AEL untersuchten. Sie erwarten weitere Verbesserungen in der Prozesseffizienz, wenn es gelingen würde, entweder die entstehenden Blasen leichter zu entfernen beziehungsweise ihre Bildung zu unterdrücken oder zu reduzieren.

Außerdem spielt nach Lubetkin [71] der Kontaktwinkel eine entscheidende Rolle, da kleinere Kontaktwinkel der Flüssigkeit mit der Festphase das Ablösen der Blasen verbessern und die Nukleation stark behindern, während große Kontaktwinkel die Ablösung erschweren und die heterogene Nukleation fördern, wodurch die Blasenablösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird. Nach Lubetkin ist es auch nicht völlig klar, wo genau sich die Blase in der Elektrolyse bildet. Aufgrund theoretischer Überlegungen könnte man folgern, dass die Blasenbildung durch heterogene Nukleation an der Elektrodenoberfläche stattfinden sollte. Er stellt aber weiter die Hypothese auf, dass die Wechselwirkung zwischen den elektrostatischen Ladungen auf der Blase und der Elektrode dafür sorgen könnten, dass es auch zu homogener Nukleation in der Stern-Schicht oder noch weiter im Elektrolyt kommen könnte, da dies gegenüber der heterogenen Nukleation an der Elektrodenoberfläche kinetisch bevorzugt sein könnte. Lubetkin erachtet weiter auch das Verhältnis von Nukleation zur Ablösung als sehr relevant, da dieses festlegen würde, welcher Prozess geschwindigkeitsbestimmend sei. Dabei sei für die heterogene Nukleation die Übersättigung, der Kontaktwinkel und die Grenzflächenspannung sehr wichtig, für das Ablösen spiele ebenfalls der Kontaktwinkel eine wichtige Rolle. Hierbei würden kleine Kontaktwinkel das Ablösen vereinfachen, aber die Nukleation behindern, wodurch die Nukleation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird, und große Kontaktwinkel das Ablösen erschweren, aber die heterogene Nukleation begünstigen, wodurch das Ablösen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird.

Chen et al. [75] untersuchten die Nukleation einer einzigen Wasserstoffblase in einer Kavität einer eingesenkten Pt-Nanoporen-Elektrode. Dabei fanden sie Übersättigungen von ~ 300 , was jeweils gleich war für eine Pt-Nanoscheibenelektrode sowie die eingesenkte Pt-Nanoporen-Elektrode, obwohl die Oberfläche zwischen beiden sich um 3-4 Größenordnungen unterschied. Daraus leiten sie ab, dass der Punkt der Blasen nucleation durch die Konzentration des gelösten Gases an der Elektrodenoberfläche bestimmt ist, und nicht von der lokalen Produktionsrate des Gases, also der Stromdichte, abhängt.

Westerheide et al. [76] untersuchten das Blasenwachstum von Wasserstoffblasen unter Elektrolysebedingungen in 1 normaler und 0,1 normaler Schwefelsäure bei 25°C , und fanden Blasendurchmesser kleiner als $152\mu\text{m}$, und berechneten Übersättigungen von gelöstem Wasserstoff im Wasser von 8-24 mal der Gleichgewichtssättigung. Dapkus et al. [77] führten ebenfalls Versuche zum Blasenwachstum von elektrolytisch entwickelten Wasserstoffblasen durch, und fanden Blasen mit Durchmessern von $100\mu\text{m}$ an der Oberfläche einer ideal glatten Hg-Bad-Elektrode. Sie fanden weiterhin Übersättigungen von 9,3 in 0,1 normaler und von 16 in 1 normaler Schwefelsäure. Diese Übersättigungen seien mindestens zwei Größenordnungen geringer als die von der Nukleationstheorie vorhergesagten Werte, und eine Größenordnung über der Sättigung. Diese Diskrepanz führen sie zurück auf den Einfluss des elektrischen Felds ($> 10^6 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$) auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit in der elektrischen Doppelschicht. Svetovoy et al. [78] untersuchten die Wasserelektrolyse in einem Mikrosystem bei Zeitskalen von $\sim 10\mu\text{s}$. Da in diesem Zeitbereich die Reaktion nicht durch die Diffusion der elektroaktiven Spezies limitiert sei, beobachteten sie eine hohe Stromdichte von 80Acm^{-2} , und die Blasen können die Oberfläche nicht schnell genug bedecken. Dadurch erreichen sie hohe Übersättigungen >1000 , was zur homogenen Nukleation von Blasen führt. Es bilden sich Nanoblasen, die die Elektrode bedecken und zu Mikroblasen über der Zeit aggregieren.

In der Literatur wurde das Verhalten von entwickelten Sauerstoff- und Wasserstoff-Blasen in

elektrochemischen Zellen untersucht, u.a. von St-Pierre et al. an Chloralkalielektrolysezellen [79, 80], die in einem flüssigen NaOH-Elektrolyten Blasen mit Größen von bis zu mehreren Zentimetern fanden. Eine hydrophile Oberflächenbehandlung reduzierte die Blasengröße um mehr als eine Größenordnung. Außerdem fanden sie, dass unter bestimmten Bedingungen die Arbeitselektrode vollständig mit einer sehr großen Blase bedeckt ist. Bouazaze et al. [81] untersuchten den Einfluss der Benetzbarkeit der Elektrodenoberfläche auf die Entwicklung von elektrolytischen Wasserstoffblasen. Dazu stellten sie Ni und Ni-PTFE Kompositelektroden her, und fanden heraus, dass der durchschnittliche Radius bei Ablösung mit der PTFE-Konzentration und somit mit der Hydrophobizität der Elektrode anstieg. Diese Versuche führten sie mit einer Videoanalyse durch sowie mittels Messungen des Rauschens der gemessenen Spannungen der Zelle. Sie fanden außerdem einen großen Einfluss von Koaleszenz, der zu einer plötzlichen Reduktion des elektrischen Widerstands führte. Ahn et al. [82] führten Experimente an Ni-Elektroden unterschiedlicher Oberflächen-Morphologien durch, hergestellt durch einen Elektrodepositionsprozess. Dadurch erzielten sie Kontaktwinkel der Strukturen von 30° bis 80° . Sie beobachteten außerdem, dass sich die Blasen von Oberflächen größerer Rauheiten schneller ablösten, und dadurch auch der Blasendurchmesser bei Ablösung sich reduzierte von 1,13mm auf 0,16mm, wodurch sich geringere Blasenüberspannungen ergaben.

Whitney et al. [83] untersuchten den Einfluss einer Blasenströmung mit elektrolytisch produzierten Blasen auf den Stofftransport an einer vertikalen Elektrode, und fanden heraus, dass die Blasen für eine Verbesserung des Stofftransports sorgen und die Gasentwicklung einen guten Rührmechanismus darstellt. Nach Vogt [84, 85] kommt es an gasentwickelnden Elektroden durch die Übersättigung zu einer einphasigen freien Konvektion bedingt durch Dichtegradienten innerhalb der Flüssigphase.

Tsionsky et al. [86] fanden heraus, dass Sauerstoff- oder Wasserstoff-Nanoblasen an Au-Elektroden nicht angelagert sind, unabhängig von ihrer Rauheit und Hydrophobizität. Die Bedingungen der Blasenbildung an Elektroden der AEL wurden u.a. von Vogt et al. [87] und Zhang et al. [88] anhand experimenteller Daten durch Modelle beschrieben. In vorausgegangenen Untersuchungen konnte von Vogt et al. gezeigt werden, dass die Bedeckung der Elektrode mit Blasen stark von der Strömungsgeschwindigkeit der an der Elektrode entlangströmenden Elektrolytlösung abhängt, und dass eine höhere Strömungsgeschwindigkeit zu einer reduzierten Blasenbedeckung führt [89, 90], wobei sie von flachen, glatten Elektroden ausgingen.

In der Literatur werden verschiedene Lösungsansätze vorgeschlagen, um den Abtransport der Gasblasen zu verbessern, u.a. die Verwendung von Ultraschall [91] und der Einsatz von Magnetfeldern, wobei ein leichteres Ablösen durch die zusätzliche magnetohydrodynamische Konvektion gegenüber der freien Konvektion erreicht wird [92, 93]. Cheng et al. [94] zeigten, dass in der AEL der Abtransport der entstandenen Gasblasen ebenfalls durch Platzieren des Elektrolyseurs in einer Zentrifuge verbessert werden kann. So konnte die Zellspannung einer Zelle, die mit Nickelschaum-Elektroden (Anode und Kathode) in konzentrierter KOH bei 80°C bei $0,3\text{mAcm}^{-2}$ und bei einer Beschleunigung von 190G betrieben wurde, um 700mV reduziert werden. Bei einer durch Blasen hervorgerufenen Überspannung von 0,3V würden die Einsparungen bei der Wasserspaltung ein 15-faches der aufzuwendenden Energie für das Zentrifugieren bedeuten. Lu et al. [95] berichten von einer hierarchisch strukturierten dreidimensionalen Elektrode, bestehend aus einem Nickelschaum als Substrat und darauf

mittels Elektrodeposition abgeschiedenen amorphen, mesoporösen Nickel-Eisen-Hydroxid Nanostrukturen. Für die NiFe-Katalysatoren auf Nickelschaum fanden sie einen sehr geringen Einfluss von Gasblasen, während dieser bei NiFe-Katalysatoren auf Glaskohlenstoff sehr ausgeprägt war. Sie führten die bessere Abführung der Blasen auf die hierarchische Struktur und die dadurch entstandenen Mesoporen ($\sim 50\text{--}100\text{ nm}$) zurück, die die Benetzbarkeit der Elektrodenoberfläche und somit die Ablösung von Blasen verbessern, sowie die makroporöse Nickelschaumschicht mit Porengrößen im Bereich $100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$.

2.4. Stofftransport in elektrochemischen Zellen

2.4.1. Grundlagen des Stofftransports

Für den Stofftransport gibt es verschiedene Triebkräfte. Zum einen wird der Begriff "Diffusion" verwendet. Dieser beschreibt den Nettotransport von Teilchen aus einem Raumgebiet höherer Konzentration in ein Raumgebiet niedrigerer Konzentration [39, S. 214], die Triebkräfte sind also Partialdruck- oder Dichtegradienten [96, S. 169]. Zum anderen wird der Begriff "Strömung" verwendet. Dieser beschreibt die Bewegung eines Fluids im Ganzen, wobei die Triebkräfte Druckkräfte (äußere Drücke oder Oberflächenspannungen) oder Schwerkraft oder Auftriebskraft sind [96, S. 169].

Die allgemeine Bewegungsgleichung für ein inkompressibles Newtonsches Fluid konstanter Dichte und konstanter Viskosität wird als Navier-Stokes-Gleichung bezeichnet und lautet [97, S. 242]

$$\rho \frac{d}{dt} \vec{u} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} \quad (2.33)$$

wobei ρ die Dichte des strömenden Fluids, \vec{u} die Strömungsgeschwindigkeit, P der Druck, μ die Viskosität und \vec{g} die Schwerebeschleunigung ist. Vernachlässigt man den Beschleunigungsterm $\rho \left(\frac{d}{dt} \vec{u} \right)$ in Gleichung 2.33, erhält man die sogenannte Stokes-Strömungsgleichung [98, S. 85]

$$0 = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} \quad (2.34)$$

Für die Strömung von Flüssigkeiten durch zylindrische Rohre, die durch eine Druckdifferenz ΔP aufrechterhalten werden und laminar sind, kann man aus Gleichung 2.34 die sogenannte Hagen-Poiseuille-Gleichung herleiten [39, S. 237]

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot L} = -\frac{\pi \cdot r^4 \partial P}{8 \cdot \mu \partial z} \quad (2.35)$$

wobei \dot{V} der Volumenstrom durch das Rohr, r der Innenradius des Rohres, L die Länge des Rohres, Δp die Druckdifferenz zwischen Anfang und Ende des Rohres und z die Flussrichtung. Diese wurde von Hagen [99] und Poiseuille [100] zuerst beschrieben [101].

Ebenfalls aus Gleichung 2.34 lässt sich das Darcy-Gesetz herleiten, welches häufig für die Beschreibung der Strömung eines Fluids durch ein poröses Medium verwendet wird. Dieses

Gesetz wurde zuerst von Henry Darcy empirisch gefunden [102] und lautet [103, S. 540]

$$u = -\frac{K}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (2.36)$$

wobei u die Strömungsgeschwindigkeit, K die Permeabilität des durchströmten Mediums und $\frac{dP}{dx}$ die Änderung des hydrostatischen Drucks ist. Mit der durch eine Querschnittsfläche A strömenden volumetrischen Flussrate $\dot{V} = u \cdot A$ und dem hydrostatischen Druckabfall $\Delta P = P_1 - P_2$ über einer Probe der Länge L in makroskopischer Flussrichtung ergibt sich dann [40, S. 9]

$$Q = -\frac{K \cdot A}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (2.37)$$

Der Proportionalitätsfaktor K ist ein vom durchströmenden Medium unabhängiger Materialkennwert. Liegt nur eine Phase im System vor, wird diese Permeabilität auch als absolute Permeabilität K_{abs} beziehungsweise als Einphasen-Permeabilität bezeichnet [104]. Wenn mehrere Phasen vorhanden sind, reduziert sich die Permeabilität einer einzelnen Phase, da andere Phasen im Allgemeinen die möglichen Pfade für eine einzelne Phase reduzieren. Dies lässt sich in Form der relativen Permeabilität $K_{r,P}$ ausdrücken, die das Verhältnis einer effektiven Permeabilität $K_{\text{eff},P}$ einer Phase P bei einer bestimmten Sättigung S_P der Probe mit dieser Phase zur absoluten Permeabilität K_{abs} beschreibt, also [104]

$$K_{\text{eff},P}(S_P) = K_{\text{abs}} \cdot K_{r,P}(S_P) \quad (2.38)$$

Die Beschreibung verschiedener Strömungsverhältnisse erfolgt oft durch dimensionslose Kennzahlen beziehungsweise Ähnlichkeitskennzahlen. Dabei sind wichtige Kennzahlen unter anderem die Reynoldszahl Re , die Kapillarzahl Ca , die Bond-Zahl Bo und weitere [98, S. 97]. Die Definitionen der drei genannten sind im Folgenden aufgeführt.

$$Ca = \frac{\text{viskose Kräfte}}{\text{Kapillarkräfte}} = \frac{\mu \cdot u}{\sigma \cdot \cos \theta} \quad (2.39)$$

$$Re = \frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{Zähigkeitskräfte}} = \frac{\rho \cdot r \cdot u}{\mu} \quad (2.40)$$

$$Bo = \frac{\text{Gravitationskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot r^2}{\sigma} \quad (2.41)$$

$$M = \frac{\mu_{\text{benetzend}}}{\mu_{\text{nicht benetzend}}} \quad (2.42)$$

wobei μ die Viskosität, θ der Kontaktwinkel, σ die Grenzflächenspannung, ρ die Dichte des Fluids, r die Porengröße, und u die Geschwindigkeit ist. M beschreibt hier das Verhältnis der Viskositäten der benetzenden Phase und der nicht benetzenden Phase.

Beim Darcy-Gesetz (Gleichung 2.36) wird von einem linearen Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Druckänderung ausgegangen. Dies ist nach Aussage von Bejan [103, S. 541] gültig im Bereich von $Re < 1$, und nach einem Übergangsbereich bei $1 < Re < 10$ kommen ab $Re > 10$ Trägheitseffekte stärker zum Tragen, weshalb in diesem Fall

Gleichung 2.36 durch einen zusätzlichen Term ergänzt wird [103, S. 541] zu

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{K}u + b\rho|u|u \quad (2.43)$$

wobei b ein empirischer Parameter und ρ die Dichte des strömenden Fluids. Diese Modifizierung der Darcy-Gleichung geht auf Forchheimer zurück [105] und wird auch als Darcy-Forchheimer-Gleichung bezeichnet.

2.4.2. Poröse Transportschichten in elektrochemischen Zellen

In der PEL werden poröse Transportschichten verwendet, die ähnlich zu den porösen Transportschichten in der PEFC sind. Außerdem wurde an den Schichten der PEFC bereits viel Forschung betrieben im Vergleich zur PEL. Es werden also im Folgenden zuerst die Forschungsarbeiten an den Strukturen der PEFC dargestellt, gefolgt von den Materialien der PEL. Dies soll es auch ermöglichen, den potentiellen Übertrag von Erkenntnissen aus der PEFC auf die PEL zu ermöglichen.

Mehrere Übersichtsartikel stellen die verwendeten Strukturen und Charakteristiken dar, unter anderem von Cindrella et al. [24] und Mathias et al. [106]. Es wird dabei festgestellt, dass die Gasdiffusionslage (GDL, engl. *gas diffusion layer*), die typische Bezeichnung der PTL in der PEFC, einen starken Einfluss auf den Wasserhaushalt in der PEFC hat, und somit auch auf die Leistung einer PEFC. So muss die GDL gewährleisten, dass Produktwasser ausgetragen wird, ein Teil aber auch in der Zelle verbleibt, um für eine ausreichende Hydrierung der Membran zu sorgen. Es muss also eine Balance zwischen den hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der GDL gefunden werden [24]. Insgesamt sollte die GDL in einer PEFC eine gute Gasdiffusion kombiniert mit weiteren Eigenschaften, unter anderem einer guten Gaspermeabilität, elektrischer Leitfähigkeit und weiteren aufweisen [24]. Eine GDL besteht dabei meist aus Kohlenstoff- oder Graphit-Fasern [24] und ist zum Beispiel in der Form von Papier aus Kohlenstofffasern und als Kohlenstofffaser-Gewebe verfügbar [106]. Alternativ wurden in der Literatur auch weitere Optionen vorgeschlagen, unter anderem gesinterte Edelstahlfasermatten [107] sowie Dünnschichtstrukturen aus Titan, in die durch Mikrostrukturtechnik kreisrunde Löcher eingebracht wurden [108] sowie gesintertes Titan [32]. Über die GDL hinaus gibt es auch neuartige Ansätze, statt einer Kanalstruktur in die an die GDL angrenzenden Bipolarplatte Mikrorillen einzubringen, um so den Wasseraustrag zu verbessern [109]

Bei typischen GDL-Strukturen wurden vielfältige Charakterisierungen vorgenommen. Von Interesse ist beispielsweise die Struktur, die unter anderem über Röntgentomographie zugänglich ist, womit auch der Einfluss einer etwaigen Komprimierung auf die Struktur der GDL [110] sowie der Einfluss einer etwaigen Hydrophobisierung mit PTFE der GDL [111] untersucht werden kann. Des Weiteren spielen auch die Stofftransporteigenschaften eine wichtige Rolle, so unter anderem die Permeabilität für Gase sowohl in-plane [112] als auch through-plane [113], und die Diffusivitäten [114]. Auch die Zweiphaseneigenschaften sind sehr relevant, wie zum Beispiel Kapillardruck-Charakteristiken [47, 115]. Darüber hinaus wurden auch Untersuchungen zu den Leitfähigkeiten durchgeführt, sowohl der thermischen mit Berücksichtigung thermischer Kontaktwiderstände [116, 117] und der elektrischen Eigenschaften, insbesondere der elektrischen Kontaktwiderstände [118]. Dabei spielt auch die Anisotropie

der GDL eine große Rolle, sowohl für die elektrische Leitfähigkeit der GDL [119] als auch in der Permeabilität [120]. Nicht zuletzt sind auch die Oberflächeneigenschaften der GDL sehr wichtig [41].

Neben verschiedenen Strukturen wurde auch der Einfluss der Oberfläche dieser Strukturen auf den Wasserhaushalt in der PEFC untersucht. Lin et al. [121] untersuchten den Einfluss hydrophober Polymere eingebracht in die GDL auf die Flutung der Elektrode in einer PEFC. Sie fanden, dass die Zugabe von PTFE zur GDL den Gas- und Wassertransport verbesserte, aber ein zu hoher PTFE-Gehalt die hydrophilen Pfade reduzierte und somit den Abtransport des produzierten Wassers behinderte, wodurch es eher zu einer Flutung der Elektrode kommen kann. Dabei sind laut Yang et al. [122] Gravitationskräfte in der PEFC vernachlässigbar. Der Wasserhaushalt und somit die Leistung einer PEFC konnte auch durch die Perforierung der GDL mittels eines Lasers verbessert werden [123, 124], wobei der Transport des Wassers mittels eines bei Umgebungsatmosphäre betriebenen Rasterelektronenmikroskops untersucht werden kann [125].

Im Folgenden sind nun die Untersuchungen zu den porösen Transportschichten in der PEL aufgeführt.

Hwang et al. [126] untersuchten den Einfluss verschiedener PTL auf die Leistung einer vereinheitlichten reversiblen Brennstoffzelle (engl. *unitized reversible fuel cell*). Vereinheitlicht heißt in diesem Kontext, dass eine einzige Zelle verwendet wurde, die sowohl im Elektrolyse- als auch im Brennstoffzellenmodus betrieben wurde, und nicht jeweils eine Elektrolyse- und eine Brennstoffzelle voneinander getrennt betrieben wurden. Diese reversible Zelle war so aufgebaut wie eine typische PEL-Zelle, mit Titan-basierten Strukturen als PTL auf der Sauerstoff entwickelnden Seite. Die Autoren untersuchten verschiedene Titanfaser-basierte Materialien mit Faserdurchmessern im Bereich 20–80 µm, Porositäten von 75 %, was zu mittleren Porendurchmessern von 23,3–207,4 µm führt, und die teilweise mit PTFE beladen waren. Im Elektrolysebetrieb fanden sie bei Faserdurchmessern von 20 µm keinen Einfluss des PTFE-Gehalts oder der Porosität auf die Zelleffizienz, und Faserdurchmesser von 40–80 µm sorgten für eine im Vergleich schlechtere Zelleffizienz.

Hwang et al. untersuchten weiter eine PTL aus Titanfasern, die zusätzlich mit Titanpulver beladen wurde und dann nach Aussage der Autoren bei 360 °C gesintert wurde und in einer reversiblen Brennstoffzelle verbaut wurde [127]. Sie fanden eine bessere Zelleistung im PEFC-Betrieb, im Elektrolyse-Betrieb hingegen sahen sie keinen Unterschied zwischen der zusätzlichen Beladung der PTL mit Titanpulver und dem Ursprungszustand der PTL. In der Literatur zur Sinterung von Titan werden allerdings typischerweise weit höhere Sintertemperaturen um 1000 °C verwendet [128], weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich hierbei nicht um einen Sintervorgang dergestalt gehandelt hat, dass es zu einem Verbund des beladenen Titanpulvers kam.

Ito et al. [129] untersuchten ebenfalls Titanfaser-basierte Strukturen in einem PEL-Aufbau, die teilweise wie die Arbeiten von Hwang et al. [127] mit Titanpulver versetzt waren. Dabei wurden ähnliche Materialien mit Faserdurchmessern von 20–80 µm wie zuvor beschrieben [126] und teilweise zusätzlicher Belegung mit Titanpulver verwendet, sodass Porositäten von 46–75 % und mittlere Porendurchmesser von 10,1–106,5 µm erzielt wurden. Sie fanden, dass sich die Zelleffizienz mit sinkendem mittlerem Porendurchmesser verbesserte, wobei sie

wieder keinen Einfluss der Porosität auf die Zelleffizienz feststellten. Die mit Titanpulver beladenen Proben wiesen bei 1 A cm^{-2} eine um lediglich 6–11 mV geringere Zellspannung auf.

In einer weiteren Studie von Titanfaser-Materialien in einem PEL-Aufbau mit PTL ähnlicher Parameter wie zuvor beschrieben [126] fanden Ito et al. [130] den gleichen Trend, also dass die Zelleffizienz mit sinkendem mittleren Porendurchmesser besser wurde.

Hwang et al. [131] untersuchten auch den Einfluss einer PTFE-Beschichtung von PTL aus Titan auf die Zellspannung einer reversiblen Brennstoffzelle, und stellten im Brennstoffzellenbetrieb für einen hohen PTFE-Gehalt Probleme mit der Flutung fest, die zu einem Anstieg der Konzentrationsüberspannung führten, während sie im Elektrolysebetrieb keinen signifikanten Unterschied des PTFE-Gehalts auf die Zellspannung feststellten.

Grigoriev et al. [132] stellten einen Einfluss der Porenstruktur auf die Zellspannung fest und führten dies auf unterschiedliche Stofftransporteigenschaften zurück, argumentierten aber rein anhand der Zellspannung, ohne diese in ihre Bestandteile aufzuschlüsseln. Hierdurch kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich eine höhere Zellspannung aufgrund einer schlechten elektrischen Kontaktierung oder ähnliches einstellt. Dabei wurden pulvergesinterte Materialien der Firma GKN Sinter Metals der Dicke 0,8–1,4 mm verwendet. Seweryn et al. [133] nutzen auch ein pulvergesintertes Material von GKN der Dicke 1,2 mm und untersuchten die Gas-Wasser-Verteilung innerhalb des Materials mittels Radiographie (siehe auch Unterabschnitt 2.5.2).

In einigen Arbeiten wird auch der Einsatz einer mikroporösen Schicht ähnlich wie in der PEFC diskutiert (engl. *microporous layer*, MPL) [134, 135], wobei in beiden Fällen die MPL den Katalysator IrO_2 beinhaltet. Liu et al. [135] erzielten durch Aufbringen einer solchen MPL auf eine Toray-GDL höhere Lebensdauern im Vergleich zum Betrieb mit einer mit Ruß beschichteten Toray-GDL. Das Aufbringen von Titanpulver auf Titanfaserstrukturen wie etwa von Hwang et al. [127] verfolgt dabei eine ähnliche Idee wie der Einsatz einer MPL, führte aber in dieser Untersuchung nicht zu einer verbesserten Elektrolyseleistung.

In manchen Arbeiten wurde auch der Einfluss des Strömungsregimes im Kanal einer PEL-Zelle auf die Zelleistung untersucht [129, 136], wobei unter anderem festgestellt wurde, dass es ausreicht, die Anode mit Wasser zu versorgen und das eine Versorgung der Kathode mit Wasser keinen Einfluss auf die Zelleistung hat [136]. Weiter fanden sie größere Konzentrationsüberspannungen, wenn ein Slug-Strömungs- beziehungsweise Säulenströmungsregime vorlag [136]. Des Weiteren wurde bei niedrigeren Stromdichten $\leq 1 \text{ A cm}^{-2}$ Blasenströmung und bei größeren Stromdichten Slug-Strömung festgestellt [129]. In ersten Untersuchungen wurde auch der Einfluss von Wasserverarmung auf den Zellbetrieb behandelt [137], und dabei herausgefunden, dass der Zellwiderstand entlang der Strömungsrichtung des Wassers bei einer für die PEL vergleichsweise geringen Stöchiometrie von 3 zunimmt.

Weitere Arbeiten behandelten die Untersuchung der Strömung in den PEL-Zellen. Dies kann entweder optisch durch transparente Bereiche in den Zellen geschehen [138] oder durch die Visualisierung von Modellstrukturen im Mikroskop [139]. Erste Ansätze existieren, Synchrotron- oder Neutronenradiographie hierfür zu verwenden [133, 140, 141, 142], was aber detaillierter im Unterabschnitt 2.5.2 über Radiographie beschrieben wird.

2.4.3. Modellierung elektrochemischer Zellen

Wie zuvor schon beschrieben, kommt dem Stofftransport in elektrochemischen Zellen, sowohl Brennstoff- als auch Elektrolysezellen, eine große Bedeutung zu. Im Folgenden sollen deshalb die möglichen Ansätze für die Modellierung des Stofftransports in Brennstoff- als auch Elektrolysezellen diskutiert werden, welche auch später für die Modellierung in dieser Arbeit verwendet werden. Dabei liegt sowohl in der PEFC als auch in der PEL eine Zweiphasenströmung vor, und zwar durch den Transport flüssigen Wassers sowie von Gasen.

Die theoretische Beschreibung von Stofftransport in porösen Strukturen wurde schon sehr intensiv außerhalb des Gebiets der PEFC betrieben, weshalb diese Arbeiten im Folgenden kurz beleuchtet werden sollen. Einige Lehrbücher beschäftigen sich explizit mit dem Stofftransport durch poröse Medien [40, 143]. Die ersten Arbeiten in diesem Feld behandelten die Zweiphasenströmung durch Sand [144] beziehungsweise die Verdrängung von Fluiden aus Sand, wie von Buckley und Leverett untersucht [145]. Doster et al. [146] verallgemeinerten die Theorie von Buckley und Leverett, sodass unter anderem ein gleichzeitiger Drainage- und Imbibition-Prozess abgebildet werden konnte. Whitaker [147, 148] beschrieb eine theoretische Herleitung des Darcy-Gesetzes und stellte die zugrundeliegenden Gleichungen für die Zweiphasenströmung zweier nicht durchmischbarer Fluide auf. Ebenso wurden für den Mehrphasentransport durch Multilagen in dünnen porösen Schichten die Bilanzgleichungen abgeleitet [149]. Im Bereich des Zweiphasentransports wurde auch die Frage behandelt, inwiefern es zwischen beiden Phasen zu einer Wechselwirkung kommt. Dabei wurde festgestellt, dass es zu einem Impulsaustausch zwischen den strömenden Fluiden kommen kann, also eine viskose Kopplung vorliegt [150]. Ayodele et al. [151] fanden, dass eine Grenzflächenkopplung (viskose und kapillare Kopplung) bei gleichgerichteter Zweiphasenströmung insignifikant ist. Ayub et al. [152] argumentieren, dass eine Grenzflächenkopplung keinen beziehungsweise nur einen geringen Einfluss bei gleichgerichteter Strömung hat, aber einen signifikanten Einfluss bei gegengerichteter Strömung.

Bei der PEFC liegt ein Forschungsschwerpunkt auf der Modellierung des Stofftransports in der PEFC allgemein [153] sowie innerhalb der GDL [154]. Neben dem Stofftransport ist auch die dreidimensionale Struktur der GDL Gegenstand von Untersuchungen [155, 156]. Im Bereich der Transportsimulationen innerhalb einer GDL kann man prinzipiell unterscheiden zwischen einem Ansatz, der die Poren nicht einzeln auflöst, sondern über die gesamte Domäne gemittelte Eigenschaften zum Beispiel für die Porosität annimmt (Kontinuumsansatz), und einem Ansatz, der explizit die Poren auflöst, und somit den Transport auf der Porenskala simuliert (Porenskalenansatz).

Markicevic et al. [157] nutzten einen Kontinuumsansatz, und beschrieben den Stofftransport des Gases in einer PEFC um eine bewegungslose zweite Phase, das flüssige Wasser, herum, und leiteten daraus Vorhersagen zur relativen Permeabilität ab. Kumbur et al. verwendeten einen Leverett-Ansatz für den Kapillardruck einer GDL als Funktion der Sättigung und validierten diesen [158, 159, 160]. Weitere Arbeiten untersuchten die Zweiphasenströmung im Bereich der Flutung der Elektrode sowie der Dehydrierung der PEFC [161]. Ebenso wurde der Einfluss verschiedener GDL-Porositäten und Strömungsverteiler auf den Gastransport und die Leistung einer PEFC mittels Modellierung untersucht [162]. Darüber hinaus wurden Zweiphasenströmungsparameter aus Tomographiebildern extrahiert [163] und Simulationen damit

durchgeführt [164]. Andere Arbeiten nutzten ebenfalls Tomographiedaten zur Simulation von Kapillardruck und relativer Permeabilität [165] sowie dem Transport der Phasen.

Im Bereich der PEL sind bisher weit weniger Arbeiten zur Modellierung verfügbar. Grigoriev et al. [166] stellten ein Modell zum Stofftransport in einer PEL-Zelle auf, welches die komplette Zelle abbildete und auch eine Segmentierung der Bipolarplatte in Steg- und Kanalbereich vornahm. Mittels dieses Modells führten sie Simulationen durch, und leiteten Empfehlungen für optimale Betriebsparameter für PEL-Zellen im Druckbetrieb ab. Darüber hinaus führten Grigoriev et al. auch Charakterisierungen verschiedener PTL im Zellbetrieb durch, und leiteten daraus und aus einem einfachen Modell optimale Porengrößen von 12–13 μm ab [132].

Modellierung auf der Porenskala

Im Bereich der Modellierung auf der Porenskala wurden mehrere Übersichtsartikel verfasst [167, 168, 169]. Mukherjee et al. [167] klassifizierten die verwendeten Porenskalenmodelle zur Beschreibung des Mehrphasentransports in zwei Kategorien: Modelle basierend auf grundlegenden Gleichungen (first principles) und regelbasierte Modelle. Zu ersteren zählen sie Ansätze, die die zugrundeliegenden Gleichungen lösen, wie etwa die Navier-Stokes-Gleichung. Dies kann zum Beispiel über einen top-down Ansatz mittels konventioneller Methoden der numerischen Strömungsmechanik (engl. *computational fluid dynamics*, CFD) oder durch einen bottom-up Ansatz durch Lattice Boltzmann (LB) oder Molekulardynamik geschehen. Zu den regelbasierten Modellen zählt er vor allem die Porenetzwerkmodelle (PNM), in denen ein poröses Medium durch ein Netzwerk von Poren dargestellt wird, die durch Porenhäule verbunden sind. Auf diesem Netzwerk werden dann für die einzelnen Poren und Porenhäule vereinfachte Gleichungen und Regeln für den Transport der Phasen definiert, die dann für das komplette Netzwerk gelöst werden.

Wargo et al. [170] stellten heraus, dass angesichts der typischerweise verwendeten Methoden für die Porenskalenmodellierung aufgrund der Komplexität in der Berechnung nur kleine Volumina eines Materials untersucht werden, diese aber aufgrund der Inhomogenität des Materials nicht repräsentativ sein müssen. Sie schlugen einen Ansatz vor, um ebendiese repräsentativen Elementarvolumen zu selektieren, basierend auf der Auswahl mehrerer kleiner statistischer Volumeneinheiten, die sie gewichteten, und wendeten diesen auf die MPL einer PEFC an. Froning et al. [171] erzeugten 25 statistisch äquivalente Realisierungen der Mikrostruktur einer faserbasierten GDL, und untersuchten die statistische Streuung der effektiven Transportparameter über diese verschiedenen Realisierungen.

Eine Möglichkeit zur Modellierung auf der Porenskala ist konventionelles CFD. Wenn dieser Ansatz mit realen Strukturdaten wie etwa Tomographie kombiniert wird, und CFD auf diesen realen Daten direkt durchgeführt wird, spricht man auch von direkter Modellierung [172]. Derzeit funktionieren diese Ansätze gut für einphasige Strömung, werden aber rechen-technisch sehr aufwändig für mehrphasige Strömungen, wo beispielsweise die sogenannte Volume-of-Fluid Methode verwendet wird, wobei Grenzflächen zwischen den Phasen verfolgt werden müssen [172]. Der CFD-Ansatz weist außerdem Limitationen auf der Porenskala auf, wo Diskrepanzen zwischen gemessenen Profilen der Wassersättigung in GDLs und Darcy Kontinuumsmethoden festgestellt wurden [173]. Einzelne Arbeiten simulierten die Mehrphasen-

Prozesse auf der Ebene einer einzelnen Pore [174, 175], diese sind aber rechentechnisch sehr aufwändig und deshalb nicht geeignet für die Simulation größerer Domänen.

Eine weitere Möglichkeit stellt LB dar. LB startete mit dem sogenannten Lattice-Gas-Modell [176], und wird aus der Boltzmann-Gleichung abgeleitet [177], wobei es auch a priori Herleitungen gibt [178]. Es kann gezeigt werden, dass aus LB die Navier-Stokes-Gleichung folgt [179, 180]. In der PEFC wurde LB ebenfalls eingesetzt, sowohl für die Einphasenströmung [181] als auch für die Zweiphasenströmung [182].

Für die Porenskalenmodellierung ist es wichtig, Strukturen der Porenskala zu haben, die möglichst nah an der realen Struktur sind. Dabei werden beispielsweise Röntgentomographieaufnahmen als Basis für die digitale Struktur verwendet, auf der dann Simulationen durchgeführt werden, zum Beispiel mittels LB [183, 184] oder mittels CFD [185].

Porenskalenmodellierung mittels Porennetzwerkmodellen

Blunt et al. [172] beschrieben PNM als die Modelle, die heute rechentechnisch am effizientesten und erfolgreichsten Vorhersagen zu Mehrphasenströmung geben könnten, zumal die zuvor beschriebenen Ansätze der CFD und LB deutlich mehr Computerressourcen erforderten. Der Ansatz eines PNM wird in vielen Bereichen der Simulation von Stofftransport durch poröse Schichten verwendet. Für die PEL gibt es derzeit noch keine veröffentlichten Arbeiten, in denen ein PNM-Ansatz verwendet wird. Deshalb werden im Folgenden Arbeiten aus angrenzenden Forschungsbereichen dargestellt, und zwar der Simulation von Stofftransport in porösen Gesteinsschichten und auch des Stofftransports in der PEFC. Ausgehend von diesen Arbeiten wird dann in Kapitel 6 ein Modell entwickelt.

PNM wurden erstmals in den 1950er Jahren von Fatt aufgestellt und verwendet [186, 187, 188]. In den folgenden Jahrzehnten wurden sie ausgebaut und primär für die Modellierung des Mehrphasentransports durch Gesteinsschichten verwendet [189, 190]. Blunt zog in seinen Übersichtsartikeln einen Vergleich der verschiedenen Möglichkeiten, den Fluidtransport in den Porenhälsen zu beschreiben [191] und nahm auch eine Einordnung der PNM in die anderen Porenskalenmodellierungsansätze vor [172]. Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet des Transports in Gesteinsschichten umfassten die Simulation von relativen Permeabilitäten in Abhängigkeit der Sättigung mit einer Phase in porösen Strukturen [192, 193, 194] oder allgemein die Abhängigkeit der absoluten Permeabilität von der Porosität [195]. Die Fluidkonfiguration auf der Porenskala wurde dabei meist so beschrieben, dass nur eine einzige Phase zu einem Zeitpunkt eine Pore oder einen Porenhals okkupieren kann, vereinzelt ermöglichten es die Modelle aber auch, dass zusätzlich ein Transport einer anderen Phase in den Ecken der Poren stattfinden kann [189, 196, 197]. Dabei wurden 2D-Modelle [194] und auch 3D-Modelle [197, 198] verwendet. PNM wurden auch mit Experimenten [199] verifiziert beziehungsweise für Vorhersagen über die Eigenschaften realer Materialien genutzt, und es wurde eine gute quantitative Übereinstimmung von Simulation und Experiment gefunden, beispielsweise für Kapillardruck-Sättigungs-Kurven und relative Permeabilitäten [200, 201]. Neuartige Fragestellungen in diesem Feld behandeln auch die Sequestration von CO_2 in porösen Gesteinsschichten [202].

Zuvor wurde bereits der Aspekt der Grenzflächenkopplung mehrerer Phasen diskutiert. Diese viskose Kopplung wird in manchen PNM-Ansätzen berücksichtigt, zum Beispiel bei Bravo et

al. [203]. Hier wird von einem PNM ausgegangen, in dem sich Blasen in der Flüssigphase bewegen können, es also eine unterbrochene beziehungsweise diskontinuierliche Gasphase gibt. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn Kapillarkräfte nicht das Aufrechterhalten eines unterbrochenen Gasströmungsregimes verhindern, und es wurde eine Kapillarzahl von $Ca = 0,25$ angegeben [203]. In der PEFC herrscht aber eine Kapillarzahl von $Ca = 10^{-8}$ vor, das heißt die Kapillarkräfte überwiegen [167]. Entsprechend wird in der Literatur zu PNM in PEFC in keinem der hier behandelten Arbeiten eine solche viskose Kopplung verwendet. Für die PEL gibt es je nach verwendeter PTL unterschiedliche Strömungsregime, wie in Unterabschnitt 3.1.1 ausgeführt wird, entsprechend hängt die Notwendigkeit der Berücksichtigung der viskosen Kopplung im Modell von der betrachteten PTL ab.

Die ersten Arbeiten für PNM auf dem Gebiet der PEFC bildeten die Studien von Gostick et al. [104, 204]. Sie verwendeten ein 2D-Netzwerk der Koordinationszahl vier und einen Drainage-Algorithmus, mit dem sie Simulationen durchführten und Kurven des Kapillardrucks in Abhängigkeit der Sättigung berechneten, welche sie mit experimentellen Daten abglichen. Weiter berechneten sie relative Permeabilitäten und Diffusivitäten in Abhängigkeit der Sättigung der Flüssigphase. Die Arbeit von Sinha et al. [205] ist ähnlich im PNM, wobei das PNM aber in 3D realisiert wurde, und die Strömungspfade innerhalb der GDL und die Sättigung über der Höhe der GDL untersucht wurden. Rebai et al. [206] verwendeten einen PNM-Ansatz und verglichen diesen mit Vorhersagen aus einem traditionellen Kontinuumsansatz. Sie stellten heraus, dass ein Kontinuumsansatz nur eine schlechte Näherung der Wasserverteilung in einer GDL darstellt, da die Bedingung für einen Kontinuumsansatz, nämlich dass ein repräsentatives Elementarvolumen vorliegt, welches viel kleiner als die poröse Schicht ist, in einer GDL nicht erfüllt sei. Deshalb sehen sie in PNM einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und rechen-technischem Aufwand. Koido et al. [165] nutzten ebenfalls ein 3D-PNM für die GDL einer PEFC zur Simulation von Kapillardruck-Sättigungs-Kurven und verglichen diese mit Messdaten zur Kapillardruck-Sättigungs-Kurven gemessen mittels eines porösen Diaphragmas. Weiter führten sie LB-Simulationen zur Simulation der relativen Permeabilitäten durch ebenso wie Simulationen mit dem Multiphasen-Mischungs-Modell. Markicevic et al. [49] nutzten ein 2D-PNM für die GDL einer PEFC und simulierten ebenfalls Kapillardruck-Sättigungs-Kurven sowie relative Permeabilitäten. Dabei nutzten sie einen Invasionsperkolationsalgorithmus. Bazylak et al. [207] kombinierten ein 2D-PNM mit mikrofluidischen Netzwerken, die die gleichen Porengrößen wie das Modell aufwiesen, und erzielten eine ähnliche Verteilung der Phasen innerhalb des Netzwerks. Lee et al. [208] verwendeten ein 3D-PNM mit kubischer Koordination und mit kubischen Poren, und berücksichtigten den Transport flüssigen Wassers in der Mitte der Pore sowie den Transport von Luft in den Ecken der Pore. Mit diesem Ansatz führten sie Parameterstudien unter anderem zum Effekt der Kompression der GDL sowie des Kontaktwiderstands auf die Sättigungsverteilung innerhalb der GDL. Des weiteren betrachteten sie mit einem ähnlichen Ansatz die Transportpfade innerhalb der GDL [209]. In einer auf diesen Arbeiten aufsetzenden Studie kommen sie zu dem Schluss, dass bewusst in eine GDL eingebrachte Porenpfade die Sättigung einer hydrophoben GDL mit Wasser reduzieren können und diskutieren dies anhand des Perkulationsprozesses [210]. Chapuis et al. [211] nutzten ein 2D-PNM mit Invasionsperkolations sowie Evaporation, koppelten dieses Modell mit einem 2D mikrofluidischen Experiment, und untersuchten den Einfluss der Benetzbarkeit anhand des Vergleichs einer hydrophoben GDL mit einer hydrophilen. Mit diesen Porenskalenbetrachtungen begrün-

den die Autoren die Vorteile hydrophober GDLs, da in hydrophoben GDLs im Vergleich zu hydrophilen große Teile des Porenraums für die Gasphase zugänglich bleiben würden, während die kompakte Invasion flüssigen Wassers in eine hydrophile GDL sich nachteilig auf den Zugang des Gases zur Katalysatorschicht auswirken würde. Ceballos et al. [212] benutzten in einem PNM einen Invasionsperkolationsalgorithmus mit mehreren Einlassbereichen und berücksichtigten die Bildung von Wassertropfen an der Grenzfläche zum Flusskanal. Sie fanden dabei, dass die Anzahl der Durchbruchpunkte auf der Auslassseite signifikant niedriger war als die Anzahl der Einlasspunkte, da es zu einem Zusammenschluss von Flüssigkeitspfaden innerhalb der porösen Schicht kam. Dabei stimmte ihre Anzahl der Durchbruchpunkte mit experimentellen Beobachtungen überein. Hinebaugh et al. [213] verwendeten ein 2D-PNM, in dem der Porenraum durch ein Voronoi-Diagramm beschrieben wurde. In einer weiteren Studie untersuchten sie auch den Einfluss von Kondensation in einer GDL [214]. Kang et al. [215] verknüpften 3D-PNM-Simulationen mit Experimenten zur Visualisierung der Strömung in 3D, was sie mit einer eingefärbten Flüssigkeit realisierten.

Weitere Arbeiten untersuchten die Kombination von GDL und MPL für die PEFC. Wu et al. [216] nutzten dabei einen Invasionsperkolationsansatz in einem 3D PNM aus kubischen Poren, und untersuchten sowohl den Einfluss der MPL-Dicke als auch der Wassertropfengröße auf das Wasserprofil in der MPL und GDL. Dabei fanden sie unter anderem heraus, dass eine reduzierte Koordinationszahl des MPL-Netzwerks die Anzahl der Durchbruchstellen im MPL-Netzwerk und somit die Wassersättigung in der GDL reduzieren kann. Ebenso stellten sie Simulationen zu Kapillardruck-Sättigungskurven an sowie zu dem Einfluss der MPL-Dicke auf die absolute sowie relative Permeabilität der MPL, und betrachteten auch den Einfluss von Fehlstellen in der MPL [217, 218]. Ji et al. [219] untersuchten ebenso die Wassersättigung in der Kombination aus GDL und MPL, und sahen in der through-plane Richtung von der Membran kommend einen Abfall der Wassersättigung zur Grenzfläche zur GDL hin, und dann einen starken Anstieg der Wassersättigung, was sie durch kleine Poren in der GDL an der GDL-Grenzfläche erklären. Sie fanden auch, dass die Wassersättigung in der GDL durch das Aufbringen einer MPL weniger von der Stromdichte abhängt als ohne MPL, und dass eine dickere MPL das Fluten der Katalysatorschicht reduziert.

Darüber hinaus wurde auch eine komplette MEA durch einen PNM-Ansatz beschrieben [220, 221], und dadurch herausgefunden, dass Wasserblockagen an der GDL-Katalysatorschicht-Grenzfläche nicht nur die Konzentrationsüberspannung beeinflussen, sondern auch die ohmsche Überspannung dadurch beeinflussen könnten, dass Protonen aufgrund der Wasserblockagen einen längeren Weg durch die Membran zurücklegen zu den noch aktiven Stellen der Katalysatorschicht.

Des Weiteren wurde auch die Erzeugung von topologisch zu realen Strukturen äquivalenten Porennetzwerken untersucht. Luo et al. [222] verwendeten eine stochastische Methode, um GDL-Strukturen aus Kohlenstoffpapier und Kohlenstoffgewebe nachzubilden, und wählten die Eingabeparameter der Faserdurchmesser, Faserorientierung und Porosität so, dass die Werte der absoluten Permeabilität mit den Literaturdaten übereinstimmten. Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung von Porennetzwerken besteht in der Extraktion von Netzwerken aus Röntgen-tomographiedaten. Dong et al. [223] verwendeten dazu einen Ansatz der größtmöglichen im Porenraum eingeschriebenen Kugel (engl. *maximal ball*). Dabei wird an jedem Punkt des Porenraums der Tomographiedaten eine Kugel eingesetzt, die so lange vergrößert wird, bis

es zur Berührung dieser Kugel mit der Festphase kommt. Diese maximal eingeschriebenen Kugeln werden dann durch einen Algorithmus sortiert und entsprechenden in tatsächliche Poren und Porenhäse aufgeteilt, und so das Netzwerk gefunden.

Zu den meisten hier aufgeführten PNM sind nur die Ergebnisse veröffentlicht, nicht jedoch der Programmcode, da die meisten aus selbst programmierten Programmen bestehen. Eine Alternative dazu bildet das Paket OpenPNM [173, 224], welches einen frei zugänglichen und nutzbaren Quellcode zur Durchführung von Porennetzwerkmodellierung zur Verfügung stellt. Es werden bereits einige Algorithmen mitgeliefert, die auf den hier skizzierten Arbeiten basieren [104, 225]. Erste Arbeiten mit diesem Paket wurden für die PEFC veröffentlicht [226, 221].

Neben kreisrunden oder rechteckigen Porenhalsquerschnittsflächen gibt es noch weitere Möglichkeiten, von denen einige von Joekar-Niasar et al. mit geometrischen Gleichungen beschrieben wurden und mit denen auch Simulationen durchgeführt wurden [227]. Für nicht kreisrunde Porenhäse ändert sich entsprechend auch die Gleichung für den Eintrittskapillardruck, da dann nicht mehr die Washburn-Gleichung 2.29 zur Anwendung kommen kann, sondern andere Ansätze, wie sie unter anderem von Ma et al. ausgeführt werden [228].

Die bisher beschriebenen PNM betrachteten die Verteilung der Phasen in dem Netzwerk meist als stationär, das heißt transiente beziehungsweise dynamische Effekte während des Verteilungsprozesses eines Fluids im Netzwerk wurden nicht berücksichtigt. Außerhalb der Forschung an PNM für PEFC gibt es aber eine Reihe von PNM, die dynamisch beziehungsweise transient sind. Einen Überblick gibt ein Artikel von Joekar-Niasar et al. [229]. So nutzten unter anderem Ellis et al. [230, 202] dynamische PNM für den Transport von CO_2 beziehungsweise Salzwasser, und setzten dabei auf früheren Arbeiten auf [231, 232]. Im Bereich der PEFC benutzten Medici et al. [233] ein vergleichbares Netzwerk wie Bazylak et al. [207], ebenfalls in 2D, das transiente Simulationen ermöglicht, und untersuchten verschiedene Netzwerke, wobei sie für die Porenradienverteilung eine Weibull-Distribution annahmen. Sie untersuchten damit die Ausbreitung von Wasser in der GDL in Abhängigkeit der Simulationszeit sowie den Einfluss der Benetzungseigenschaften. In einer darauf aufsetzenden Arbeit implementierten sie Verdampfung und Kondensation an der Krümmung des Meniskus der sich ausbreitenden Wasserfront [234].

Im Vergleich zu einer direkten Modellierung sehen Raeini et al. in PNM den Nachteil, dass sie immer auf vereinfachter Geometrie und Physik aufbauen, was ihre Vorhersagekraft limitiere, weshalb die Regeln, die in die PNM einfließen, durch direkte Modellierung auf der Ebene einzelner Poren verbessert werden könnten [174]. Auf dieser Ebene können dann Vorgänge in einzelnen Poren mittels CFD studiert werden, wodurch PNM-Ansätze verfeinert werden können [175].

2.5. Radiographie und Tomographie

2.5.1. Grundlagen der Radiographie und Tomographie

Wechselwirkung von Röntgen- und Neutronenstrahlung mit Materie

In dieser Arbeit werden Untersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenstrahlung an PEL-Zellen im laufenden Betrieb vorgestellt, weshalb im Folgenden kurz die Wechselwirkung der Röntgen- und Neutronenstrahlung mit Materie diskutiert wird, um dann auf die konkreten Gegebenheiten an den Messstationen der Strahlquellen für beide Strahlungsarten einzugehen.

Bei Röntgenstrahlung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung, die mit den Elektronenhüllen von Atomen wechselwirkt, wodurch es zu einer Abschwächung des durch eine Probe transmittierten Photonenflusses kommen kann. Die wesentlichen Wechselwirkungsmechanismen sind hierbei der photoelektrische Effekt sowie inelastische und elastische Streuung [235, S. 120 ff.]. Beim photoelektrischen Effekt wird die durch das Photon der Röntgenstrahlung in die Materie eingebrachte Energie vollständig auf ein gebundenes Elektron des Atoms übertragen. Das Photon wird absorbiert, und das gebundene Elektron wird aus dem Atom emittiert, wobei es nun die Energie des Photons abzüglich der Bindungsenergie im Atom besitzt. Das angeregte Atom relaxiert, sobald ein Elektron aus einer höheren Schale in das freigewordene Loch fällt, wobei es entweder zu Emission von Auger-Elektronen oder charakteristischer Fluoreszenzphotonen kommen kann. Bei der elastischen Streuung eines einfallenden Photons an entweder stark gebundenen oder freien Elektronen bleibt die Energie des Photons erhalten, aber die Richtung des Wellenvektors ändert sich. Bei der inelastischen Streuung wird ein Teil der Energie des einfallenden Photons auf ein Elektron übertragen und ein Photon geringerer Energie wird emittiert. Detektiert werden können im Experiment letztlich Photonen aus allen Prozessen, solange diese in Richtung der Kamera aus der Probe emittiert werden.

Neutronen hingegen besitzen eine Masse, einen Spin sowie ein magnetisches Moment, aber keine elektrische Ladung [235, S. 132 ff.]. Die Wechselwirkungen mit Materie beruhen deshalb entweder auf einer Wechselwirkung mit dem Atomkern des mit Neutronenstrahlung bestrahlten Atoms oder auf einer Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des bestrahlten Atoms. Es kommt hierdurch ebenfalls zu elastischer und inelastischer Streuung, allerdings im Gegensatz zu den Photonen nicht mit der Elektronenhülle des Atoms, sondern mit dem Atomkern. Eine weitere Möglichkeit ist die Aufnahme eines einfallenden Neutrons in den Atomkern des bestrahlten Atoms, also die Absorption eines Neutrons durch einen Atomkern. Es gibt verschiedene mögliche Folgereaktionen auf diese Neutronenaufnahme, die alle entweder zur Emission von Sekundärneutronen, Protonen, α -Teilchen, Photonen oder Spaltprodukten führen.

All diese Wechselwirkungsprozesse sorgen dafür, dass es zu einer Abschwächung der eingestrahlten Intensität kommt, die durch eine Probe transmittierte Intensität also geringer ist als die ursprünglich eingestrahlte Intensität. Fasst man die durch die zuvor beschriebenen Wechselwirkungsmechanismen hervorgerufene Abschwächung der einfallenden Strahlung zu

einem einzigen Abschwächungskoeffizienten μ zusammen, kann die transmittierte Intensität I_t durch das Lambert-Beersche Abschwächungsgesetz [236, S. 227]

$$I_t = I_0 \exp(-\gamma z) \quad (2.44)$$

beschrieben werden, wobei I_0 die eingestrahlte Intensität und z die Dicke des durchstrahlten Materials ist. Die Annahme hierbei ist, dass der Abschwächungskoeffizient γ konstant über der Dicke der Probe ist, was für Röntgenstrahlung und Neutronenstrahlung recht gut erfüllt ist [235, S. 112]. Der Abschwächungskoeffizient γ ist eine von der Energie abhängige Materialkonstante und ist für die einzelnen Elemente und Energien tabelliert, für Röntgenstrahlung von Hubbell et al. [237] und für thermische Neutronen von Sears et al. [238] beziehungsweise über den Kalkulator des National Institute of Technology [239]. Oft wird auch der Massenabschwächungskoeffizient

$$\gamma_m = \frac{\gamma}{\rho} \quad (2.45)$$

angegeben, wobei ρ die Dichte ist. In Abbildung 2.9 sind die Massenabschwächungskoeffizienten für Röntgenstrahlung der Energie 100 keV sowie thermische Neutronen der Energie 25 meV in Abhängigkeit der Kernladungszahl gezeigt. Für Röntgenstrahlung erkennt man einen Anstieg des Massenabschwächungskoeffizienten mit steigender Kernladungszahl, während Neutronenstrahlung eine um Größenordnungen stärkere Abschwächung in leichten Atomen wie Wasserstoff, Lithium oder Bor im Vergleich zu schweren Atomen wie etwa Blei aufweist. Diese elementspezifische Massenabschwächung erlaubt es, Rückschlüsse auf die Verteilung und vor allem die Veränderung der Verteilung einzelner Elemente über der Zeit zu gewinnen.

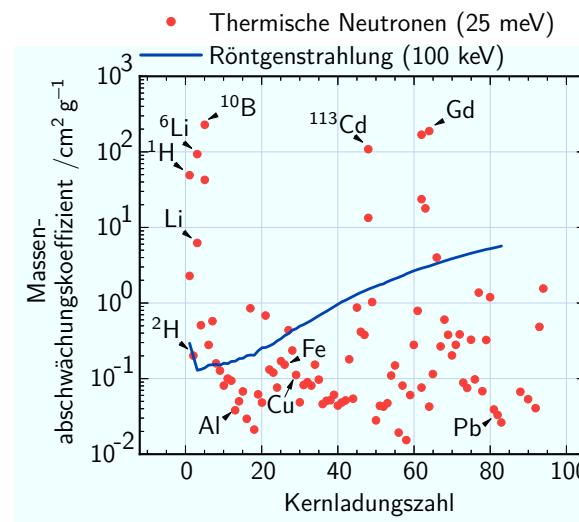


Abbildung 2.9.: Massenabschwächungskoeffizienten für Röntgenstrahlung und Neutronenstrahlung über der Kernladungszahl aufgetragen (adaptiert nach Kardjilov et al. [240], basierend auf Daten zu Neutron von Sears et al. [238])

Bei einer Probe, die aus verschiedenen Elementen aufgebaut ist, ist der Massenabschwächungskoeffizient dieser Probe eine Funktion der Abschwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente, also näherungsweise

$$\left(\frac{\gamma}{\rho}\right) = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left(\frac{\gamma_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}\right) \quad (2.46)$$

wo x_{α} der Massenanteil in der Probe ist, wobei diese Regel als recht präzise angesehen werden kann für den Fall, dass Wechselwirkungen zwischen den Atomen vernachlässigt werden können [235, S. 113]. Können die Schichtdicken der Elemente in der Probe voneinander abgegrenzt werden, kann auch über die Produkte aus Abschwächungskoeffizient und Schichtdicke eines jeweiligen Elements in der Probe summiert werden, also

$$(\gamma z)_{ges} = \sum_i \gamma_i z_i \quad (2.47)$$

kann verwendet werden. Die Inverse des Abschwächungskoeffizienten ist die Eindringtiefe, welche den mittleren Weg beschreibt, nach dem die Intensität eines Strahls bis auf den Wert $\frac{1}{e}$ abgesunken ist.

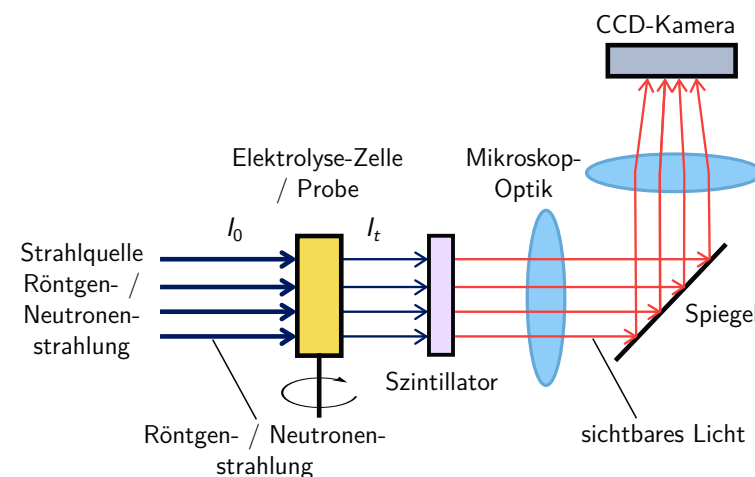


Abbildung 2.10.: Versuchsanordnung bei der Radiographie / Tomographie mit Röntgen- und Neutronenstrahlung am Helmholtz-Zentrum Berlin. Blau: Röntgen- / Neutronenstrahlung, rot: sichtbares Licht

Die bei den Röntgen- und Neutronenstrahlungsexperimenten aufgebaute Versuchsanordnung ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Strahlung der Intensität I_0 fällt von der Strahlquelle kommend auf die Probe ein und wird durch diese abgeschwächt. Die transmittierte Strahlung der Intensität I_t wird im Szintillator absorbiert, welcher wiederum sichtbares Licht im Bereich einiger eV emittiert, welches dann durch eine Mikroskopoptik und einen Spiegel auf eine CCD-Kamera umgelenkt wird. Die von der Kamera aufgenommenen Bilder werden dann ausgewertet wie in Abschnitt 3.5 beschrieben. Wird die Probe rotiert und werden kontinu-

ierlich Aufnahmen aus allen Einfallrichtungen auf die Probe aufgenommen, kann durch eine Rekonstruktion ein Tomogramm der Probe erzeugt werden, das die 3D-Struktur aufzeigt.

Synchrotronradiographie an der BAMline beim BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin)

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenstrahlung handelte es sich um Synchrotronstrahlung, die am BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin erzeugt wurde. Allgemein wird Synchrotronstrahlung durch die Beschleunigung freier Teilchen im Hochvakuum erzeugt, wobei mit dieser Beschleunigung nach den Gesetzen der Elektrodynamik eine Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung einhergeht [235, S. 115]. Die Elektronen werden auf eine Kreisbahn gezwungen, und so findet eine Beschleunigung der Elektronen senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung statt, und dadurch kommt es zur Emission von elektromagnetischer Strahlung in tangentialer Richtung [241]. Diese Strahlung weist im Vergleich zu konventionellen Röntgenquellen eine sehr hohe Intensität, ein kontinuierliches Energiespektrum sowie eine sehr hohe Brillanz auf, also eine hohe Anzahl von Photonen pro Zeit, Fläche, Raumwinkel und Energiebereich [242]. Aus dem polychromatischen Strahl kann mittels Monochromatoren Strahlung einer bestimmten Energie selektiert werden, was eine Anpassung der Strahlung an die Abschwächungskoeffizienten der zu untersuchenden Probe erlaubt [242].

Die Experimente in dieser Arbeit wurden an der BAMline des BESSY II durchgeführt. An der BAMline konnte die Röntgenstrahlung monochromatisiert werden, in diesem Fall auf den Energiebereich 15–35 keV. Es standen zwei Monochromatoren zur Verfügung, ein Doppelkristallmonochromator und ein Doppelmultilagmonochromator, die eine monochromatische Photonenflussdichte von bis zu 10^{10} beziehungsweise 10^{12} Photonen $\text{mm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ermöglichten [243], die aber im Allgemeinen von der verwendeten Photonenenergie abhängt [244, 245].

Neutronenradiographie an der CONRAD-Beamline beim BER II (Helmholtz-Zentrum Berlin)

Die in dieser Arbeit verwendete Neutronenstrahlung wurde am Berliner Experimentier-Reaktor (BER) II des Helmholtz-Zentrums Berlin erzeugt. Neutronen sind Teil aller Atomkerne (außer ^1H). Die Bindungsenergie liegt jedoch im Bereich von einigen MeV pro Nukleon. Eine Ejektion von Neutronen aus dem Kern erfordert somit hohe Energien, was beispielsweise durch den Beschuss anderer Nukleonen oder Ionen erfolgen kann. Diese initiieren Kernreaktionen, wodurch Neutronen und andere Teilchen als freie Teilchen emittiert werden. Bei den meisten Reaktoren für Neutronenstrahlung, auch beim BER II, wird ^{235}U durch den Zusammenstoß der Kerne mit langsamen Neutronen (im Energiebereich meV) gespalten. Hierbei entstehen Barium und Krypton, Gammastrahlung und drei schnelle Neutronen (im Energiebereich MeV) und Energie wird frei. Um die Kettenreaktion aufrecht zu erhalten, muss ein Teil dieser schnellen Neutronen abgekühlt werden, also in der Temperatur reduziert werden, was über einen Moderator (aus leichtem oder schwerem Wasser oder Graphit) geschieht [246, S. 129 ff.]. Die Energie W der Neutronen ist mit ihrer Temperatur T und Wellenlänge λ über folgende

Beziehungen verknüpft

$$W = k_B \cdot T \quad (2.48)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_n \cdot W}} \quad (2.49)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum und m_n die Neutronenmasse [246, S. 132] ist. Diese Abkühlung erfolgt über eine Reihe von Streuprozessen der schnellen Neutronen mit leichten Kernen des Moderators, wodurch die Neutronen in den Bereich der Temperatur des Moderators abgekühlt werden. Wenn dieser Moderator Raumtemperatur aufweist, spricht man auch von thermischen Neutronen. Die Neutronen, die aus dem Reaktorkern gelangen, werden über Flugröhren zur jeweiligen Messstation geleitet. Diese thermischen Neutronen können noch weiter abgekühlt werden, indem sie durch weitere Moderatoren mit flüssigem Wasserstoff oder Deuterium geleitet werden, womit kalte Neutronen erzeugt werden können. Mittels Neutronenleitern (evakuierte Glasröhren, die mit einer für Neutronen reflektierenden Schicht beschichtet sind) können die kalten Neutronen zur Probe geleitet werden. Durch Einbringen einer Biegung eines hohen Radius in den Neutronenleiter von mehr als 1000 m können hochenergetische Neutronen und Gammastrahlen eliminiert werden. Der an der Probe ankommende Neutronenstrahl weist ein Spektrum verschiedener Neutronenenergien auf, weshalb er als polychromatisch angesehen werden kann [246, S. 129 ff.].

Die Experimente in dieser Arbeit wurde an der CONRAD II Messstation des BER II mit kalten Neutronen durchgeführt. Das an der CONRAD II vorliegende Wellenlängenspektrum der Neutronen erstreckt sich über den Wellenlängenbereich von 0,1 bis 1,1 nm, wobei das Maximum bei 0,25 nm liegt [247], was einer Temperatur von 152 K und einer Energie von 13 meV entspricht.

2.5.2. Radiographie und Tomographie bei Brennstoffzellen und Elektrolysezellen

In der Vergangenheit wurden verschiedene Verfahren für die Visualisierung von Prozessen in elektrochemischen Zellen eingesetzt, unter anderem optische Verfahren, Radiographieuntersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenstrahlung, als auch Fluoreszenzverfahren und Verfahren basierend auf der Kernspinresonanz [248]. Im Folgenden sollen die Untersuchungen, die Röntgen- und Neutronenstrahlung nutzen, näher diskutiert werden.

Manke et al. untersuchten als erstes eine PEFC mit Röntgenstrahlung eines Synchrotrons [249]. Damit waren sie in der Lage, während des Zellbetriebs die Entwicklung und den Transport von Wasser in der Zelle und aus der GDL heraus zu beobachten. Diese Arbeiten wurden weiter fortgeführt durch Hartnig et al., die die Verteilung von flüssigem Wasser in der GDL in Abhängigkeit der Stromdichte charakterisierten [250] und einen eruptiven Wassertransportmechanismus beim Austrag aus der GDL feststellten [251]. Es wurden auch ähnliche Untersuchungen von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt [252], die beispielsweise auch den Unterschied einer GDL mit MPL zu einer GDL ohne MPL untersuchten [253]. Dabei

schlossen sie aus den Experimenten, dass eine MPL flüssiges Wasser an der Agglomeration in größere Cluster hindert, wodurch die Anzahl der blockierten Pfade für den Sauerstofftransport reduziert wird.

Neben der PEFC wurde auch die HT-PEFC [254, 255, 256] sowie die DMFC mittels Röntgenstrahlung untersucht. Bei der DMFC wurde die Entstehung von Kohlendioxid-Blasen in der umgebenden Flüssigkeit auf der Anode [257] sowie die Wasserentwicklung auf der Kathode [258] untersucht.

Neben der Röntgenradiographie spielt auch die Neutronenradiographie eine wichtige Rolle. Im Bereich der DMFC wurde diese Methode kombiniert mit räumlich aufgelöster Stromdichtemessung genutzt, um die Bildung von Wassertropfen auf der Kathode und die Flutung der Kathode zu beobachten und diese Effekte mit Veränderungen in der Zelleistung zu korrelieren [259]. Dies wurde auch genutzt, um den Einfluss der Benetzbarkeit einer GDL [260] und der Oberflächenbehandlung von Kanalstrukturen in der Bipolarplatte [261] auf die Zelleistung der DMFC zu untersuchen.

Im Bereich der PEL sind weit weniger Arbeiten mit Röntgen- und Neutronenstrahlung verfügbar. Selamet et al. nutzten Röntgenstrahlung einer Röntgenröhre zur Untersuchung von Gasblasen in einer reversiblen Brennstoffzelle [142]. Selamet et al. führten ebenfalls Untersuchungen mit Neutronenstrahlung durch, wobei sie diese mit optischen Untersuchungsmethoden kombinierten [140, 141], um das Wachstum und die Ablösung von Gasblasen in der PEL-Zelle zu untersuchen. Erst kürzlich wurden weitere Untersuchungen zur Gas-/Wasserverteilung in der PTL einer PEL während des Betriebs durchgeführt [133].

Neben der Radiographie wurde in der PEFC-Literatur auch die Tomographie verwendet. Mittels Röntgentomographie konnte die Injektion sowie der Rückzug von Wasser in und aus der GDL einer PEFC beobachtet werden [262]. Ebenfalls wurden Tomographieuntersuchungen mit Radiographieuntersuchungen kombiniert [263] sowie eine tomographische Analyse der Porositätsverteilung einer GDL vorgenommen [264].

2.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen sowie der Stand der Technik vorgestellt und diskutiert. Abschnitt 2.1 beschrieb die Grundlagen der PEL-Wasserelektrolyse und die Ähnlichkeiten zu Brennstoffzellen. Abschnitt 2.2 beschrieb die einzelnen Komponenten der sich einstellenden Zellspannung einer PEL-Zelle. In Abschnitt 2.3 wurden die Grundlagen von Fluiden an Grenzflächen diskutiert, unter anderem auch die Bildung von Gasblasen in Flüssigkeiten. Dabei wurde festgestellt, dass Gasblasen nur durch starke Übersättigungen entstehen können. In der Elektrolyse entstehen Gasblasen durch eine starke Übersättigung des Wassers mit dem produzierten Gas nahe an der Elektrode, es gibt aber noch Unklarheiten bezüglich des genauen Ortes der Blasennukleation. Es wurden auch Lösungsansätze diskutiert, die ein besseres Austragen der Gasblasen ermöglichen würden. Abschnitt 2.4 behandelte den Stofftransport in elektrochemischen Zellen, und diskutierte einerseits die verschiedenen verwendeten Materialien in PEFC und PEL für die PTL, als auch experimentelle und simulative Arbeiten dazu. In der PEL wurden Materialien verschiedener

Geometrien als PTL untersucht, und teilweise auch größere Unterschiede in der resultierenden Zellspannung beobachtet, nur leider wurde diese Zellspannung nicht weiter in die einzelnen Verlustbeiträge aufgeschlüsselt, was eine zielgerichtete Verbesserung der Materialien erschwert. Bei den Simulationen werden auf der Porenskala für die PEFC und für andere Felder primär Porenetzwerkmodelle verwendet, da diese einen rechentechnisch vertretbaren Aufwand bedeuten und doch gute Ergebnisse bei der Simulation der Zweiphasenströmung in porösen Medien liefern. Im Bereich der PEL gibt es noch keine Porenetzwerkmodelle. Darüber hinaus stellte Abschnitt 2.5 die Radiographie- und Tomographie-Messmethoden vor und es wurden die Grundlagen von Röntgen- und Neutronenstrahlung diskutiert. Dabei wurde herausgestellt, dass Neutronenstrahlung sehr viel stärker mit einigen wenigen Elementen wechselwirkt, während die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Elementen mit steigender Kernladungszahl zunimmt.

3. Verwendete Methoden und Materialien

Dieses Kapitel behandelt die Beschreibung der in dieser Arbeit genutzten experimentellen und simulativen Methoden sowie der verwendeten Materialien. Zuerst behandelt Abschnitt 3.1 alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien, und Unterabschnitt 3.1.1 gibt einen Überblick über die Flussregime in den Materialien. Darauf folgen in Abschnitt 3.2 die experimentellen Methoden der Herstellung der in dieser Arbeit gefertigten porösen Schichten, der ex situ Charakterisierung der Materialien in Abschnitt 3.3 und der elektrochemischen Charakterisierung im Zellbetrieb in Abschnitt 3.4 sowie der Bestimmung der Gas-/Wasserverteilung mittels Radiographie in Abschnitt 3.5. Im Anschluss sind in Abschnitt 3.6 die simulativen Methoden beschrieben, konkret die Algorithmen des in dieser Arbeit verwendeten Softwarepakets OpenPNM.

3.1. Strukturwerkstoffe

Wie in Unterabschnitt 2.4.2 dargestellt wurde, werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten für die Realisierung der Anoden-PTL aus Titan genannt. Diese umfassen Titanplatten gesintert aus (z.B. sphärischem) Titanpulver, Titanstreckgitter und Titanplatten aus gesinterten Titanfasern. In der Literatur gibt es einzelne Arbeiten mit den genannten Materialien, aber keine Studie, die alle genannten Materialien umfassend miteinander vergleichen würde. Ebenso sind in der Literatur kaum Kostenbetrachtungen zu diesen Materialien zu finden. Somit sollen im Folgenden grundlegende Überlegungen hinsichtlich kostengünstiger Materialien angestellt werden.

Ein in der Literatur verwendetes Material sind beispielsweise gesinterte Titanplatten einer Dicke von > 1 mm [132]. Für die vorliegende Arbeit wurde ein alternativer Fertigungsansatz für die Herstellung von gesinterten Platten identifiziert, der deutlich geringere Dicken der Platten ermöglicht, und zwar das sogenannte Foliengießen beziehungsweise Schlickergießen. Hierzu konnte auf Fertigungsanlagen und die Expertise des Partnerinstituts Institut für Energie- und Klimaforschung 1: Werkstoffsynthese und Herstellverfahren zurückgegriffen werden. Mittels dieses Fertigungsansatzes lassen sich dünne Titanfolien mit einer minimalen Dicke von $200 \mu\text{m}$ fertigen. Dies würde eine Reduktion des Pulverbedarfs um einen Faktor 7 bedeuten im Vergleich zu den derzeit verwendeten pulvergesinterten Materialien mit Dicken im Bereich von bis zu $1,4$ mm [132], und somit auch eine deutliche Reduzierung der Bauteilkosten.

Elektrolysezellen mit diesen foliengegossenen und gesinterten Titanplatten würden wie schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt über eine konventionelle in die Bipolarplatte eingebrachte

Kanalstruktur mit den Reaktanden versorgt werden. Jedoch sind die gesinterten Titanplatten zusammen mit den Bipolarplatten ein Hauptkostenpunkt für die Zelle, und für 48% der Zellkosten verantwortlich (vgl. Abbildung 2.2). Bei den Kosten für die Bipolarplatten kann man unterscheiden zwischen dem Werkstoff selbst und der maschinellen Bearbeitung der Bipolarplatte, um beispielsweise eine Kanalstruktur einzubringen. Wenn man also auf das Einbringen einer Kanalstruktur in die Bipolarplatte verzichten könnte, würde dies auch insgesamt zu geringeren Bauteilkosten führen. Ein Verzicht auf die Kanalstruktur erfordert allerdings eine andere offene Struktur, durch die die Reaktanden und Produkte transportiert werden können. Hier wurden für diese Arbeit zwei Möglichkeiten untersucht, und zwar der Einsatz mehrlagiger Streckmetalle und Faserplatten als Ersatz für sowohl die Kanalstruktur als auch die gesinterte Titanplatte. Bei den Faserplatten kann sich noch ein starker Kostenvorteil dadurch ergeben, dass keine speziell gefertigten Titanfasern verwendet werden, sondern stattdessen auf Sekundärmetall in Form von Spänen aus einem Zerspanungsprozess von reinem Titan zurückgegriffen werden könnte, was signifikant kostengünstiger wäre.

Zusammenfassend sind die in dieser Arbeit verfolgten alternativen Ansätze in Abbildung 3.1 dargestellt. Bei dem bestehenden Ansatz der pulvergesinterten Platten gibt es primär die Option der Reduzierung des Pulvereinsatzes. Diese Elektrolysezellen wären auf eine Kanalstruktur zur Zufuhr der Reaktanden angewiesen. Als neuartige Ansätze wurden mehrlagige Streckmetalle und aus Titanspänen gesinterte Faserplatten identifiziert, bei denen man in der Elektrolysezelle auf eine spezielle Kanalstruktur verzichten würde und die Materialien direkt durchströmen würde, um so die Kosten der anodischen Zellkomponenten insgesamt zu reduzieren.

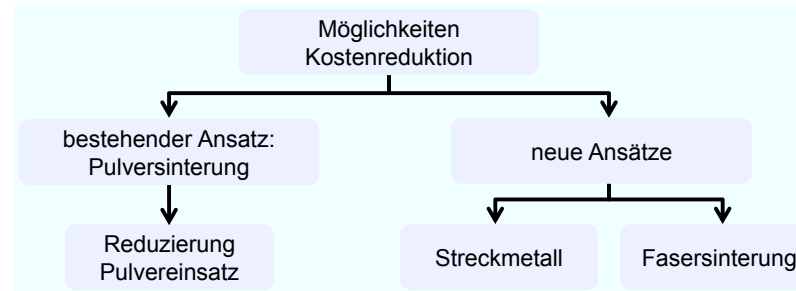


Abbildung 3.1.: Baumdiagramm der in dieser Arbeit verfolgten alternativen Ansätze

Gemäß dieser Optionen der anodischen Zellkomponenten wurden einerseits im Rahmen dieser Arbeit selbst gefertigte foliengegossene gesinterte Titanplatten untersucht als auch auf Materialien von Firmen und Projektpartnern zurückgegriffen. Bilder der verwendeten Materialien sind in Abbildung 3.2 gezeigt. Die foliengegossenen Titanplatten wurden bei Temperaturen von 750–1000 °C gesintert. Es wurden Streckmetallverbundstrukturen verwendet, bestehend aus drei Streckmetallen einer unterschiedlichen Maschenweite, die in einer gradierten Schichtung miteinander verschweißt wurden (Abbildung 3.2c)-d)). Die feinere Schicht wurde der Katalysatorschicht der CCM im Zellaufbau zugewendet, während die gröbere Seite zur Bipolarplatte hin verwendet wurde. Diese Materialien wurden von der Firma MeliCon GmbH zur Verfügung gestellt. Die Faserplatten, gefertigt aus Titanspänen, wurden von der Firma GKN

Sinter Metals Filters GmbH zur Verfügung gestellt. Der Zuschnitt auf die für die Untersuchungen benötigten Maße wurde am Forschungszentrum Jülich mittels eines Laserschneidprozesses für die pulvergesinterten Proben beziehungsweise mittels eines Wasserstrahlschneidprozesses für die Streckmetalle und Faserplatten durchgeführt.

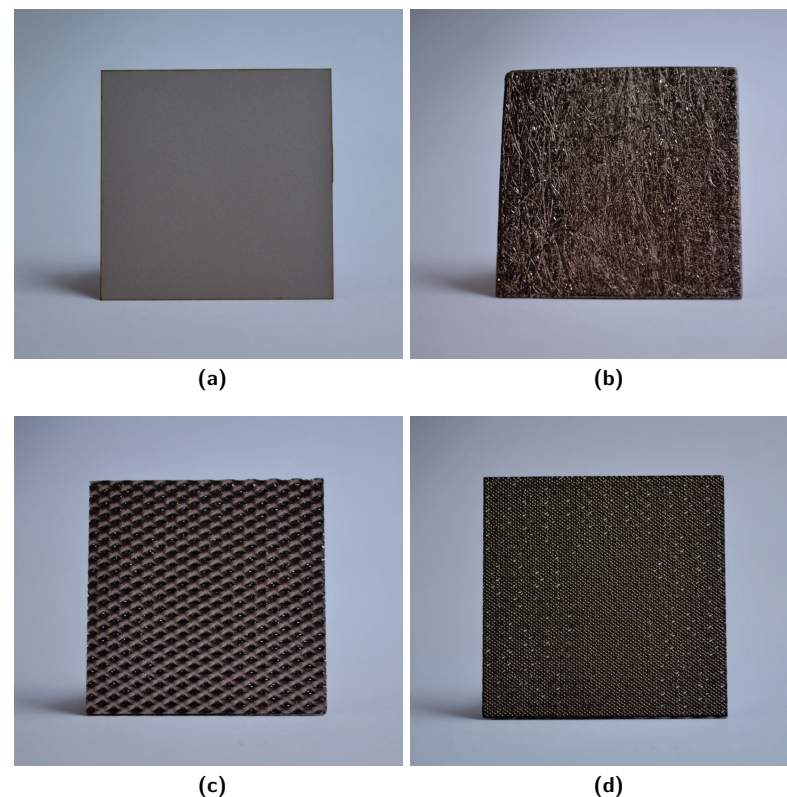


Abbildung 3.2.: a) Titanplatte gesintert aus sphärischem Titanpulver, b) Titanplatte gesintert aus Titanfasern. c) Dreilagiges Streckgitter, Rückseite (der Bipolarplatte zugewandte Seite), d) Dreilagiges Streckgitter (der Katalysatorschicht zugewandte Seite). Alle quadratisch mit Kantenlänge 42 mm

In Tabelle 3.1 sind die aus der Geometrie der einzelnen Materialien abgeleiteten Parameter zur Porosität und zur Dicke dargestellt. Die Variation in den Werten der foliengegossenen gesinterten Titanplatten ergeben sich aus der Variation der Sinter Temperatur.

Mit den unterschiedlichen Porositäten gehen Veränderungen in der Porenstruktur der PTL einher. Wie in Unterabschnitt 2.4.2 beschrieben, diskutierten Grigoriev et al. [132] einen möglichen Einfluss der Porenstruktur der PTL auf die Zellspannung, konnten dies aber nicht abschließend belegen, da sie nur die Zellspannung untersuchten, nicht jedoch die einzelnen Beiträge. Bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten foliengegossenen gesinterten Titanmaterialien soll deshalb auch der Einfluss der Porenstruktur auf die Stofftransporteigenschaften und die Konzentrationsüberspannung untersucht werden. Da es nur an der Anode

| Material PTL | Porosität | Dicke |
|---|-----------|-------------|
| foliengegossenen gesinterten Titanplatten | 10–33% | 0,2–0,28 mm |
| Streckmetall | 55% | 1,57 mm |
| gesinterte Faserplatte | 53% | 1,13 mm |

Tabelle 3.1.: Porositäten und Dicken der untersuchten Materialien, geometrisch bestimmt

zu einer Konzentrationsüberspannung durch unzureichend zugeführte Reaktanden kommt, steht die anodische PTL im Fokus der Untersuchungen, und hier im Besonderen die jeweilige Porenstruktur.

Wie ebenfalls in Unterabschnitt 2.4.2 beschrieben, gibt es einen starken Einfluss einer Beschichtung der GDL in der PEFC beziehungsweise auch der DMFC mit PTFE auf die Zellspannung und damit auf die Leistungsdichte [121]. Dies lässt sich durch auftretende Flutung einer nicht mit PTFE beschichteten GDL mit Wasser erklären, die dadurch den diffusiven Gastransport zur Elektrode behindert, wodurch es zu einer höheren Konzentrationsüberspannung der Zelle kommt. In der Elektrolyse mit PTL aus Titan hingegen stellten Hwang et al. [131] keinen signifikanten Effekt der PTFE-Beladung auf die Zellspannung fest. Die Möglichkeiten etwaiger Additive werden somit bei den folgenden Experimenten nicht weiter berücksichtigt.

Nach der Charakterisierung im Zellbetrieb werden einzelne Materialien zusätzlich in operando mittels Synchrotron- und Neutronenradiographie charakterisiert (vgl. Kapitel 5), um dann auf dieser Basis einen Vergleich der Materialien vorzunehmen.

3.1.1. Klassifikation des Flussregimes in den untersuchten porösen Strukturen

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Materialien hinsichtlich der Strömung in ihnen miteinander verglichen. Wie zuvor beschrieben, gibt es die zwei Ansätze der foliengegossenen Sinterplatten mit einer Kanalstruktur in der Bipolarplatte und die Streckmetalle/Faserplatten, bei denen auf eine Kanalstruktur verzichtet werden würde. Dies hat natürlich Implikationen für die Durchströmung der beiden Materialkategorien. Zum Vergleich der Strukturen werden die in Unterabschnitt 2.4.1 genannten dimensionslosen Kennzahlen verwendet.

Für die Geschwindigkeit u gibt es verschiedene Ansätze. Chapuis et al. [211] nehmen für den Fall des Eindringens des Produktwassers im PEFC-Betrieb in die GDL an, dass sich die Geschwindigkeit rein aus den durch das Farady'sche Gesetz (Gleichung 2.4) bedingten produzierten Wassermengen ergibt, nämlich zu

$$u = \frac{j \cdot M_m}{2 \cdot F \cdot \rho} \quad (3.1)$$

wobei j die Stromdichte, F die Faraday-Konstante, M_m die molare Masse von Wasser im Falle der PEFC ist. Diese Gleichung könnte so auch für den Elektrolyse-Betrieb genutzt werden, wenn nur der Transport des Wassers betrachtet wird, das aufgrund des Verbrauchs durch die Wasserspaltung an der Katalysatorschicht zur PTL transportiert werden muss. Im Fall, dass

der Transport des produzierten Sauerstoffs betrachtet wird, müssen entsprechend die molare Masse und die Dichte des produzierten Sauerstoffs für M_m und für ρ eingesetzt werden.

Diese Geschwindigkeit u beschreibt also rein die durch die elektrochemische Umsetzung an der Katalysatorschicht verursachte Geschwindigkeit in Abwesenheit sonstigen Stofftransports. Dies kann als gerechtfertigt für den Fall angesehen werden, in dem das in der Elektrolyse zugeführte Speisewasser, welches einen definierten Volumenstrom aufweist, in einem separaten Kanal fließt, während in der PTL nur die Menge an Wasser transportiert wird, die an der Katalysatorschicht verbraucht wird. Im Falle der Streckmetalle beziehungsweise Faserstrukturen hingegen liegt kein Kanal vor, das Speisewasser durchströmt die komplette Struktur auf deren gesamter Breite. Diese Strömung dominiert das Transportverhalten der Fluide in diesen Schichten, weshalb hier von einer anderen Geschwindigkeit basierend auf dem bekannten Volumenstrom ausgegangen wird, nämlich

$$u = \frac{\dot{V}}{A} \quad (3.2)$$

wobei \dot{V} der Volumenstrom und A die Fläche des durchströmten Materials ist.

Die in Tabelle 3.2 angegebenen Werte wurden mit den tabellierten Stoffdaten für σ und ρ bei 80°C [35] sowie den Werten für Abmessungen von $r = 6\mu\text{m}$ (vgl. Abbildung 4.3a) und einem Kontaktwinkel von $\theta = 60^\circ$ (vgl. Unterabschnitt 2.3.1) für die in dieser Arbeit untersuchten Pulversinterungen, sowie für Toray-Papier von $r = 31\mu\text{m}$ [264] und für den Kontaktwinkel einer einzelnen Faser des Toray-Papiers $\theta = 80^\circ$ [41] berechnet. Für die Fasern und Streckmetalle wird A über die geometrischen Abmessungen der durchströmten Fläche bestimmt, mit

$$A = A_0 \cdot \phi \quad (3.3)$$

wobei A_0 das Produkt aus Breite und Dicke des Materials und ϕ die Porosität des Materials ist. Der Volumenstrom Q wird im Experiment vorgegeben und wird hier als $2\text{mlmin}^{-1}\text{cm}^{-2}$ angenommen, sowie für den Kontaktwinkel wieder der Wert für Titan von $\theta = 60^\circ$. Die Faserstruktur weist eine Streuung der Öffnungen zur Katalysatorschicht im Bereich von $r = 75\mu\text{m}$ bis $r = 150\mu\text{m}$ auf, wobei Vorder- und Rückseite der Struktur ähnliche Werte aufweisen. Das Streckmetall besteht aus insgesamt drei Lagen, wobei eine gradierte Struktur vorliegt, mit kleinsten ungefähr kreisförmigen Öffnungen zur Katalysatorschicht von ungefähr $r = 150\mu\text{m}$, während die Öffnungen an der Rückseite zur Bipolareseite hin schlitzförmig sind mit Abmessungen von $0,6\text{--}2,4\text{mm}$. Entsprechend unterscheiden sich auch die mit diesen Werten berechneten dimensionslosen Kennzahlen. Für die Faserstrukturen wird eine mittlere Öffnung mit $r = 113\mu\text{m}$ angenommen, während für Streckmetalle zwei Werte für Vorder- und Rückseite berechnet werden, mit jeweils $r = 150\mu\text{m}$ und $r = 600\mu\text{m}$.

Wie Tabelle 3.2 zu entnehmen ist, gibt es starke Unterschiede zwischen den beiden Materialklassen der über einen Kanal gespeisten Strukturen und der ohne separaten Kanal. Die Strukturen mit separatem Kanal sind deutlich kapillar dominiert mit Kapillardaten im Bereich $\sim 10^{-6}\text{--}10^{-8}$, und dominiert von Zähigkeits- und Oberflächenkräften mit Reynoldszahlen im Bereich $\sim 10^{-2}\text{--}10^0$ und Bondzahlen im Bereich $\sim 10^{-6}\text{--}10^{-4}$. Die Strukturen ohne dedizierten Kanal hingegen sind im Vergleich weniger stark kapillar dominiert ($Ca \sim 10^{-5}\text{--}10^{-4}$)

| | Toray (W) | Toray (O) | Pulver-sinterung (W) | Pulver-sinterung (O) | Streckmetall (W, V) | Streckmetall (W, R) | Faser (W) |
|------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Ca | $6,2 \cdot 10^{-8}$ | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | $2,2 \cdot 10^{-8}$ | $8,7 \cdot 10^{-7}$ | $8,1 \cdot 10^{-5}$ | $8,1 \cdot 10^{-5}$ | $1,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Re | $1,6 \cdot 10^{-1}$ | 2,2 | $3,2 \cdot 10^{-2}$ | $4,2 \cdot 10^{-1}$ | 3,0 | 11,8 | 3,1 |
| Bo | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $5,5 \cdot 10^{-6}$ | $5,5 \cdot 10^{-6}$ | $3,4 \cdot 10^{-3}$ | $5,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,9 \cdot 10^{-3}$ |

Tabelle 3.2.: Dimensionslose Kenngrößen innerhalb einer PTL gesintert aus Titanpulver, die über einen dedizierten Kanal versorgt wird, und innerhalb einer Streckmetall- und einer Faserlage, die von der Speisewasserversorgung direkt durchströmt werden. W = Wasser, O = Sauerstoff als transportierte Phase, V = Vorderseite, R = Rückseite

sowie weniger stark durch Oberflächenkräfte dominiert ($Bo \sim 10^{-2} - 10^{-3}$). Jedoch sind sie im Vergleich deutlicher durch Trägheitskräfte bestimmt mit $Re \sim 10^0 - 10^1$.

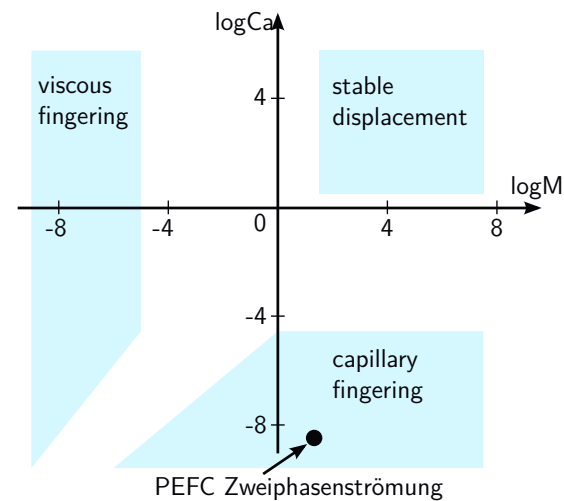


Abbildung 3.3.: Diagramm der verschiedenen möglichen Regime bei der Verdrängung eines Fluids durch ein anderes Fluid aus einem porösen Medium (adaptiert von [182])

Eine in der Literatur häufig verwendete Visualisierung zur Beschreibung der unterschiedlichen Regime bei der Verdrängung eines Fluids durch ein weiteres Fluid, welches mit dem ersten nicht mischbar ist, ist in Abbildung 3.3 dargestellt und geht auf Lenormand et al. [265] in seiner allgemeinen Form zurück und wurde durch Mukherjee et al. auf die PEFC angewendet [182]. Hierfür wird $\log Ca$ gegenüber $\log M$ aufgetragen und es werden drei Bereiche unterschieden: der Bereich des viscous fingering, der Bereich des capillary fingering sowie der Bereich der stabilen Verdrängung. Im PEFC-Betrieb und im PEL-Betrieb (mit Toray-Papier als auch mit pulvergessinterten Folien) ist die Kapillarzahl für den Wassertransport $Ca \sim 10^{-8}$. Somit ist diese Art des Transports eindeutig dem capillary fingering zuzuordnen. Im Fall der Streckmetalle beziehungsweise Faserstrukturen liegen die Kapillarzahlen allerdings im Bereich $Ca \sim 10^{-4}$, das heißt diese Art des Wassertransports kann nicht mehr als capillary fingering

bezeichnet werden, sie ist in dem Übergangsbereich zwischen capillary fingering und der stabilen Verdrängung anzusiedeln. Diese Einordnung hat zur Folge, dass bei einer Modellierung des Stofftransports auf verschiedene Algorithmen für die einzelnen Bereiche zurückgegriffen werden muss, wie in Abschnitt 6.1 ausgeführt wird.

3.2. Fertigung poröser Strukturen mittels Foliengießen

Das Foliengießen stellt eine Möglichkeit dar, aus einem Pulver eine Pulversinterung herzustellen. Dabei wird zunächst aus einem Metallpulver, in diesem Fall Titanpulver, einer gewünschten Partikelverteilung eine fließfähige Masse hergestellt, die Schlicker genannt wird. Dieser besteht neben dem Titanpulver aus einem Lösungsmittel (Ethanol) sowie Binder (Mowital B75H der Firma Kuraray, Polyvinylbutyral-Basis) und Plastifizierern (Polyethylenglykol mit einer mittleren Molekülmasse von 400 sowie Solusolv der Firma Solutia). Details zu den Anteilen dieser Komponenten am Schlicker sind im Anhang aufgeführt (Abschnitt A.1). Dabei werden zuerst Binder und Plastifizierer im Lösungsmittel gelöst und dann das Metallpulver eingewogen. Dieses Gemisch wird dann mittels des Einsatzes von Mahlkugeln in einem Taumelmischer dispergiert und homogenisiert. Der Schlicker wird mit einer Vakuumpumpe entgast. Im Anschluss daran werden die Mahlkugeln durch Sieben wieder aus dem Schlicker entfernt.

Dieser Schlicker wird mittels eines Rakels auf einer silikonbeschichteten PET-Trägerfolie in einer Gießbank aufgebracht. Über die Spalthöhe lässt sich die initiale Dicke der vergossenen Schicht beeinflussen. Die so vergossene Schicht trocknet für 24 Stunden an Luft, wobei das Lösungsmittel entweichen kann. Anschließend wird die Folie zugeschnitten und in einem Ofen der Firma Thermal Technology INC unter Vakuumatmosphäre zuerst entbindert (30 min bei 600°C) und anschließend bei einer höheren Temperatur (750–1000°C) für zwei Stunden gesintert.

Die so erhaltenen gesinterten Proben wiesen einen Schrumpf zwischen 3% und 10% in den geometrischen Abmessungen auf. Deshalb wurden aus den so gefertigten Sinterplatten die in dieser Arbeit verwendeten Proben mittels Laserschneiden unter Vakuumatmosphäre ausgeschnitten.

Weitere Details zum Prinzip des Foliengieß-Prozesses sind zum Beispiel in der Arbeit von Schafbauer zu finden [266].

In dieser Arbeit wurde Pulver der Firma TLS Technik GmbH & Co Spezialpulver KG der Qualität Titan Grade 2 in der Form sphärischer Partikel der Partikelfraktion $< 45\mu\text{m}$ verwendet, welches mit Argon gasverdüst wurde. Das Pulver wurde hinsichtlich der Verteilung der Partikeldurchmesser mittels Laserbeugung an einem Gerät der Firma Horiba (Partica LA-950V2) charakterisiert, die Partikeldurchmesserverteilung ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Bei der Partikeldurchmesserverteilung liegt das unterste Dezil der Partikeldurchmesser unterhalb von $11,0\mu\text{m}$, das oberste Dezil oberhalb von $31,8\mu\text{m}$, während der Median $19,6\mu\text{m}$ und die geometrische Standardabweichung $8,9\mu\text{m}$ betragen.

Die Fertigung dieser Materialien war Teil dieser Arbeit und wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Energie- und Klimaforschung 1 des Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

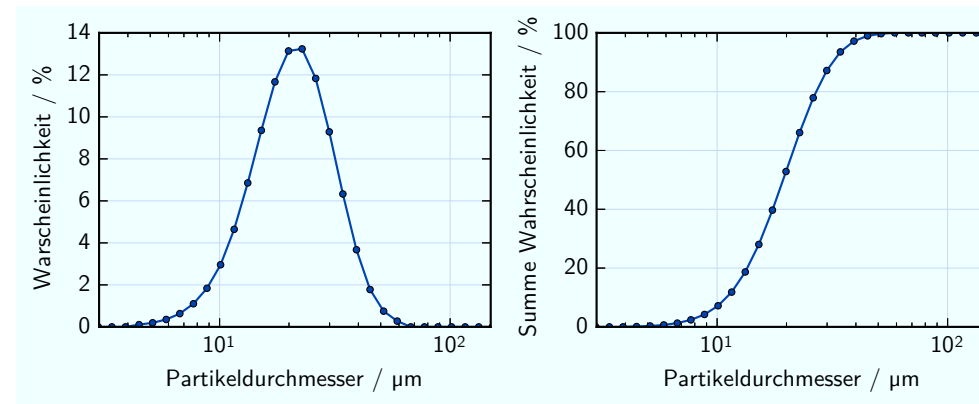


Abbildung 3.4.: Partikeldurchmesser- und Summenverteilung des in dieser Arbeit für das Foliengießen verwendeten Pulvers

3.3. Charakterisierung poröser Strukturen

In der vorliegenden Arbeit wurden primär zwei Messmethoden genutzt, um poröse Strukturen ex-situ zu charakterisieren, und zwar die Bestimmung der absoluten Permeabilität sowie die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberporosimetrie. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

3.3.1. Bestimmung der absoluten Permeabilität mittels eines Luftpermeabilitätsmessgerätes

Diese Charakterisierung zielt darauf ab, die durch Gleichung 2.37 über den Druckabfall ΔP über der Probe gegebene Permeabilität zu bestimmen. Hierbei wurde der Durchfluss von Luft durch die Probe mittels eines Flowmeters bei einem festen Druckabfall der Luft über der Probe gemessen. Dabei wurde eine Blende mit einem Durchmesser von 16 mm für die Proben verwendet. Die Messungen wurden durch die Firma GKN Sinter Metals Filters GmbH durchgeführt.

3.3.2. Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels Quecksilber-Porosimetrie

Bei der Quecksilber-Porosimetrie (engl. *mercury intrusion porosimetry*, MIP) wird mittels Quecksilber die Porengrößenverteilung bestimmt. Für die meisten Feststoffe ist Quecksilber die nichtbenetzende Phase, es handelt sich also um einen Drainage-Prozess, bei dem das Quecksilber unter Druck in den Porenraum der Probe gepresst wird. Mittels einer Messung des Drucks und des aufgenommenen Volumens des Quecksilbers kann dann auf das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung geschlossen werden. Bei den meisten Quecksilber-Porosimetrie-Verfahren wird für die Pore eine zylindrische Form angenommen, und die Washburn-Gleichung

wird verwendet (Gleichung 2.29) [267], welche mit dem Wissen um die Oberflächenspannung des Quecksilbers und des Kontaktwinkels von Quecksilber gegen Titan die Bestimmung des Porenradius in Abhängigkeit des Porenvolumens ermöglicht.

In dieser Arbeit wurde eine Anlage der Firma Fisons Instruments verwendet, die genutzten Parameter sind im Anhang zu finden (Abschnitt A.1).

3.4. Zellbetrieb

Die Wasserelektrolysezellen sind vom Prinzip her wie in Abbildung 2.1 aufgebaut, bestehend aus einer MEA, Porösen Transportschichten auf Anode und Kathode (entweder eine Lage Toray-Papier des Typs TGP-H-120 oder ein aus Titan gefertigtes gesintertes Werkstück) und Bipolarplatten mit eingebrachten Flowfields. Die genauen Details der jeweils verwendeten Zellen sind in Abschnitt 3.5 diskutiert. Die Zellen wurden mittels Heizpatronen und über vortemperiertes Wasser beheizt. Die Temperatur wurde an der Zelle gemessen, und die Beheizung der Zelle wurde auf diese Temperatur geregelt.

Die Zellen werden mittels eines Teststands betrieben, der aus Wasserpumpen für die Medienversorgung, Heizpatronen und Heizschläuchen für die Temperierung der Zelle, einem Netzteil für die Spannungsversorgung sowie Multimetern zur Spannungsmessung aufgebaut war. Es wurden Schlauchpumpen der Firma Ismatec des Typs Reglo Digital verwendet, die über RS232 angesteuert wurden. Die Heizpatronen stammten von der Firma Horst, die Heizschläuche von der Firma Winkler. Dabei wurden für eine Zelle insgesamt vier Heizpatronen mit je 50W Leistung verwendet und zwei Heizschläuche mit je 100W, je einen für Anodenseite und Kathodenseite. Als Netzteil kam einerseits ein TDK-Lambda GEN1500W 20-76 zum Einsatz, welches einen maximalen Strom von 76A für die Zellen mit aktiven Flächen größer 10cm² lieferte und ein Hameg Instruments HM7044 mit einem maximalen Strom von 3A für Zellen kleinerer aktiver Fläche. Es wurden zwei unterschiedliche Netzteile gewählt, um auch bei kleinen Zellflächen einen möglichst genauen Stromfluss zu gewährleisten. Der Strom wurde über einen Shunt-Widerstand bestimmt und die Spannung für die Spannungsmessung direkt an der Zelle abgegriffen. Aufgezeichnet wurden die Werte über ein Keithley 2701 Ethernet Multimeter beziehungsweise teilweise noch zusätzlich über ein National Instruments USB-6008, um zusätzliche Redundanz zu gewährleisten. Die Zellen wurden immer galvanostatisch betrieben, das heißt es wurde ein Strom eingestellt, mit dem die Zellen versorgt wurden, und die zugehörige Spannung wurde gemessen.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird die Impedanz, also der Wechselstromwiderstand, des elektrochemischen Systems in Abhängigkeit der Frequenz ω einer Anregung bestimmt. Dabei wird ein elektrochemisches System durch eine kleine, meist sinusförmige Störung in der angelegten Spannung oder des angelegten Stroms angeregt. Die Antwort der Zelle auf diese Störung kann sich in der Phase und der Amplitude vom Anregungssignal unterscheiden. Im Allgemeinen kann jede elektrochemische Zelle durch ein Ersatzschaltbild

beschrieben werden, welche Kombinationen von Widerständen und Kapazitäten enthält. Durch den Vergleich des Antwortsignals mit einem Ersatzschaltbild können Rückschlüsse auf die einzelnen Beiträge der an der Elektrode ablaufenden Prozesse gezogen werden. Im Fall der Ladungstransfer-Reaktion



an einer planaren Elektrode ergibt sich in der Nyquist-Darstellung der Impedanz das in Abbildung 3.5 gezeigte Bild, wobei R_{Ω} der ohmsche Widerstand und R_{CT} der Ladungstransfer-Widerstand. Für den Fall $\omega \rightarrow 0$ bedeutet dies, dass die Reaktion durch den Stofftransport dominiert wird, während sie für den Fall $\omega \rightarrow \infty$ rein kinetisch dominiert wird.

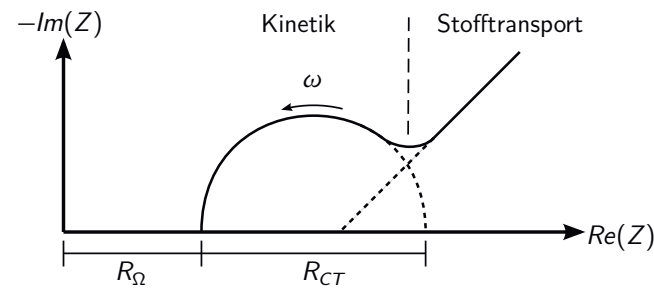


Abbildung 3.5.: Darstellung der Impedanz im Nyquist-Diagramm des einfachen elektrochemischen Systems $\text{O} + n \text{e}^- \rightarrow \text{R}$ (adaptiert nach [268, S. 234])

In einem gemessenen Impedanzspektrum entspricht der ohmsche Widerstand R_{Ω} der Zelle gemäß der Darstellung in Abbildung 3.5 dem Schnittpunkt des hochfrequenten Teil des ersten Halbkreises mit der reellen Achse [269, S. 90].

3.5. Radiographieuntersuchungen

Zellauslegung

In Abbildung 2.9 wurde der Massenabschwächungskoeffizient in Abhängigkeit der Kernladungszahl für Neutronenstrahlung und Röntgenstrahlung (exemplarisch für eine Energie von 100 keV) aufgetragen. Während es für Röntgenstrahlung den klaren Trend gibt, dass die Abschwächung umso höher ist je höher die Kernladungszahl, gibt es für die Neutronenstrahlung keinen klaren Trend. Dies hat Implikationen für die Zellauslegung und für die beobachtbaren Effekte. Im Folgenden sollen diese für Neutronenstrahlung und für Röntgenstrahlung diskutiert werden. Im Allgemeinen muss bei der Auslegung das Ziel verfolgt werden, eine möglichst geringe Abschwächung der Strahlintensität durch die Zellkomponenten zu erreichen sowie eine im Vergleich zu dieser Abschwächung möglichst große Transmissionsänderung verursacht durch Änderungen der Gas-/Wasserverteilung. Eine stärkere Abschwächung im Wasser ist wünschenswert, da dadurch höhere zeitliche Auflösungen bei gleichem Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden können.

Neutronenstrahlung

Wie aus Abbildung 2.9 ersichtlich, ist der Massenabschwächungskoeffizient von Wasserstoff ^1H mehr als drei Größenordnungen größer als zum Beispiel in Aluminium und immer noch mehr als zwei Größenordnungen größer als in Fe, C oder Ti. Insofern ist es zu bevorzugen, Zellkomponenten aus Al oder C zu fertigen, wobei auch Zellkomponenten aus Ti noch mit einer ausreichenden Transmission durchstrahlt werden können. Es ist somit möglich, mittels Neutronenstrahlung einen Kontrast durch eine Änderung der Wasserverteilung zu erhalten, auch in Anwesenheit metallischer Zellkomponenten im Strahlengang.

Synchrotronstrahlung

Im Vergleich zur Neutronenstrahlung weist die Röntgenstrahlung einen Anstieg des Abschwächungskoeffizienten mit der Kernladungszahl auf. Die Abschwächungskoeffizienten der für die Zellauslegung relevanten Elemente und Verbindungen sind in Abbildung 3.6 aufgeführt. Im in dieser Arbeit verwendeten Photonenenergiebereich von 10–25 keV gibt es nur einen vergleichsweise geringen Unterschied des Abschwächungskoeffizienten von H_2O im Vergleich zu dem in C. Diese geringen Unterschiede ermöglichen es aber dennoch, in typischerweise aus Kohlenstoff gefertigten GDL der PEFC Veränderungen in der Verteilung des Produktwassers innerhalb der GDL zu beobachten.

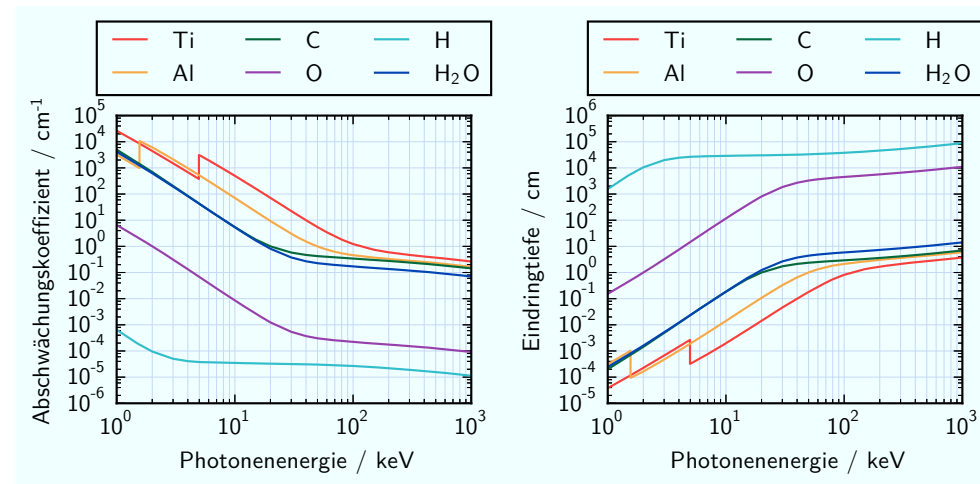


Abbildung 3.6.: Abschwächungskoeffizienten (links) und Eindringtiefe (rechts) über der Photonenenergie aufgetragen für die in dieser Arbeit im Zellaufbau verwendeten Materialien (Daten aus Hubbell et al. [237])

Im Elektrolysebetrieb wird allerdings wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben typischerweise eine PTL aus Titan auf der Anode eingesetzt. Bei typischen Photonenenergien von 20 keV weist Wasser allerdings einen Abschwächungskoeffizienten von $0,810\text{cm}^{-1}$ auf und Titan einen von $71,3\text{cm}^{-1}$ [237], also einen um den Faktor 88 größeren Abschwächungskoeffizienten. Dies impliziert, dass die zu durchstrahlende Titanschicht eine möglichst geringe

Dicke aufweisen sollte, damit die transmittierte Intensität ausreichend groß ist, um in dieser Veränderungen der Wasserverteilung zu detektieren.

Zellaufbau

In dieser Arbeit wurde zum Teil auf bereits vorhandene Zellkomponenten am Institut zurückgegriffen (Zelldesign 1), die im Rahmen einer früheren Arbeit für die DMFC angefertigt wurden [270], sowie selbst eine Zelle komplett neu konstruiert (Zelldesign 2). Bei dem aus der DMFC stammenden Zelldesign 1 wurden die Endplatten und Bipolarplatten mit den weiteren Komponenten der PEL eingesetzt, also der PTL aus Titan sowie der CCM für Elektrolyse.

Für die Zellmessungen wurden generell bevorzugt kommerzielle CCMs der Firma Solvico beziehungsweise Greenerity verwendet, teilweise aber auch am Institut gefertigte CCMs. So wurde für die Neutronenmessungen mit Zelldesign 1 und für die Charakterisierungen in Kapitel 4 auf kommerzielle CCMs zurückgegriffen und bei den Neutronenmessungen mit Zelldesign 2 wurden am Institut gefertigte CCMs verwendet, ebenso wie bei den Synchrotronradiographieuntersuchungen. Es wurde immer eine Nafion[®]-Membran des Typs 117 verwendet und immer Iridium als Katalysator für die Anode und Platin auf Kohlenstoff für die Kathode. Es wurde dabei immer die Anode mit einer Pumpe mit Wasser versorgt, und in allen Fällen außer den Synchrotronradiographieuntersuchungen wurde die Kathode ohne Wasserkreislauf betrieben.

Zelldesign 1

Diese Zelle basierte auf den Endplatten und teilweise den Bipolarplatten wie sie in einer früheren Arbeit für die DMFC verwendet wurden [270]. Sie wies eine aktive Fläche von $42 \times 42 \text{ mm}^2$ auf, und ist mit ihren einzelnen Komponenten in Abbildung 3.7 dargestellt. Die verwendeten Bipolarplatten der Zellen sind in Abbildung 3.8 gezeigt. Die Bipolarplatten a)-c) wurden für through-plane Messungen verwendet, wobei c) mit dieser Arbeit neu eingeführt wurde, und d) für in-plane Messungen verwendet wurde. Die Kanalstruktur der Bipolarplatte in Abbildung 3.8a) wird im weiteren als Mäander-Kanalstruktur, Abbildung 3.8b) als Parallele-Stege-Kanalstruktur, Abbildung 3.8c) als kanallose Struktur sowie Abbildung 3.8d) als Einkanal-in-plane-Struktur bezeichnet. Dabei wiesen die Mäander-Kanalstruktur sowie die Einkanal-in-plane-Struktur Kanalbreiten und -tiefen von 1 mm auf. Die Parallele-Stege-Kanalstruktur wies eine Kanaltiefe von 0,4 mm und eine Kanalbreite von 1 mm auf.

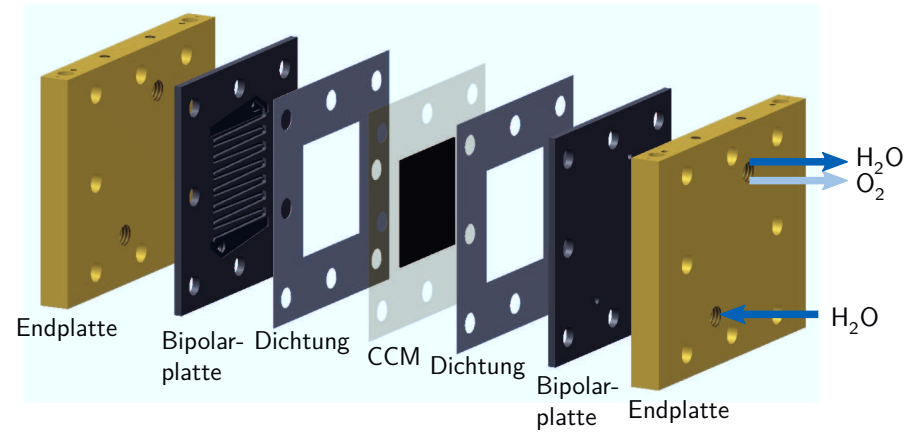


Abbildung 3.7.: Explosionsdarstellung des Zelldesigns 1 mit einer aktiven Fläche von $42 \times 42 \text{ mm}^2$

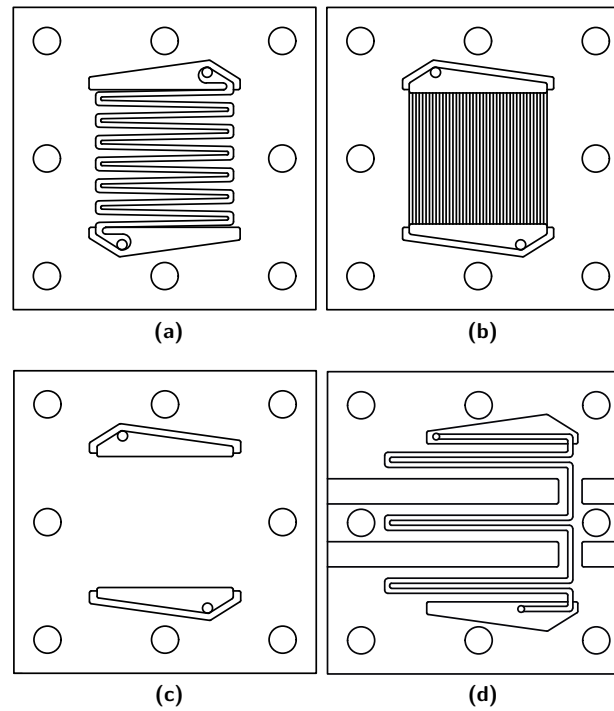


Abbildung 3.8.: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Kanalstrukturen im Zelldesign 1. a) Einkanal-Mäander-Struktur, b) Parallele-Stege-Kanalstruktur, c) kanallose Struktur, d) Einkanal-in-plane-Struktur

Zelldesign 2

Die in Zelldesign 1 beschriebene Zelle eignet sich gut für through-plane und in-plane Messungen im Synchrotron-Betrieb sowie für through-plane Messungen im Neutronen-Betrieb. Für die in-plane Messungen ist der Laufweg des durch die Zelle transmittierten Signals zum Detektor länger als bei der through-plane Richtung. Dies stellt für die Röntgenstrahlung kein Problem dar, da die Röntgenstrahlung auf diesem Laufweg keine wesentliche Veränderung erfahren sollte. Bei der Neutronenstrahlung hingegen ist es zu bevorzugen, den Detektor möglichst nah an der Zelle zu platzieren, wodurch der Abstand des Detektors zu dem zu untersuchenden Material nur wenige Millimeter beträgt im Vergleich zu der in-plane Zelle, wo der Abstand mehr als 10 mm betragen kann. Entsprechend wurde eine Zelle konstruiert, die es ermöglicht, den Detektor im Abstand weniger Millimeter von der aktiven Fläche der Zelle zu positionieren und die insgesamt durchstrahlte Dicke möglichst gering zu halten. Dabei wurde eine Dead-End Zelle in Bezug auf das Wasser konstruiert, d.h. es gab keine Durchströmung, sondern das Wasser wurde über einen Kanal zugeführt, dieser Kanal wurde aber nicht durchströmt.

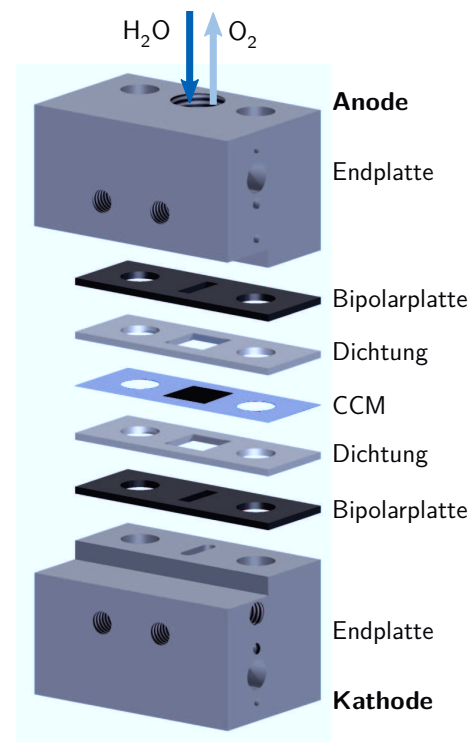


Abbildung 3.9.: Explosionsdarstellung des Zelldesign 2 mit einer aktiven Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$

Diese Zelle wies eine aktive Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ und einen mittig platzierten Kanal mit einer Breite von 3 mm auf. Somit ergibt sich ein Stegbereich im linken sowie rechten

Teil der Zelle von jeweils 3,5 mm. Es wurden bewusst diese Abmessungen gewählt, um die Wassersättigung auch in vom Kanal weiter entfernten Bereichen zu untersuchen.

3.5.1. Durchführung der Radiographieuntersuchungen

Es wurde in dieser Arbeit auf zwei Messstationen an den Strahlquellen BESSY II und BER II zugegriffen, für das BESSY II auf die BAMline, für den BER II auf CONRAD II. Diese Messstationen und die möglichen erzielbaren Auflösungen sind im Folgenden beschrieben.

Experimente mit Röntgenstrahlung an der BAMline

Mittels des Doppelmultilag-Monochromators wurden Energien im Bereich 15–35 keV selektiert. Die durch die Probe transmittierte Röntgenstrahlung wurde nach der Probe mittels eines CdWO_4 Szintillators in sichtbares Licht umgewandelt. Diese wurde mit einer CCD-Kamera der Firma PCO AG mit der Bezeichnung pco.4000 detektiert, die eine Auflösung von $4008 \times 2672 \text{ pixel}^2$ ermöglichte. Es wurden Objektive der Firma Olympus mit Vergrößerungen von $2\times$ und $10\times$ verwendet, die eine Pixelgröße von $\sim 2,174 \mu\text{m}$ und $\sim 0,438 \mu\text{m}$ bei einem Blickfeld von $8,8 \times 5,9 \text{ mm}$ und $1,7 \times 1,2 \text{ mm}$ ermöglichten.

Experimente mit Neutronenstrahlung am CONRAD II

Es standen zwei Messpositionen zur Verfügung, eine mit einem niedrigeren Neutronenfluss von $2,4 \cdot 10^7 \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Position 1) und eine mit einem höheren Neutronenfluss von $2,7 \cdot 10^9 \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Position 2) [247]. Position 2 weist zwar einen geringeren Neutronenfluss auf, dafür erlaubt sie aber die Untersuchung von Proben mit einer Größe von bis zu $30 \times 30 \text{ cm}$ und einen im Vergleich besser kollimierten Strahl. Im Gegensatz zu den Experimenten am BESSY II wurde die Neutronenstrahlung nicht monochromatisiert, sondern es wurde das gesamte verfügbare Spektrum der Neutronen verwendet. Der Neutronenstrahl an der CONRAD II Messstation weist eine nicht-gleichmäßige Intensitätsverteilung über der Detektorfläche auf, die auf Reflektionen im Neutronenleiter zurückzuführen sind. Um eine gleichmäßigere Intensität zu erreichen, wurde ein 5 mm dicker Graphitfilter verwendet. Bei Position 1 und Position 2 wurden ${}^6\text{LiZnS:Ag}$ Szintillatoren verwendet, außer bei den räumlich hoch aufgelösten Messungen mit Zelldesign 2 wurde ein $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ Szintillator verwendet. Bei Position 1 lag die Pixelgröße bei $\sim 20 \mu\text{m}$, bei Position 2 ebenso, jedoch bei den räumlich hoch aufgelösten Messungen bei $6,4 \mu\text{m}$.

Die Auswertung der so aufgenommenen Radiogramme ist im Anhang in Abschnitt A.1 beschrieben.

3.6. Simulationen mit OpenPNM

Dieser Abschnitt beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten simulativen Methoden. Es wurde das Software-Paket OpenPNM genutzt, das kurz beschrieben wird und dessen implementierte

Algorithmen erläutert werden.

Wie in Abschnitt 2.4.3 ausgeführt, gibt es mehrere verschiedene Ansätze zur Porennetzwerkmodellierung, wobei der Quellcode meist nicht öffentlich zugänglich ist. Eine Alternative stellt das Paket OpenPNM dar, welches 2013 erstmals vorgestellt wurde [173] und dessen Quellcode frei zugänglich ist und modifiziert werden kann. Der Vorteil dieses Pakets liegt darin, dass es eine Basis für PNM-Simulationen anbietet, einige Funktionalitäten bereits standardmäßig mitbringt, und aufgrund der Verfügbarkeit des Quellcodes leicht an individuelle Anforderungen angepasst werden kann. Die Implementierung in Python [271] ermöglicht eine leichte Editierbarkeit des Quellcodes, und die Einbindung der Python-Pakete NumPy und SciPy erlauben den Zugriff auf effizient implementierte und optimierte numerische Bibliotheken wie BLAS und LAPACK. Der Aufbau und die Arbeitsweise wurde von Gostick et al. beschrieben [224]. OpenPNM wurde in dieser Arbeit als Basis für Simulationen verwendet.

OpenPNM hat standardmäßig bereits einige Algorithmen implementiert. Man kann unterscheiden zwischen Perkulationsalgorithmen, die eine bestimmte Verteilung von Fluiden in der Kalkulationsdomäne zur Folge haben, und Transportalgorithmen, die von einer bestimmten Verteilung von Fluiden in der Kalkulationsdomäne ausgehend den Transport der einzelnen Fluide simulieren können, woraus dann effektive Transportparameter abgeleitet werden können.

Perkulationsalgorithmen

In dieser Arbeit wurde der als "Drainage" bezeichnete Perkulationsalgorithmus in OpenPNM genutzt. Dabei wird ein Drainage-Prozess der Invasion einer nichtbenetzenden Phase in eine mit der benetzenden Phase gefüllten Kalkulationsdomäne simuliert. Gestartet wird mit einem niedrigen Druck, der von außen der nichtbenetzenden Phase aufgeprägt wird, auch Kapillardruck genannt. Dabei wird ausgehend von den Eintrittskapillardrücken, die über die bekannten Radien der Porenhäse berechnet werden, jeweils der Porenhals geflutet, für den Kapillardruck $>$ Eintrittskapillardruck gilt, und der topologisch für die von einer Seite der Domäne eindringenden nichtbenetzenden Phase zugänglich ist. Der Kapillardruck wird dann Schritt für Schritt erhöht, und somit auch die Domäne mit der nichtbenetzenden Phase gefüllt. In jedem inkrementellen Kapillardruck-Schritt werden die mit der nichtbenetzenden Phase gefüllten Porenhäse gespeichert. Dieser Algorithmus basiert dabei auf dem von Gostick et al. zuerst verwendeten Algorithmus [104]. Mit dem Wissen der Sättigung der Poren mit der nichtbenetzenden Phase sowie des Kapillardrucks lässt sich der Kapillardruck in Abhängigkeit der Sättigung auftragen. Wenn nun ein bestimmter Sättigungspunkt ausgewählt wird, kann die Konfiguration der Domäne mit der Verteilung der benetzenden und nichtbenetzenden Phasen für diesen Sättigungspunkt bereitgestellt werden, und auf dieser Konfiguration können dann Transportsimulationen durchgeführt werden.

Transportalgorithmen

Auf den so mit einer Konfiguration von verschiedenen Phasen versehenen Kalkulationsdomänen kann dann der Stofftransport der einzelnen Phasen simuliert werden, und daraus effektive

Transportparameter für die einzelnen Phasen abgeleitet werden. In der Simulation werden dabei an den Außenflächen der Kalkulationsdomäne Randbedingungen gesetzt, entweder als Dirichlet- oder als Neumann-Randbedingungen. An den Ein- und Auslassflächen weisen diese dann endliche Werte auf, in Form von Konzentrationen für Diffusion beziehungsweise Drücken für Konvektion, an den sonstigen Außenflächen sind diese null. Mit diesen Randbedingungen werden dann die transportierten Stoffmengen berechnet.

Dabei wird auf der Porenebene für den Transport von Pore zu Pore im Falle der Konvektion die Strömung in den röhrenförmigen Porenhälsen durch die Hagen-Poiseuille-Gleichung (Gleichung 2.35) beschrieben, wodurch sich für jeden Porenhals in Abhängigkeit seiner Geometrie ein entsprechender hydraulischer Leitwert für die Strömung ergibt. Diese Leitwerte und die Randbedingungen werden in einer Matrix zusammengefasst, sodass insgesamt die Gleichung $Ax = b$ für die gesamte Kalkulationsdomäne gelöst wird.

Aus den durch die komplette Kalkulationsdomäne transportierten Stoffmengen bei den gegebenen Randbedingungen können dann die effektiven Transportparameter für diese Kalkulationsdomäne und damit für die vorgegebene Porenstruktur bestimmt werden. Dabei werden gemäß der im vorherigen Kapitel gegebenen Definitionen die Permeabilitäten (Gleichung 2.37) sowie die relativen Permeabilitäten (Gleichung 2.38) berechnet.

Bei der in den Simulationen erstellten Matrix A und dem Vektor b handelt es sich um eine schwachbesetzte Matrix (engl. *sparse matrix*), sodass hierbei bei der Implementierung auf entsprechende Algorithmen zurückgegriffen wird, wie zum Beispiel die Algorithmen des Pakets `scipy.sparse.linalg`. Es stehen direkte und iterative Löser zur Verfügung, in dieser Arbeit wurden aber nur die direkten Gleichungslöser verwendet, also `scipy.sparse.linalg.spsolve`, welches im vorliegenden Fall auf den UMFPACK-Algorithmus zurückgreift.

3.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden in Abschnitt 3.1 zuerst verschiedene Ansätze zur Kostenreduzierung der PTL untersucht. Es wurden zwei Pfade identifiziert, die in dieser Arbeit weiter untersucht wurden: Die Reduzierung des Pulvereinsatzes bei foliengegossenen gesinterten Pulversinterungen sowie die Streckmetalle und Fasersinterungen, die ohne Kanal betrieben werden würden. Die entsprechenden Strukturwerkstoffe wurden vorgestellt und in Unterabschnitt 3.1.1 wurde das Flussregime in den Materialien mittels dimensionsloser Kennzahlen beschrieben, wobei festgestellt wurde, dass die Strömung in den pulvergesinterten Strukturen klar kapillar dominiert ist, und die Perkolation als capillary fingering anzusehen ist, während Streckgitter und Faserstrukturen schwächer kapillar dominiert sind. Die Fertigung poröser Strukturen mittels des Foliengießens wurde in Abschnitt 3.2 vorgestellt, gefolgt von ex-situ Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der absoluten Permeabilität sowie der Quecksilberporosimetrie in Abschnitt 3.3. Die Charakterisierung der Strukturen in elektrochemischen Zellen mittels Strom-Spannungs-Kurven sowie Impedanzspektroskopie wurde in Abschnitt 3.4 diskutiert. Abschnitt 3.5 beschrieb die an den Strahlquellen vorliegenden experimentellen Bedingungen, stellte die zwei in dieser Arbeit verwendeten Zelldesigns vor und diskutierte die Auswahl der Zellkomponenten im Hinblick auf die unterschiedlichen Abschwächungseigenschaften der

Elemente im Zellaufbau. Abschnitt 3.6 diskutierte das Simulationspaket OpenPNM sowie die implementierten Perkolations- und Transportalgorithmen.

4. Charakterisierung der porösen Stromkollektormaterialien

In diesem Kapitel erläutert Abschnitt 4.1 die an den gesinterten Titanplatten durchgeführten Charakterisierungen, sowohl ex-situ mittels Porosimetrie, Permeabilitätsmessungen und Rasterelektronenmikroskopie als auch in-situ im laufenden Zellbetrieb. Abschnitt 4.2 vergleicht die erzielten Ergebnisse der in-situ Charakterisierung der gesinterten Titanplatten mit denen der Streckmetalle und Faserstrukturen. Die verschiedenen Materialien werden unter Zuhilfenahme eines Kennlinienmodells hinsichtlich ihrer Stofftransporteigenschaften und ihrer elektrischen Widerstände im Zellbetrieb verglichen. Daraus wird eine Auswahl an Materialien abgeleitet, die in den darauf folgenden Kapiteln weiter untersucht wird. Abschnitt 4.3 fasst dann das Kapitel zusammen.

4.1. Charakterisierung der foliengegossenen porösen Transportschichten

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der foliengegossenen PTL behandelt, beginnend mit ex-situ Charakterisierungen der gesinterten foliengegossenen Schichten, gefolgt von in-situ Untersuchungen im Zellbetrieb. Die in den folgenden Unterkapiteln gezeigten Daten zu den Proben im Sintertemperaturbereich von 750–950°C entstammen alle dem gleichen Abguss beim Foliengießen, aus dem mehrere Stücke entnommen wurden und dann bei den genannten Temperaturen gesintert wurden. Dies schließt einen Fehler durch Variation zwischen verschiedenen Abgüssen aus. Es wird also hier davon ausgegangen, dass die Grünfolie für alle Sintertemperaturen eine vergleichbare Struktur aufwies, und der auf die Fertigung der Grünfolie folgende Sinterprozess und somit konkret die Sinterbedingungen den maßgeblichen Einfluss auf die Porenstruktur darstellen. Dementsprechend wird in dieser Arbeit die Porenstruktur in Abhängigkeit der Sinterbedingungen, konkret der Sintertemperatur, diskutiert.

4.1.1. Ex-situ Charakterisierung

Ex-situ Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 4.1 sind Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der foliengegossenen Titanstrukturen, gesintert bei Temperaturen im Bereich von 750–950°C, für die verschiedenen Sintertemperaturen gezeigt, zum einen in der Aufsicht, zum anderen im Querschliff. Man erkennt in der Aufsicht einen deutlichen Sprung im Grad der Versinterung von 850°C zu

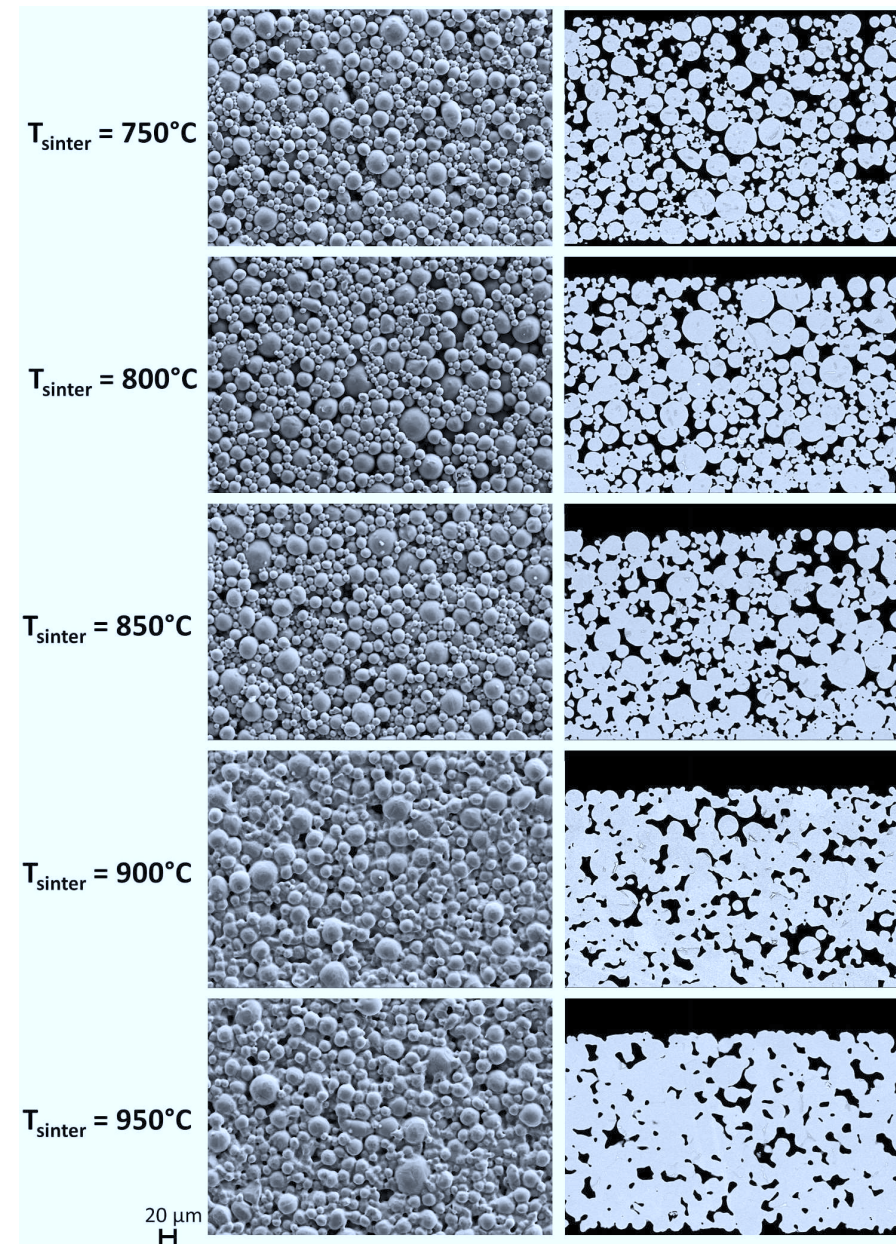


Abbildung 4.1.: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der foliengegossenen gesinterten Titanproben mit einer Vergrößerung von 750× für die verschiedenen Sintertemperaturen, links: Aufsicht, rechts: Querschliff

900°C, die bei 900°C gesinterte Probe zeigt weit deutlichere Sinterhalse als die bei 850°C gesinterte Probe. Dies wirkte sich auch auf die anderen Eigenschaften aus, die im Folgenden

beschrieben sind.

Ex-situ Porosimetrie der foliengegossenen gesinterten Proben

Die foliengegossenen Proben wurden mittels des in Abschnitt 3.3 beschriebenen Prozesses der Quecksilberporosimetrie charakterisiert. Der resultierende Verlauf der kumulativen Porosität der Proben ist Abbildung 4.2a) zu entnehmen, während Abbildung 4.2b) die Dicken der Proben nach dem Sintervorgang in Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigt.

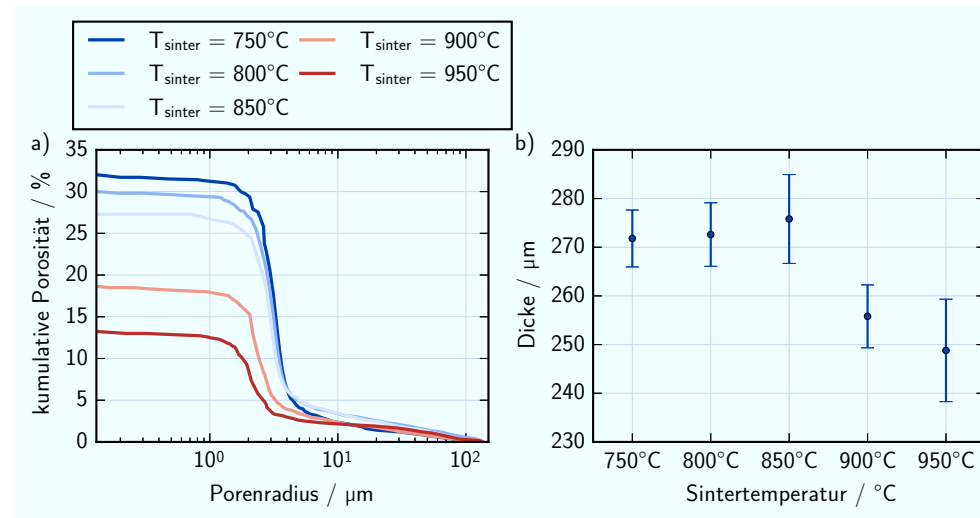


Abbildung 4.2.: a) kumulative Porositäten der im Temperaturbereich von 750–950°C gesinterten foliengegossenen Proben charakterisiert mittels Quecksilberporosimetrie, b) finale Dicken der foliengegossenen Proben nach dem Sintervorgang

In Abbildung 4.2a) ist zu erkennen, dass bei gleicher Sinterdauer über alle Proben die Porosität mit steigender Sintertemperatur abnimmt. Dieser Trend ist zu erwarten, da bei gleicher Sinterdauer durch die höhere Sintertemperatur eine höhere thermische Energie für den Sinterprozess zur Verfügung gestellt wird, und es somit zu einer dichteren Struktur kommt. Es ist weiterhin zu bemerken, dass die Porosität bei dem Übergang von 750°C auf 800°C nur um 7% zurückgeht, und von 800°C auf 850°C nur um 10%, aber von 850°C auf 900°C einen Rückgang um 31% aufweist, und weiter um 25% von 900°C auf 950°C.

Für die Charakterisierung des Porenraums ist die Porenradienverteilung bzw. die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Porenradien interessant. Diese ist in Abbildung 4.3a) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur gezeigt. Hierzu wurden die Kurvenverläufe aus Abbildung 4.2a) numerisch interpoliert, dann mittels des Savitzky-Golay-Filters [272] gefiltert, und dann numerisch differenziert. Die hieraus resultierende Kurve wurde durch die sich unter der Kurve befindliche Fläche geteilt, um so die Wahrscheinlichkeitsdichten zu erhalten. In Abbildung 4.3b) ist der mittlere Porenradius aus Abbildung 4.2a) dargestellt. Dieser mittlere Porenradius wird hier definiert als der Radius, bei dem die kumulative Porosität in Abbildung 4.2a) gerade 50% der maximalen Porosität einer jeden Probe beträgt.

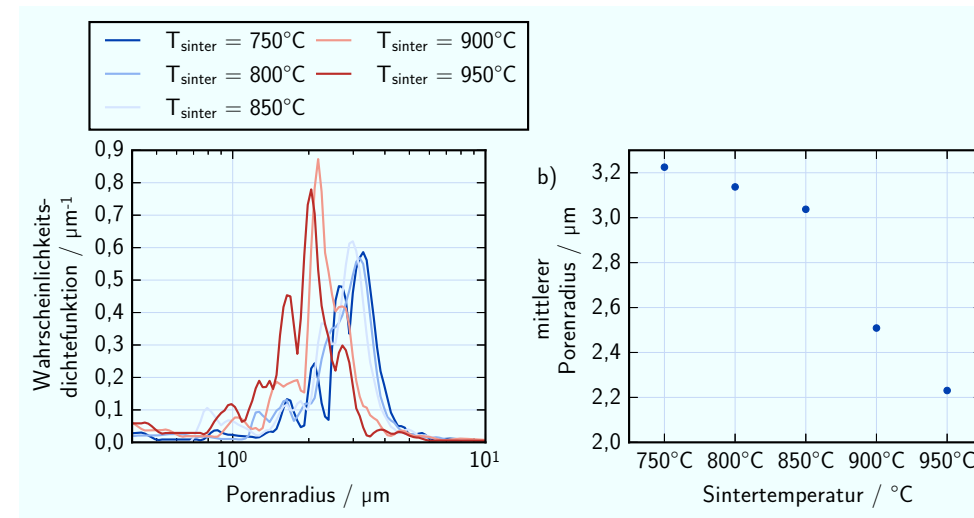


Abbildung 4.3.: a) Porenradienverteilungen der im Temperaturbereich von 750–950 $^{\circ}\text{C}$ gesinterten foliengegossenen Proben charakterisiert mittels Quecksilberporosimetrie, b) mittlerer Porenradius aus der Quecksilberporosimetrie

An den in Abbildung 4.3a) dargestellten Porenradienverteilungen erkennt man, dass sich der Peak in der Verteilung mit steigender Sinter Temperatur hin zu kleineren Porenradien verschiebt. Man erkennt ebenso, dass die Strukturen der Sinter Temperaturen 750 $^{\circ}\text{C}$ und 800 $^{\circ}\text{C}$ einen qualitativ vergleichbaren Verlauf aufweisen, mit vergleichbaren Positionen der Peaks und Peakhöhen, die Struktur der Sinter Temperatur 850 $^{\circ}\text{C}$ jedoch einen Peak bei geringeren Porenradien aufweist. Die bei 900 $^{\circ}\text{C}$ und 950 $^{\circ}\text{C}$ gesinterten Strukturen weisen einen dazu im Vergleich deutlich hin zu kleineren Porenradien verschobenen Peak auf, und ebenso einen kleineren Peak bei größeren Porenradien. In den mittleren Porenradien in Abbildung 4.3b) sieht man, dass der mittlere Porenradius von 750 $^{\circ}\text{C}$ ausgehend hin zu 850 $^{\circ}\text{C}$ um 6% abfällt. Im Schritt von 850 $^{\circ}\text{C}$ auf 900 $^{\circ}\text{C}$ fällt er um 18% ab, um dann auf 950 $^{\circ}\text{C}$ um 11% abzufallen. Somit sieht man sowohl in der Porosität, in der Porenradienverteilung als auch im mittleren Porenradius einen deutlichen Sprung bei einer Erhöhung der Sinter Temperatur von 850 $^{\circ}\text{C}$ auf 900 $^{\circ}\text{C}$.

Für dieses Verhalten beim Anstieg der Sinter Temperatur von 850 $^{\circ}\text{C}$ auf 900 $^{\circ}\text{C}$ gibt es zwei mögliche Erklärungen, die hier einander überlagert aufgetreten sein könnten [273].

Beim Sintern kommt es zu thermisch aktivierten Platzwechseln. Damit es zu Diffusionsprozessen kommen kann, muss es im Kristallgitter zur Ausbildung von Fehlstellen kommen. Der Sintertheorie folgend induziert der Kapillardruck (Gleichung 2.27) über der gekrümmten Oberfläche eines Pulverpartikels Gitterfehlstellen in der Oberfläche der Pulverpartikel. Dies sorgt über konvex gekrümmten Oberflächen wie einer Pulverpartikeloberfläche für Druckspannungen, über konkav gekrümmten Oberflächen wie den Sinterhälsen für Zugspannungen. Diese Zugspannungen bewirken eine erhöhte Fehlstellenkonzentration im Bereich der Sinterhälsen und sind somit ursächlich für die gerichtete Diffusion von der Oberfläche des Partikels zum Sinterhals. Der Partikelradius bestimmt dabei die auftretenden Spannungen, welche um

so größer sind, je kleiner der Partikelradius ist. Allgemein gibt es für jeden Partikelradius eine bestimmte Aktivierungsenergie, ab der die Diffusion verstärkt einsetzt. Für die hier vorliegende Partikelgrößenverteilung liegt die Temperatur, ab der es zu dieser verstärkten Diffusion kommt, offensichtlich zwischen 850°C und 900°C.

Eine weitere mögliche Erklärung hierfür liegt in der natürlichen Oxidschicht des Titanpulvers begründet, die nur 8nm dick ist [33]. Damit es zu einer nennenswerten Diffusion zwischen den Partikeln kommen kann, muss sich diese zuerst auflösen. TiO_2 ist thermodynamisch vergleichsweise stabil, und kann nicht über die Sinteratmosphäre reduziert werden, weshalb sich diese Oxidschicht nur dadurch auflösen kann, dass die Sauerstoffatome auf interstitielle Gitterplätze im Titangitter diffundieren. Für diese Diffusion der Sauerstoffatome muss ebenfalls eine bestimmte Aktivierungsenergie überwunden werden. Die zugehörige Temperatur für diesen Prozess könnte in diesem Fall ebenfalls zwischen 850°C und 900°C liegen.

Ex-situ Permeabilität

Nach dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Messprinzip wurden die im Temperaturbereich 750–950°C gesinterten Proben hinsichtlich ihrer through-plane Permeabilität charakterisiert. Abbildung 4.4a) zeigt die gemessenen Durchflüsse in Abhängigkeit des Druckabfalls über der Probe. Man erkennt, dass die Verläufe nicht rein linear sind. Für die Berechnung der Permeabilitäten über das Darcy-Gesetz (Gleichung 2.37) wird aber von einem linearen Zusammenhang zwischen Durchfluss und Druckabfall ausgegangen, während für die Berechnung nach Darcy-Forchheimer von einem polynomialen Verlauf zweiten Grades ausgegangen wird (Gleichung 2.43). Nach Bejan [103, S. 541] werden mit steigender Reynolds-Zahl die Trägheitskräfte stärker, sodass Darcy im Bereich $Re < 1$ gültig sein sollte. Für den vorliegenden Versuchsaufbau der Durchflussmessungen ergibt sich experimentell eine Reynoldszahl bei maximalem Durchfluss von $Re = 0,82$, was zwar noch im Gültigkeitsbereich von Darcy wäre, aber nahe an der Grenze zum Übergangsbereich zu Darcy-Forchheimer liegt. Die Permeabilitäten wurden entsprechend sowohl nach Darcy (Gleichung 2.36) als auch nach Darcy-Forchheimer (Gleichung 2.43) berechnet und in Abbildung 4.4b) in Abhängigkeit der Sintertemperatur dargestellt. Hierzu wurde an den Verlauf des gemessenen Durchflusses in Abhängigkeit des Druckabfalls eine lineare Funktion für Darcy und eine polynomiale Funktion zweiten Grades für Darcy-Forchheimer angefügt und die Permeabilitäten aus den Fitparametern berechnet. Beim linearen Fit lag ein Bestimmtheitsmaß im Bereich $0,996 < R^2 < 0,998$ vor, während dieses beim polynomialen Fit zweiten Grades im Bereich $0,9996 < R^2 < 0,9999$ lag. Die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus den Fehlern des Fits. Für die Länge L in den Gleichungen wurde die Dicke der Probe verwendet, für die Fläche A die Öffnung der Messblende mit einem Durchmesser von 16mm, sowie die Viskosität von Luft bei 300K [35].

Man erkennt, dass die Permeabilitäten nach Darcy um bis zu 20% größer sind als die nach Darcy-Forchheimer, aber dem gleichen Trend folgen. So nehmen Permeabilitäten mit steigender Sintertemperatur, und somit mit sinkender Porosität, ab. Interessant ist, dass sich ein ähnlicher Sprung wie in Abbildung 4.2 in der experimentell bestimmten Porosität von einer Sintertemperatur von 850°C auf 900°C zeigt. Während die Permeabilität von 750°C auf 800°C um 17% und von 800°C auf 850°C um 30% zurückgeht, geht sie im nächsten Schritt von 850°C auf 900°C um 65% zurück.

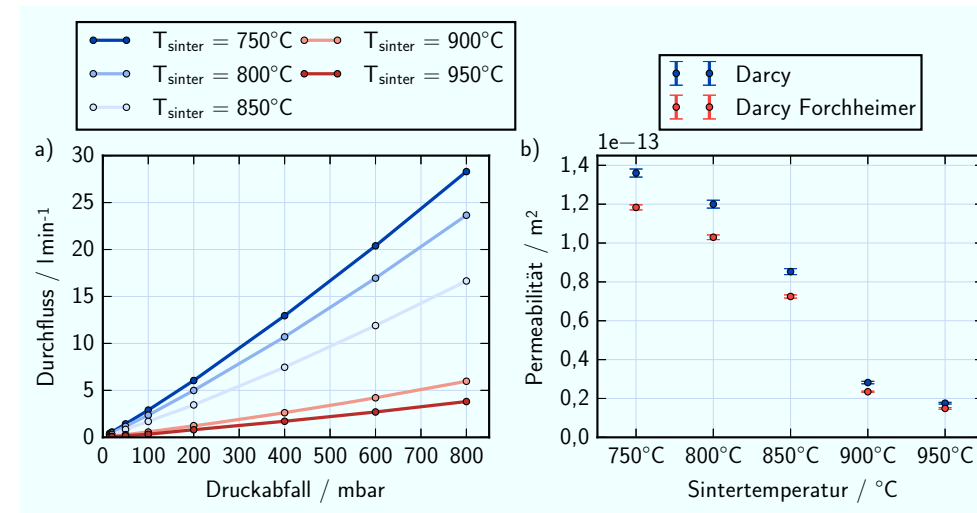


Abbildung 4.4.: a) Durchfluss durch die im Temperaturbereich von 750–950 °C gesinterten foliengegossenen Proben in Abhängigkeit des Druckabfalls über der Probe mit Luft als strömendem Fluid, b) Permeabilitäten nach Darcy und Darcy-Forchheimer berechnet aus a) für die verschiedenen Sintertemperaturen

Da die Reynoldszahl der Strömung bei diesen Experimenten nahe der Grenze zum Gültigkeitsbereich des Darcy-Gesetzes lag, und der Fit der polynomialen Darcy-Forchheimer-Gleichung ein besseres Bestimmtheitsmaß erzielte, wurde mit den Permeabilitätswerten nach Darcy-Forchheimer weitergearbeitet.

4.1.2. In-situ Charakterisierung in elektrochemischen Zellen

Die zuvor ex-situ charakterisierten Materialien wurden ebenfalls in-situ im realen Zellbetrieb charakterisiert. Hierzu wurde ein Versuchsprotokoll verwendet, das sowohl die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien (Polarisationskurven) beinhaltet als auch die Durchführung von Impedanzspektroskopie an den Zellen.

Es wurden Zellkomponenten des Zelldesign 1 verwendet (vgl. Abschnitt 3.5). Die Zellen wurden durchgehend bei einer Temperatur von 80°C und einem Volumenstrom des Wassers auf der Anode von $1,6 \text{ ml min}^{-2}$ betrieben, die Kathode wurde hingegen trocken betrieben, also ohne Wasserkreislauf. Das Wasser wurde der Zelle am unteren Einlass wie in Abbildung 3.7 dargestellt zugeführt und wurde mittels eines Heizschlauchs vortemperiert auf 80°C . Die Zelle war wie in Abbildung 3.7 dargestellt aufrecht positioniert, wobei auch Tests mit einer liegenden Konfiguration durchgeführt wurden, was im Folgenden noch weiter ausgeführt wird.

Bei der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien wurden die Zellen galvanostatisch betrieben, also ein Strom vorgegeben und die zugehörigen Spannungen gemessen. Jeder Punkt der Kennlinie wurde mit einer Haltedauer von einer Minute aufgezeichnet, wobei für die unten gezeigte Darstellung der zu einem bestimmten Strom gehörigen Spannung jeweils nur der

über der zweiten Hälfte eines Betriebspunktes gemittelte Spannungswert verwendet wurde. Es wurde vorher überprüft, ob diese Haltedauer pro Betriebspunkt ausreichend ist, damit die Zelle sich in einem stationären Zustand befindet. Dabei wurde festgestellt, dass die Zellspannung binnen weniger Sekunden stationär ist, und sich zwischen der Zellspannung eines Betriebspunktes 30s nach Anfahren des Betriebspunktes und nach 60s typischerweise eine Abweichung von $< 0,1\%$ ergibt. In der Literatur wurden teilweise deutlich niedrigere Haltedauern von nur 10s verwendet [274].

An diesen Zellen wurde ebenfalls Impedanzspektroskopie wie in Abschnitt 3.4 beschrieben bei Stromdichten von $0,056 \text{ A cm}^{-2}$, $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, 1 A cm^{-2} , $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ und 2 A cm^{-2} durchgeführt, sofern die Zellspannung unter dem Grenzwert von $2,4 \text{ V}$ lag. Dabei wurde die Zelle vor der Impedanzmessung mindestens drei Minuten lang nur mit Gleichstrom betrieben, bevor die Amplitude des Wechselstroms angelegt wurde. Die Messungen wurden dann ausgehend von der höchsten Frequenz von 100 kHz bis zu 100 mHz gemessen. Weitere Details zur Amplitude und der Anzahl der gemittelten Perioden sind im Anhang zu finden (Abschnitt A.1).

Im Allgemeinen können Schwankungen bei der Verwendung unterschiedlicher CCMs und unterschiedlicher Zellkomponenten durch Fertigungstoleranzen und ähnliches auftreten. Um diesen systematischen Fehler auszuschließen, wurden die hier beschriebenen Versuche mit derselben CCM in direkter Abfolge nacheinander durchgeführt. Dabei wurde die Reihenfolge der Materialien und damit der Sintertemperaturen randomisiert. Es wurden jeweils die gleichen sonstigen Zellkomponenten verwendet (Bipolarplatten und Endplatten). Die Zellen bestanden aus der PTL auf der Anode, die variiert wurde, während auf der Kathode jeweils eine Lage Toray-Papier TGP-H120 verwendet wurde, welches bei jedem erneuten Zusammenbau der Zelle durch eine neue Lage ausgetauscht wurde. Es wurde bei der Verspannung das gleiche Drehmoment für alle Zellen verwendet. Um eine etwaige Veränderung an der CCM während der Abfolge der verschiedenen Zellmessungen bewerten zu können, wurde jeweils vor und nach der Charakterisierung der Titan-PTL eine Charakterisierung der CCM mittels einer Lage Toray-Papier TGP-H120 auf der Anode durchgeführt. Die Messergebnisse für die verschiedenen Sintertemperaturen der foliengegossenen Titan-PTL sind in Abbildung 4.5 dargestellt, wobei die Messungen mit Toray-Papier in schwarz mit T (v) und T (n) für die Zellmessung mit Toray-Papier vor und nach der Charakterisierung der verschiedenen Ti-PTL dargestellt sind.

Man erkennt aus Abbildung 4.5, dass alle Kurven der foliengegossenen gesinterten Ti-PTL höhere Spannungen aufweisen als die mit einer Lage Toray-Papier versehenen. Man erkennt weiterhin, dass die Messungen mit Toray-Papier vor und nach der Charakterisierung der Ti-PTL nahezu deckungsgleich sind. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass es durch die wiederholte Assemblierung der Zellen nicht zu einer Schädigung der CCM gekommen ist, die die Interpretation der Kurven der Ti-PTL kompromittieren würde. Im Folgenden werden deshalb nun die Kurven der Ti-PTL näher betrachtet. Abbildung 4.6 zeigt eine Darstellung der Zellspannungswerte einzelner Stromdichten über der Sintertemperatur der Ti-PTL aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass es ein Minimum der Zellspannungen bei den Sintertemperaturen 800°C beziehungsweise 850°C gibt. Im Vergleich mit den in Abbildung 4.2a) dargestellten kumulativen Porositäten ergibt sich also der Schluss, dass Porositätswerte im Bereich von $27\text{--}30\%$ optimal sind, während Zellen mit Ti-PTL größerer als auch kleinerer Porosität eine schlechtere Zelleffizienz bei gleicher Stromdichte zeigen. Es ist also nicht der

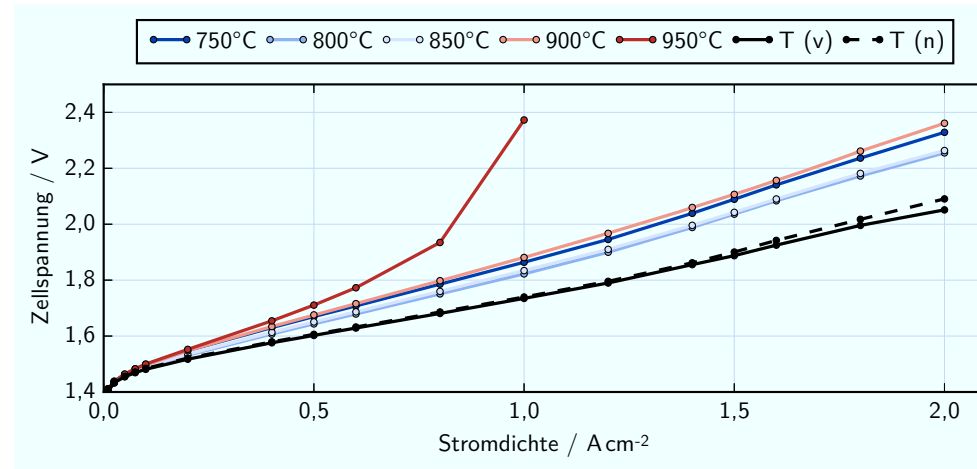


Abbildung 4.5.: Elektrochemische Charakterisierung der bei Temperaturen von 750–950 °C gesinterten foliengegossenen Titan-PTL bei sonst exakt gleichem Zellaufbau. T (v) und T (n) bezeichnen eine Zellaussage mit einer Lage Toray TGP-H120 auf der Anode

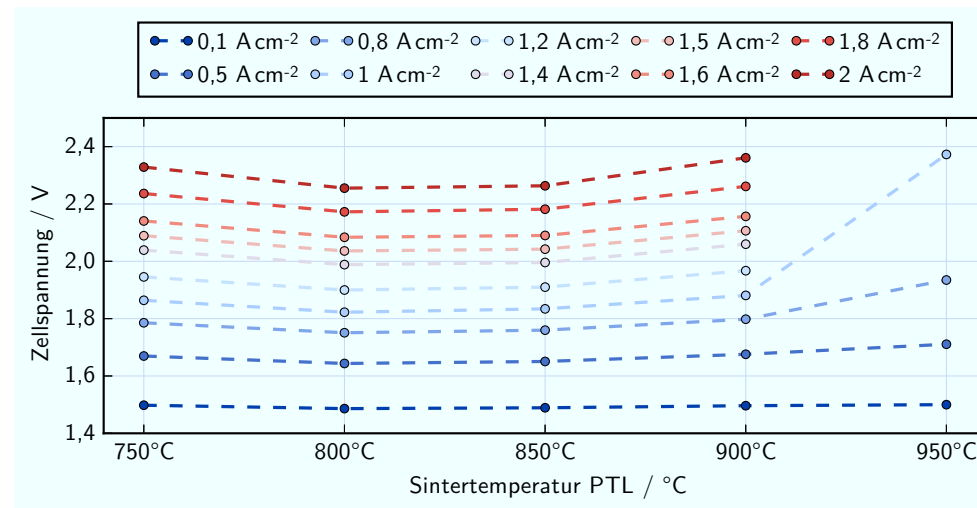


Abbildung 4.6.: Zellspannung der foliengegossenen Ti-PTL über der Sintertemperatur von 750–950 °C aufgetragen für einzelne Stromdichten

Fall, dass eine Zelle eine umso höhere Effizienz zeigt, je höher die Porosität der Ti-PTL ist. Vergleicht man diese Zellspannungen mit den Porenradienverteilungen sowie den mittleren Porenradien in Abbildung 4.3, so erkennt man, dass die Struktur der Sintertemperatur von 800 °C die geringste Zellspannung, aber nicht den größten mittleren Porenradius aufweist, welcher bei einer Sintertemperatur von 750 °C vorlag. Die bei 850 °C gesinterte Struktur weist im Vergleich zur bei 800 °C gesinterten Struktur eine vergleichbare Zellspannung auf,

4.1 Charakterisierung der foliengegossenen porösen Transportschichten

bei einer um 4% geringeren mittleren Porenradius. Es fällt weiter auf, dass die Zellspannungen der bei 900°C und 950°C gesinterten Materialien höher liegen als die der anderen Sintertemperaturen, wobei diese Materialien im Vergleich kleinere mittlere Porenradien sowie hin zu kleineren Porenradien verschobene Porenradienverteilungen aufwiesen.

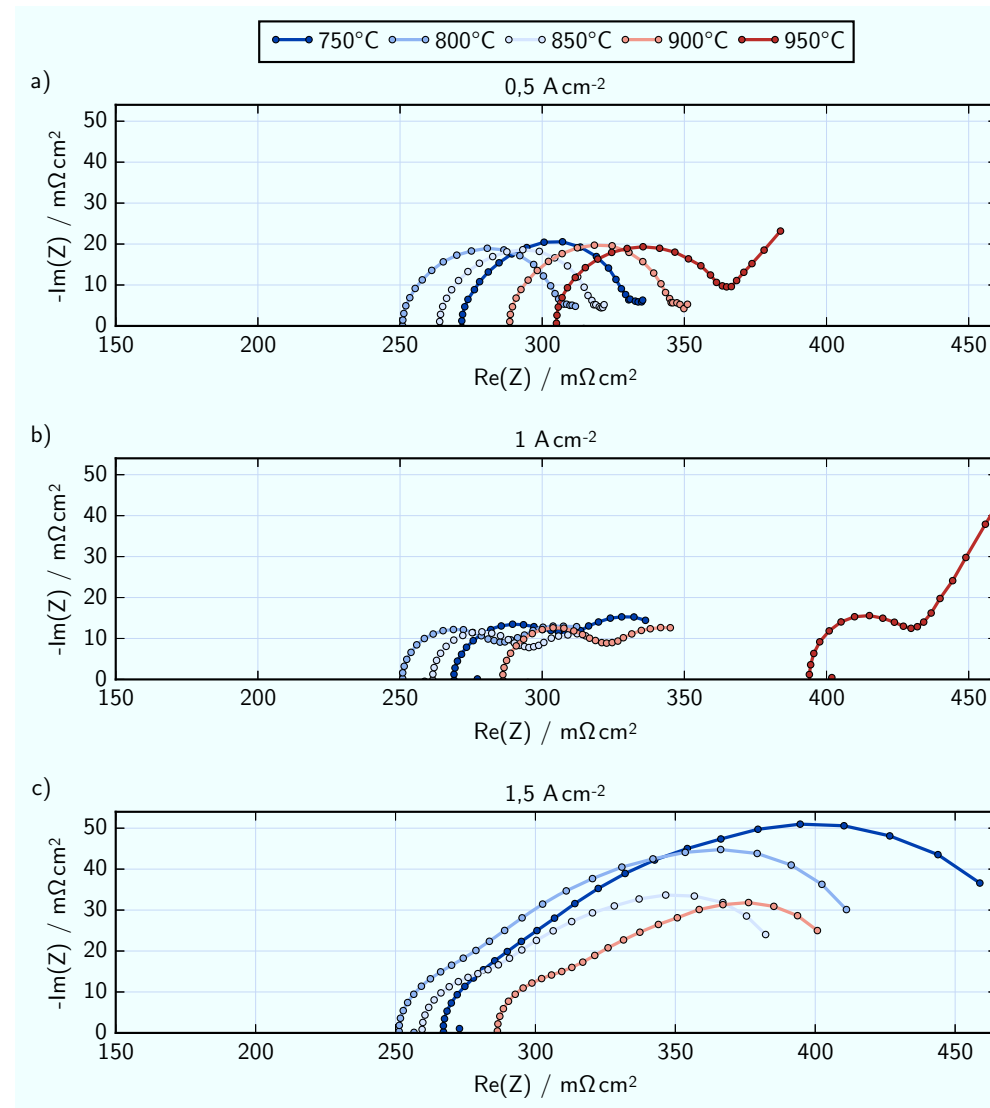


Abbildung 4.7.: Impedanzspektren der foliengegossenen Ti-PTL der Sintertemperaturen 750–950°C bei Stromdichten von a) $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, b) 1 A cm^{-2} , c) $1,5 \text{ A cm}^{-2}$

Die Zellspannung wird allerdings nicht nur durch den Stofftransport bestimmt, sondern auch durch weitere Faktoren. Die Aufteilung in die einzelnen Beiträge kann mit Hilfe der Impedanzspektroskopie näher analysiert werden. Die zu diesen Messungen zugehörigen Impedanz-

spektren für die Stromdichten von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, 1 A cm^{-2} und $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Wie in Abbildung 3.5 beschrieben entspricht der Schnittpunkt des hochfrequenten Teils des ersten Halbkreises dem ohmschen Widerstand R_{Ω} der Zelle. Man erkennt, dass die Zellen mit den Ti-PTL gesintert bei 800°C und 850°C auch den geringsten Zellwiderstand bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ von $251 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-2}$ und $264 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-2}$ aufweisen, und der Zellwiderstand der bei anderen Sintertemperaturen gesinterten Proben signifikant höher liegt. Bei einer Sintertemperatur von 950°C beträgt der Zellwiderstand $305 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-2}$, und somit 22% mehr als bei einer Sintertemperatur von 800°C . Außerdem fällt auf, dass alle Proben mit einer Sintertemperatur $< 950^{\circ}\text{C}$ bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ im Impedanzspektrum keinen zweiten Halbkreis zeigen, während die bei 950°C gesinterte Probe deutlich einen Ansatz zum zweiten Halbkreis zeigt, was auf Stofftransportprobleme in der Zufuhr der Reaktanden hindeutet. Bei höheren Stromdichten zeigen aber auch die anderen PTL deutliche zweite Halbkreise, also zeigen auch diese Proben Stofftransportprobleme, die mit steigender Stromdichte zunehmen. Die deutliche Erhöhung des Widerstands der bei 950°C gesinterten Probe ist derzeit noch nicht geklärt. Der Effekt des Anstiegs des Zellwiderstands unter Wasserverarmung, also bei Stofftransportproblemen in der Zufuhr der Reaktanden, wurde aber auch von Sun et al. [137] experimentell beobachtet.

Eine genauere Analyse der durch die Stofftransporthemmung hervorgerufenen Überspannung der Zelle, also der Stofftransportüberspannung, kann mittels der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Aufschlüsselung der gemessenen Zellspannung in die einzelnen Beiträge durchgeführt werden. Hierzu wird Gleichung 2.14 näher betrachtet, in welcher die einzelnen Beiträge zur Zellspannung aufgeführt sind. Im Folgenden wird die Überspannung resultierend aus dem Stofftransport η_{ST} aus den in Abbildung 4.5 dargestellten Zellspannungen und den in Abbildung 4.7 gezeigten Impedanzspektren, konkret der ohmschen Widerstände R_{Ω} , berechnet. Hierzu werden an Gleichung 2.14 Vereinfachungen vorgenommen. Ohne weitere über die Zellspannungen und Zellimpedanzen hinausgehenden Informationen kann die Aktivierungsüberspannung nicht in die anodischen und kathodischen Beiträge aufgeteilt werden, weshalb im Folgenden nur eine Aktivierungsüberspannung η_{Akt} betrachtet wird, die beide Beiträge vereint. Gemäß der Nernst-Gleichung 2.13 ist die Zellspannung abhängig von den Partialdrücken der Reaktanden und der Produkte. Im dem Fall, dass Wasser überall verfügbar ist, ist der Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. Durch das an der Katalysatorschicht entstehende Gas kann es aber prinzipiell sein, dass nicht überall Wasser gleichmäßig vorhanden ist, der Partialdruck des zugeführten Wassers also kleiner als eins sein kann. Da aber kein Wissen über den lokalen Partialdruck vorliegt, kann dieser Beitrag auch nicht weiter aufgeschlüsselt werden, und wird daher nicht weiter betrachtet. Es ergibt sich also vereinfacht aus Gleichung 2.14

$$E_{\text{Zell}} = E_0 + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{Akt}} + \eta_{\text{ST}} \quad (4.1)$$

Daraus ergibt sich dann mit der Tafel-Gleichung 2.18 für die Aktivierungsüberspannung und Gleichung 2.15 für den ohmschen Beitrag für η_{ST} die Gleichung

$$\eta_{\text{ST}} = E_{\text{Zell}} - E_0 - R_{\Omega} \cdot j - a - b \cdot \log(j) \quad (4.2)$$

wobei E_0 die reversible Zellspannung, j die Stromdichte, R_{Ω} der reelle Zellwiderstand, sowie a und b die Parameter der Tafel-Gleichung 2.18 sind.

Dabei wurde ausgehend von den vorliegenden Zellspannungen und Zellimpedanzen wie folgt

vorgegangen, um den Beitrag η_{ST} zu quantifizieren:

1. Aus den Impedanzspektren in Abbildung 4.7 wurde für die einzelnen Stromdichten der ohmsche Zellwiderstand R_{Ω} als der Schnittpunkt des hochfrequenten Teils des ersten Halbkreises mit der Achse $Re(Z)$ bestimmt.
2. Diese reellen Widerstände wurden auf den kompletten Stromdichtebereich interpoliert und mit den Stromdichten, bei denen die Zellspannungen gemessen wurden, multipliziert, und somit der gesamte ohmsche Spannungsabfall η_{ohm} berechnet. Die Korrektur der Zellspannung E_{Zell} um η_{ohm} , also $E_{Zell} - \eta_{ohm}$, ergibt dann die iR-freie Zellspannung $E_{Zell}^{iR-frei}$.
3. Von $E_{Zell}^{iR-frei}$ wurde die reversible Zellspannung E_0 subtrahiert. Diese weist bei 80°C einen Wert von 1,18V auf, berechnet mittels Gleichung 2.12 (vgl. Abschnitt A.2).
4. An diese iR-freie um E_0 korrigierte Spannung wurde im Stromdichtebereich $j < 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ die Tafel-Gleichung 2.18 gefittet, jeweils individuell für jede der verschiedenen PTL-Proben. Die so erhaltene Aktivierungsüberspannung wurde von der Spannung subtrahiert, sodass der resultierende Wert die Überspannung durch den Stofftransport η_{ST} widerspiegelt.

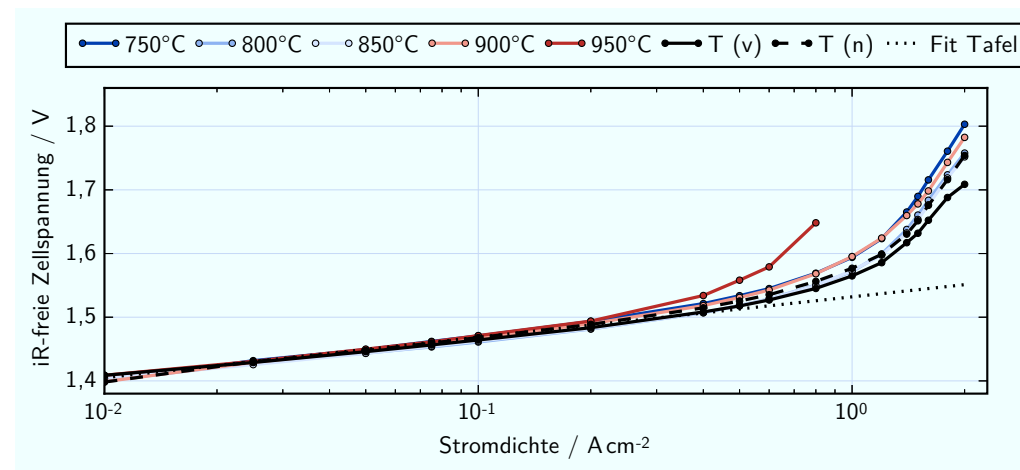


Abbildung 4.8.: Logarithmische Auftragung der iR-freien Zellspannung für die bei Temperaturen von 750–950°C gesinterten foliengegossenen Titan-PTL sowie für Toray-Papier. Gepunktete Linie: Aktivitätsüberspannung η_{Akt} nach Tafel-Gleichung 2.18

In Abbildung 4.8 sind die sich ergebenden iR-freien Zellspannungen der Zellen mit den verschiedenen Materialien in logarithmischer Darstellung gezeigt, zusammen mit einer gepunkteten Geraden, die die aus der Tafelgleichung resultierende Kurve repräsentiert. Man erkennt, dass die Kurven der Zellen höhere iR-freie Zellspannungen aufweisen als rein von der Tafelgleichung zu erwarten wäre, beginnend bei Stromdichten im Bereich $> 0,1 \text{ A cm}^{-2}$. Diese zusätzlichen Überspannungen entsprechen dann den Stofftransportüberspannungen η_{ST} . Diese sind in Abbildung 4.9 noch einmal um den Beitrag der Aktivierungsüberspannung η_{Akt} korrigiert dargestellt. Es zeigt sich, dass auch die Stofftransportüberspannung der bei 800°C und

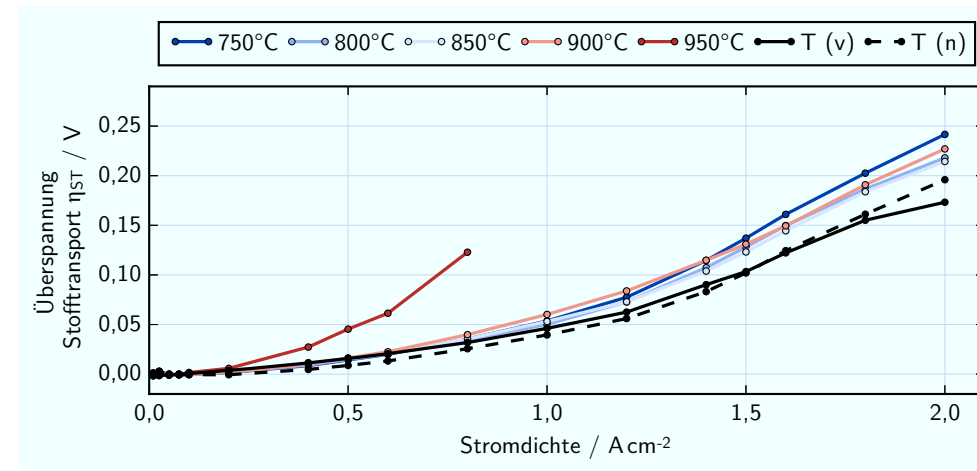


Abbildung 4.9.: Stofftransportüberspannung η_{ST} der bei Temperaturen von 750–950 °C gesinterten foliengegossenen Titan-PTL sowie des Toray-Papier über der Stromdichte aufgetragen

850 °C gesinterten Proben am geringsten ist im Vergleich zu den anderen Sintertemperaturen. Insbesondere zeigt sich auch, dass die bei 750 °C gesinterte Probe bei 2 A cm⁻² eine um 13 % größere Stofftransportüberspannung aufweist im Vergleich zu der bei 850 °C gesinterten Probe. Dies bedeutet also, dass eine Porosität von 32 % ($T_{\text{sinter}} = 750\text{ °C}$) im Vergleich zu 27 % ($T_{\text{sinter}} = 850\text{ °C}$) für eine um 13 % größere Stofftransportüberspannung sorgt.

Im nächsten Unterkapitel werden die foliengegossenen gesinterten Titanplatten auch mit den anderen in Abschnitt 3.1 genannten alternativen Ansätzen verglichen, und insbesondere auch in Abbildung 4.14 die Stofftransportüberspannung η_{ST} sowie in Abbildung 4.15 die ohmsche Überspannung η_{ohm} für die verschiedenen Materialien aufgezeigt und für die foliengegossenen gesinterten Titanplatten über der Sinteremperatur aufgetragen.

4.2. Vergleich unterschiedlicher Transportschichten

Die Polarisationskurven der in diesem Unterkapitel zusätzlich untersuchten Strukturen des Streckgitters sowie der Faserstruktur sind zusammen mit der besten Probe aus der zuvor gezeigten Messreihe der Variation der Sinteremperatur, also bei $T_{\text{sinter}} = 800\text{ °C}$, sowie des Toray-Papiers in Abbildung 4.10 aufgetragen. Man erkennt, dass die Zelle mit Toray-Papier auf der Anode die niedrigste Zellspannung aufweist, und das Streckgitter bei Stromdichten größer 1,5 A cm⁻² die gleichen Zellspannungen wie das Toray-Papier. Im Vergleich dazu liegt die bei 800 °C gesinterte foliengegossene Struktur bei höheren Zellspannungen, und die Faserstruktur liegt bei noch einmal höheren Zellspannungen.

Abbildung 4.11 zeigt die gemessenen Impedanzspektren für die bei 800 °C gesinterte Probe, der alternativen Materialien des Streckgitters sowie der Faserstruktur, und zum Vergleich die

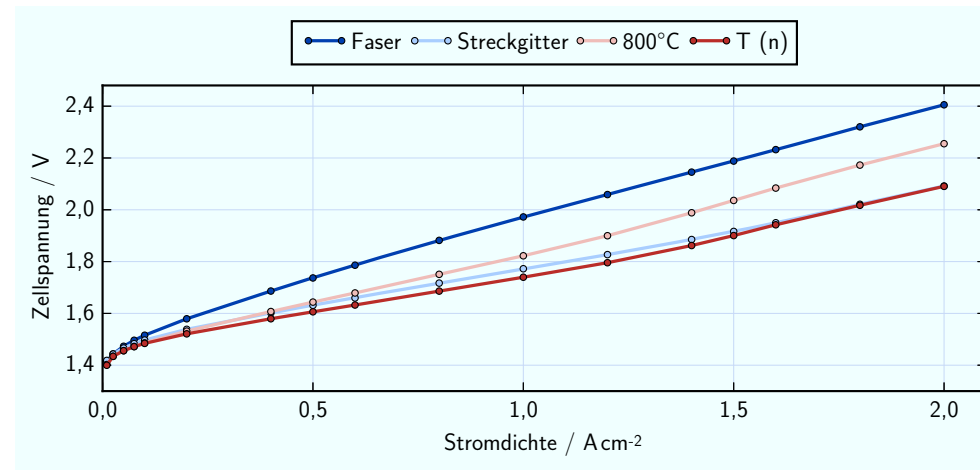


Abbildung 4.10.: Polarisationskurven des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier T(n)

Messwerte der mit einer Lage Toray-Papier aufgebauten Zelle. Die Spektren sind wieder für die Stromdichten $0,5\text{Acm}^{-2}$, 1Acm^{-2} und $1,5\text{Acm}^{-2}$ gezeigt.

Man sieht bei allen Stromdichten, dass sich die ohmschen Zellwiderstände deutlich unterscheiden. Das Toray-Papier sorgt für den niedrigsten Zellwiderstand von $161\text{m}\Omega\text{cm}^{-2}$ bei $0,5\text{Acm}^{-2}$, was somit 36% kleiner ist als der Zellwiderstand der foliengegossenen gesinteren Probe mit $T_{\text{sinter}} = 800^\circ\text{C}$.

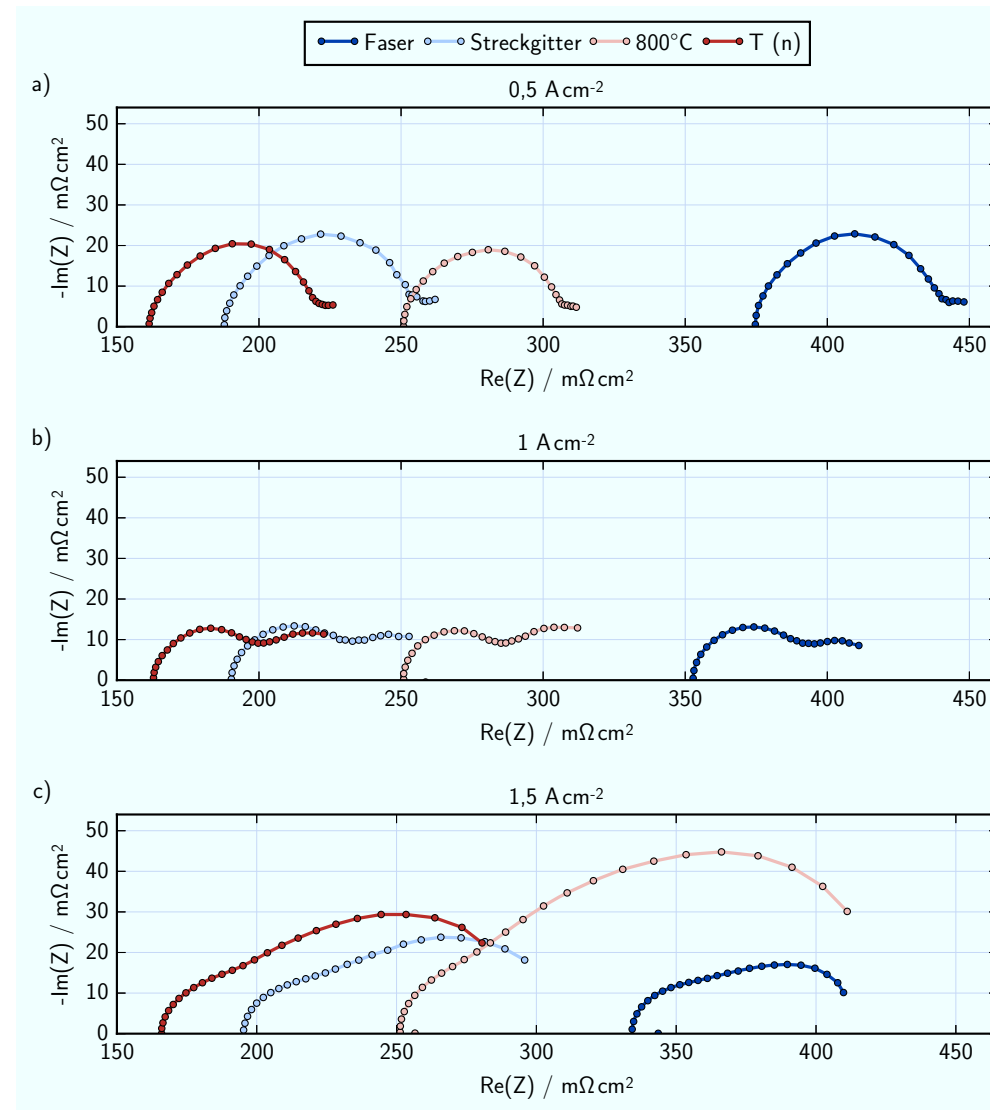


Abbildung 4.11.: Impedanzspektren des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier bei Stromdichten von a) $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, b) 1 A cm^{-2} , c) $1,5 \text{ A cm}^{-2}$

4.2 Vergleich unterschiedlicher Transportschichten

Analog zur Diskussion im vorherigen Abschnitt ist in Abbildung 4.12 die iR-freie Zellspannung über der Stromdichte aufgetragen, wobei die gestrichelte Linie wiederum den Fit der Tafelgleichung darstellt.

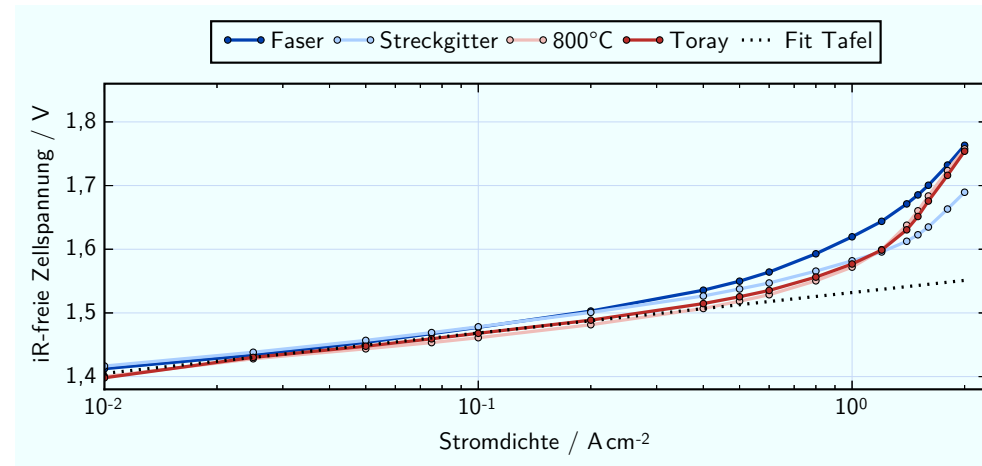


Abbildung 4.12.: Logarithmische Auftragung der iR-freien Zellspannung des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier. Gepunktete Linie: Aktivitätsüberspannung η_{Akt} nach Tafel-Gleichung 2.18

Die aus diesen Betrachtungen gemäß des zuvor erläuterten Prozederes bei der Anwendung des Kennlinienmodells resultierenden Stofftransportüberspannungen sind in Abbildung 4.13 über der Stromdichte aufgetragen. Hierbei erkennt man sehr gut, dass die Stofftransportüberspannungen für die Faserstruktur nahezu linear mit der Stromdichte ansteigen, während sie für die foliengegossene gesinterte Struktur sowie für Toray-Papier bei größeren Stromdichten einen deutlich stärkeren Anstieg zeigten. Wenn man diesen Verlauf extrapolieren könnte in den Stromdichtebereich $> 2 \text{ A cm}^{-2}$, könnte die Faserstruktur in diesem Stromdichtebereich geringere Stofftransportüberspannungen ermöglichen als die bei 800 °C gesinterte Struktur.

In Abbildung 4.14 sind die berechneten Stofftransportüberspannungen dargestellt, einerseits in Abbildung 4.14a) für die foliengegossenen gesinterten Strukturen in Abhängigkeit von der Sintertemperatur, andererseits in Abbildung 4.14b) für die anderen Materialien des Toray-Papiers, des Streckgitters sowie der Faserstruktur. Man erkennt auch hier, dass das foliengegossene gesinterte Material bei einer Sintertemperatur von 850 °C die geringsten Stofftransportüberspannungen aufweist, während die in Abbildung 4.14b) dargestellten Materialien deutlich darunter liegen, und das Streckgitter die geringsten Stofftransportüberspannungen aufweist.

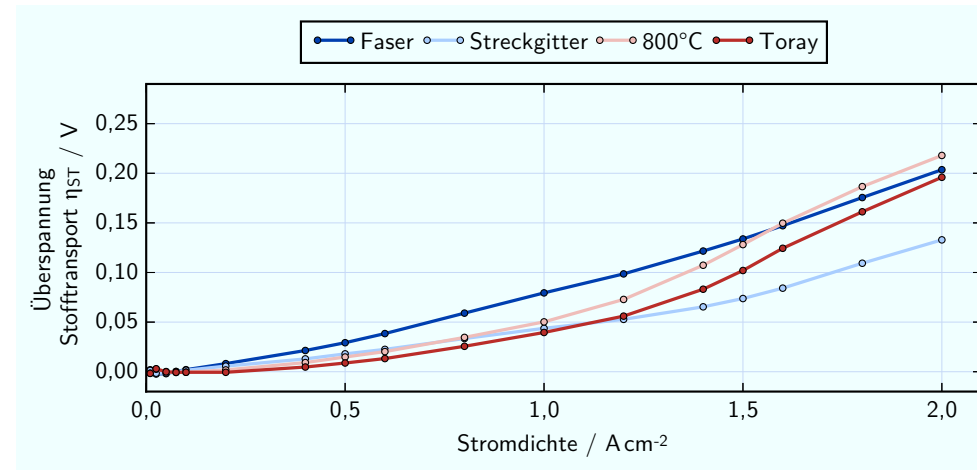


Abbildung 4.13.: Stofftransportüberspannung η_{ST} des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier über der Stromdichte aufgetragen

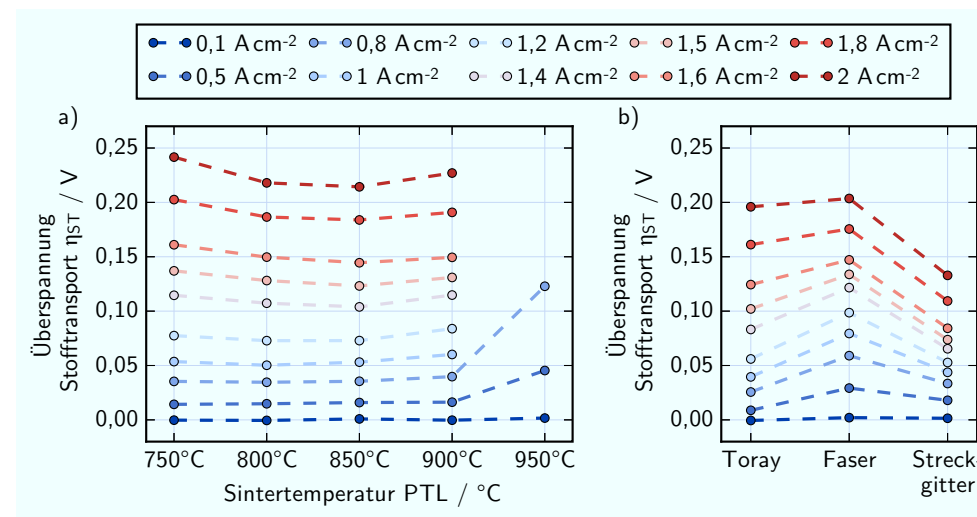


Abbildung 4.14.: Stofftransportüberspannung η_{ST} a) über der Sintertemperatur von 750–950°C der gesinterten PTL aufgetragen, b) für Streckgitter, Faserstruktur und Toray-Papier

Abbildung 4.15 zeigt in einer zu Abbildung 4.14 analogen Darstellung die ohmsche Überspannung der verschiedenen Materialien für verschiedene Stromdichten. Aus Abbildung 4.15a) erkennt man, dass das foliengegossene gesinterte Material der Sintertemperatur 800°C die geringsten ohmschen Überspannungen aufweist. Abbildung 4.15b) zeigt, dass die Faserstruktur die stärksten ohmschen Überspannungen aufweist, die auch größer sind als die der foliengegossenen gesinterten Strukturen, während die Überspannungen des Toray-Papiers sowie des Streckgitters geringer sind als diese. Insgesamt sieht man auch, dass die ohmschen Überspannungen der foliengegossenen gesinterten Strukturen mehr als doppelt so groß sind wie die entsprechenden Stofftransportüberspannungen aus Abbildung 4.14a), ebenso für das Streckgitter, während sie bei der Faserstruktur mehr als dreimal so groß, und bei dem Toray-Papier mehr als 50% größer sind. Damit dominiert dieser Anteil das Verhalten in der Polarisationskurve in Abbildung 4.10.

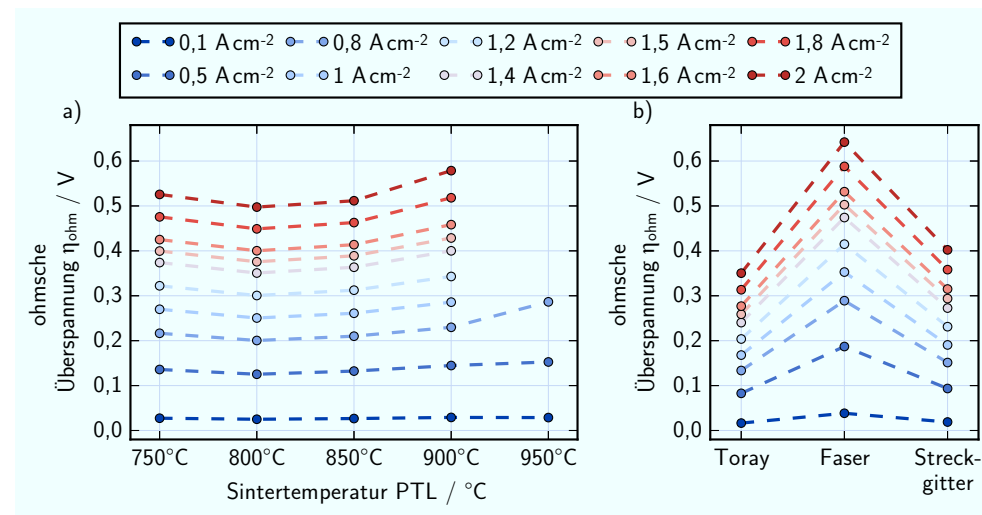


Abbildung 4.15.: Ohmsche Überspannung η_{ohm} a) über der Sintertemperatur von 750–950°C der gesinterten PTL aufgetragen, b) für Streckgitter, Faserstruktur und Toray-Papier

In Abbildung 4.16 ist die um den ionischen Beitrag der Membran korrigierte, somit rein elektrische ohmsche Überspannung η_{ohm}^{el} für die verschiedenen Strukturen in einer analogen Darstellung aufgetragen. Hierzu wurde der Spannungsabfall η_{ohm}^{mem} rein über die Membran von der gesamten ohmschen Überspannung η_{ohm} subtrahiert. Dabei wurde für η_{ohm}^{mem} eine Leitfähigkeit der Membran von $\sigma = 0,159\ S\ cm^{-1}$ aus Experimenten von Nafion eingelegt in Wasser bei 80°C zugrunde gelegt [275] (Rechnung vgl. Abschnitt A.2) sowie eine Dicke der geschwollenen Membran von 208 μm [276], und daraus der Spannungsabfall gemäß des ohmschen Gesetzes berechnet. Hierbei muss aber berücksichtigt werden, dass der Anstieg der gesamten ohmschen Überspannung η_{ohm} und somit der Anstieg des Zellwiderstands, insbesondere bei höheren Sintertemperaturen wie 950°C, ein Hinweis auf einen Wassermangel darstellt, so wie es auch von Sun et al. beobachtet wurde [137]. Im Fall eines Wassermangels kann aber nicht davon ausgegangen werden, dass die Leitfähigkeit der in der Zelle verbauten Membran derjenigen einer in Wasser eingelegten Membran entspricht, und somit kann der

zuvor verwendete Literaturwert [275] für diese Messpunkte nicht verwendet werden. Somit muss die Gültigkeit dieser Betrachtung auf die in Abbildung 4.16 dargestellten Stromdichten eingeschränkt werden, und von einer Gültigkeit für das Material der Sintertemperatur 950°C bei Stromdichten größer $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ ist deshalb nicht auszugehen.

Anhand dieser Darstellung lässt sich das Verhältnis der rein ionischen zur rein elektrischen ohmschen Überspannung besser verstehen. Für die foliengegossenen gesinterten Strukturen sind die absoluten Werte der beiden Anteile sehr vergleichbar, wobei bei einer Sintertemperatur von 800°C der ionische Anteil überwiegt, bei einer Sintertemperatur von 900°C jedoch der elektrische Anteil. Bei den alternativen Strukturen ist das Verhältnis deutlich, so ist bei dem Toray-Papier und Streckgitter der ionische Anteil dominierend, während bei der Faserstruktur der elektrische Anteil dominiert.

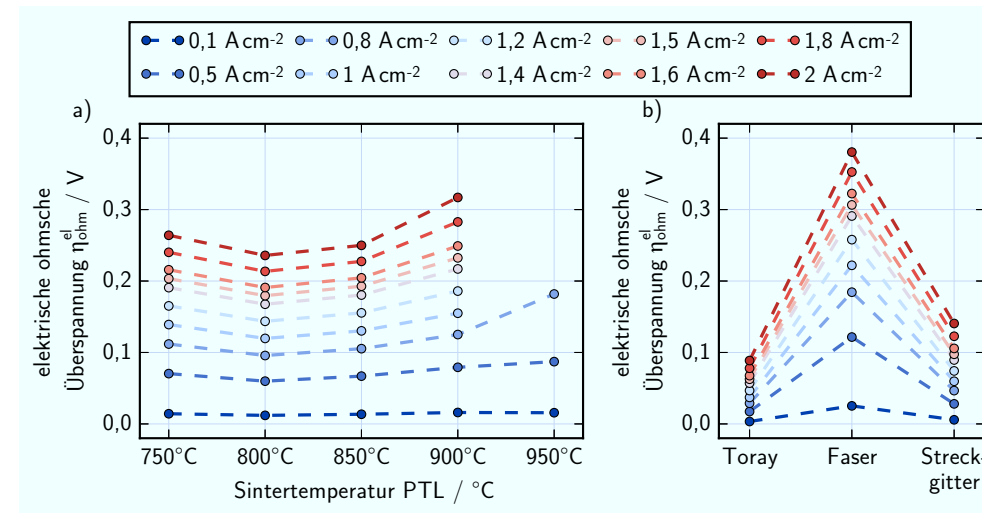


Abbildung 4.16.: Rein elektrisch ohmsche Überspannung η_{ohm}^{el} ohne den ionischen Anteil der Membran η_{ohm}^{mem} , a) über der Sintertemperatur von 750–950°C der gesinterten PTL aufgetragen, b) für Streckgitter, Faserstruktur und Toray-Papier

In Abbildung 4.17 sind die gemessenen Zellspannungen sowie die einzelnen Beiträge zur Zellspannung aus dem Kennlinienmodell gemäß Gleichung 4.1 noch einmal für jedes Material einzeln dargestellt. Gezeigt sind die reversible Zellspannung E_0 , die dazu addierte Aktivierungsüberspannung η_{Akt} , die aus dem Fit an die Tafel-Gleichung erhalten wurde, sowie der dazu addierte ohmsche Beitrag η_{ohm} aus der Impedanzmessung. Zum Vergleich ist außerdem der Spannungsabfall η_{ohm}^{mem} rein über der Membran gezeigt, der wie zuvor beschrieben berechnet wurde. Die Differenz $\eta_{ohm}^{el} = \eta_{ohm} - \eta_{ohm}^{mem}$ lässt Rückschlüsse über die weiteren ohmschen Verluste innerhalb der Zelle zu, die unter anderem bedingt sein können durch Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Bauteilen und durch Leitungsverluste in der Querleitung über die Katalysatorschicht. Eine Katalysatorschicht weist typischerweise eine geringere elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zur PTL auf, da die einzelnen Katalysatorpartikel auf der Anode meist nicht geträgert sind und die IrO_2 -Partikel nicht fest miteinander verbunden sind, wodurch es zu Spannungsabfällen über der Katalysatorschicht kommen kann, wenn diese mit nur

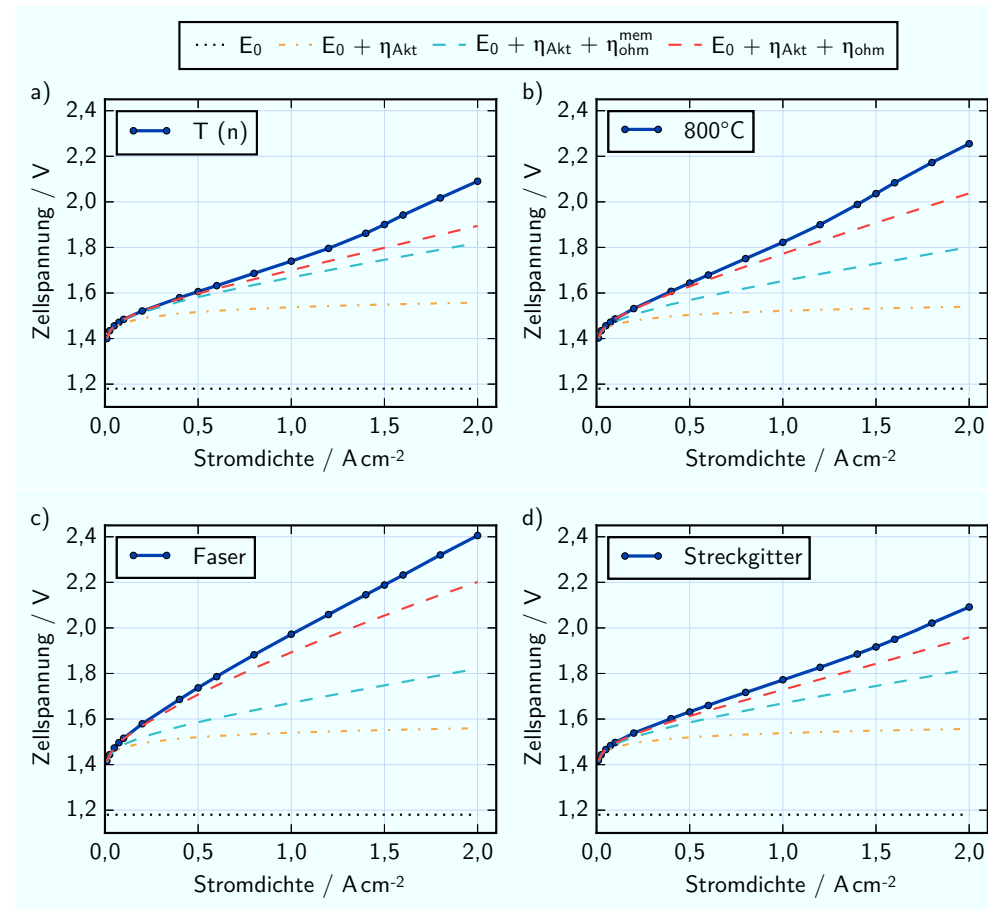


Abbildung 4.17.: Kennlinien mit den einzelnen Beiträgen zur Überspannung aus Gleichung 4.1. a) Toray, b) Sintermaterial bei $T_{sinter} = 800^{\circ}\text{C}$, c) 3 lagiges Streckgitter, d) Faserstruktur

wenigen Kontakten beziehungsweise mit Kontakten größeren Zwischenabstands kontaktiert wird. So weisen die Fasermaterialien/Streckmetalle, wie zuvor dargestellt, Abstände zwischen den einzelnen Kontaktbereichen von bis zu $600\ \mu\text{m}$ auf, während die gesinterten Materialien Porengrößen und damit freie Öffnungen zur Katalysatorfläche von nur wenigen μm aufweisen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Kontaktierung der Katalysatorschicht bei den foliengegossenen gesinterten Strukturen besser ist als bei den Streckgittern beziehungsweise Faserstrukturen. Dies könnte erklären, dass die foliengegossene Struktur eine geringere ohmsche Überspannung aufweist als die Faserstruktur. Im Fall des Streckgitters könnte es hingegen sein, dass die Kontaktierung zur Bipolarplatte, wie zuvor schon diskutiert, aufgrund des höheren Anpressdrucks an den wenigen Kontaktpunkten zu geringeren Kontaktwiderständen führt, die etwaige Kontaktwiderstände zur Katalysatorschicht aufgrund der größeren Öffnungen im Vergleich zur foliengegossenen gesinterten Struktur überkompensiert.

Die trotz der hohen Porosität von Toray-Papier zu anderen metallischen Materialien ähnlich hohen Stofftransportüberspannungen könnten über die unterschiedlichen Benetzungseigenschaften begründet werden. Während Titan hydrophil ist mit Kontaktwinkeln von 62° [42], weist eine einzelne Faser einer Toray TGP-H120 einen Kontaktwinkel von $80,3 \pm 0,2^\circ$ [41] auf, der damit deutlich höher ist. Gemäß der Darstellung in Unterabschnitt 2.3.3 würde eine Blasenbildung nahe der Elektrodenoberfläche stattfinden, und diese war hier identisch für Toray-Papier und für die anderen Strukturen. Eine etwaige sich nahe der Elektrodenoberfläche gebildete Blase könnte in Berührung mit der PTL kommen, wovon auszugehen ist, wenn man die typischen Blasengrößen wie in Unterabschnitt 2.3.3 genannt mit den Porenradien in Toray-Papier vergleicht, und somit würden die Oberflächeneigenschaften der PTL eine Rolle spielen.

Es wurden auch verschiedene Orientierungen der Zellen während des Betriebs getestet, also ein aufrechter Betrieb, in dem die Strömungsführung in der Vertikalen verlief (wie in Abbildung 3.7) dargestellt und ein liegender Betrieb, in dem die Strömungsführung in der Horizontalen verlief und die CCM angeordnet war wie in Abbildung 3.7, wobei sich die Anode oben befand, und die Kathode unten. Die Unterschiede in der gemessenen Spannung bewegen sich im Bereich $< 10\text{mV}$ (absolut) und $< 1\%$ (relativ). Die Unterschiede zwischen beiden Orientierungen der Zellen können deshalb als im Messfehler liegend interpretiert werden, innerhalb der Fehlergrenzen weist die Zelle also unabhängig von der Orientierung die gleiche Zelleffizienz auf.

4.2.1. Materialauswahl für weitere Untersuchungen

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse zu den einzelnen Materialien bergen relevante Implikationen für den möglichen Einsatz dieser Materialien in der PEL beziehungsweise für weitere Untersuchungen, um die Materialien hinsichtlich ihrer einzelnen Eigenschaften zu verbessern. Betrachtet man nur die foliengegossenen gesinterten Strukturen, so fällt auf, dass sowohl die ohmschen Überspannungen als auch die Stofftransportüberspannungen und somit die Gesamtzellspannung abhängig sind von der Sintertemperatur der Materialien, und somit von der Porosität beziehungsweise der Porenstruktur der Materialien. Dabei ist insbesondere der Übergang in einen Bereich starker Stofftransportüberspannungen mit erhöhter Sintertemperatur, insbesondere bei der Struktur der Sintertemperatur 950°C interessant, da dieser Übergang eine Reduktion der Zelleffizienz der PEL bedeutet. Somit ist dieser Übergang für praktische Anwendungen sehr relevant.

Die foliengegossenen gesinterten Strukturen wiesen ebenfalls höhere Stofftransportüberspannungen auf im Vergleich zu den anderen alternativen Materialien, weshalb es auch interessant ist, die Stofftransportprozesse in diesen Materialien besser zu verstehen, um dann darauf aufbauend auf eine Reduzierung dieser hinzuwirken. Betrachtet man nur die mit den hier diskutierten Untersuchungen erzielten Zellspannungen (Abbildung 4.10), so erzielte die Zelle mit Toray-Papier auf der Anode die höchste Zelleffizienz. Toray-Papier besteht allerdings aus Kohlenstoff, während die anderen Strukturen aus Titan bestehen, und wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, werden auf der Anode in der PEL typischerweise keine Kohlenstoff-basierten Materialien eingesetzt, da es bei diesen Materialien zu einer Oxidation zu CO_2 kommt, wodurch sie nicht langzeitstabil sind [8]. Deshalb werden diese Materialien hier nicht weiter

untersucht, da sie für die reale Anwendung keine praktische Relevanz haben. Eine vergleichbare Zelleffizienz wurde mit den Streckgittern erzielt. Diese sind somit für den realen Einsatz interessant, da sie im Vergleich zu den foliengegossenen gesinterten Strukturen geringere Stofftransportüberspannungen sowie geringere ohmsche Überspannungen aufweisen. Ein potentiell Problem bei diesen Strukturen können allerdings die vergleichsweise großen Öffnungen von $150\ \mu\text{m}$ zur Membranseite darstellen (vgl. Abschnitt 3.1), die um einen Faktor von ungefähr 25 größer sind als die mittleren Porengrößen der foliengegossenen gesinterten Strukturen (vgl. Abbildung 4.3). In einem Differenzdruckbetrieb eines realen Systems würde die Anodenseite ohne Druck, die Kathodenseite unter Druck betrieben werden. In diesem Modus müssen die auf der Anodenseite verwendeten Komponenten die Membran stabilisieren können. Insofern ist es für reale Systeme interessant, Verbundstrukturen aus Streckgittern und foliengegossenen gesinterten Titanstrukturen zu verwenden. Hierfür ist ein besseres Verständnis der lokalen Stofftransportvorgänge in den foliengegossenen gesinterten Titanstrukturen relevant, weshalb diese im folgenden Kapitel weiter untersucht werden, um darauf basierend die Materialien verbessern zu können.

4.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die im vorherigen Kapitel identifizierten Fertigungsansätze für die PTL der PEL untersucht und hinsichtlich ihrer Eignung für reale PEL-Systeme diskutiert. Dabei wurden in Abschnitt 4.1 zuerst die foliengegossenen Materialien charakterisiert, sowohl ex-situ als auch in-situ. Bei den ex-situ Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Porosität der Strukturen, der mittlere Porenradius sowie die Permeabilität eine Funktion der Sinter Temperatur im Bereich $750\text{--}950\ ^\circ\text{C}$ bei gleicher Sinterdauer sind, und höhere Sintertemperaturen geringere Porositäten, geringere mittlere Porenradien sowie geringere Permeabilitäten bedingen. In den in-situ Untersuchungen wurde festgestellt, dass die bei $800\text{--}850\ ^\circ\text{C}$ gesinterten Strukturen, welche Porositäten von $27\text{--}30\%$ und mittlere Porenradien von $3,0\text{--}3,1\ \mu\text{m}$ zeigten, die höchste Zelleffizienz aufwiesen. Im darauf folgenden Abschnitt 4.2 wurden die gemessenen Überspannungen im Zellbetrieb der foliengegossenen Materialien mit Faser- und Streckgittermaterialien sowie Toray-Papier mittels eines Kennlinienmodells in die einzelnen Beiträge aufgeteilt und basierend auf diesem diskutiert. Die beste Zelleffizienz erzielte die Zelle mit Toray-Papier auf der Anode, wobei das Streckgitter eine vor allem bei höheren Stromdichten nahezu identische Zelleffizienz ermöglichte. Die beste foliengegossene gesinterte Probe wies im Vergleich schlechtere Zelleffizienzen auf, während die Faserstruktur noch schlechtere Zelleffizienzen bewirkte. Auch bei den einzelnen Überspannungsbeiträgen (ohmsch, Stofftransport) wies das Streckgitter geringere Beiträge auf als die foliengegossene Struktur. Da es aber für reale Anwendungen der PEL interessant sein kann, für den Differenzdruckbetrieb ein Verbundmaterial aus beispielsweise einem Streckgitter und einer foliengegossenen gesinterten Struktur zu verwenden, ist es relevant, die Stofftransportprozesse in den foliengegossenen Strukturen besser zu verstehen, um dann darauf aufbauend diese Materialien zu verbessern. Entsprechend werden in den folgenden Kapiteln diese Strukturen tiefergehend untersucht.

5. Untersuchung der Stofftransportprozesse mittels Radiographie

Im vorherigen Kapitel wurden bei verschiedenen Sintertemperaturen gesinterte foliengegossene Titan-PTL ex-situ und in-situ in elektrochemischen Zellen charakterisiert. Dabei wurde eine Abhängigkeit der ohmschen Überspannung sowie der Stofftransportüberspannung und somit auch der gesamten Zelleistung von der Porenstruktur der PTL festgestellt. Die Stofftransportüberspannung in diesen Materialien war auch höher als die der alternativen Materialien der Streckgitter und der Faserstrukturen. Im Folgenden werden deshalb Experimente dargestellt, die mittels Radiographieuntersuchungen eine Visualisierung und Quantifizierung der Stofftransportprozesse beziehungsweise der räumlich aufgelösten Sättigung ermöglichen.

Zuerst behandelt dieses Kapitel in Abschnitt 5.1 die Ergebnisse der Synchrotronradiographieuntersuchungen von laufenden Elektrolysezellen. Abschnitt 5.2 behandelt dann die Ergebnisse der Neutronenradiographieuntersuchungen laufender Elektrolysezellen, sowohl in through-plane als auch in in-plane Richtung. Eine Zusammenfassung in Abschnitt 5.3 schließt das Kapitel ab.

5.1. Synchrotronradiographie

In diesem Abschnitt werden die am BESSY II durchgeführten Experimente und die erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Zum Schluss wird der Fehler bei der Messung diskutiert.

5.1.1. Untersuchung des Gastransports in Elektrolysezellen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zum Gastransport in Elektrolysezellen vorgestellt, die mittels der Synchrotronradiographie erzielt wurden. Eine schematische Darstellung des verwendeten Zellaufbaus sowie der Einfall- und Ausfallrichtungen der Strahlung ist in Abbildung 5.1 gegeben. Dabei wurden Experimente sowohl in through-plane als auch in in-plane Richtung durchgeführt, wofür unterschiedliche Kanalstrukturen verwendet wurden. Die verschiedenen Kanalstrukturen sind in Abbildung 3.8 sowie mit eingezeichneter Strahlrichtung in Abbildung 5.2 gezeigt, wobei die Einkanalmäanderstrukturen bei den in-plane Messungen in Abbildung 5.2 sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite verwendet wurden. Bei allen Experimenten in diesem Abschnitt wurde durchgehend eine Belichtungszeit von 5s verwendet.

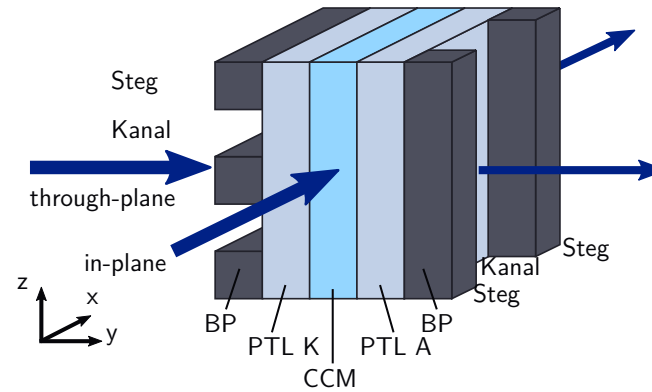


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des Zellaufbaus mit den Stegen der Kanalstruktur in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Die dunkelblauen Pfeile beschreiben die Ein- und Ausfallrichtung der Röntgenstrahlung in through-plane und in-plane Richtung

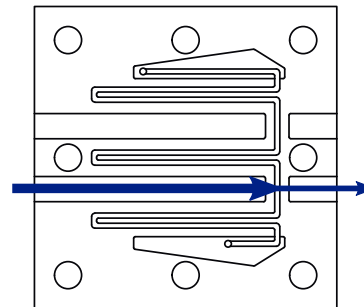


Abbildung 5.2.: Verwendete Kanalstruktur in der Bipolarplatte bei den Messungen mit Röntgenstrahlung bei Zelldesign 1. In-plane Struktur, die sowohl auf Anode als auch auf Kathode verwendet wurde, mit dem blauen Pfeil die Richtung des Strahls beschreibend

Wie bereits in Abschnitt 3.5 dargelegt, ist die Abschwächung der Röntgenstrahlung abhängig von den verwendeten Elementen in der PEL-Zelle. Bei 20keV beträgt der Abschwächungskoeffizient in Luft $0,001\text{cm}^{-1}$, in Wasser $0,810\text{cm}^{-1}$, in Graphit $0,999\text{cm}^{-1}$, in Titan $71,3\text{cm}^{-1}$, in den Katalysatormaterialien Platin und Iridium hingegen 1624cm^{-1} und 1650cm^{-1} [237]. Im Allgemeinen ist innerhalb der PTL ein Kontrast auf eine Änderung der Gas-Wasser-Verteilung aufgrund der unterschiedlichen Abschwächungskoeffizienten zu erwarten. Die anodenseitige PTL selbst besteht aber aus Titan, und der Abschwächungskoeffizient für Titan ist um drei Größenordnungen größer als für Wasser, und gemäß Gleichung 2.44 geht dieser exponentiell in die Gleichung für die Transmissionsänderung ein. Die resultierende vergleichsweise schwache Transmissionsänderung durch die Änderung der Gas- und Wasser-Verteilung innerhalb der PTL erschwert die Analyse dieser stark, vor allem wenn das Signal in das Verhältnis zum Fehler gesetzt wird, weshalb diese Analyse mit dieser Messmethode hier nicht durchgeführt wird. Stattdessen wurde der Gasblasenausstrag aus der kathodenseit-

tigen PTL in in-plane Richtung untersucht. Diese Untersuchungen sind im Folgenden (vgl. Abbildung 5.1) beschrieben.

Hierbei war die Zelle mit einer Toray-PTL auf der Kathode und einer kommerziellen pulvergesinterten Titan-PTL auf der Anode aufgebaut. Bei diesen Experimenten wurde der Grenzbereich zwischen der PTL auf der Kathode und der Kanalstruktur hinsichtlich des Austritts des produzierten Gases aus der PTL untersucht. In Abbildung 5.3 ist eine zeitliche Abfolge von Radiographieaufnahmen zu sehen, die das Wachstum einer Blase bis zu einem kritischen Durchmesser zeigt, bei dem sich die Blase von der PTL-Grenzfläche ablöst ($t = 50\text{s}$), mit der Wasserströmung im Kanal fortgetragen wird, und sich eine neue Blase an der Grenzfläche ausbildet ($t = 60\text{s}$). Die zeitliche Entwicklung des Blasendurchmessers bis zum Ablösen von der PTL an der in Abbildung 5.3 gezeigten Stelle ist in Abbildung 5.4 für die Stromdichten 10mAcm^{-2} , 75mAcm^{-2} und 200mAcm^{-2} graphisch dargestellt.

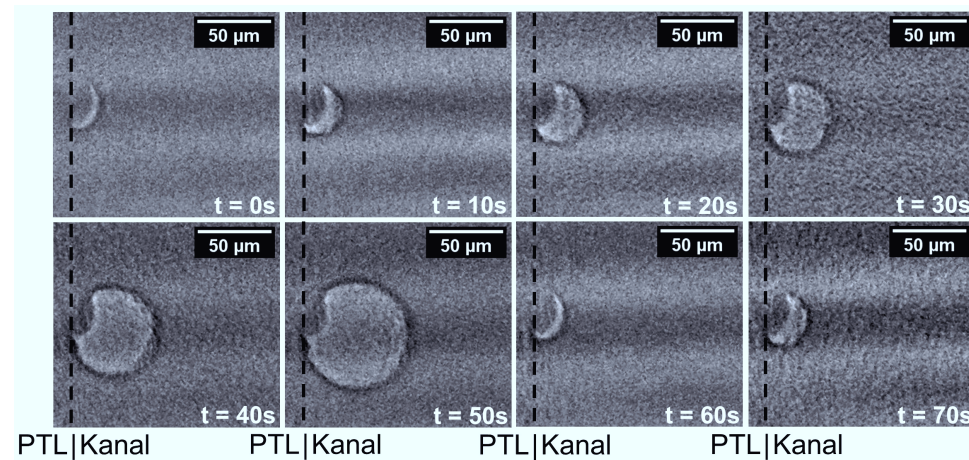


Abbildung 5.3.: Visualisierung des Wachstums einer Gasblase an der Grenzfläche zwischen PTL und Kanalstruktur auf der Kathode bis zu einem kritischen Durchmesser, bei dem sich die Blase in den Kanal ablöst ($t = 50\text{s}$) und sich eine neue Blase bildet ($t = 60\text{s}$). Zellbetrieb bei 10mAcm^{-2} bei einer Flussrate von $1,5\text{mlmin}^{-1}\text{cm}^{-2}$, in-plane Darstellung, Strömung von unten nach oben

| durchschnittliche Stromdichte | durchschnittlicher Blasendurchmesser bei Ablösung | Periodizität der Blasenbildung | ausgestoßene Stoffmengen des Gases | Hypothetische Stromdichte |
|-------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| 10mAcm^{-2} | $73 \pm 7\mu\text{m}$ | $60 \pm 6\text{s}$ | $6,6 \cdot 10^{12}\text{mol s}^{-1}$ | 168mAcm^{-2} |
| 75mAcm^{-2} | $61 \pm 8\mu\text{m}$ | $45 \pm 6\text{s}$ | $5,1 \cdot 10^{12}\text{mol s}^{-1}$ | 129mAcm^{-2} |
| 200mAcm^{-2} | $51 \pm 3\mu\text{m}$ | $23 \pm 6\text{s}$ | $5,9 \cdot 10^{12}\text{mol s}^{-1}$ | 151mAcm^{-2} |

Tabelle 5.1.: Blasendurchmesser bei Ablösung und Periodizität der Blasenbildung aus der zeitlichen Entwicklung der Gasblasen wie in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Berechnung der ausgestoßenen Gasmengen und hypothetischen Stromdichten ist im Text diskutiert.

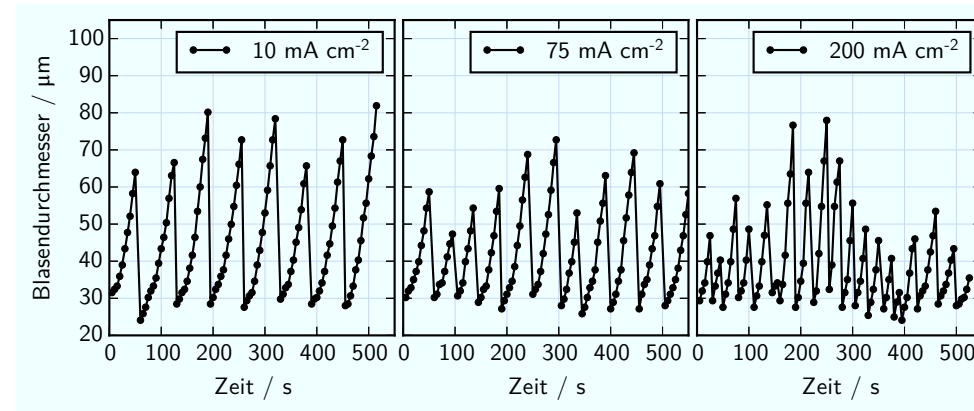


Abbildung 5.4.: Zeitliche Entwicklung des Durchmessers einer einzelnen Gasblase auf der Kathode bei Stromdichten von a) 10 mA cm^{-2} , b) 75 mA cm^{-2} , c) 200 mA cm^{-2}

Die abgelesenen Blasendurchmesser bei Ablösung sowie die Periodizität der Blasenbildung an der Grenzfläche PTL-Kanal, wie sie aus Abbildung 5.4 abgelesen werden kann, ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Es kann festgestellt werden, dass die Periodizität für steigende Stromdichten sinkt, sowie auch der durchschnittliche Blasendurchmesser bei Ablösung sinkt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der steigende Gasanteil im Kanal bei steigender Stromdichte, da die Beobachtungsstelle nicht komplett am Kanalbeginn gewählt werden konnte. Somit würde die Flussrate durch den höheren Gasanteil insgesamt steigen, was diesen Trend erklären würde.

Nimmt man das produzierte Gas als ideales Gas an, kann das ideale Gasgesetz

$$PV = nR_G T \quad (5.1)$$

weiter verwendet werden, wobei p der Druck, V das Volumen, n die Stoffmenge des Gases, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur. Nimmt man für die Form der Blasen eine perfekte Kugel an, also ein Volumen

$$V = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad (5.2)$$

wobei d der Durchmesser einer Blase, so kann man Gleichung 5.1 mittels Gleichung 5.2 umformen zu

$$n = \frac{P \left(\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3\right)}{R_G T} \quad (5.3)$$

Alle Experimente wurden atmosphärisch betrieben, das heißt es wird ein Druck von $P = 1 \text{ bar}$ angenommen. Mit der in Abbildung 5.4 dargestellten Entwicklung der Blasendurchmesser erhält man dann die ausgestoßenen Stoffmengen, die in Tabelle 5.1 dargestellt ist. Allgemein gesprochen ist die Produktionsrate des Gases über einer Fläche A verknüpft mit der

Stromdichte j durch das Faraday'sche Gesetz (Gleichung 2.4), welches umgeformt lautet

$$j = zF \frac{n}{At} \quad (5.4)$$

wobei F die Faraday-Konstante, z die Zahl der involvierten Elektronen und t die Zeit. Um die Gasproduktion an der Katalysatorschicht mit dem Ausstoßen von Gas an der PTL-Kanal-Grenzfläche zu korrelieren, wird eine durchschnittliche Porengröße der zur Katalysatorschicht zugewandten Seite der PTL betrachtet. Hierfür wird in der Literatur ein durchschnittlicher Durchmesser von $31\ \mu\text{m}$ für eine PTL aus Toray-Papier angegeben [264]. Im Folgenden soll nun die aus der PTL ausgetragene Stoffmenge des Gases mit der über dieser Fläche an der Katalysatorschicht produzierten Stoffmenge des Gases verglichen werden, beziehungsweise konkreter die zu den jeweiligen Stoffmengen gehörigen Stromdichten miteinander verglichen werden. Diese hypothetische, den experimentell bestimmten ausgestoßenen Stoffmengen zugehörige Stromdichte, ist in der letzten Spalte in Tabelle 5.1 angegeben. Diese berechnete hypothetische Stromdichte sinkt mit einem Anstieg der Stromdichte von $10\ \text{mAcm}^{-2}$ auf $75\ \text{mAcm}^{-2}$. Dies bedeutet, dass bei niedrigen Stromdichten von $10\ \text{mAcm}^{-2}$ mehr Gas aus einer Pore an der PTL-Kanal-Grenzfläche ausgestoßen wird, als man von der Gasproduktion an der Katalysatorschicht vermuten würde. Dies wiederum legt den Schluß nahe, dass das durch diese Poren ausgestoßene Gas aus einem Einzugsbereich an der Katalysatorschicht kommt, der signifikant größer ist als der durchschnittliche Porendurchmesser an der Katalysatorschicht. Bei realen Stromdichten von $200\ \text{mAcm}^{-2}$ ergibt sich dann eine hypothetische Stromdichte, die geringer ist als die real anliegende. Diese beiden Beobachtungen zeigen also, dass das produzierte Gas bei den Stromdichten von $200\ \text{mAcm}^{-2}$ zumindest teilweise durch andere Poren an der PTL-Kanal-Grenzfläche ausgestoßen worden sein muss. Dies impliziert, dass sich bei einem Anstieg der Stromdichte von $10\ \text{mAcm}^{-2}$ auf $200\ \text{mAcm}^{-2}$ zusätzliche Transportpfade in der PTL für das produzierte Gas gebildet haben müssen, die dafür sorgen, dass das produzierte Gas auch an anderen Stellen als der hier diskutierten Stelle ausgetragen wird. Diese Schlussfolgerung aus der Analyse der ausgetragenen Stoffmengen kann durch die Visualisierung in Abbildung 5.5 bestätigt werden. Hier sieht man deutlich, dass die Anzahl der Stellen, an denen Gas aus der PTL in den Kanal ausgetragen wird, mit der Stromdichte ansteigt. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass die Anzahl der Transportpfade für den Austrag von Gas und somit auch die Sättigung der PTL mit Gas beziehungsweise Wasser im Allgemeinen eine Funktion der Stromdichte ist.

Aus der Beobachtung, dass vergleichsweise viel Gas aus einer einzelnen Pore bei niedrigen Stromdichten von $10\ \text{mAcm}^{-2}$ ausgetragen wird, folgt vereinfacht gesprochen, dass die Zahl der Einlässe an der Katalysatorschicht, aufgrund der Tatsache, dass entlang der Katalysatorschicht gleichmäßig Gas produziert wird, größer ist als die der Auslässe. Dies ist auch aus der Literatur zur PEFC bekannt, wo Simulationen zeigen, dass die Anzahl der Durchbruchpunkte auf der Auslassseite signifikant niedriger ist als die Einlasspunkte auf der Einlassseite, da es zu einem Zusammenschluss der Transportpfade innerhalb der PTL kommt [212]. Dieser Zusammenschluss der Transportpfade erklärt dann auch die größere ausgetragene Gasmenge bei niedrigen Stromdichten von $10\ \text{mAcm}^{-2}$.

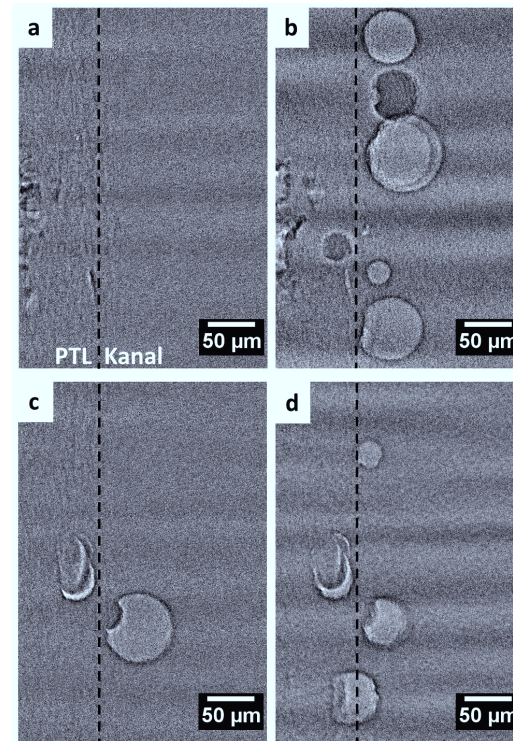


Abbildung 5.5.: Visualisierung des Anstiegs der Anzahl der Austrittsstellen des Gases an der Grenzfläche der PTL in den Kanal der Kathodenseite an zwei verschiedenen Orten entlang der PTL-Kanal-Grenzfläche, a) und b) bei 10 mA cm^{-2} und c) und d) 200 mA cm^{-2} , through-plane Richtung

5.1.2. Fehlerbetrachtung der Synchrotronradiographie

Einige grundlegende Betrachtungen zum Fehler von Radiographiemessungen und der Fehlerfortpflanzung bei der Bestimmung von Dicken bestimmter Elemente bzw. Verbindungen im Allgemeinen sind in Abschnitt A.3 beschrieben. Auf diesen Überlegungen setzt die folgende Diskussion auf, die spezifisch für die Synchrotronradiographie den Fehler betrachtet.

An einer in-plane Zelle wurde der Fehler einer etwaigen Dickenbestimmung in der Zelle abgeschätzt. Die PTL wies in Durchstrahlungsrichtung eine Dicke von 3 mm auf, und Toray-Papier weist eine Porosität von 78 % auf. Der Fehler der Dicke z , verursacht durch den statistischen Fehler in $y = \frac{I}{I_0}$, wurde mittels Gleichung A.11 berechnet. Dabei wurde für den Fehler Δy die Standardabweichung des Signals $y = \frac{I}{I_0}$ in einem Bereich am Rand des Bildes im Zeitfenster vor Einlassen des Wassers, und für das Signal y die gemittelte Veränderung $\frac{I}{I_0}$ im Bereich der PTL nahe der Katalysatorschicht nach Einlassen des Wassers betrachtet. Es wurde ein Abschwächungskoeffizient von Wasser von $0,59 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Strahlenergie von 25 keV verwendet. Es ergibt sich ein absoluter Fehler in der Dickenbestimmung von $\Delta z = 0,68 \text{ mm}$. Unter Berücksichtigung der Kompression der PTL durch den Zusammenbau der Zelle kann

der für das Wasser verfügbare Freiraum abgeschätzt werden, und es wird angenommen, dass dieser Freiraum vollständig mit dem zugeführten Wasser gefüllt sein kann. Damit ergibt sich ein relativer Fehler von $\frac{\Delta z}{z} = 58\%$.

Insgesamt führt die Synchrotronradiographie aufgrund der zuvor diskutierten um Größenordnungen größeren Abschwächungskoeffizienten in Metallen wie Titan im Vergleich zu Wasser oder Luft dazu, dass innerhalb des Titans keine Veränderung der Gas- und Wasserverteilung quantifiziert werden konnte. Insofern ist diese Methode nicht geeignet, um den Stofftransport innerhalb der PTL zu quantifizieren, man ist stattdessen auf den Bereich außerhalb der PTL beschränkt. Um den Stofftransport innerhalb der PTL zu untersuchen, wird im Folgenden die Neutronenradiographie verwendet, da die Neutronenstrahlung im Titan eine deutlich geringere Abschwächung im Vergleich zur Abschwächung in Wasser erfährt (wie in Abbildung 2.9 dargestellt).

5.2. Neutronenradiographie

In diesem Abschnitt werden die am BER II durchgeführten Experimente und die erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Im ersten Abschnitt wird die Gas- und Wasserverteilung in kompletten Elektrolysezellen untersucht. Im zweiten Abschnitt wird dann die Gas- und Wasserverteilung innerhalb der PTL im laufenden Betrieb untersucht. Der Abschnitt wird abgeschlossen durch eine Fehlerbetrachtung.

5.2.1. Untersuchung der Gasverteilung in Elektrolysezellen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Gas- und Wasserverteilung in Elektrolysezellen vorgestellt, insbesondere in den Kanalstrukturen. Eine schematische Darstellung des verwendeten Zellaufbaus sowie der Einfall- und Ausfallrichtungen der Strahlung ist in Abbildung 5.6 dargestellt. In diesem Abschnitt wurden Messungen nur mit Zellen des Zelldesigns 1 und nur in through-plane Richtung durchgeführt, während im nächsten Abschnitt Messungen mit Zellen des Zelldesigns 2 und in in-plane Richtung dargestellt sind. Die für diese Messungen verwendeten Kanalstrukturen sind in Abbildung 3.8 gezeigt, mit eingezeichneter Strahlrichtung in Abbildung 5.7, wobei Abbildung 5.7a) auf der Anodenseite eingesetzt wurde und Abbildung 5.7b) auf der Kathodenseite. Bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen wurde eine Belichtungszeit von 5s verwendet.

Für diese Versuche wurden zwei Zellen mit zwei verschiedenen foliengegossenen gesinterten Titanstrukturen auf der Anode aufgebaut, auf der Kathode wurde immer eine Lage Kohlenstoffpapier der Marke Toray TGP-H120 (ohne PTFE) verwendet. Die zwei Anoden-Materialien wurden so gewählt, dass sie gemäß der Grafik in Abbildung 4.6 zur niedrigsten Zellspannung sowie zur schlechtesten Zellspannung führten, also den in Abbildung 4.6 dargestellten Materialien mit den Sintertemperaturen 850°C und 950°C entsprachen (im weiteren Verlauf als Material 1 und Material 2 bezeichnet). Die zu diesen Materialien zugehörigen Kennlinien sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Diese Kennlinien spiegeln also das in Abbildung 4.6 gezeigte Verhalten der entsprechenden Materialien wider.

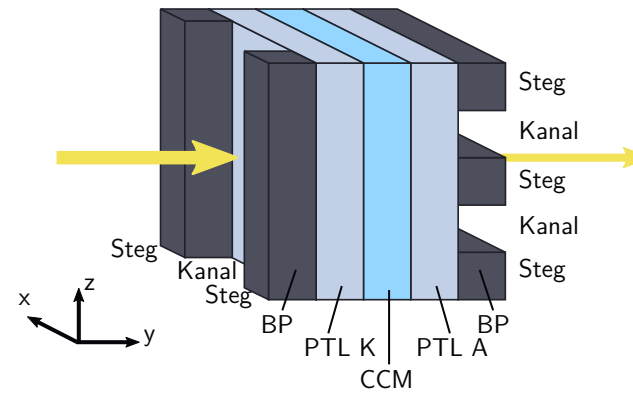


Abbildung 5.6.: Schematische Darstellung des Zellaufbaus bei Zelldesign 1 mit den Stegen der Kanalstruktur in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Der gelbe Pfeil beschreibt die Ein- und Ausfallrichtung der Neutronenstrahlung in through-plane Richtung

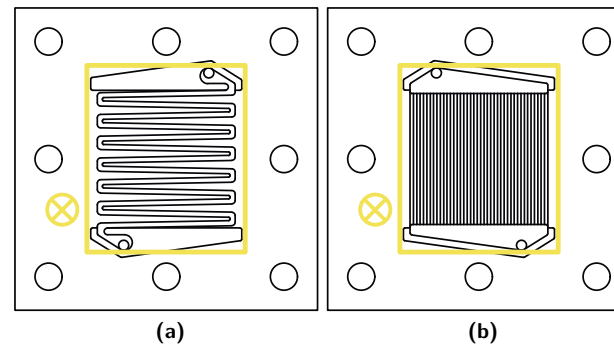


Abbildung 5.7.: Verwendete Kanalstrukturen in der Bipolarplatte bei den Messungen mit Neutronenstrahlung bei Zelldesign 1. a) Einkanal-Mäander-Struktur, die auf der Anode eingesetzt wurde, b) Struktur mit parallelen Kanälen, die auf der Kathode eingesetzt wurde, jeweils mit dem gelben Rechteck als dem Blickfeld der Neutronenstrahlung in through-plane Richtung

Radiographieuntersuchungen

Im Folgenden werden die Radiographieuntersuchungen der Zellen mit den Materialien 1 und 2 diskutiert. In Abbildung 5.9 ist eine Bilderserie von Neutronenradiogrammen bei den Stromdichten $0,01\text{Acm}^{-2}$, $0,1\text{Acm}^{-2}$, $0,4\text{Acm}^{-2}$ und 1Acm^{-2} gezeigt. In den Bildern ist die Einkanalmäanderstruktur der Anodenseite sowie die Kanalstruktur der parallelen Stege auf der Kathodenseite erkennbar. Man sieht, dass mit steigender Stromdichte der Einkanalmäander auf der Anodenseite heller wird. Dies kann damit begründet werden, dass bei den höheren

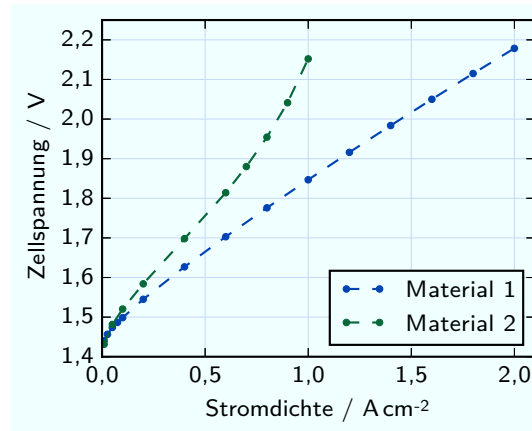


Abbildung 5.8.: Kennlinien der mit Neutronenradiographie in Zellaufbau 1 untersuchten Materialien 1 und 2, durchgeführt bei einer Flussrate von $0,8 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Stromdichten mehr Gas im Kanal ist, und somit anteilmäßig weniger Wasser im Kanal transportiert wird. Eine Reduzierung der vom Neutronenstrahl zu durchdringenden Filmdicke des Wassers sorgt dann für eine höhere Transmission, was sich in helleren Bereichen im Bild äußert. Bei den höheren Stromdichten erkennt man auch vertikal verlaufende dunkle Streifen auf der Kathodenseite. Diese sind durch eine Ansammlung von Wasser auf der Kathodenseite zu erklären. Bei diesem Wasser handelt es sich um das von der Anode durch die Membran zur Kathode transportierte Wasser aufgrund des elektroosmotischen Drags.

In Abbildung 5.9b) ist auch ein gelbes Rechteck eingefügt. Dieses beschreibt den Bereich, aus dem die Messdaten zu Material 1 und 2 verglichen wurden. Hierbei wurde das Signal in horizontaler Ausdehnung über die Fläche des gelben Rechtecks gemittelt und über der vertikalen Ausdehnung aufgetragen. Dabei wurden die Messwerte wie in Abschnitt 3.5 beschrieben jeweils über die zweite Hälfte des Betriebspunkts zeitlich gemittelt. Dieser über der Zellhöhe aufgetragene Gasanteil der Zelle ist in Abbildung 5.10 für Material 1 und in Abbildung 5.11 für Material 2 gezeigt. In Abbildung 5.10c) fehlt die Messung bei 1 A cm^{-2} , da dieser Punkt aufgrund technischer Schwierigkeiten während der Messungen nicht aufgezeichnet werden konnte.

Die Kurven für die Materialien 1 und 2 (Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11) zeigen prinzipiell den gleichen Verlauf. Man erkennt für beide Materialien 1 und 2 das Muster der Kanäle sowie der Stege, mit den Ausschlägen im Gasanteil im Kanal. Für beide Materialien steigt der Gasanteil im Kanal über der Zellhöhe, was zu erwarten ist, da sich bei einer Einströmung des Speisewassers von unten in die Zelle hinein das produzierte Gas entlang des Kanals bis zum Auslass oben aus der Zelle kumuliert. Der Gasanteil im Kanal steigt mit der Stromdichte, da auch die Gasproduktion mit der Stromdichte steigt, wie durch das Faraday-Gesetz (Gleichung 2.4) gegeben. Außerdem wird der Gasanteil im Kanal für steigende Flussraten geringer, da das produzierte Gas schneller ausgefragt wird und sich so weniger Gas im Kanal sammeln kann. Um die etwaigen Unterschiede zwischen den Zellen beider Materialien besser verstehen zu können, wurden einzelne Messpunkte bei sonst gleichen Bedingungen beider

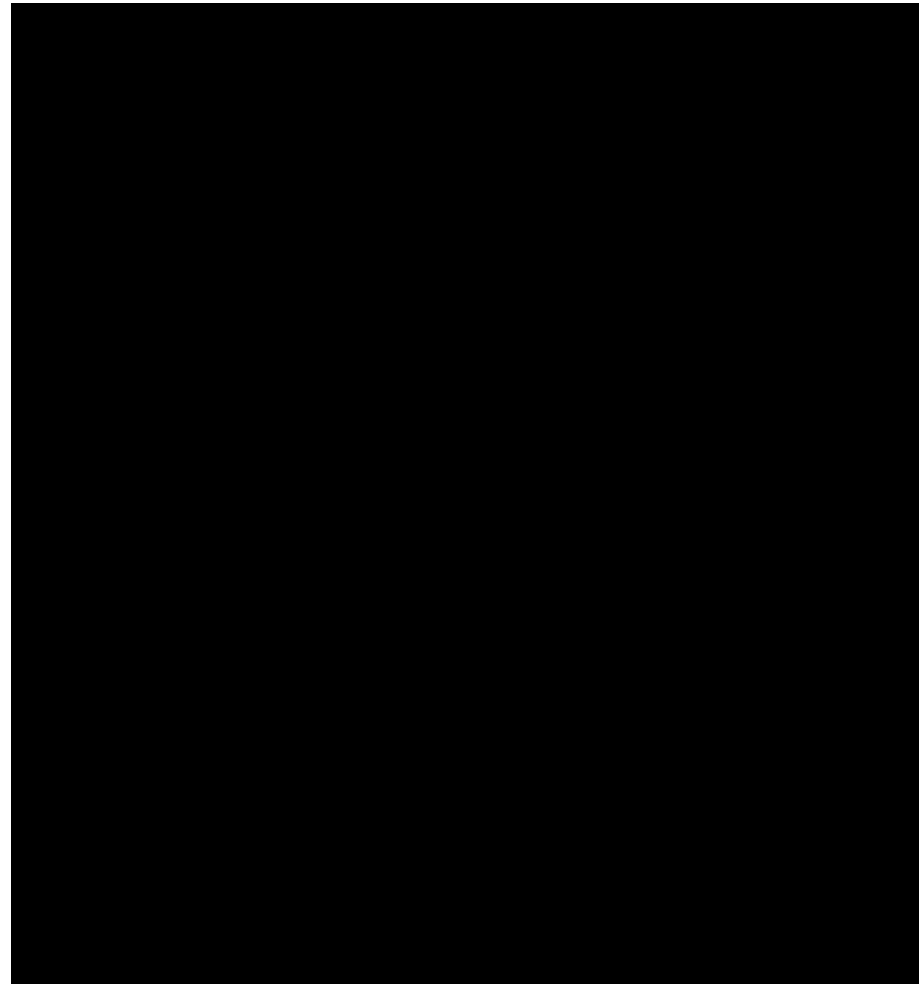


Abbildung 5.9.: Bilderserie von Neutronenradiogramme der Zelle betrieben bei a) $0,01 \text{ A cm}^{-2}$, b) $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, c) $0,4 \text{ A cm}^{-2}$, d) 1 A cm^{-2} und einer Flussrate auf der Anode von $0,4 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, mit einer Durchströmung vom Kanaleingang zum Kanalausgang. Das gelbe Rechteck in b) stellt den Bereich dar, der für Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zugrunde gelegt wird

Materialien in Abbildung 5.12 in einem Plot dargestellt.

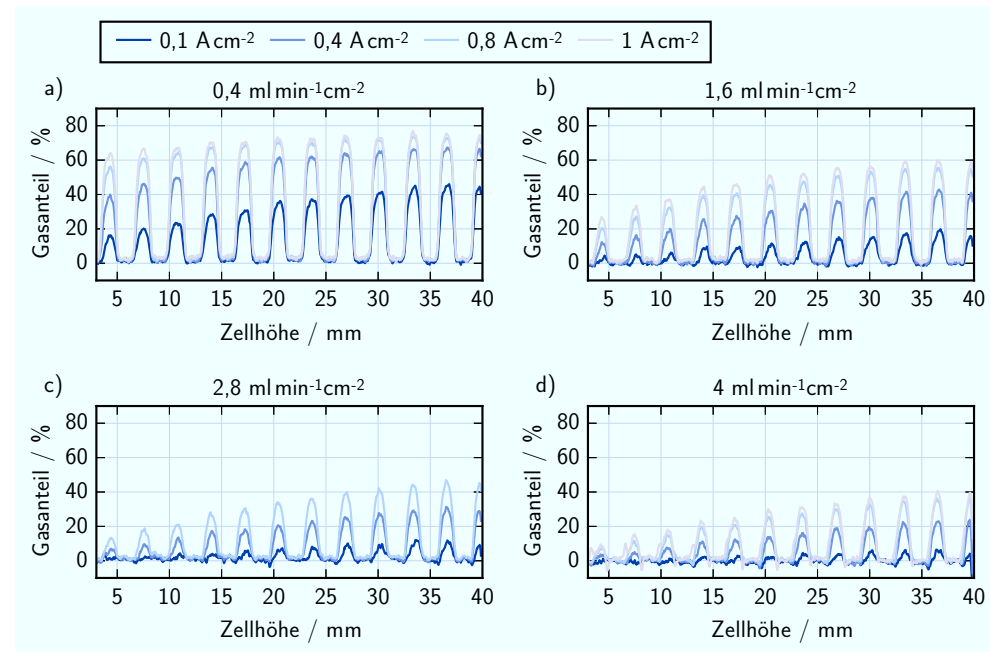


Abbildung 5.10.: Gasanteil in der Zelle für Material 1 (Porosität 29%) über der Zellhöhe aufgetragen für die verschiedenen Stromdichten und Flussraten von a) 0,4 ml min cm⁻², b) 1,6 ml min cm⁻², c) 2,8 ml min cm⁻² und d) 4 ml min cm⁻². Der linke Teil des Plots kennzeichnet den Kanaleingang, der rechte Teil den Kanalausgang. Die zugrundliegende Zellfläche für diese Darstellung ist in Abbildung 5.9b) durch ein gelbes Rechteck markiert.

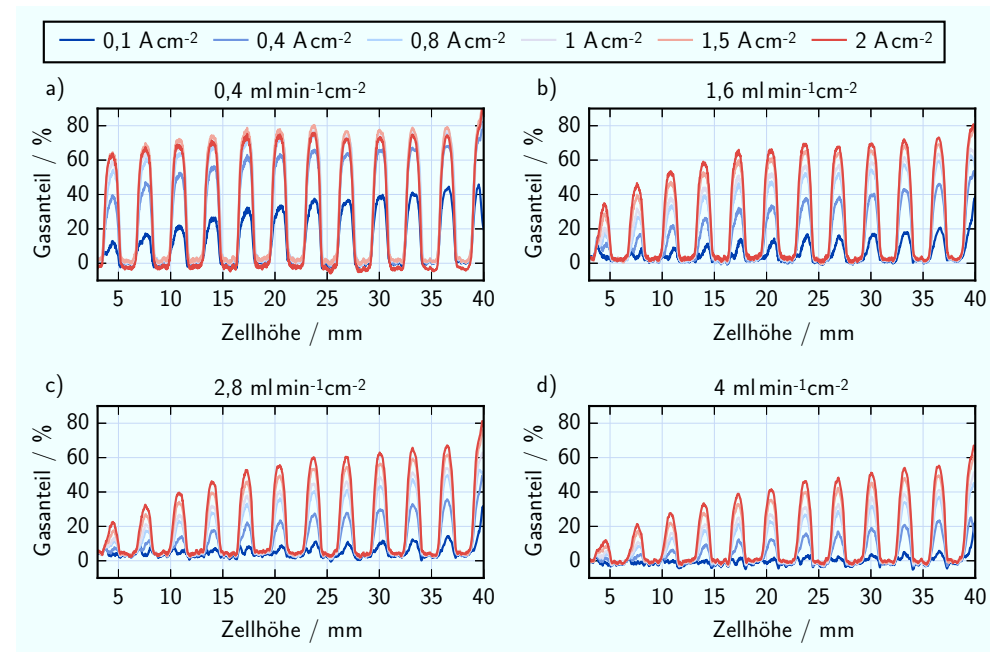


Abbildung 5.11.: Gasanteil in der Zelle für Material 2 (Porosität 13%) über der Zellhöhe aufgetragen für die verschiedenen Stromdichten und Flussraten von a) $0,4 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, b) $1,6 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, c) $2,8 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und d) $4 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Der linke Teil des Plots kennzeichnet den Kanaleingang, der rechte Teil den Kanalausgang. Die zugrundeliegende Zellfläche für diese Darstellung ist in Abbildung 5.9b) durch ein gelbes Rechteck markiert.

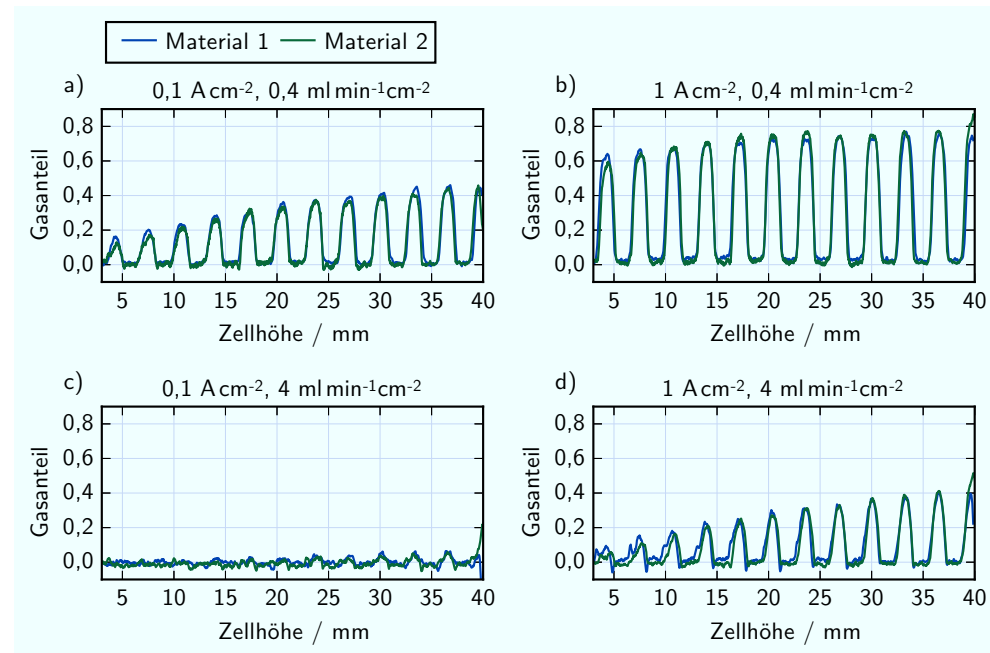


Abbildung 5.12.: Gasanteil in der Zelle für Material 1 und 2, wobei einzelne Messungen aus Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zusammen in Plots dargestellt wurden

Man erkennt in dieser Darstellung in Abbildung 5.12, dass die Gasanteile im Kanal für Material 1 und 2 nahezu deckungsgleich sind. Dies zeigt, dass beide Zellen der Materialien 1 und 2 trotz unterschiedlicher Kennlinien beziehungsweise Stofftransportüberspannungen die gleichen Gasanteile im Kanal aufweisen, also trotz dieser Unterschiede die gleiche Gasmenge in den Kanal abgegeben wird. Insofern ermöglichen beide Materialien 1 und 2 den Abtransport des produzierten Gases, und es ist davon auszugehen, dass die Stromdichteverteilung und entsprechend die Gasproduktion pro Flächeneinheit in beiden Zellen vergleichbar ist.

Auf dieser makroskopischen Ebene lassen sich aber die Unterschiede in der Stofftransportüberspannung nicht weiter erklären, weshalb die Analyse im Folgenden auf die mikroskopische Ebene ausgedehnt wird, und die Gas-Wasser-Verteilung innerhalb der PTL untersucht wird.

5.2.2. Untersuchung der Gasverteilung in der porösen Transportschicht mittels hochaufgelösten in-plane Neutronenradiographie-Messungen

Im Folgenden werden die Experimente zur Charakterisierung der Gas- und Wasserverteilung auf der mikroskopischen Ebene innerhalb der PTL vorgestellt, zuerst Experimente mit Zelldesign 1 in through-plane Richtung, und dann Experimente mit Zelldesign 2 in in-plane Richtung.

Messungen mit Zelldesign 1

Diese Experimente wurden mit dem in Abbildung 5.6 gezeigten Zellaufbau in through-plane Richtung durchgeführt. Dabei liegt, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, ein deutliches Signal aus der Transmission der Neutronen im dem Bereich vor, wo es starke Änderungen in der durchstrahlten Dicke des Wassers gibt. Diese starken Änderungen sind vor allem im Kanal zu finden, da hier mehrere 100 μm Wasser über der Tiefe des Kanals durchstrahlt werden. Möchte man nun die Wasserdicken innerhalb der PTL untersuchen, muss man Änderungen der Wasserdicke von einigen μm bis einigen 10 μm detektieren, da ein Material der Dicke 250 μm und der Porosität 20% einen möglichen Freiraum für das Wasser innerhalb der porösen Schicht von 25 μm lässt. Dies erfordert die Fokussierung der Analyse auf einen räumlichen Bereich des hier aufgenommenen Bildausschnitts, der weitgehend frei ist von störenden Einflüssen des Wassers im Kanal.

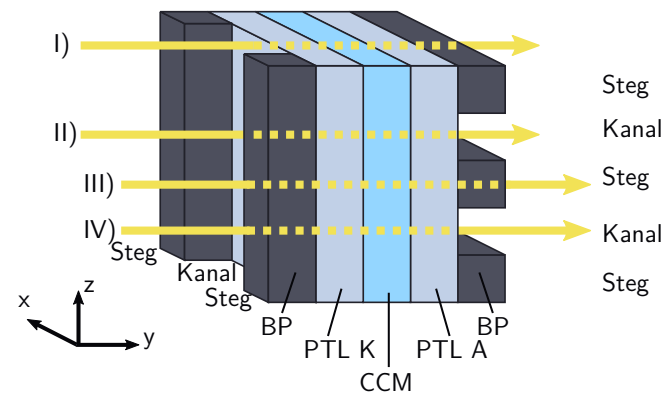


Abbildung 5.13.: Schematische Darstellung des Zellaufbaus mit den Stegen des Flow Fields in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Die gelben Pfeile stellen die möglichen Pfade I) - IV) eines von links einfallenden Neutronenstrahls durch die Zelle dar, wobei die Pfade entweder durch Steg oder Kanal auf Anode oder Kathode verlaufen.

Der Neutronenstrahl fällt während der Messung flächig auf die Zelle ein. Durch die Auswahl einer bestimmten Fläche aus dem mittels der Kamera aufgenommenen Bild können dann verschiedene Bereiche selektiert werden, für die der Neutronenstrahl einen anderen Mix an Materialien durchlaufen hat und somit eine unterschiedliche Abschwächung erfahren hat. Die

möglichen Pfade für die Durchstrahlung der Zelle sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Im Falle IV) erfährt der Strahl aus der Einfallrichtung kommend zuerst eine Abschwächung im Steg der Kathodenseite, dann im Materialstapel der beiden PTL und der CCM sowie des Kanalbereichs der Anode. In diesen Versuchen wird nur die Anode mit einem Wasserdurchfluss betrieben, die Kathode jedoch ohne Wasserdurchfluss. Dies bedeutet, dass die Veränderungen der Gas-/Wasservolumina im Kanal der Anode am stärksten ausgeprägt sind. Somit ist die gesamte Abschwächung der Neutronen, die ja eine starke Abschwächung in Wasser erfahren, in diesem Bereich des Strahls primär vom Anodenkanal beeinflusst. Die Kanalabmessungen betragen $x = 1\text{ mm}$ und $y = 1\text{ mm}$, sodass sich im Kanal maximal 1 mm Wasser beziehungsweise Gas in der Strahlrichtung befindet, während eine typische PTL mit einer Dicke von $d = 250\text{ }\mu\text{m}$ und einer Porosität von $\phi = 20\%$ nur eine maximale Dicke der Wasserschicht von $50\text{ }\mu\text{m}$ aufwies, was lediglich 5% der möglichen Wassermenge im Kanal der Anode entspräche. Ähnliches gilt für die Bereiche I), wo der Strahl zuerst den Kanal der Kathode sowie den Steg der Anode durchläuft, im Falle II), wo der Strahl sowohl den Kanalbereich der Anode als auch den Kanalbereich der Kathode durchläuft, sowie im Falle III), wo der Strahl zuerst den Steg der Kathode und dann den Steg der Anode durchläuft. Damit erfährt das Signal in allen Fällen eine zu starke Veränderung durch die sich ändernden Anteile des Gases und des Wassers im Kanal, um den Wassergehalt in der PTL ableiten zu können.

Damit dennoch Rückschlüsse auf den Wassergehalt gezogen werden können, wurde das Messsignal im Bereich III) ausgewertet. Hierbei durchlief der Neutronenstrahl den Stegbereich der Kathode, PTL, CCM, PTL, sowie den Stegbereich der Anode. Etwaige Veränderungen der Wassermengen in diesem Bereich sind also nicht den Wassermengen im Kanal überlagert, und können so einfacher ausgewertet werden.

In Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 ist dieser Verlauf der detektierten Veränderung der Dicke der durchstrahlten Wasserschicht in Bereich III) aus Abbildung 5.13 für die verschiedenen Stromdichten und Flussraten der Materialien 1 und 2 aufgetragen. Diese Veränderung der Dicke der durchstrahlten Wasserschicht entspricht dann der Dicke der Wasserschicht, die aus der mit Wasser gesättigten PTL verdrängt wird. Diese Werte lassen also Aussagen zum Wasser ausgefüllten Freiraum in der PTL und somit über die lokale Sättigung in der PTL zu.

Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 zeigen einen Anstieg der Dicke des verdrängten Wassers mit steigender Stromdichte für einen festen Volumenstrom des Wassers. In Abbildung 5.14 liegen negative Dickenänderungen bei einem Durchfluss von $0,4\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ vor, was darauf hindeutet, dass die PTL zu Beginn der Experimente nicht vollständig geflutet war.

Das Material 1 wies eine Dicke von $250\text{ }\mu\text{m}$ und eine Porosität von $\phi = 29\%$ auf, das Material 2 eine Dicke von $200\text{ }\mu\text{m}$ und eine Porosität von $\phi = 13\%$. Dies ergibt unter Annahme einer isotropen Verteilung der Porosität für Material 1 einen verfügbaren Freiraum über der Dicke von $72,5\text{ }\mu\text{m}$ sowie für Material 2 von $26\text{ }\mu\text{m}$. Dieser Freiraum kann dann durch das Wasser ausgefüllt sein, er gibt also die Dicke des maximal sich in der PTL befindlichen Wassers an. An den Zahlenwerten in Abbildung 5.15 für Material 2 im Bereich der Flussrate von $0,4\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ erkennt man, dass die verdrängte Wasserdicke bei einem dem verfügbaren Freiraum entsprechenden Wert in Sättigung geht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die initial mit Wasser gesättigte PTL bei den gezeigten höheren Stromdichten bis $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ kaum mehr Wasser beinhaltet, also das verfügbare Wasser aus der PTL verdrängt wurde. Auch bei den höheren Flussraten übersteigt die verdrängte Wassermenge nicht den errechneten Wert für

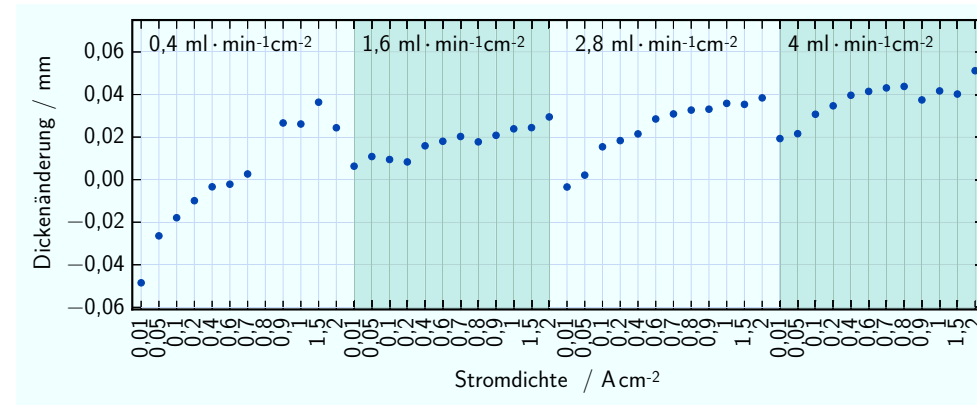


Abbildung 5.14.: Detektierte Veränderung der Dicke der durchstrahlten Wasserschicht für die Zelle mit Material 1 (Porosität 29%) in Bereich III) in Abbildung 5.13 für verschiedene Stromdichten und Flussraten. Maximal erzielbare Wasserdicke durch die Porenstruktur von $72,5\mu\text{m}$ (siehe Text)

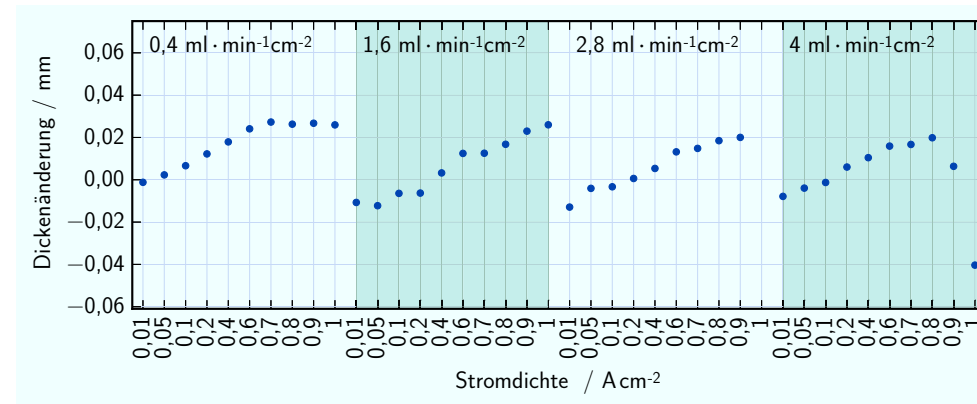


Abbildung 5.15.: Detektierte Veränderung der Dicke der durchstrahlten Wasserschicht für die Zelle mit Material 2 (Porosität 13%) in Bereich III) in Abbildung 5.13 für verschiedene Stromdichten und Flussraten. Maximal erzielbare Wasserdicke durch die Porenstruktur von $26\mu\text{m}$ (siehe Text)

den möglichen Freiraum. Im Gegensatz dazu sind die in Abbildung 5.14 dargestellten Zahlenwerte für Material 1 deutlich niedriger als der verfügbare Freiraum von $72,5\mu\text{m}$ in dieser Probe.

Eine Detektion dieser vergleichsweise geringen Mengen Wasser unterliegt dann einem vergleichsweise großen Fehler. Deshalb können die bestimmten Werte aus Abbildung 5.15 und Abbildung 5.14 lediglich auf einen Trend hinweisen, da hier ein Fehler von typischerweise mehr als 100% vorliegt, wie in der detaillierteren Fehlerbetrachtung zu diesen Radiographiemessungen in Unterabschnitt 5.2.3 dargelegt wird.

Dieser beobachtete Trend gibt einen Hinweis darauf, dass in Material 2 nicht ausreichend Wasser für die Reaktion zur Verfügung gestellt wird, was sich an der erhöhten Stofftransport-überspannung zeigt. Um diese These zu verifizieren, wurden weitere Messungen in in-plane Richtung durchgeführt, die nähere Einblicke in die lokalen Verhältnisse der Gas- und Wasser-Verteilung innerhalb der PTL ermöglichen, und die auch einen geringeren Fehler ermöglichen.

Messungen mit Zelldesign 2

Mit Material 1 (Porosität 29%, Dicke 250 μm) und 2 (Porosität 13%, Dicke 200 μm) auf der Anodenseite wurden hochaufgelöste Messungen in in-plane Richtung mit Zellaufbau 2 durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.5), wobei wie bei den vorherigen Messungen mit Zellaufbau 1 auf der Kathode immer eine Lage Kohlenstoffpapier der Marke Toray TGP-H120 (ohne PTFE) verwendet wurde.

Dabei war die Orientierung der Zelle wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 5.16a) angegeben, also mit der Anodenseite nach obenweisend, der Kathodenseite nach untenweisend. Auch in diesem Aufbau wurde nur die Anodenseite mit Wasser versorgt, die Kathodenseite wurde trocken betrieben. Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, wurde ein Dead-End-Aufbau in Bezug auf das Wasser verwendet, also auf einen Wasserkreislauf auf der Anodenseite verzichtet, stattdessen wurde ein Reservoir aus einer stehenden Wassersäule verwendet. Da die Transportprozesse in der PTL kapillar dominiert sind (vgl. Unterabschnitt 3.1.1), und somit ein Drainage-Prozess für den Sauerstoff, beziehungsweise ein Imbibition-Prozess für das Wasser vorliegt, wird davon ausgegangen, dass eine etwaige Durchströmung einer über der PTL liegenden Schicht nicht weiter relevant ist. Dies kann über eine Betrachtung der Eintrittskapillardrücke begründet werden. Für Poren des Durchmessers 3,5 μm der hier verwendeten Materialien (vgl. Abbildung 4.2a) ergibt sich nach Abbildung 2.7 ein Eintrittskapillardruck bei Titan von $3,7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, was 370 mbar entspricht. In einem typischen Aufbau war der Überdruck des Wassers im Anodenkanal deutlich geringer als 100 mbar. Bei den Messungen mit Zelldesign 2 wurde eine bis zu 20 cm hohe Wassersäule verwendet, sodass sich in diesem Fall ein hydrostatischer Druck von $\rho gh = 1907 \text{ Pa}$ mit der Dichte von Wasser bei 80 °C [35, S. 6-8] ergibt, was einem Überdruck des Wassers von 1,9 mbar entspricht. Dieser Wert sowie auch der typische Überdruck des Wassers im Kanal der Anode sind beide deutlich niedriger als der durch den Eintrittskapillardruck notwendige Druck, um etwas an der Gas- und Wasser-Verteilung in der PTL zu ändern. Die Wassersäule im Zelldesign 2 sollte also im Vergleich zur Durchströmung mit Wasser im Kanal keinen Unterschied hinsichtlich des Gasblasenaustrags bedeuten. Im an der Elektrode entstehenden Gas baut sich ein Druck auf, der mindestens so groß ist, dass der Eintrittskapillardruck überwunden werden kann, und das Gas durch die PTL transportiert und aus der PTL ausgetragen werden kann. Der Druck des Gases beim Austrag ist also mindestens so groß wie der Eintrittskapillardruck der Austrittspore. Dieser Druck ist also sehr viel größer als der Druck in der Wassersäule beziehungsweise im Wasser der Kanalstruktur bei einer Durchströmung.

Zelldesign 2 wies eine aktive Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$, also von $A = 1 \text{ cm}^2$ auf. Im Folgenden werden die Bezeichnungen der Achsen x , y und z wie in Abbildung 5.16a) angegeben verwendet. In diesem Fall gibt y die Ausdehnung der Zelle über der Höhe an, und ergibt sich aus den Dicken der beiden PTL auf Anode und Kathode sowie der CCM. Die Koordinate x

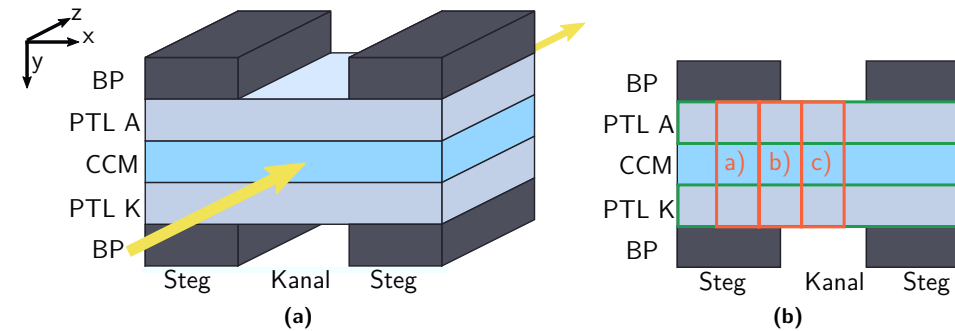


Abbildung 5.16.: a) Schematische Darstellung des Zellaufbaus bei Zelldesign 2 mit den Stegen der Kanalstruktur in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Der gelbe Pfeil beschreibt die Ein- und Ausfallrichtung der Neutronenstrahlung in in-plane Richtung. b) grün und orange markierte Bereiche kennzeichnen die weiter untersuchten Bereiche der Zelle (siehe Text)

gibt dann die Position in der Breite an, und überstreicht dabei einen Bereich des Stegs, dann des Kanals, und dann wieder des Stegs. Die Koordinate z gibt dann die Information in der Tiefe wieder. Bedingt durch die Messungen konnte das Signal räumlich in x und y aufgelöst werden, der Strahlengang lag in der z -Richtung. Insofern kommt das an einem Ort in Koordinaten von x und y gemessene Signal durch die Abschwächungscharakteristika der Materialien in der z -Richtung zustande. Die x -Koordinate beginnt jeweils am linken Rand bei $x = 0$, die y -Koordinate beginnt am oberen Ende der Anoden-PTL bei $y = 0$ und durchläuft dann den Stapel der Anoden-PTL, der CCM sowie der Kathoden-PTL. Die im folgenden ausgewerteten Bereiche sind in Abbildung 5.16b) in grün und orange markiert, wobei im folgenden Text dargelegt ist, welche Auswertung welchem Bereich zuzuordnen ist.

Mit diesem Zelldesign wurden wiederum Material 1 und Material 2 gemessen, die gleich den zuvor charakterisierten Materialien 1 und 2 waren. Die zugehörigen Kennlinien sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Man erkennt einen vergleichbaren Verlauf wie in der Charakterisierung dieser Materialien in Zelldesign 1 (Abbildung 5.8), auch hier sorgt Material 2 für eine deutlich schlechtere Zelleffizienz im Vergleich zu Material 1. Der Unterschied hier ist, dass die Spannung bei Material 1 hier ebenfalls einen exponentiellen Anstieg mit der Stromdichte verzeichnet, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägt als Material 2. Dies kann durch die Kanalstruktur begründet werden. Während bei Zelldesign 1 die Kanäle 1 mm breit waren, und die Stege ähnlich, sind bei Zelldesign 2 die äußeren Stege 3,5 mm breit und der Kanalbereich 3 mm. Dies kann tendenziell eine schlechtere Versorgung der Randbereiche an den Zellrändern bedingen, was im Folgenden auch untersucht wird. Des Weiteren fällt in Abbildung 5.17 auf, dass es zu einer Hysterese in der Spannung kommt. Die Spannung geht bei zurückgehender Stromdichte nicht so schnell zurück, wie sie zuvor angestiegen ist. Dieser Verlauf wird später auch mit den Sättigungen korreliert.

Zuerst wird die Gas- und Wasserverteilung in der Anoden-PTL des Materials 1 untersucht, und zwar für eine ansteigende Stromdichte (Abbildung 5.18), eine absinkende Stromdichte (Abbildung 5.19) sowie für wiederholte Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf eine bestimmte Stromdichte sowie zurück auf 0 A cm^{-2} (Abbildung 5.20). Dabei wurden Haltedauern

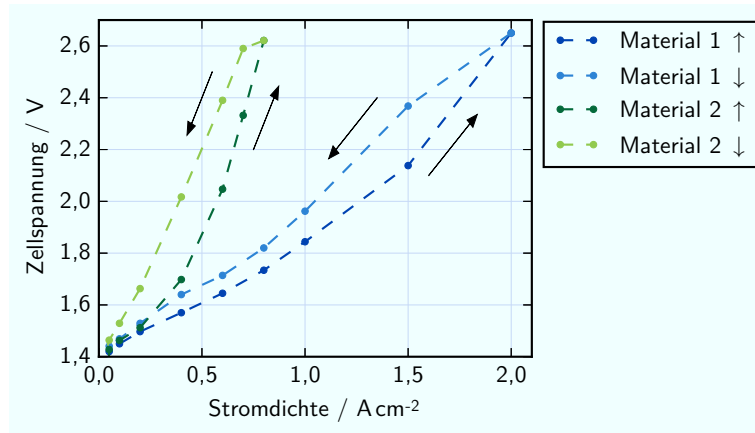


Abbildung 5.17.: Kennlinien der mit Neutronenradiographie im Zellaufbau 2 untersuchten Materialien 1 und 2 für eine steigende Stromdichte sowie eine sinkende Stromdichte, was zu einer Hysterese führt. ↑ bezeichnet die Kurve der ansteigenden Stromdichte, ↓ die Kurve der sinkenden Stromdichte

für jeden Betriebspunkt von mindestens 15 min verwendet, einschließlich der Betriebspunkte bei 0 A cm^{-2} . Bei diesen Darstellungen wurde das Messsignal in x-Richtung in Bereiche von 15 Pixeln aufgeteilt, also je $97,5 \mu\text{m}$, und jeweils der Mittelwert der Dicke des verdrängten Wassers über diesen Bereich bestimmt und dann geplottet. Dies sorgt für eine Glättung der Kurven in dieser Darstellung. Das gleiche Prinzip wurde bei den Kurven von Material 1 sowie für die Kathodenseite angewendet. Dabei wurde der in Abbildung 5.16b) grün markierte Bereich für die Auswertung zugrunde gelegt, für die Anodenseite entsprechend nur die Anoden-PTL, und analog für die Kathodenseite nur die Kathoden-PTL.

In Abbildung 5.18 sind die Messwerte für eine ansteigende Stromdichte gezeigt. Hierbei wurde der Kanal mit Wasser befüllt und dann die Messung gestartet. Der Messwert bei 0 A cm^{-2} beschreibt also den Zustand, dass die Anoden-PTL mit Wasser versorgt ist und noch kein Strom anliegt. Da Titan hydrophil ist, kommt es für das Wasser zu einem Imbibition-Prozess, das heißt das Wasser kann in die PTL eindringen. Im Allgemeinen wird dieser Prozess nicht für eine komplette Sättigung der PTL sorgen, es wird eine Restsättigung von Gasen bestehen, wie dies aus angrenzenden Forschungsgebieten bekannt ist [196]. Für die weiteren Ausführungen wird aber angenommen, dass die Anoden-PTL in diesen Versuchen mit Wasser vollständig gesättigt war, da die Restsättigung mit Gas nicht bestimmt werden konnte. Man erkennt in der Grafik, dass vom Wert 0 A cm^{-2} ausgehend das verdrängte Wasser aus der Anoden-PTL mit steigender Stromdichte ansteigt, und zwar stärker unter den Stegen als unter dem Kanal. Außerdem fällt auf, dass für jeden Anstieg in der Stromdichte mehr Wasser aus der Anoden-PTL verdrängt wird. Diese Verdrängung geht über der Zellbreite bis zur Stromdichte von 2 A cm^{-2} nicht in Sättigung, mit Ausnahme der äußersten Randbereiche am linken sowie rechten Rand der Abbildung, bei denen der Eintritt in eine Sättigung beobachtet werden kann.

Wie zuvor diskutiert, wies Material 1 eine Porosität von $\phi = 29\%$ auf. Da die Anoden-PTL

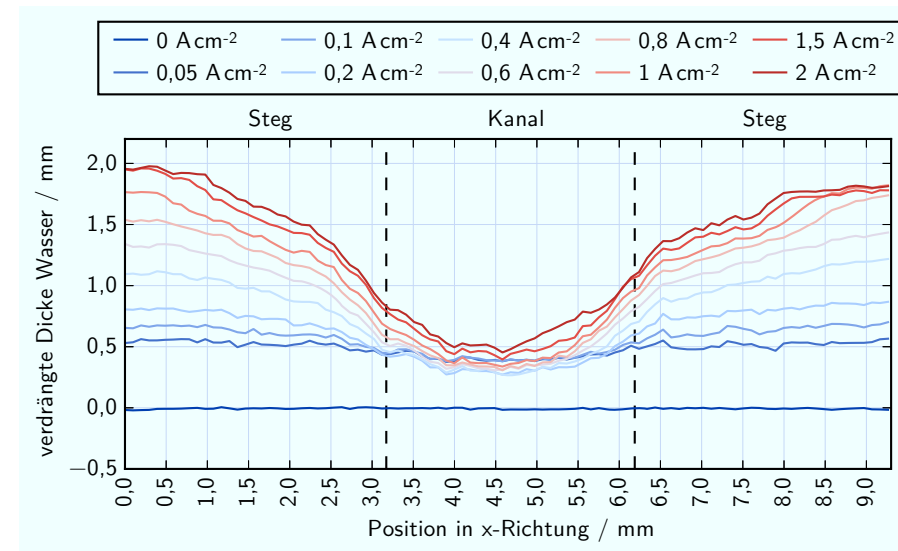


Abbildung 5.18.: Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 1 (Porosität 29%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigenden Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf 2 A cm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

Abmessungen von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ hatte, wird insgesamt 10 mm Material in der z-Richtung von dem Neutronenstrahl durchstrahlt. Mit einer isotrop verteilten Porosität kommt es also zu einem Porenraum im Strahlengang von im Mittel 2,9 mm. Dieser Porenraum kann dann auch maximal durch das Wasser gefüllt sein. Vergleicht man diesen Wert mit den maximal verdrängten Wasserdicken, so erkennt man, dass im Experiment maximal 2 mm Wasser aus der Anoden-PTL im Randbereich unter den Stegen verdrängt wurden. Mit diesem Wissen soll im Folgenden kurz abgeschätzt werden, welche Implikationen dies für einen exponentiellen Anstieg der Spannung in Zelldesign 1 hat. Die zuvor beschriebenen Werte stellen eine Gassättigung der PTL in diesem Bereich von 69% dar, wenn man von einer zuvor vollständig mit Wasser gefüllten Anoden-PTL ausgeht. Unter dem Kanal kommt es allerdings nur zu einer maximalen Gassättigung von 21%. Die 69% Gassättigung im Außenbereich der Zelle unter den Stegen bedeuten dann, dass die restlichen 31% die Wasserstättigung darstellen. Trotz dieser Sättigung kommt es aber bereits wie in Abbildung 5.17 gezeigt zu Stofftransporthemmungen. Wenn der in Abbildung 5.18 gezeigte Verlauf an den Randbereichen des Übergangs des Stegs zum Kanal so auch bei Zelldesign 1 auftreten würde, so hätte man unter dem Stegbereich 0,5 mm von der Kanalkante entfernt unter dem Steg liegend bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} eine Wassersättigung von 57%. Wie in Abbildung 5.8 gezeigt, weist Material 1 in Zelldesign 1 bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} noch keinen exponentiellen Anstieg der Spannung auf. Wenn diese in-plane Verteilung um die Kanalkante in Zelldesign 2 auf Zelldesign 1 übertragbar wäre, könnte man schlussfolgern, dass für einen Zellbetrieb ohne exponentiell steigenden Spannungsverlauf eine Wassersättigung von 57% ausreichend ist, eine Wasserstättigung von 31% jedoch nicht. Dieser Vergleich kann aber nur eine Abschätzung

darstellen, da Zelldesign 1 und Zelldesign 2 nicht komplett miteinander vergleichbar sind.

Im Fall von Material 1 bei sinkenden Stromdichten erkennt man wie in Abbildung 5.19, dass die Gassättigung mit sinkender Stromdichte wieder zurückgeht, und zwar nahezu wieder auf den Ausgangswert. Die Tatsache, dass die rote Kurve bei 0 A cm^{-2} unterhalb von Null liegt, deutet darauf hin, dass die PTL zu Beginn der Versuche nicht vollständig mit Wasser gefüllt war. Interessant an diesem Verlauf ist, dass die Gassättigung unter den Stegen sich bis zu einer Stromdichte von $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ kaum verändert, und dann stärker zurückgeht. Man sieht also in der Gassättigung in der Anoden-PTL eine Hysterese, ebenso wie man eine Hysterese in den Kennlinien beobachten konnte (Abbildung 5.17).

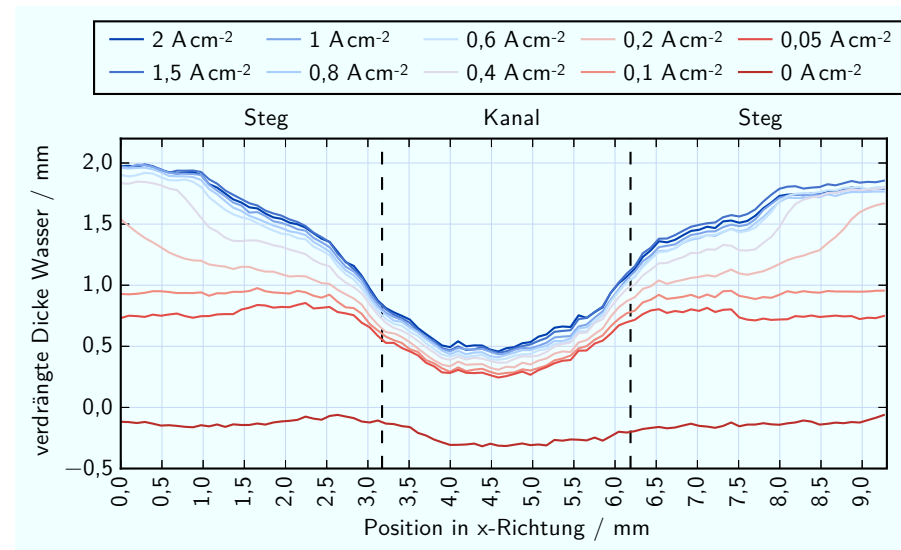


Abbildung 5.19.: Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 1 (Porosität 29%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2 A cm^{-2} auf 0 A cm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

In Abbildung 5.20 sind Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf eine bestimmte Stromdichte und dann wieder zurück auf 0 A cm^{-2} und die resultierenden Dicken des verdrängten Wassers in der Anoden-PTL gezeigt. Die einzelnen Betriebspunkte wurden jeweils für mindestens 15 min gehalten, ebenso die Betriebspunkte bei 0 A cm^{-2} . Hier erkennt man, dass die Anoden-PTL nach einem Ausschalten der Stromquelle die Sättigung in der Anoden-PTL nahezu wieder auf den vollständig mit Wasser gefüllten Zustand zurückgeht, um dann bei einem endlichen Strom auf einen Wert anzusteigen, der ähnlich den gemessenen Werten in Abbildung 5.18 ist.

Im Fall von Material 2 (identische experimentelle Bedingungen wie bei Material 1) zeigt sich bei steigender Stromdichte in Abbildung 5.21 eine prinzipiell ähnliche Verteilung unter dem Kanal und unter dem Steg wie in Abbildung 5.18, aber mit deutlichen Unterschieden in den Sättigungen. Während auch hier die Dicke des verdrängten Wassers mit steigender Stromdichte ansteigt wie in Abbildung 5.18, sind die absoluten Sättigungen stark unterschiedlich.

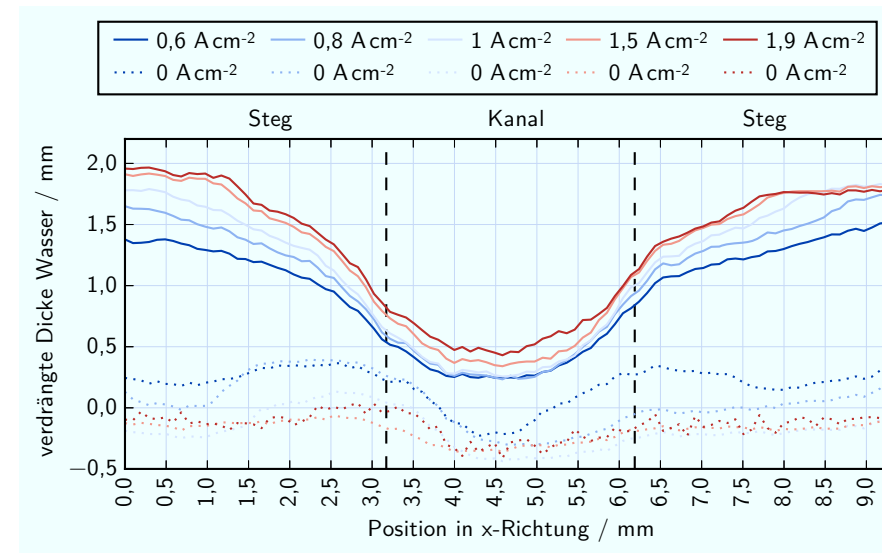


Abbildung 5.20.: Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 1 (Porosität 29%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm⁻² (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

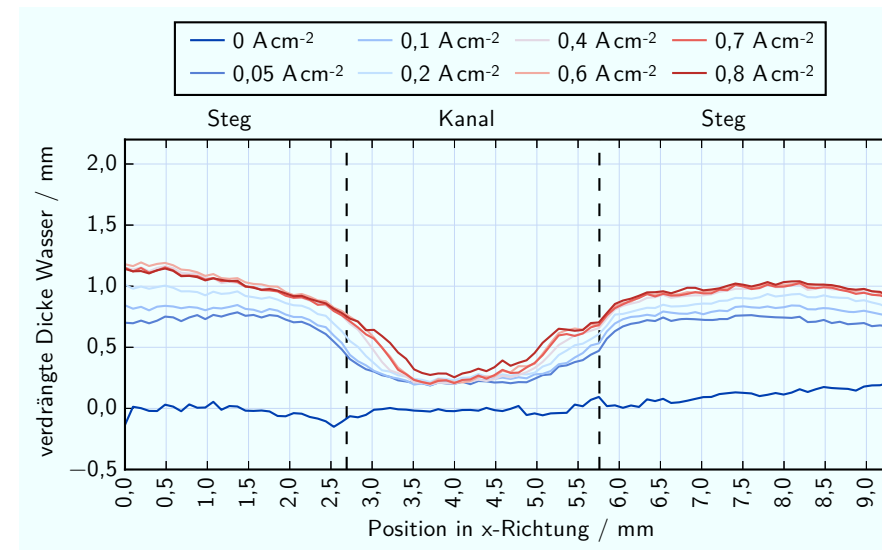


Abbildung 5.21.: Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 2 (Porosität 13%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigenden Stromdichte von 0 A cm⁻² auf 2 A cm⁻². Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

Material 2 wies, wie zuvor diskutiert, eine Porosität von $\phi = 13\%$ auf, also liegt gemäß der vorherigen Diskussion ein möglicher Porenraum in Material 2 von 1,3 mm vor, unter der Annahme einer isotrop verteilten Porosität. Man erkennt in Abbildung 5.21 deutlich, dass am Rand des linken Stegbereichs eine Gassättigung nahe 100% vorliegt, also in der PTL kaum mehr Wasser vorhanden ist. In der Mitte des Kanals findet man eine Gassättigung von 27%. Man erkennt weiterhin, dass sich die Dicke des verdrängten Wassers mit steigender Stromdichte ab einem Wert von $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ unter dem Steg in Sättigung befindet, und sich für steigende Stromdichten nicht stark verändert. Dies deutet darauf hin, dass hier für die Reaktion keine ausreichende Menge Wasser als Reaktand zur Verfügung gestellt werden kann, und es dadurch zu der stärkeren Stofftransportüberspannung in Abbildung 5.17 kommt.

Auch für abnehmende Stromdichten in Abbildung 5.22 erkennt man eine ähnliche Hysterese wie bei Material 1. So ändern sich die Sättigungen unter den Stegen für sinkende Stromdichten nicht stark bis zu einer Stromdichte von $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, ab der die Sättigungen mit Gas dann stark zurückgehen. Bei 0 A cm^{-2} findet man dann wieder eine vollständig mit Wasser gesättigte PTL vor.

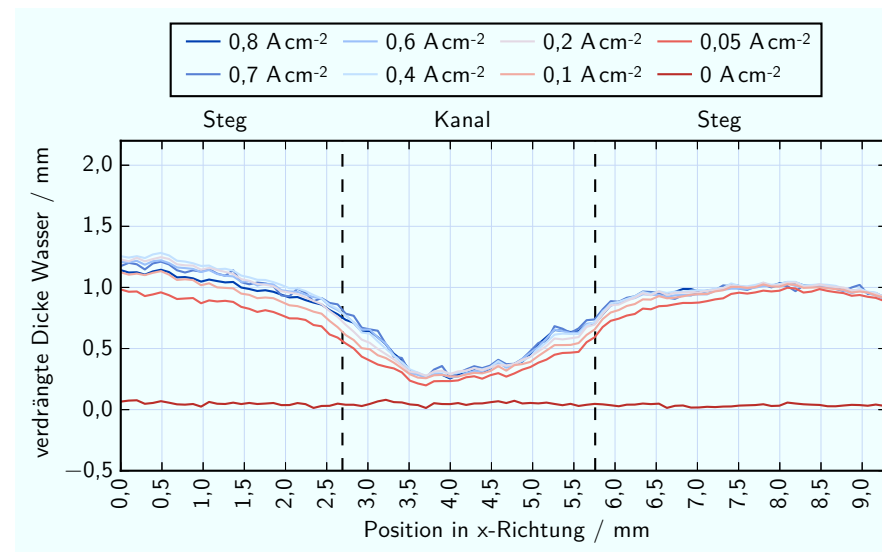


Abbildung 5.22.: Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 2 (Porosität 13%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2 A cm^{-2} auf 0 A cm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

Bei den Sprüngen in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf eine bestimmte Stromdichte und dann wieder zurück auf 0 A cm^{-2} in Abbildung 5.23 erkennt man ebenso wie in Abbildung 5.20, dass die Gassättigung der Anoden-PTL für eine stromlose Zelle auf den Ausgangswert und somit nahezu auf null zurückgeht, während sie für eine endliche Stromdichte einen endlichen Wert annimmt, der unter den Stegen nahe der maximalen Gassättigung von 100% liegt. Interessant ist hier, dass die absoluten Werte der verdrängten Wasserdicken für die einzelnen Stromdichten im Gegensatz zu Material 1 nicht den Werten entsprechen, wie man sie bei

einem Versuch mit ansteigender Stromdichte wie in Abbildung 5.21 erhalten würde, sondern die absoluten Unterschiede zwischen den einzelnen Sättigungen hier sehr gering sind.

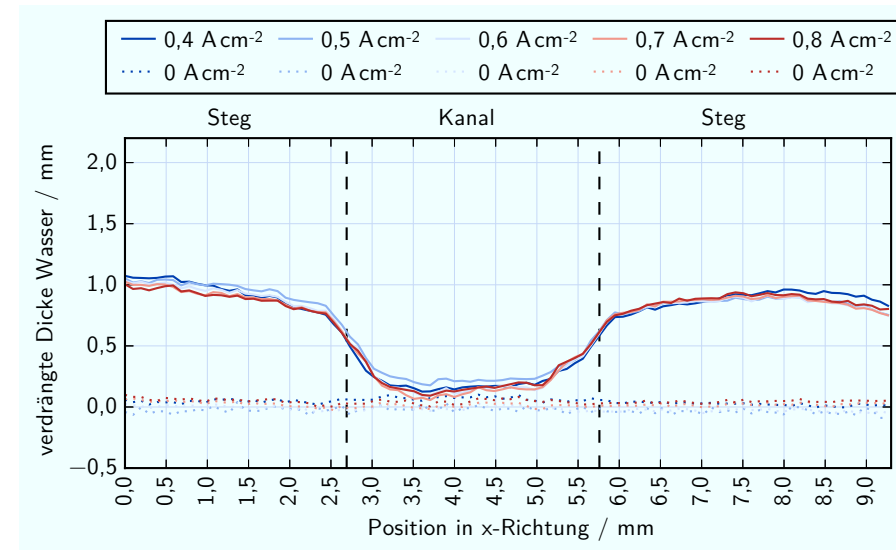


Abbildung 5.23.: Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 2 (Porosität 13%) über der horizontalen Position entlang der Zelle für Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

Die zu Abbildung 5.18-Abbildung 5.23 äquivalenten Abbildungen für die Kathoden-PTL (eine Lage Kohlenstoffpapier der Marke Toray TGP-H120 ohne PTFE) sind im Anhang zu finden (Abschnitt A.3, Abbildung A.3-Abbildung A.8).

In den folgenden Diagrammen wird der Verlauf der Wasserdicken für Material 1 und 2 über der Höhe der Zelle, also in y -Richtung, für drei verschiedene Bereiche untersucht. Diese drei Bereiche entsprechen den in Abbildung 5.16b) in orange eingezeichneten Bereichen, und zwar a) unter dem Steg, b) im Übergangsbereich zwischen Steg und Kanal, sowie c) unter dem Kanal. In diesen Darstellungen (Abbildung 5.24 bis Abbildung 5.29) beschreibt der Teil c) des jeweiligen Plots einen Bereich der Breite 1,495 mm um die Mitte des Kanals, der Teil b) einen Bereich von 1,495 mm links des Randes des Bereichs c), und a) einen Bereich von 1,495 mm links des Randes des Bereichs von b). Somit befindet sich der Bereich von c) mittig unter dem Kanal, der Bereich von b) mittig unter dem Übergang zwischen Steg und Kanal, und a) unter dem Steg.

Abbildung 5.24 zeigt den Verlauf für Material 1 für eine ansteigende Stromdichte, während Abbildung 5.25 den Verlauf für abnehmende Stromdichten, und Abbildung 5.26 den Verlauf für Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf eine bestimmte Stromdichte und dann wieder zurück auf 0 A cm^{-2} . Man erkennt die gleichen Trends wie zuvor diskutiert, nur hier noch erweitert die Information über der Höhe der PTL sowie um die Kathodenseite und den Bereich der Membran. In Abbildung 5.24 erkennt man, dass die Gassättigung nahe der Katalysatorschicht am höchsten ist, und über der Höhe hin abnimmt. Die Gassättigung weist aber nicht

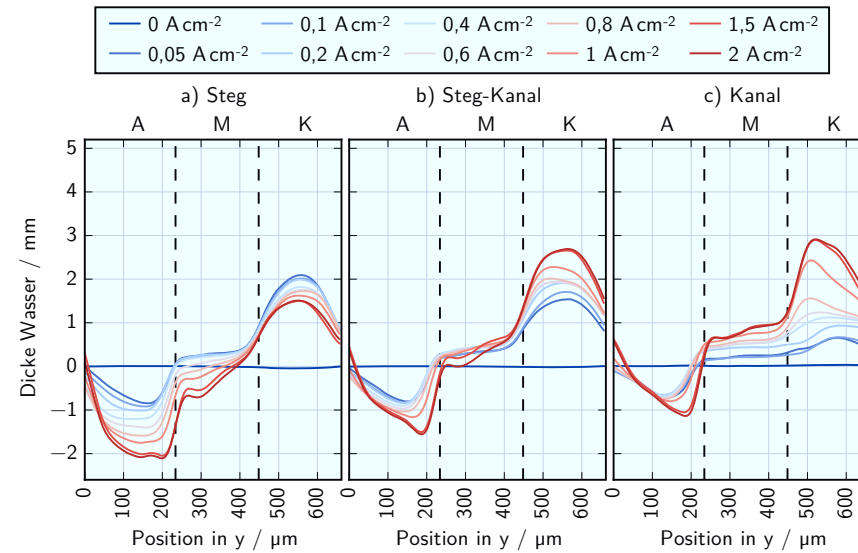


Abbildung 5.24.: Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 1 (Porosität 29%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine ansteigende Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf 2 A cm^{-2} . a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter dem Kanal

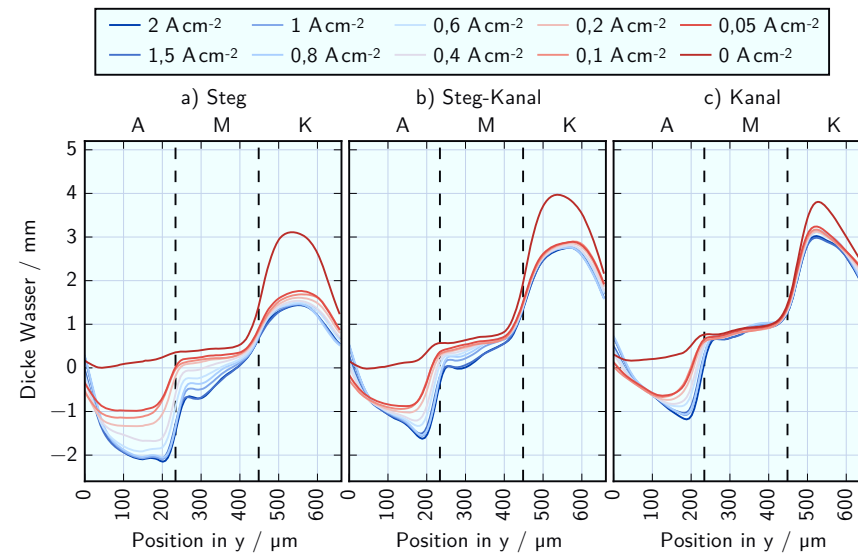


Abbildung 5.25.: Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 1 (Porosität 29%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2 A cm^{-2} auf 0 A cm^{-2} . a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter dem Kanal

direkt an der Katalysatorschicht ein Maximum auf, sondern einige $10\mu\text{m}$ weiter innerhalb der Anoden-PTL. Dieser Trend zeigt sich auch so bei abnehmender Stromdichte Abbildung 5.25. Interessant in Abbildung 5.26 ist die Tatsache, dass die Sättigung der Kathoden-PTL mit Wasser im stromlosen Betrieb höher ist als im strombehafteten Betrieb.

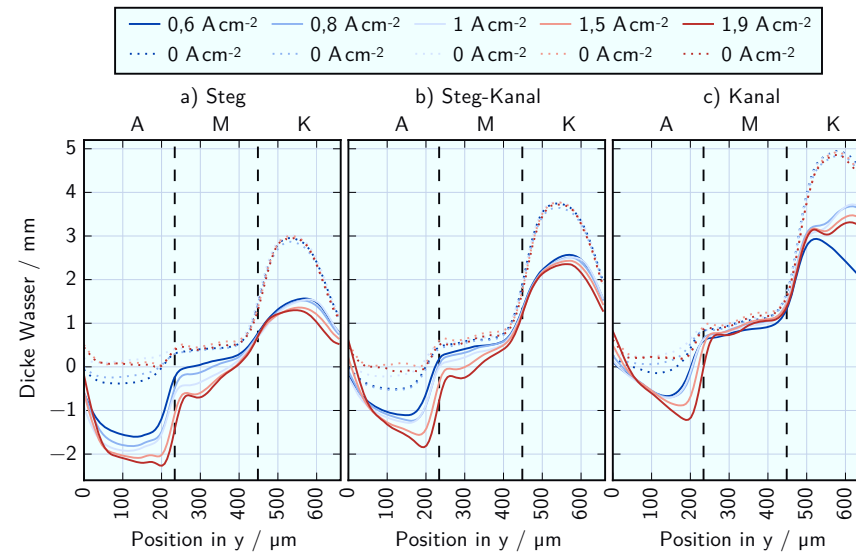


Abbildung 5.26.: Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 1 (Porosität 29%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). a) unter Steg, b) unter Zwischenbereich Steg und Kanal, c) unter Kanal

Analog zu den vorherigen Diskussionen zeigt Abbildung 5.27 den Verlauf für Material 2 für ansteigende Stromdichten, Abbildung 5.28 den Verlauf für abnehmende Stromdichten, und Abbildung 5.29 den Verlauf für Sprünge in der Stromdichte. Hier sieht man ebenso wie in Material 1 einen Peak der Gassättigung ca. $50\mu\text{m}$ tief in der Anoden-PTL von der Katalysatorseite ausgehend. Im Gegensatz zu Material 2 gehen bei Material 1 die Wassersättigungen in der Kathoden-PTL im stromlosen Betrieb auf nahezu null zurück.

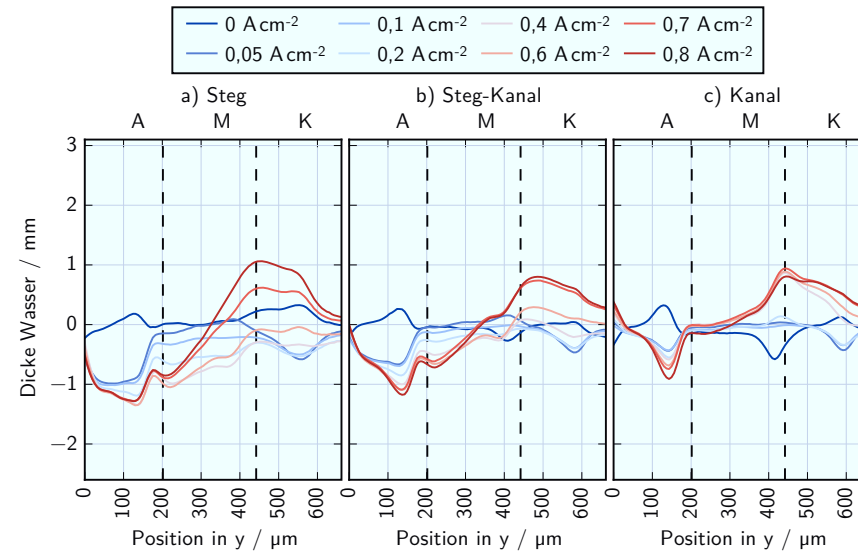


Abbildung 5.27.: Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 2 (Porosität 13%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine ansteigende Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf $0,8 \text{ A cm}^{-2}$. a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter dem Kanal

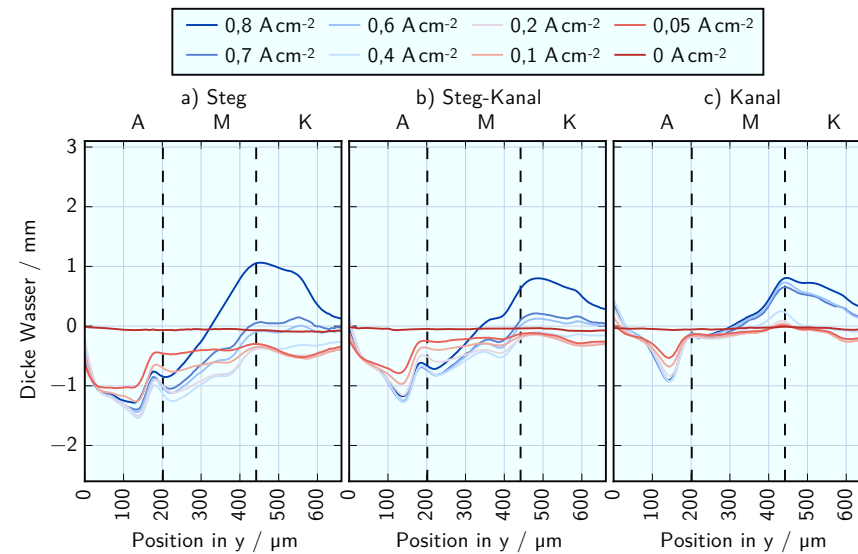


Abbildung 5.28.: Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 2 (Porosität 13%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ auf 0 A cm^{-2} . a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter Kanal

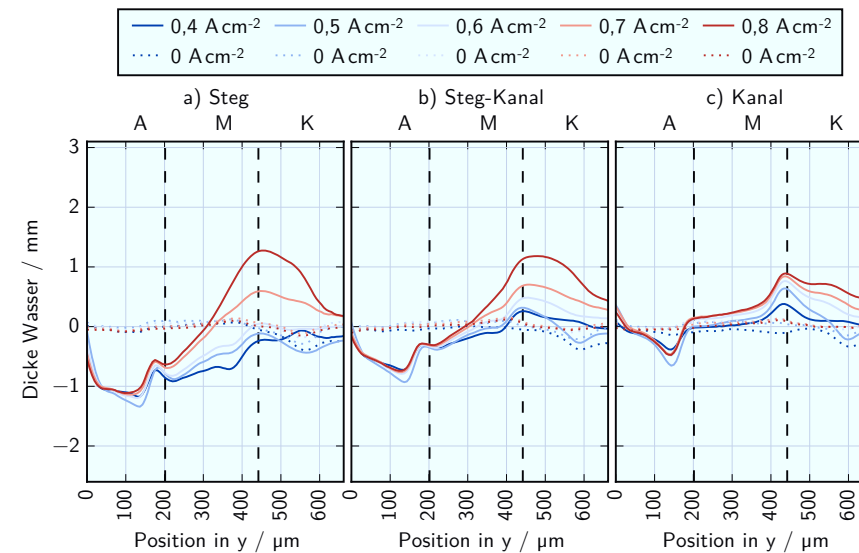


Abbildung 5.29.: Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 2 (Porosität 13%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). a) unter Steg, b) unter Zwischenbereich Steg und Kanal, c) unter Kanal

Für Material 1 und 2 ist in Abbildung 5.30 und Abbildung 5.31 über die farbliche Kodierung je eine Darstellung der räumlich aufgelösten Wasserdicke entlang der Höhe (y -Koordinate) und der Breite (x -Koordinate) der Zelle bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ gezeigt. Diese Darstellung liefert somit ein Abbild über die komplette untersuchte Fläche der Zelle (vgl. Abbildung 5.6), inklusive der Anoden-PTL, der Membran, sowie der Kathoden-PTL.

Wenn man Abbildung 5.30 mit Abbildung 5.31 vergleicht, so erkennt man bei Material 1 eine vergleichsweise klare Auftrennung zwischen der Anoden-PTL (dunkelblau, oberer Bereich, mit A in der Abbildung markiert), der Membran im mittleren Bereich (mit M in der Abbildung markiert) und dem Kathodenbereich (rot, unterer Bereich, mit K in der Abbildung markiert). Im Vergleich dazu weist Abbildung 5.31 Besonderheiten auf. So erkennt man für Material 2, dass der Bereich der Kathoden-PTL unter dem linken Steg einen deutlich stärkeren Rotton aufweist als der korrespondierende Bereich unter dem rechten Steg. Ein starker Rotton beschreibt einen hohen Anteil an Wasser in der Kathoden-PTL. Bei dem Wasser auf der Kathode handelt es sich um Wasser, das von der Anode durch den elektroosmotischen Drag auf die Kathode transportiert wird, die Kathode selbst wurde nicht mit Wasser von außen versorgt. Somit kann die beobachtete Wassermenge in der Kathoden-PTL als ein Maß für Strom, der über diesen Bereich der Membran fließt, angesehen werden. Hiermit ergibt sich ein Hinweis darauf, dass die lokale Stromdichte im Bereich unter dem linken Steg deutlich größer war als unter dem rechten Steg, wo deutlich weniger Wasser in der Kathoden-PTL zu finden ist. Ebenso findet man unter der rechten Stegseite, dass die Membran in diesem Bereich eine geringere Sättigung mit Wasser aufweist als unter der linken Stegseite. Wenn man an den Einsatz dieser Materialien 1 und 2 in Elektrolysesystemen denkt, könnte diese

Ungleichverteilung der Stromdichte bei Material 2, somit nicht zuletzt auch für Probleme im Wärmehaushalt der Zellen sorgen.

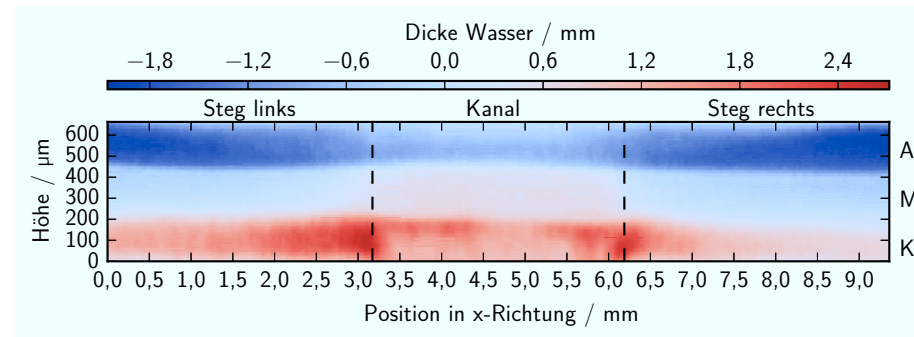


Abbildung 5.30.: Farblich kodierte räumlich aufgelöste Wasserdicke entlang der Höhe (y -Koordinate) und der Breite (x -Koordinate) der Zelle bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ für Material 1 (Porosität 29%). A: Bereich der Anoden-PTL, M: Bereich der Membran, K: Bereich der Kathoden-PTL, jeweils horizontaler Bereich. Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

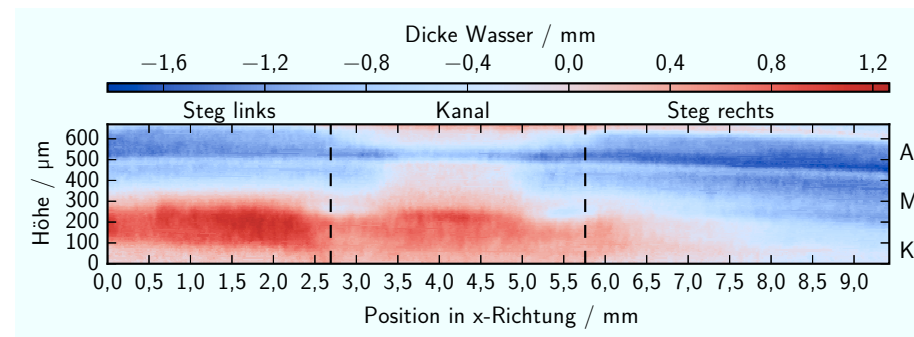


Abbildung 5.31.: Farblich kodierte räumlich aufgelöste Wasserdicke entlang der Höhe (y -Koordinate) und der Breite (x -Koordinate) der Zelle bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ für Material 2 (Porosität 13%). A: Bereich der Anoden-PTL, M: Bereich der Membran, K: Bereich der Kathoden-PTL, jeweils horizontaler Bereich. Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert.

5.2.3. Fehlerbetrachtung der Neutronenradiographie

Wie auch bei der Fehlerbetrachtung zur Synchrotronradiographie geht dieser Unterabschnitt auf grundlegende Betrachtungen zum Fehler von Radiographiemessungen und der Fehlerfortpflanzung bei der Bestimmung von Dicken auf Abschnitt A.3 zurück. Von diesen Überlegungen ausgehend betrachtet die folgende Diskussion den Fehler spezifisch für die Neutronenradiographie.

Für die in Abschnitt 5.2 diskutierten Zellen wurden die Fehler resultierend aus der fehlerbehafteten Messung von $\frac{I}{I_0}$ mittels Gleichung A.11 bestimmt. Hierzu wurde analog zur Auswertung der Zellen in Abschnitt 5.2 für jeden Betriebspunkt nur die zweite Hälfte der Messwerte eines jeweiligen Betriebspunktes verwendet, um einen stationären Zustand vorliegen zu haben und einen etwaigen Einschwingvorgang nicht weiter zu berücksichtigen. Für $y = \frac{I}{I_0}$ wurde die über diesen Zeitraum gemittelte Intensität verwendet, für Δy die über diesen Zeitraum betrachtete einfache Standardabweichung der Intensität in einem Bereich außerhalb der aktiven Fläche, in der also durch Zellbetrieb keine Veränderungen hervorgerufen werden sollten. Über diese Flächen wurde räumlich gemittelt. Wie zuvor wurde ein konstanter Abschwächungskoeffizient von $\mu = 5 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

In Abbildung 5.32 sowie Abbildung 5.33 sind die mittels Gleichung A.11 berechneten Fehler für die mit Zelldesign 1 untersuchten Materialien gezeigt. Die absoluten Fehler hinsichtlich der Änderung der Filmdicken sind, wie aus Gleichung A.11 ersichtlich, vom gemessenen Intensitätsverhältnis y abhängig, welches wiederum vom jeweiligen Betriebspunkt abhängt.

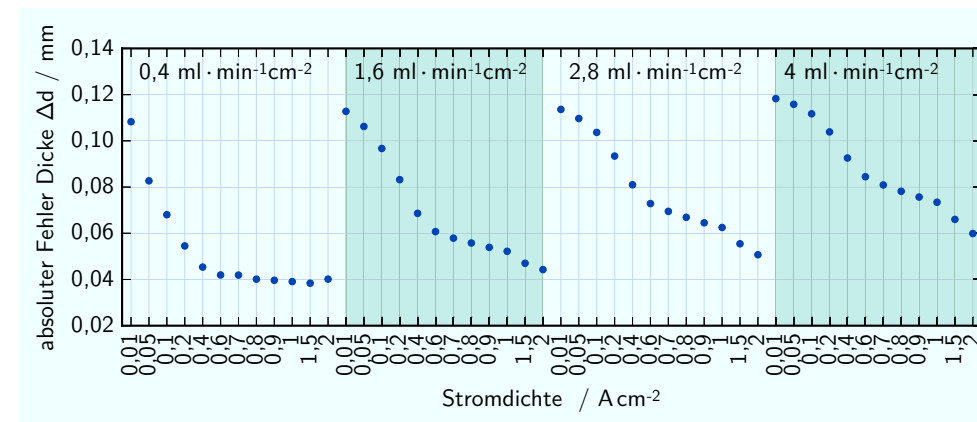


Abbildung 5.32.: Absoluter Fehler der Dicke für Material 1 (Porosität 29%) in Zelldesign 1 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.14 gezeigt

In Abbildung 5.34 und Abbildung 5.35 sind die mittels Gleichung A.11 berechneten Fehler für die mit Zelldesign 2 untersuchten Materialien gezeigt. Auch hier sind die absoluten Fehler hinsichtlich der Änderung der Filmdicken vom gemessenen Intensitätsverhältnis y abhängig, das wiederum vom jeweiligen Betriebspunkt abhängt.

Nimmt man Material 1 als Basis, und betrachtet den kleinstmöglichen Fehler nach dieser Fehlerbetrachtung, so erhält man im Aufbau mit Zelldesign 1 den Betriebspunkt mit dem

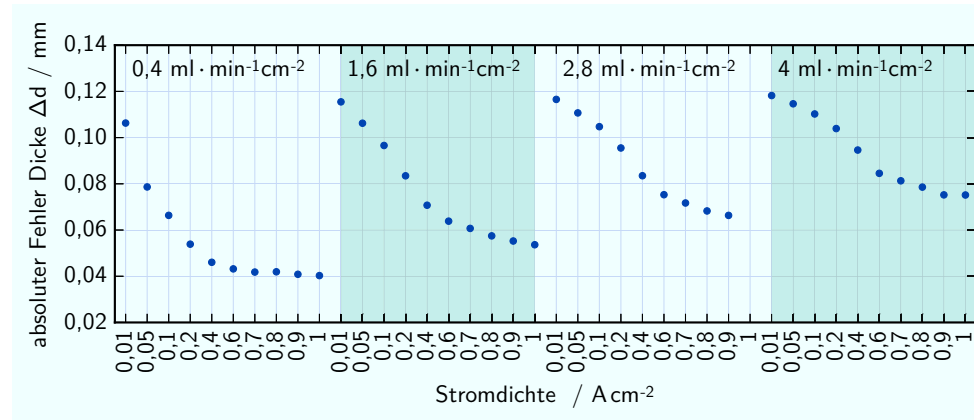


Abbildung 5.33.: Absoluter Fehler der Dicke für Material 2 (Porosität 13%) in Zelldesign 1 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.15 gezeigt

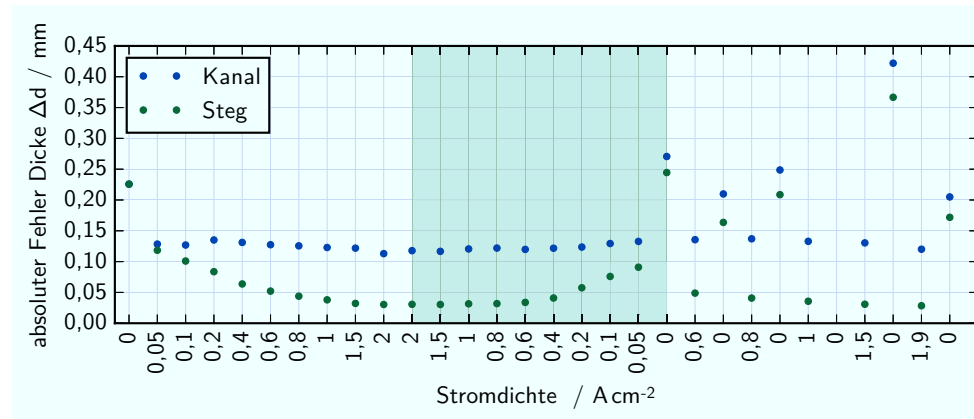


Abbildung 5.34.: Absoluter Fehler der Dicke für Material 1 (Porosität 29%) in Zelldesign 2 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.18 - Abbildung 5.20 gezeigt

kleinstmöglichen Fehler, erhält man einen Wert von ca. 120%, während der Betriebspunkt mit dem kleinstmöglichen Fehler bei Zelldesign 2 lediglich ca. 2% beträgt. Dieser vergleichsweise geringe Wert liegt einerseits im starken Signal des Intensitätsverhältnisses y als auch im geringen Fehler Δy begründet. Mit diesem Wert ist Zelldesign 2 auch deutlich der Synchrotronradiographie überlegen.

Für die Ergebnisse bedeutet dies, dass die Messergebnisse der Neutronenradiographie mit Zelldesign 1 aufgrund des großen Fehlers lediglich einen Hinweis auf vorhandene Trends darstellen können, aber nicht quantitativ belastbar sind. Im Gegensatz dazu sind die Messergebnisse der Neutronenradiographie mit Zelldesign 2 als signifikant anzusehen und somit auch quantitativ belastbar. Aus diesem Grund können die tatsächlichen Messwerte aus den Messungen mit Zelldesign 2 und nicht nur der qualitative Verlauf herangezogen werden, auch für den Vergleich mit den Simulationen des folgenden Kapitels, was in Kapitel 7 getan wird.

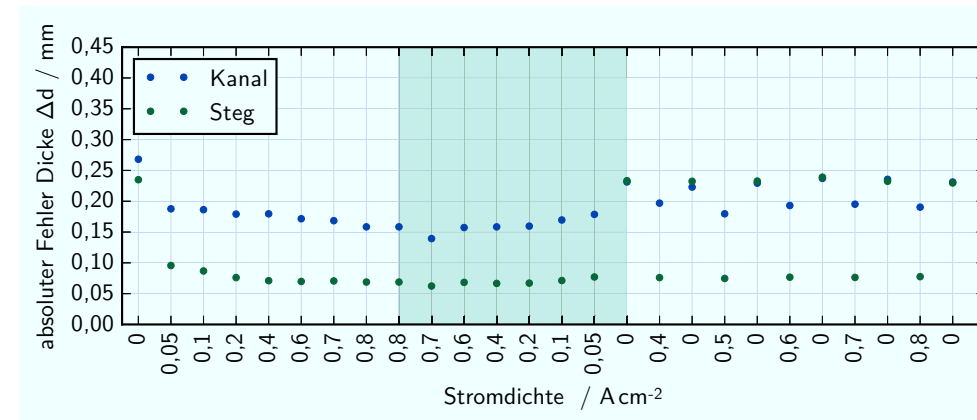


Abbildung 5.35.: Absoluter Fehler der Dicke für Material 2 (Porosität 13%) in Zelldesign 2 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.21 - Abbildung 5.23 gezeigt

5.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die im vorherigen Kapitel beobachtete Abhängigkeit der Zelleistung und auch der Stofftransportüberspannung von der Porenstruktur der PTL näher mit Radiographiemethoden untersucht. Die Radiographiemethoden ermöglichen es aufgrund der unterschiedlichen Abschwächung der Strahlung in den Fluiden, die lokale Verteilung der Fluide zu analysieren, wofür zwei verschiedene Messzellen verwendet wurden. Zuerst wurden in Abschnitt 5.1 Ergebnisse der Synchrotronradiographieuntersuchungen an laufenden Elektrolysezellen des Zelldesign 1 (siehe Abschnitt 3.5) diskutiert. Dabei wurde auch der Einfluss der starken Unterschiede in den Abschwächungskoeffizienten diskutiert, und festgestellt, dass in typischen Elektrolysezellen aufgrund der starken Abschwächung der Röntgenstrahlung in Titan eine Quantifizierung der Gas- und Wasseranteile innerhalb der PTL sehr schwer möglich ist beziehungsweise stark fehlerbehaftet wäre, und deshalb in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde. Die Analyse wurde deshalb auf den Bereich der Austragung der Gasblasen aus der PTL fokussiert, und es wurde festgestellt, dass sich je nach Stromdichte selektive Transportpfade innerhalb der PTL ausbilden. Diese Erkenntnis greift das folgende Kapitel 6 auf. In Abschnitt 5.2 wurden die Ergebnisse der Neutronenradiographieuntersuchungen laufender Elektrolysezellen, sowohl in through-plane als auch in in-plane Richtung, diskutiert, und zwei foliengegossene gesinterte Materialien mit Porositäten von 13% und 29% miteinander verglichen hinsichtlich der lokalen Sättigungen im Zellbetrieb. Die Neutronenradiographie weist dabei im Vergleich zur Synchrotronradiographie einen um mehrere Größenordnungen größeren Kontrast in den Abschwächungskoeffizienten von Wasser und Gas auf, was geringer fehlerbehaftete Messungen ermöglicht. Messungen mit Zelldesign 1 lieferten Anhaltspunkte für die Gas-Wasser-Verteilung, die berechneten Wasserdicken wiesen hier aber einen Fehler größer 120% auf. Deshalb wurden hochauflösende Messungen mit Zelldesign 2 (siehe Abschnitt 3.5) durchgeführt, mit denen die bestimmten Wasserdicken einen kleinstmöglichen Fehler von nur 2% aufwiesen. Für das Material der Porosität von 13% wurde festgestellt, dass unter den Stegen die Sättigung mit Gas nahe 1 lag, also kaum mehr Wasser für die Reaktion zur Ver-

fügung stand, und es somit zu Stofftransportproblemen kam. Nimmt man an, dass beide verwendeten Zelldesigns eine ähnliche Verteilung der Gas- und Wassermengen in der PTL um die Kanalkante herum bewirken, und dass in den durchgeführten Versuchen der Ausgangszustand eine vollständig mit Wasser gesättigte PTL war, so kann man für das Material mit einer Porosität von 29% ableiten, dass für einen Zellbetrieb ohne exponentiell steigenden Spannungsverlauf eine Wassersättigung von 57% ausreichend ist, eine Wasserstättigung von 31% jedoch nicht, und es hier zu höheren Stofftransportüberspannungen kommt. In diesen Untersuchungen fiel ebenfalls auf, dass es eine Hysterese in der beobachteten Gassättigung in Abhängigkeit der Stromdichte gibt, und zwar dass bei der schrittweisen Erhöhung der Stromdichte von 0Acm^{-2} auf den maximalen Stromdichtewert eine geringere Gassättigung bei gleichen Stromdichten beobachtet wurde als im Vergleich bei der schrittweisen Reduzierung der Stromdichte vom maximalen Stromdichtewert auf 0Acm^{-2} . Diese Hysterese trat ebenfalls in den Strom-Spannungs-Kennlinien auf, und bei der schrittweisen Reduzierung von der maximalen Stromdichte auf 0Acm^{-2} wies die Zelle höhere Zellspannungen auf.

6. Modellierung des Stofftransports in der PEM-Wasserelektrolyse

In Kapitel 4 wurden alternative Materialien für den Einsatz als PTL für die PEL experimentell evaluiert, wobei die beiden Möglichkeiten der gesinterten pulvermetallurgisch hergestellten Materialien einerseits und der Streckmetalle beziehungsweise Faserstrukturen andererseits untersucht wurden. In den Stromdichtebereichen bis 2 A cm^{-2} konnte experimentell gezeigt werden, dass die Stofftransportüberspannungen von der Struktur der Materialien abhängen (vgl. Abbildung 4.14). Es wurde weiter beobachtet, dass foliengegossene gesinterte Proben stärkere Stofftransportüberspannungen aufweisen als die Faser- beziehungsweise Streckmetallstrukturen. Diese hingen zudem noch von der Porenstruktur der gesinterten Proben ab, was in Kapitel 5 tiefergehend mittels Radiographiemethoden untersucht wurde. Damit diese Stofftransportüberspannungen auf der mikroskopischen Ebene besser verstanden werden können, muss entsprechend der Stofftransport auf dieser Ebene näher betrachtet werden. Ziel dieses Kapitels ist deshalb, ein tieferes Verständnis dieser Stofftransportprozesse mittels grundlegenderer Modellierungsansätze zu erlangen. Hierzu behandelt Abschnitt 6.1 zunächst allgemeine Betrachtungen zum Stofftransport in der Wasserelektrolyse. Abschnitt 6.2 beschreibt dann, basierend auf dem zuvor dargestellten Modellverständnis der Entstehung und des Transports der Zweiphasenströmung in der Wasserelektrolyse, einen Modellansatz für den zweiphasigen Stofftransport in foliengegossenen gesinterten Proben. Dabei wird die Porenstruktur der foliengegossenen gesinterten Proben aus Röntgentomographiedaten extrahiert und auf diesen Strukturen sowohl die Verteilung von Gas und Wasser durch einem Perkolationsprozess simuliert als auch die effektiven Transportparameter der einzelnen Phasen berechnet. Hieraus werden dann Aussagen zur theoretisch erreichbaren Grenzstromdichte abgeleitet. Eine Zusammenfassung in Abschnitt 6.3 schließt das Kapitel ab.

6.1. Allgemeine Betrachtungen zum Stofftransport in der Wasserelektrolyse

Wie in Abbildung 4.14 dargestellt, existiert in der PEL eine signifikante Stofftransportüberspannung. Ebenso gibt es, wie in Unterabschnitt 2.3.3 beschrieben, eine Stofftransportüberspannung in der AEL durch Gasblasen. Im Folgenden sollen beide kurz voneinander abgegrenzt werden, um so die Stofftransportüberspannung in der PEL näher zu beschreiben.

In der AEL können Blasen Teile der Elektrodenfläche bedecken und somit den Kontakt der Flüssigkeit zur Elektrode behindern. Dies ist insofern wichtig, da in der AEL über die Flüssigkeit sowohl der ionische Transport gewährleistet wird als auch das Edukt Wasser der Reakti-

on zugeführt wird. Kommt es nun zu Gasblasen an der Elektrode ist also auch der ionische Transport gehemmt. Dadurch kommt es zu einer Blasenüberspannung, da mehr Strom durch anteilmäßig weniger Elektrolyt fließen muss. Im Gegensatz dazu liegt in der PEL ein Festelektrolyt vor, sodass Blasen nicht die ionische Leitung behindern, eine etwaige Anwesenheit von Gasblasen an der Elektrode aber den Antransport des Reaktanden Wasser an die Elektrode behindern kann. Solange aber ausreichend Wasser zur Elektrode hintransportiert werden kann, und dieses Wasser an der Elektrode so verteilt ist, dass die lokal hintransportierte Stoffmenge mindestens der verbrauchten Stoffmenge gemäß der lokalen Stromdichte entspricht, und keine blockierenden Bereiche auftreten, ist die Anwesenheit von Gas im sonstigen die Elektrode umgebenden Raum nicht weiter relevant. Insofern sind viele Erkenntnisse zur Blasenüberspannung aus der AEL nur bedingt auf die Stofftransportüberspannung der PEL übertragbar, und dediziert zur Stofftransportüberspannung in der PEL liegen fast keine Arbeiten vor.

In der PEL wird ein Festelektrolyt verwendet, insofern kommt es zur Blasenbildung im Reaktanden Wasser statt im Flüssigelektrolyt. Dieser Umstand ändert nichts am Prinzip der Blasenbildung, aber ein flüssiger Elektrolyt kann allgemein eine andere Viskosität oder Oberflächenspannung aufweisen als reines Wasser, was die Blasengrößen beeinflussen könnte. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die in Unterabschnitt 2.3.3 vorgestellten Erkenntnisse prinzipiell auf den vorliegenden Fall der PEL übertragen werden können.

Löslichkeit von Gasen in Wasser

Den Untersuchungen von Tromans [51] folgend ist in Abbildung 6.1 die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser dargestellt, wobei die verwendete Gleichung in Abschnitt A.2 aufgeführt ist. Durch das Faraday'sche Gesetz sind die produzierten Stoffmengen und Volumina bestimmt. Bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} würde sich dann eine produzierte Stoffmenge von $0,31 \text{ mmol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ergeben. Bei 353 K und einem Druck von 1 bar ist nach Abbildung 6.1 die gelöste Stoffmenge von O_2 in H_2O $0,78 \text{ mmol kg}^{-1}$. Somit wäre 1 kg Wasser binnen weniger als drei Minuten durch die Gasproduktion von 1 A cm^{-2} gesättigt, wenn die Kinetik schnell ist. Nimmt man eine PTL einer Dicke von $250 \mu\text{m}$ und einer Fläche von 1 cm^2 sowie einer Porosität von $\phi = 29\%$ an (vgl. Material 1 in Kapitel 5), erhält man ein Volumen des Porenraums von $0,0073 \text{ cm}^3$. Wenn dieses Volumen mit Wasser gefüllt wäre, würde dieses in weit weniger als einer Sekunde mit dem Gas gesättigt sein. In dieser Arbeit wurden die Versuche atmosphärisch durchgeführt, deshalb kann davon ausgegangen werden, dass das Wasser im Anodenraum binnen weniger als einer Sekunde gesättigt war. Dies bedeutet dann, dass jede weitere Produktion von Gas zu einer Übersättigung des Volumens führt. Und wie bereits in Unterabschnitt 2.3.3 ausgeführt, kommt es an einer gasentwickelnden Elektrode zu einer starken lokalen Übersättigung der Lösung, wodurch es dann zur Nukleation von Gasblasen in der umgebenden Flüssigkeit kommt. Für molekularen Wasserstoff beträgt die Henry-Konstante k_i nur 60% des Werts von molekularem Sauerstoff [54], deshalb ist die gelöste Stoffmenge von Wasserstoff noch geringer und die Sättigung tritt noch schneller ein.

Aufgrund des verhältnismäßig geringen Anteils des gelösten Gases im Wasser wird für die Modellierung ein etwaiger Transport des gelösten Gases im Wasser nicht weiter berücksichtigt, die Modellierung fokussiert sich stattdessen auf den Transport von gasförmigem Sauerstoff an

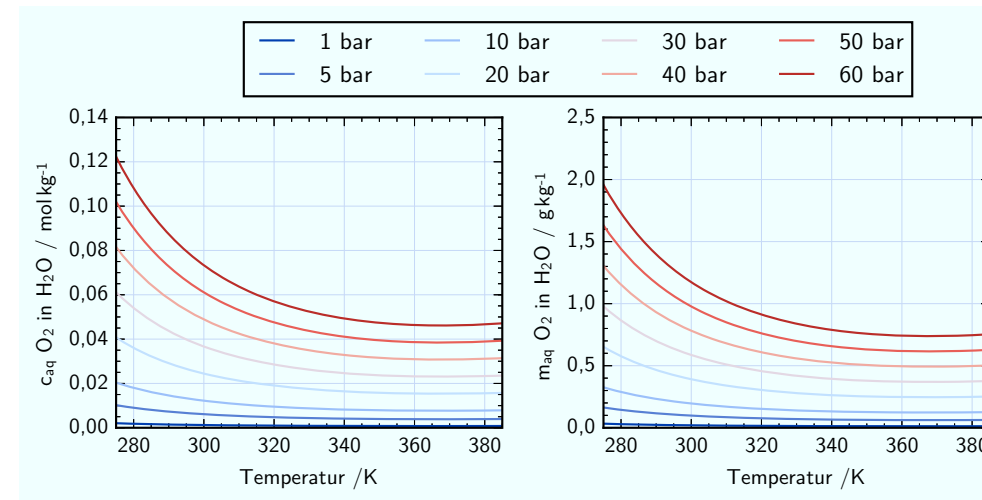


Abbildung 6.1.: Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser. Links: gelöste Konzentration c in mol, rechts: gelöste Masse m in g, beides bezogen auf 1 kg H_2O (nach Daten von [51])

der Anodenseite. Durch die Produktion des gasförmigen Sauerstoffs im umgebenden Wasser kommt es dann zu einer Zweiphasenströmung.

Blasenbildung in der Wasserelektrolyse

Nach der Diskussion der Blasenbildung unter Elektrolysebedingungen in flüssigen Elektrolyten in Unterabschnitt 2.3.3 kommt es zu sehr hohen Übersättigungen, die zu einer Nukleation der Gasblasen nahe der Elektrode führen. In einem alkalischen Elektrolyten wurden Blasen mit Durchmessern von $100\ \mu\text{m}$ [77] direkt an einer nach Aussage der Autoren ideal glatten Elektrode oder auch bis zu $152\ \mu\text{m}$ [76] direkt an der Elektrode gefunden. In Abhängigkeit der Rauigkeit der Elektrode wurden auch Blasengrößen im Bereich von $0,16\text{--}1,13\ \text{mm}$ gefunden [82], ebenfalls in einem alkalischen Elektrolyten direkt an der Elektrode.

Bei den vorliegenden foliengegossenen gesintertern Titanproben liegt eine durchschnittliche Porengröße bei $T_{\text{sinter}} = 850^\circ\text{C}$ von $6\ \mu\text{m}$ (Abbildung 4.3) vor. Die PTL ist in direktem Kontakt mit der Elektrode. Wenn es nun in der PEL zu Blasenbildung nahe der Elektrode kommt, und eine Blase anwächst, und man annimmt, dass diese auf eine Größe von $100\ \mu\text{m}$ wachsen könnte sofern es keine Hindernisse in ihrem Weg gäbe, sollte sie in Anwesenheit der PTL als Hindernis ab einem gewissen Punkt in Kontakt mit der PTL kommen. Etwaiges gelöstes Gas, das weiterhin an der Elektrode produziert wird, sollte dann in diese bereits bestehende Blase hineindiffundieren können. Somit würde die Anzahl der Teilchen in dieser Gasblase ansteigen und somit auch der Druck in der Blase. Gemäß der Washburn-Gleichung 2.29 wäre dann ein gewisser Kapillardruck in der Gasblase nötig, um den Eintrittskapillardruck der jeweiligen Pore überwinden zu können. In diesem Verständnis würde der Druck in der Gasblase durch die Gasproduktion weiter steigen, bis es zu einem Durchbruch durch die poröse Struktur kommt. Diese Gasblase wird sich dann den Weg des geringsten Widerstands beziehungsweise der ge-

ringsten Eintrittskapillardrücke suchen, das heißt es wird auch Poren geben, die nicht vom produzierten Gas belegt sind, sondern vom Wasser.

In Abschnitt 5.1 wurde mittels Synchrotronradiographie beobachtet, dass sich für den Transport des Gases in einer wassergefüllten PTL Transportpfade ausbilden, und es so an bestimmten Stellen an der Kanalseite der PTL zu einem Austrag der Gasblasen kommt. Diese Anzahl der Stellen und somit auch die Anzahl der Transportpfade war abhängig von der Stromdichte. Nach den vorherigen Gedankengängen könnte dies wie folgt gedeutet werden: Durch die Erhöhung der Stromdichte von einem Betriebspunkt zum nächsten wurde mehr Gas an der Elektrode produziert (nach dem Farady'schen Gesetz in Gleichung 2.4), und es liegt nahe, dass es dadurch auch zu einem Anstieg des gelösten Gases und somit der Anzahl der Teilchen in der Gasblase, also des Drucks in der Gasblase kam. Dies kann es ermöglichen, Poren eines Eintrittskapillardrucks zu penetrieren, die beim vorherigen Druck nicht zugänglich waren. Bereits bestehende Pfade würden aber weiterhin bestehen bleiben. Diese Beschreibung stellt eine mögliche Erklärung des Anstiegs der Transportpfade in Abhängigkeit von der Stromdichte dar.

Strömungsregime

In Unterabschnitt 3.1.1 wurde das Flussregime in den unterschiedlichen Materialien diskutiert. Dabei wurde auf eine Einteilung der Strömungsregime und der Modellierungsansätze, die für die verschiedenen Bereiche verwendet werden können, von Lenormand et al. [265] zurückgegriffen. Für die foliengegossenen gesinterten Proben liegt ein kapillar dominiertes Regime vor, sodass hier ein Ansatz des capillary fingering verwendet werden kann. Dies bedeutet auch, dass keine viskose Kopplung wie in Abschnitt 2.4.3 diskutiert im Modell verwendet werden muss. Im Gegensatz dazu ist es in den Streckgitter/Faserstrukturen nicht derart stark kapillar dominiert. Im Folgenden sollen allerdings die foliengegossenen gesinterten Strukturen weiter beleuchtet werden, da diese höhere Stofftransportüberspannungen aufwiesen (vgl. Abbildung 4.14), und somit ein besseres Verständnis der Stofftransportprozesse dabei hilfreich sein könnte, diese Strukturen zu verbessern.

6.2. Porennetzwerkmodell für den Stofftransport auf der Porenskala

Im vorherigen Abschnitt wurden grundlegende Aspekte des Stofftransports in der PEL diskutiert und mit Experimenten aus dieser Arbeit belegt. In diesem Abschnitt soll nun von diesen grundlegenden Überlegungen ausgehend ein Modell erstellt werden, mit dem der Stofftransport auf der Porenskala beschrieben werden kann.

6.2.1. Modellierung der Transportprozesse auf der Porenskala

Mit der Erkenntnis, dass es zu Transportpfaden in der PTL kommt, und dem Wissen, dass produziertes Gas in einem Elektrolyseprozess aus einer starken Übersättigung heraus nahe

der Elektrode nukleiert, kann man die auf der Porenskala ablaufenden Prozesse in die in Abbildung 6.2 dargestellten nacheinander abfolgenden Schritte des Stofftransports in der PTL ab dem Beginn des Elektrolyseprozesses unterteilen. Diese Schritte sind wie folgt.

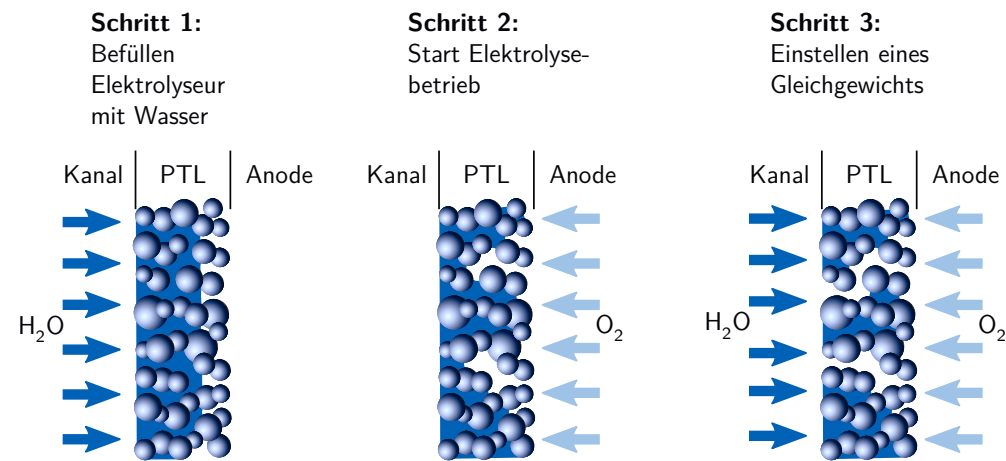


Abbildung 6.2.: Darstellung der drei verschiedenen Schritte vom initialen Befüllen des Elektrolyseurs mit Wasser, Starten des Elektrolysebetriebs und damit der Gasproduktion zum Einstellen eines Gleichgewichts

1. Schritt: Nach Einschalten der Wasserversorgung strömt das Wasser durch den Kanal der Bipolarplatte des Elektrolyseurs. Das Wasser stellt das benetzende Fluid für die PTL dar, es kommt somit zu Imbibition des Wassers in die nichtgeflutete PTL. Je nach dem Verhältnis des Wasserdrucks im Kanal der Bipolarplatte zum Eintrittskapillardruck und damit zur durchschnittlichen Porengröße, kann es neben der rein kapillar getriebenen Imbibition auch zu einem konvektiven Anteil des Stofftransports aufgrund des Druckunterschieds zwischen Kanal und Elektrode kommen. Im Allgemeinen müssen aber nicht alle Poren geflutet werden, dies hängt vom Porenraum ab.
2. Schritt: Wenn an den Elektrolyseur eine Spannung größer der Zersetzungsspannung von Wasser und den Überspannungen angelegt wird, wird an der Anode Sauerstoff produziert. Für die PTL stellt der Sauerstoff das nichtbenetzende Fluid dar. Der Druck des Sauerstoffs muss daher einen ausreichend hohen Wert größer als der Eintrittskapillardruck erreichen, um das benetzende Fluid Wasser aus der PTL zu verdrängen, es findet also ein Drainage-Prozess statt, bei dem sich Pfade in der PTL bilden, bis es zum Durchbruch der Sauerstoffphase auf der Kanalseite kommt. Es kommt zu mehreren Durchbruchstellen, aus denen das Gas ausgetragen wird, wie es auch im Experiment beobachtet wird (vgl. Abschnitt 5.1). Dieser Prozess kann so lange als unabhängig von der Wasserversorgung an der Anode angesehen werden wie noch ausreichend Wasser für die Elektrolyse an der Anode zur Verfügung steht.
3. Schritt: Wasser wird während des Elektrolysebetriebs vom Kanal der Bipolarplatte zur Anode transportiert, sodass sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht einstellen wird zwischen dem abtransportierten Sauerstoff und dem hintransportierten Wasser. In

diesem Falle liegen die Transportprozesse aus Schritt 1 und Schritt 2 gleichzeitig vor, es kommt zu Imbibition beziehungsweise konvektivem Stofftransport aus dem Kanal der Bipolarplatte sowie dem Abtransport des produzierten Sauerstoffs von der Anode durch die in Schritt 2 etablierten Kanäle in der PTL in den Kanal der Bipolarplatte hinein.

Um die aufgezeigten nacheinander abfolgenden Schritte im Rahmen eines Porenskalenmodells abzubilden, könnte man für Schritt 1 einen Imbibition-Ansatz wählen, um auf die initiale Verteilung des Wassers in der PTL vor Beginn der Elektrolyse zu kommen, und für Schritt 2 einen Drainage-Ansatz, welcher die Konfiguration der zwei Phasen innerhalb der PTL zur Verfügung stellen würde. Wenn man davon ausgeht, dass die in Schritt 2 sich bildende Konfiguration über die Zeit konstant ist, könnte Schritt 3 rein über konvektiven beziehungsweise diffusiven Stofftransport des Sauerstoffs sowie konvektiven Transport des Wassers (durch die Druckgradienten zwischen Kanal der Bipolarplatte und Anode sowie den kapillar bedingten Druckgradienten) abgebildet werden.

Wenn man weiter annimmt, dass Schritt 1 als Endresultat liefert, dass das komplette verfügbare Porenvolumen der PTL mit Wasser gefüllt ist, kann man die Details dieses Prozesses außen vor lassen. Titan ist hydrophil, also stellt Wasser die benetzende Phase dar, und somit benetzt Wasser den Porenraum, und würde so in den größten Teil des Porenraums eindringen. In den in Kapitel 5 vorgestellten Versuchen konnte nur Schritt 2 untersucht werden, der initiale Imbibition-Prozess konnte aufgrund der Versuchsanordnung nicht untersucht werden. In der Literatur liegen hierzu für die PEL keine Daten vor. Somit wäre schwer zu bewerten, ob eine etwaige Simulation von Schritt 1 der Realität nahe kommt. Deshalb wird in dieser Arbeit vereinfachend angenommen, dass der Porenraum der PTL vollständig mit Wasser gefüllt ist und dann direkt mit Schritt 2 gestartet werden kann. Dabei wird zuerst ein Drainage-Prozess des Sauerstoffs als nichtbenetzendem Fluid an einer vollständig mit Wasser gesättigten PTL betrachtet. Dieser Ansatz liefert eine Verteilung der zwei Phasen innerhalb der PTL.

Ein Modell für Schritt 3 wird im nächsten Abschnitt verwendet, und für vorliegende Konfigurationen der zwei Phasen innerhalb verschiedener simulierter PTLs wird der Stofftransport diskutiert.

6.2.2. Modellierung der Strukturen und Transportprozesse bei den Simulationen mit OpenPNM

Im Fall der PEL besteht die PTL der Anode aus Titan, und wie in Unterabschnitt 2.3.1 dargestellt ist Titan hydrophil, das bedeutet, dass Wasser die benetzende Phase in diesem Fall darstellt, und das im PEL-Prozess produzierte Gas die nichtbenetzende Phase. Es wird hier wie zuvor beschrieben der Fall betrachtet, dass es zu einer Invasion des produziertes Gases in die mit Wasser vollständig gefüllte Kalkulationsdomäne kommt. Dies entspricht dann einem Drainage-Prozess, da die nichtbenetzende Phase Gas die benetzende Phase Wasser aus der Domäne verdrängt. Hierfür wurde der in OpenPNM implementierte "Drainage"-Algorithmus verwendet. Wie in Abschnitt 3.6 diskutiert, beschreibt dieser einen druckgetriebenen Drainage-Prozess, sodass einzelne Poren in Abhängigkeit des vorliegenden Drucks in der nichtbenetzenden Phase von dieser penetriert werden können.

Die für die Porennetzwerkmodellierung mittels OpenPNM verfolgten Schritte sind in dem Flussdiagramm in Abbildung 6.3 aufgeführt, aufgeteilt in den Bereich I) der Generierung von Netzwerken für die einzelnen Strukturen und II) der Durchführung der Simulationen auf diesen Netzwerken. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden diskutiert.

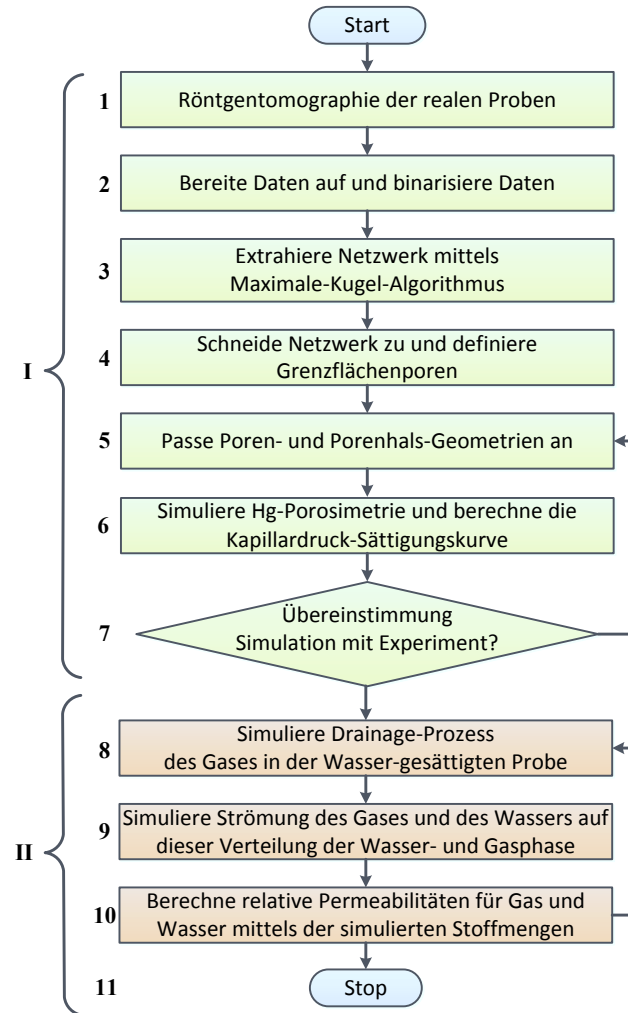


Abbildung 6.3.: Flussdiagramm der für die Porennetzwerkmodellierung verfolgten Schritte, gegliedert in I) Generierung von Netzwerken und II) Durchführung von Simulationen auf diesen Netzwerken

1) Generierung von Netzwerken für die Durchführung von Simulationen

Gemäß den in Unterabschnitt 2.5.1 diskutierten Grundlagen wurden Röntgentomographieaufnahmen der foliengegossenen gesinterten Titanstrukturen der Sintertemperaturen 750°C, 850°C sowie 950°C angefertigt. Diese drei Proben decken somit den in Kapitel 4 experimentell untersuchten Sintertemperaturbereich von 750–950°C ab. Als Resultat dieser Röntgentomographieuntersuchungen liegt eine dreidimensionale Grauwertverteilung einer jeden Struktur vor, die dann binarisiert wurde. Das Resultat war ein Abbild der dreidimensionalen Porenstruktur mit einer Kantenlänge eines einzelnen Voxels von 0,438µm. Die Daten wurden dann weiter herunterskaliert um den Faktor 3 in jeder Raumrichtung, um die Datenmenge für die im Schritt 3 folgende Netzwerkextraktion zu reduzieren. Der Datensatz wies dann eine Voxelkantenlänge von 1,314µm auf, und konnte somit auf einem Computer mit 16GB Arbeitsspeicher für die Netzwerkextraktion weiter verwendet werden.

Für die Netzwerkextraktion wurde ein bereits entwickelter Algorithmus der Arbeitsgruppe von Martin Blunt des Imperial College verwendet, der auf den Arbeiten von Dong basiert [223]. Dieser Algorithmus setzt in den frei zugänglichen Porenraum Kugeln ein, die er dann wachsen lässt, bis es zur Berührung mit der Festphase kommt, und bricht dann ab. Diese Ansammlung von sogenannten maximalen Kugeln (engl. *maximum balls*) wird dann vom Algorithmus zu einzelnen Poren zusammengefügt, die wiederum durch Porenhäse verbunden sind. In der ursprünglichen Version dieses Algorithmus wird allgemein von nicht notwendigerweise kugelförmigen Poren oder zylinderförmigen Porenhäsen ausgegangen. Es wird zwar jeder Pore und jedem Porenhals ein Porenradius beziehungsweise ein Porenhalsdurchmesser zugeordnet, die bestimmten zugehörigen Volumina müssen aber nicht der theoretisch erwarteten Kugelform oder Zylinderform entsprechen. Hiermit werden irregulär geformte Poren und Porenhäsen in den realen Materialien berücksichtigt.

Das so extrahierte Netzwerk wurde dann in Schritt 4 in OpenPNM weiter bearbeitet. Zuerst wurde überprüft, ob die durch den Algorithmus extrahierten Porenzentren mit den realen Porenräumen zusammenfallen. Hierzu wurden die extrahierten Koordinaten in den dreidimensionalen Röntgentomographiedatensatz geschrieben und dieser mittels der Software Fiji analysiert. Ein entsprechender Schnitt durch einen solchen Datensatz ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Durch diese Inspektion konnte somit überprüft werden, ob es zu Fehlern in der Datenübergabe an den Netzwerkextraktionsalgorithmus kam. Im Anschluss wurde das extrahierte Netzwerk zurechtgeschnitten, also alle außerhalb eines vorgegebenen Quaders liegenden Poren und Porenhäse aus dem Netzwerk entfernt, sodass das Netzwerk in Quaderform vorliegt, und klar definierte planare Oberflächen für die Ein- und Auslässe der Fluide vorhanden sind. Dieser Schritt entfernt auch die vom Netzwerkextraktionsalgorithmus gefundenen großen Poren außerhalb der eigentlichen Probe, wenn die Röntgentomographiedaten eine komplette reale Probe abdecken, die Unregelmäßigkeiten aufgrund der experimentellen Präparation an den Randbereichen aufweist. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 6.4 an den Rändern links und rechts zu sehen, die aufgrund des Zuschnitts für die Röntgentomographie keine perfekt planaren Oberflächen bilden. Außerdem wurden in diesem Schritt die extrahierten Netzwerke in der dreidimensionalen Ebene rotiert, sodass die Kantenflächen der Netzwerke parallel zu den x, y und z-Achsen vorliegen, was die Visualisierung der Netzwerke vereinfacht. Auf den nun planaren Oberflächen wurden dann Grenzflächenporen hinzugefügt, die für das Definieren

von Randbedingungen für die nachfolgenden Simulationen in OpenPNM notwendig sind.

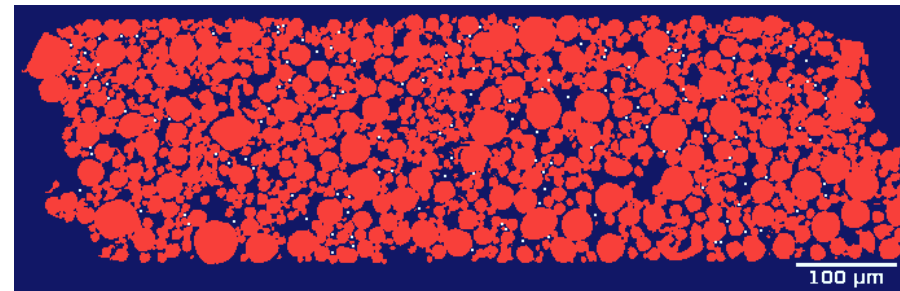


Abbildung 6.4.: Querschnitt durch den dreidimensionalen Röntgentomographiedatensatz der Probe mit $T_{\text{sinter}} = 750^{\circ}\text{C}$ mit den extrahierten Porencentren, mit der Festphase in rot, dem Porenraum in violett und den Porencentren in weiß, eingefärbt zur besseren Visualisierung

Im Anschluss wurde auf diesen extrahierten Netzwerken eine Simulation der Quecksilber-Porosimetrie durchgeführt, um die extrahierten Netzwerke anhand der experimentell gemessenen Kurven zu kalibrieren. Dies geschah dadurch, dass ein leeres Netzwerk angenommen wurde, in das mit Druck beaufschlagtes Quecksilber eindringen würde. Es wurde der "Drainage"-Algorithmus für diesen Fall verwendet, mit Quecksilber als nichtbenetzender Phase, die in das Netzwerk eindringt. In Abbildung 6.5 a) sind die resultierenden simulierten Kurven im Vergleich mit den experimentellen Kurven für die drei untersuchten Sintertemperaturen gezeigt. Die simulierten Kurven zeigen also das Ergebnis der simulierten Quecksilber-Porosimetrie auf den Netzwerken wie sie vom Netzwerkextraktionsalgorithmus ausgegeben wurden. Man erkennt, dass einerseits die in der Simulation gefüllten Volumina systematisch zu klein sind, da das Quecksilber im Experiment einen größeren Hohlraum ausfüllen kann. Des Weiteren erkennt man, dass die Kurven der Simulation hin zu kleineren Porenradien verschoben sind, und zwar auf ungefähr die Hälfte der experimentell gefundenen Porenradien. Es lässt sich aber auch feststellen, dass die simulierten Quecksilberporosimetriekurven den Kurvenverlauf qualitativ sehr gut wiedergeben. Es wurde auf diesen Netzwerken ebenfalls die absolute Permeabilität simuliert, diese ist in Tabelle 6.1 zusammen mit den experimentell gefundenen Werten aus Abbildung 4.4 gelistet. Man erkennt hier, dass die Permeabilitätswerte der Strukturen mit $T_{\text{sinter}} = 750^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{sinter}} = 850^{\circ}\text{C}$ ca. 35% bzw. 38% über den gemessenen Werten nach Darcy-Forchheimer liegen, während der Wert für $T_{\text{sinter}} = 950^{\circ}\text{C}$ ca. 11% unterhalb diesem liegt.

In dieser Arbeit wurde das Ziel verfolgt, Netzwerke zu verwenden, die sowohl hinsichtlich der Permeabilitätswerte als auch der Quecksilberporosimetrie mit den experimentell untersuchten Strukturen vergleichbar sind. Deshalb wurden die verwendeten Geometrien der Poren und Porenhäule in den Schritten 5, 6 und 7 in einem iterativen Verfahren so angepasst, bis es zu einer zufriedenstellenden Übereinkunft der simulierten Werte mit den experimentellen Werten kam. Hierbei wurde die für dieses Netzwerk resultierende Kapillardruck-Sättigungs-Kurve mit der experimentellen Kurve in Abbildung 4.2a) verglichen, und die Übereinstimmung geprüft. In Schritt 7 wurde also sowohl überprüft, ob der Verlauf der Kapillardruck-Sättigungs-Kurve mit dem Experiment übereinstimmte als auch ob die simulierte Permeabilität dem Experiment entsprach. Hierbei wurde allerdings nur die Geometrie, also die absolute Größe der Poren- und

Porenhalsdurchmesser sowie -volumina angepasst. Die Positionierung der Porenmittelpunkte im Raum sowie die Koordinationszahl beziehungsweise die Verbindungen zwischen einzelnen Porenmittelpunkten wurden hingegen unverändert gelassen.

Der Ansatz zur Anpassung der Geometriewerte, der zur besten Übereinstimmung der simulierten Werte mit den experimentellen Werten führte, war dabei wie folgt. Es wurden die Porenhalsvolumina neu anhand der extrahierten Porenhalsdurchmesser und der Annahme zylinderförmiger Porenhälse berechnet, und die Porenhalsdurchmesser um einen Faktor von 27–47% vergrößert. Die Porendurchmesser wurden unverändert gelassen, aber die zugehörigen Porenvolumina wurden auf 79–84% des ursprünglichen Werts reduziert. Dies sorgte für eine recht gute Übereinstimmung der Permeabilitätswerte sowie der gefüllten Volumina, und zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung der Porenradialen in der Quecksilberporosimetrie.

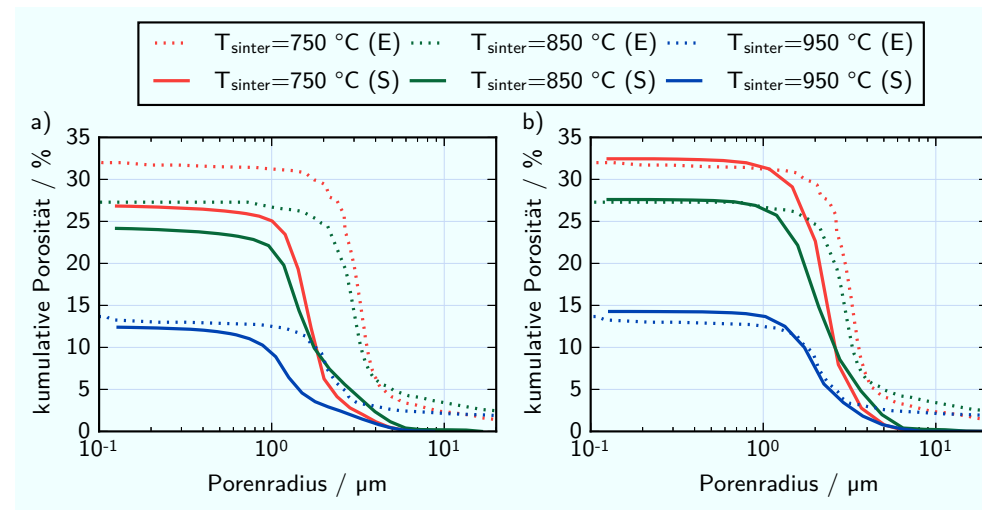


Abbildung 6.5.: Vergleich der Porenradialverteilungen aus dem Experiment (E) mittels Quecksilberporosimetrie (gepunktete Linien) mit dem simulierten Prozess (S) der Quecksilberporosimetrie an Kalkulationsdomänen für die drei Sintertemperaturen 750°C, 850°C und 950°C (durchgezogene Linien). a) extrahiertes, sonst unverändertes Netzwerk, b) extrahiertes, in der Geometrie angepasstes Netzwerk (siehe Text)

| $T_{\text{sinter}} =$ | 750°C | 850°C | 950°C |
|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Experiment | $1,18 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ | $7,25 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ | $1,49 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ |
| Simulation wie extrahiert | $1,59 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ | $1,06 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ | $1,34 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ |
| Simulation nach Anpassung | $1,18 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ | $7,67 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ | $1,59 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ |

Tabelle 6.1.: Absolute Permeabilitäten für die drei Strukturen der Sintertemperaturen 750°C, 850°C und 950°C im Experiment nach Darcy-Forchheimer (vgl. Abbildung 4.4), in der Simulation der extrahierten unveränderten Netzwerke, sowie in der Simulation nach Anpassung der Geometrien der Netzwerke (siehe Text)

Das so gefundene Netzwerk für die Struktur der Sintertemperatur 750°C ist in Abbildung 6.6 gezeigt. An den Grenzflächen oben und unten sind die eingefügten Grenzflächenporen dunkelrot markiert. In diesen werden für die darauffolgenden Simulationen die Randbedingungen für die Simulation definiert.

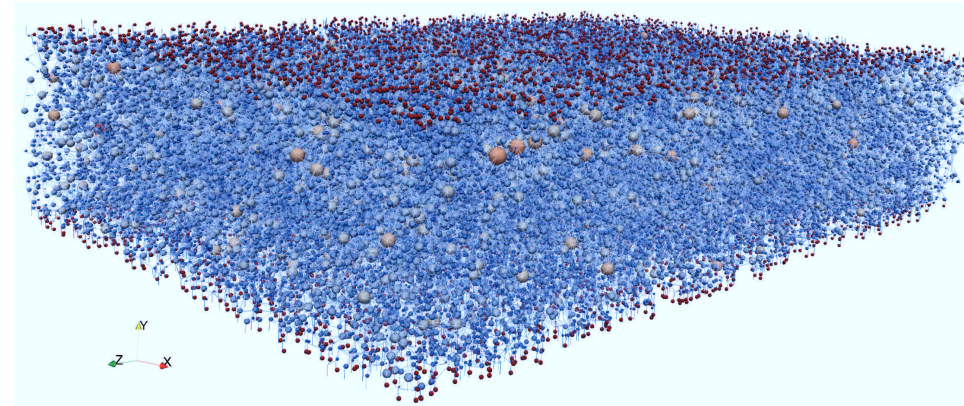


Abbildung 6.6.: Visualisierung der verwendeten Kalkulationsdomäne des extrahierten Netzwerks für die Sintertemperatur 750°C. Die Grenzflächenporen für die Ein- und Auslässe der Simulation sind in dunkelrot markiert

Mit diesen Netzwerken nach Durchführung der Anpassung der Geometrie wurde dann die Prozesskette aus Abbildung 6.3 bei II) weitergeführt. Zuerst wurde aber noch der Einfluss der Netzwerkgröße auf die simulierten Werte untersucht, um eine Aussage darüber treffen zu können, wie aussagekräftig die simulierten Werte sind. Hierzu wurde exemplarisch das extrahierte Netzwerk der Sintertemperatur 750°C genommen und auf Teilnetzwerken dieses Netzwerks die absolute Permeabilität berechnet. Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Teilnetzwerkgröße sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Für jeden Punkt in Abbildung 6.7a) wurde über jeweils fünf aus verschiedenen Bereichen des Gesamtnetzwerks entnommenen, untereinander überlappfreien, Teilnetzwerken die absolute Permeabilität simuliert, und der Mittelwert sowie die zugehörige Standardabweichung als Fehler aufgetragen. In Abbildung 6.7b) wurde auf den fünf Teilnetzwerken mit einer mittleren Porenanzahl von 10149 die Quecksilberporosimetrie analog zu Abbildung 6.5 simuliert.

Die Anzahl der Poren (ohne Grenzflächenporen) der weiter verwendeten kompletten Netzwerke ist in Tabelle 6.2 gezeigt. Es ist zu bemerken, dass die drei Strukturen nicht die gleichen Probenvolumina bei der Netzwerkextraktion aufwiesen, da aufgrund der experimentellen Probenpräparation, der unterschiedlichen Dicken der Materialien, sowie dem gewählten Ausschnitt bei der Röntgentomographie nicht die gleichen Probenvolumina für alle drei Proben tomographiert werden konnten. Diese Werte stellen deshalb die absolute Anzahl und keine Porendichte dar.

Man erkennt in Abbildung 6.7a), dass der Fehler der berechneten Permeabilität mit steigender Netzwerkgröße abnimmt, und für den letzten Datenpunkt bei einer mittleren Porenzahl im Netzwerk von 10149 Poren nur noch ca. 6% beträgt. In Abbildung 6.7b) beträgt die

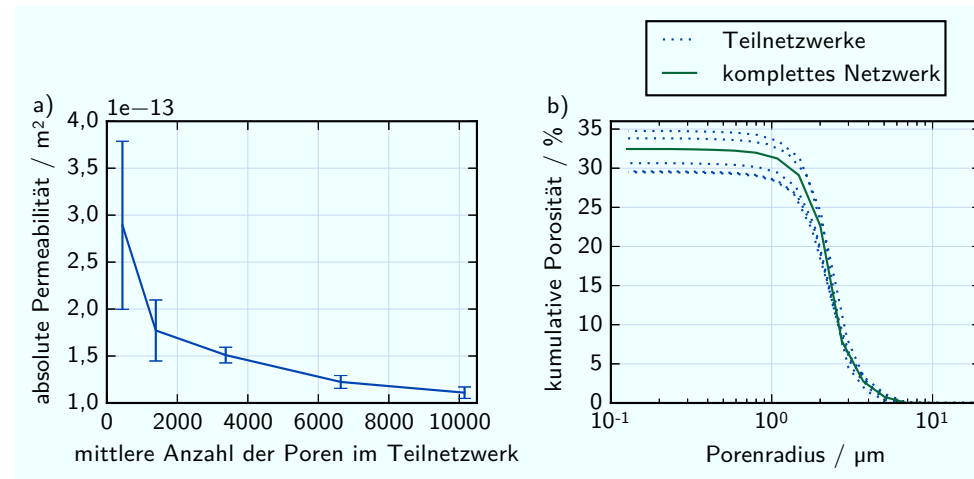


Abbildung 6.7.: Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von der gewählten Netzwerkgröße, exemplarisch für das extrahierte Netzwerk der Sintertemperatur 750°C (Porenanzahl Gesamtnetzwerk 50777). a) Abhängigkeit der berechneten absoluten Permeabilität von der Anzahl der Poren in einem Teilnetzwerk, b) Simulierte Quecksilberporosimetrie auf dem kompletten Netzwerk (grün) sowie auf fünf je 20% des kompletten Netzwerks großen Teilnetzwerken (blau)

| | | | |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $T_{\text{sinter}} =$ | 750°C | 850°C | 950°C |
| # Poren | 50777 | 53747 | 20173 |

Tabelle 6.2.: Anzahl der Poren in den verwendeten Kalkulationsdomänen, nach Zuschnitt nach der Extraktion und ohne Grenzflächenporen

Standardabweichung der kumulativen Porosität über die fünf Teilnetzwerke der mittleren Porenanzahl von 10149 Poren ca. 7%. Wie in Tabelle 6.2 dargestellt, wurden in dieser Arbeit nur Netzwerke verwendet, die mindestens 20173 Poren beinhalteten. Da die Standardabweichung der simulierten Permeabilitäten sowie der kumulativen Porositäten bei der Quecksilberporosimetrie nur im Bereich von 6% bzw. 7% liegt, kann das verwendete Gesamtnetzwerk als repräsentativ angesehen werden.

II) Simulation der Zweiphasenkonfiguration sowie der effektiven Transportparameter

Hierbei wurden auf den zuvor vorbereiteten extrahierten Netzwerken Simulationen zur Verteilung der Phasen des Wassers und des Gases in der Kalkulationsdomäne vorgenommen und dann darauf Transportsimulationen zur Ableitung der effektiven Transportparameter durchgeführt.

Schritt 8 wird dabei mittels des "Drainage"-Algorithmus durchgeführt. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Sättigung vom Kapillardruck, also dem Druck, den das Gas aufweist, wenn

es in die wassergesättigte Probe gepresst wird. Dabei geht wieder der Eintrittskapillardruck der jeweiligen Pore ein. Dieser Schritt hat als Ergebnis eine Konfiguration an Poren, die entweder mit Wasser oder mit Gas gefüllt sind, wobei diese Konfiguration abhängig ist vom verwendeten Kapillardruck. Im nächsten Schritt wurden dann die Strömungen des Gases sowie des Wassers auf diesen teilgesättigten Konfigurationen für verschiedene Sättigungen der Domäne simuliert. Aus diesen Ergebnissen wurden die relativen Permeabilitäten für Gas und Wasser mittels der durch das Netzwerk bei den jeweiligen Sättigungen transportierten Stoffmengen berechnet.

Dabei ist die Konfiguration des Wassers und des Gases in der porösen Struktur für einen gegebenen Druck durch die Washburn-Gleichung 2.29 bestimmt, in den als Variable der Porenradius der jeweiligen Pore eingeht. Für die Berechnung der relativen Permeabilität wird die bei einer gegebenen Sättigung bestimmte absolute Permeabilität ins Verhältnis gesetzt zur absoluten Permeabilität des leeren Porenraums. Die Konstanten der Oberflächenspannung sowie des Kontaktwinkels werden über der porösen Struktur als konstant angenommen, und beeinflussen somit zwar den absoluten Kapillardruck bei einer bestimmten Sättigung, jedoch nicht die Verteilung der Fluide in der Probe, und nur diese Verteilung beziehungsweise die absolute Sättigung ist für die nachfolgenden Transportsimulationen sowie die Berechnung der relativen Permeabilitäten relevant. Insofern ist die resultierende relative Permeabilität der gesamten Struktur nur durch die Porenradien der jeweiligen Poren gegeben.

6.2.3. Ergebnisse der Simulationen mit OpenPNM

Auf diesen extrahierten und in der Geometrie angepassten Netzwerken wurden dann die Schritte 7-9 nach Abbildung 6.3 durchgeführt, welche die relativen Permeabilitäten in Abbildung 6.8 zum Ergebnis hatten. Gezeigt sind hier die relativen Permeabilitäten der Gasphase sowie der Wasserphase in Abhängigkeit von der Wassersättigung.

Aus Abbildung 6.8 fällt auf, dass die Kurven der Strukturen mit $T_{\text{sinter}} = 750^\circ\text{C}$ und $T_{\text{sinter}} = 850^\circ\text{C}$ einem qualitativ partiell vergleichbaren und quantitativ vergleichbaren Verlauf folgen, sowohl für die Gas- als auch die Wasserphase, aber die Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 850^\circ\text{C}$ meist leicht unterhalb der Kurve mit $T_{\text{sinter}} = 750^\circ\text{C}$ liegt. Dies lässt sich durch die stärkere Versinterung bei höheren Sintertemperaturen und somit geringeren Porositäten von 32% gegenüber 27% erklären. Die zu $T_{\text{sinter}} = 950^\circ\text{C}$ gehörige Kurve liegt allerdings deutlich unterhalb den anderen beiden Kurven, das heißt die relative Permeabilität der Gasphase ist bei dieser Struktur bei gleichen Sättigungen deutlich kleiner als bei den anderen Strukturen, bei einer Wassersättigung von 50% weist sie einen weniger als halb so großen Wert im Vergleich zu den anderen beiden Strukturen auf. Dies lässt sich analog zur vorherigen Diskussion ebenfalls durch die stärkere Versinterung und somit geringere Porosität erklären, da diese Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 950^\circ\text{C}$ nur noch eine Porosität von 13% aufweist.

Im Gegensatz zu den Gaspermeabilitäten sind die Wasserpermeabilitäten der drei Materialien bis auf den Bereich um 80% Wassersättigung recht vergleichbar, allerdings weist in diesem Bereich die am stärksten versinterte Struktur die höchste relative Wasserpermeabilität auf.

Mittels der simulierten relativen Permeabilitäten und der experimentellen absoluten Permeabilität (vgl. Abbildung 4.4) lässt sich dann die Stoffmenge des Wassers berechnen, die bei einem

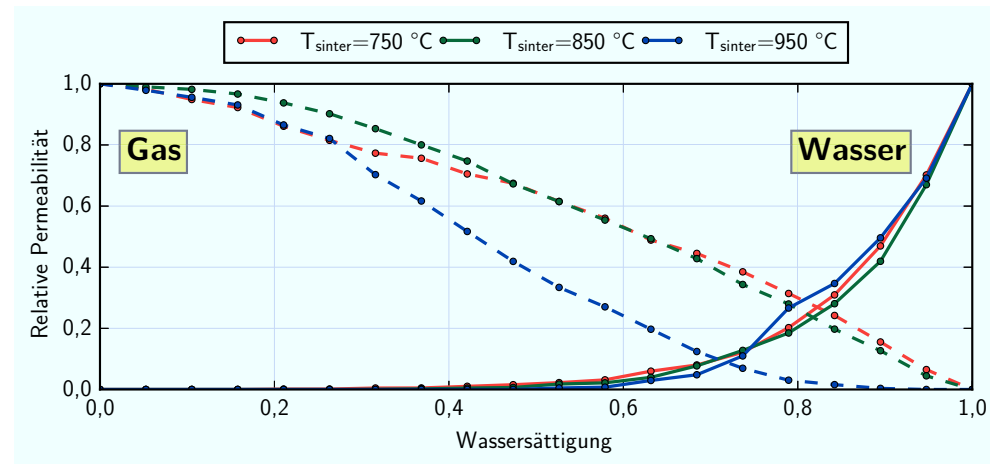


Abbildung 6.8.: Simulierte relative Permeabilitäten in Abhängigkeit der Wassersättigung für die Gasphase (gestrichelte Linie) und die Wasserphase (durchgezogene Linie) für die drei extrahierten Netzwerke der Sintertemperaturen 750 °C, 850 °C und 950 °C

gegebenen Druckabfall über der PTL von der Kanalseite zur Membranseite strömen kann. Diese maximal über die PTL zuführbare Stoffmenge kann dann mit der nach dem Faraday-Gesetz (Gleichung 2.4) zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Stromdichte erforderlichen Stoffmenge korreliert werden. Hieraus lässt sich dann eine theoretische Grenzstromdichte ableiten, die beschreibt, welche Stromdichte maximal realisiert werden könnte angesichts des durch die PTL der Reaktionsfläche zuführbaren Wassers.

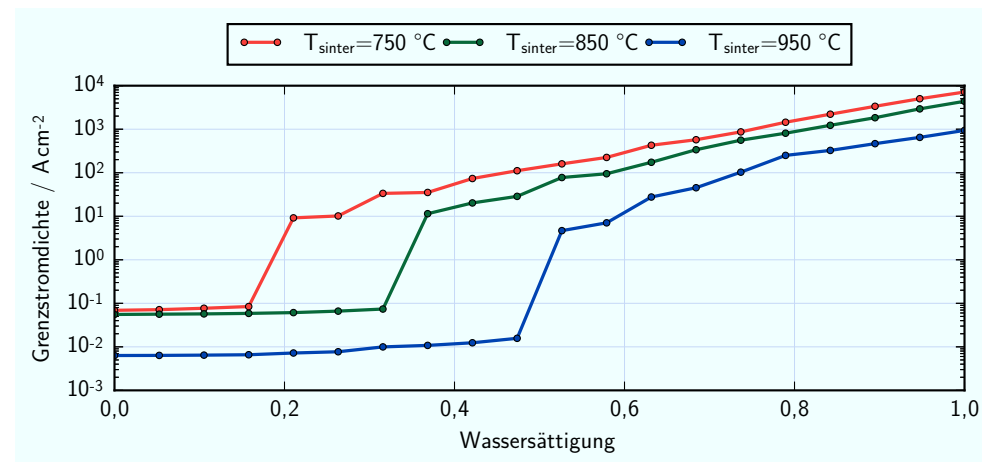


Abbildung 6.9.: Simulierte theoretische Grenzstromdichte durch reinen Transport in der Flüssigphase des zugeführten Wassers in Abhängigkeit der Wassersättigung für die drei Netzwerke der Sintertemperaturen 750 °C, 850 °C und 950 °C

Diese Betrachtung wurde hier angestellt, und es wurde ausgegangen von Wasser bei einer

Temperatur von 80 °C, einem Überdruck im Kanal von 5 kPa, einer Dicke der PTL von 250 µm sowie von der Definition der relativen Permeabilität in Gleichung 2.38 und den experimentell bestimmten Permeabilitäten aus Abbildung 4.4. Man erhält dann die in Abbildung 6.9 gezeigten Grenzstromdichten. Diese stellen Abschätzungen nach oben dar, da keine Kanalstruktur oder eine an der Reaktionsfläche lokal unterschiedliche Zufuhr der Reaktanden berücksichtigt wurde, die die Grenzstromdichte weiter reduzieren würden. Man erkennt an diesen Kurven, dass die errechnete Grenzstromdichte mit steigender Wassersättigung zunimmt, und für die Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 950\text{ °C}$ um teilweise mehr als eine Größenordnung unterhalb der der Strukturen mit $T_{\text{sinter}} = 750\text{ °C}$ und $T_{\text{sinter}} = 850\text{ °C}$ liegt. Man sieht auch, dass für die Struktur $T_{\text{sinter}} = 950\text{ °C}$ unterhalb von Wassersättigungen von ca. 50 % die Grenzstromdichte den Bereich typischer Betriebspunkte von $1\text{--}2\text{ A cm}^{-2}$ unterschreitet, das heißt ein kontinuierlicher Betrieb bei dieser Stromdichte wäre bei diesen Wassersättigungen nicht mehr möglich. Dieser Punkt liegt bei der Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 850\text{ °C}$ bei ca. 35 % Wasserstättigung, bei $T_{\text{sinter}} = 750\text{ °C}$ sogar unterhalb 20 % Wasserstättigung.

Diese errechnete Grenzstromdichte berücksichtigt allerdings nur den Transport von flüssigem Wasser durch Strömung aus dem Kanal zur Reaktionsfläche. Prinzipiell kann es auch zu einer Verdampfung des flüssigen Wassers kommen, und somit zu einer Diffusion von Wasserdampf durch mit Sauerstoff gefüllte Kanäle in der PTL hin zur Reaktionsfläche. Dies würde die errechnete Grenzstromdichte erhöhen.

6.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die in den vorherigen Kapiteln experimentell charakterisierten Materialien mittels Simulationen untersucht. In Abschnitt 6.1 wurde dabei festgestellt, dass die Menge an gelöstem Sauerstoff im Wasser sehr klein ist im Vergleich zum gasförmigen Sauerstoff und deshalb vernachlässigt werden kann. Weiter wurde diskutiert, dass die Nukleation der Gasblasen aus der übersättigten Lösung nahe der Elektrode und typische experimentell beobachtete Blasengrößen dafür sorgen, dass eine Gasblase in die Poren der PTL eindringen kann und diese vollständig ausfüllen kann. Bei steigendem Druck in der Blase kommt es dann zur Ausbildung von Perkolationspfaden, wie es auch in Abschnitt 5.1 experimentell beobachtet wurde. Aus diesen Überlegungen wurde eine Modellierung der Transportprozesse auf der Porenskala mittels eines Porennetzwerks in Abschnitt 6.2 vorgenommen. Hierbei wurden Netzwerke aus Röntgentomographieaufnahmen realer Materialien zugehörig zu den Sintertemperaturen 750 °C, 850 °C und 950 °C extrahiert. Bei diesen Netzwerken wurde dann die Geometrie von Poren und Porenhälsen so angepasst, dass die Simulationen experimentelle Messwerte der Quecksilberporosimetrie und der Permeabilität reproduzierten. Auf diesen angepassten Netzwerken wurden dann Simulationen zur Verteilung von Gas und Wasser durchgeführt und daraus die relativen Permeabilitäten bestimmt. Bei den relativen Permeabilitäten für die Gasphase wiesen die Proben $T_{\text{sinter}} = 750\text{ °C}$ (Porosität 32 %) und $T_{\text{sinter}} = 850\text{ °C}$ (Porosität 27 %) vergleichbare Verläufe der relativen Permeabilitäten in Abhängigkeit der Wasserstättigung auf, während im Vergleich die Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 950\text{ °C}$ (Porosität 13 %) deutlich geringere relative Permeabilitäten bei gleichen Sättigungen aufwies. Basierend auf diesen Simulationen wurden dann Berechnungen zur theoretischen Grenzstromdichte rein

durch den Wassertransport in der Flüssigphase vom Kanal zur Reaktionsfläche durchgeführt. Diese zeigten eine um mehr als eine Größenordnung geringere Grenzstromdichte für die Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 950^{\circ}\text{C}$. Die gleiche Struktur wies unterhalb von Wassersättigungen von ca. 50% eine Grenzstromdichte kleiner als typische Betriebspunkte um $1-2\text{Acm}^{-2}$ auf, was bedeutet, dass bei diesen Wassersättigungen kein kontinuierlicher Betrieb der Elektrolysezelle mehr möglich ist. Dieser Punkt lag bei den anderen Strukturen deutlich niedriger, und zwar bei ca. 35% für $T_{\text{sinter}} = 850^{\circ}\text{C}$ und unterhalb 20% für $T_{\text{sinter}} = 750^{\circ}\text{C}$.

7. Diskussion

Diese Arbeit hatte zum Ziel, alternative PTL-Strukturen für zukünftige PEL-Systeme zu identifizieren und zu evaluieren. Diese Strukturen sollten potentiell kostengünstiger sein und sollten dann hinsichtlich der erzielbaren Effizienz in PEL-Systemen miteinander verglichen werden, insbesondere hinsichtlich der erzielten Stofftransportüberspannungen. Hierzu wurde der Stofftransport in PEL-Zellen mittels Radiographiemethoden (Röntgenstrahlung und Neutronenstrahlung) untersucht, und auf diesen Untersuchungen aufbauend sollten die Stofftransportprozesse durch ein theoretisches Modell beschrieben werden und Simulationen dazu durchgeführt werden.

Das Ziel der alternativen PTL-Strukturen ergab sich aus der Motivation, die Investitionskosten von PEL-Systemen zu reduzieren, um ihren Einsatz in der Zukunft wirtschaftlich attraktiver zu machen. Als Alternativen zu den in der Literatur oft verwendeten gesinterten Titanplatten der Firma GKN Sinter Metals mit Dicken > 1 mm wurden drei Ansätze verfolgt: das Foliengießen von Pulverschlickern mit anschließender Versinterung, um den Bedarf an Metallpulvern zu reduzieren, sowie Streckgitter- und Faserstrukturen, die aufgrund des Herstellprozesses kostengünstiger sein könnten. Bei den dann durchgeführten Charakterisierungen der Strukturen im Zellbetrieb wurde eine starke Abhängigkeit der erzielten Zellspannung und somit der Zelleffizienz von der Struktur der PTL gefunden (Kapitel 4). Die Anwendung eines Kennlinienmodells ermöglichte es, diese Gesamtüberspannung in ihre einzelnen Beiträge aufzuteilen und getrennt zu analysieren. Dabei wurde herausgefunden, dass die mittels Foliengießen untersuchten Strukturen eine von der Porenstruktur abhängige Zelleffizienz aufwiesen, wobei die besten Zelleffizienzen bei Sintertemperaturen von 800°C und 850°C und somit Porositäten von 27–30 % beziehungsweise mittleren Porenradien von $3,0$ – $3,1\ \mu\text{m}$ erzielt wurden. Eine nähere Betrachtung der einzelnen Überspannungsbeiträge zeigte, dass eine Sintertemperatur von 800°C die geringsten Zellwiderstände zur Folge hatte ($251\ \text{m}\Omega\text{cm}^{-2}$ bei $0,5\ \text{Acm}^{-2}$, um 5 % geringer als die nächstbeste Struktur), eine bei 850°C gesinterte Probe aber eine leicht geringere Stofftransportüberspannung ($214\ \text{mV}$ bei $2\ \text{Acm}^{-2}$, um 2 % geringer als die nächstbeste Struktur). Bei den Streckgitter- und Faserstrukturen ermöglichten Streckgitter eine deutlich bessere Zellspannung ($2,09\ \text{V}$ bei $2\ \text{Acm}^{-2}$, um 7 % geringer als die beste pulvergesinterte Struktur) und damit eine bessere Zelleffizienz, Faserstrukturen hingegen deutlich schlechtere Zellspannungen ($2,40\ \text{V}$ bei $2\ \text{Acm}^{-2}$, um 15 % höher als die Streckgitter-Struktur) und damit auch geringere Zelleffizienzen als die beste foliengegossene gesinterte Struktur ($2,26\ \text{V}$ bei $2\ \text{Acm}^{-2}$). Bei den Überspannungsbeiträgen zeigte die Streckgitterstruktur unter den metallischen Strukturen sowohl die geringsten elektrischen Zellwiderstände ($188\ \text{m}\Omega\text{cm}^{-2}$ bei $0,5\ \text{Acm}^{-2}$) als auch die geringsten Stofftransportüberspannungen ($132\ \text{mV}$ bei $2\ \text{Acm}^{-2}$). Im Gegensatz dazu zeigte die Faserstruktur mehr als doppelt so hohe elektrische Zellwiderstände ($374\ \text{m}\Omega\text{cm}^{-2}$ bei $0,5\ \text{Acm}^{-2}$) bei höheren Stofftransportüberspannungen ($204\ \text{mV}$ bei $2\ \text{Acm}^{-2}$). Die beste foliengegossene Struktur zeigte leicht höhere Stofftransportüber-

spannungen als die Faserstruktur (218 mV bei 2 A cm^{-2}) bei deutlich besseren elektrischen Zellwiderständen ($251\text{ m}\Omega\text{ cm}^{-2}$ bei $0,5\text{ A cm}^{-2}$).

Diese Ergebnisse ermöglichen es, die Materialien hinsichtlich der einzelnen Eigenschaften zu verbessern. Das Streckgitter ermöglichte im Vergleich zu den anderen Titan-basierten Materialien den effizientesten Betrieb einer PEL-Zelle. Die Faserstruktur wies im Vergleich dazu um mehr als 60% höhere Stofftransportüberspannungen sowie mehr als 170% höhere elektrische ohmsche Überspannungen auf. Entsprechend sollten bei der Weiterentwicklung der Faserstrukturen die Aktivitäten darauf fokussiert sein, die elektrischen Eigenschaften, insbesondere die elektrischen Kontaktwiderstände, zu verbessern. Im Vergleich zur Faserstruktur ermöglichten die foliengegossenen gesinterten Strukturen bessere Zelleffizienzen, im Vergleich zum Streckgitter jedoch schlechtere. So lag die geringste elektrische ohmsche Überspannung der foliengegossenen Strukturen bei einer Sintertemperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ um mehr als 70% über der des Streckgitters, die des Stofftransports um ca. 60% darüber. Es wurde auch beobachtet, dass die einzelnen Überspannungen bei den foliengegossenen gesinterten Strukturen von der Sintertemperatur abhängen, und somit auch von der Porenstruktur. Außerdem kommt es beim Übergang der Sintertemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ auf $950\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem starken Anstieg der Stofftransportüberspannung, bei $0,8\text{ A cm}^{-2}$ um mehr als 170%.

Für den realen Betrieb in PEL-Systemen sind deshalb vor allem die Streckgitter vielversprechend, wobei es hier jedoch im Differenzdruckbetrieb zu Herausforderungen kommen kann. In diesem Modus müssen die Anodenkomponenten die Membran mechanisch stabilisieren, da die Kathodenseite unter Druck betrieben wird, die Anodenseite jedoch nicht. Die Öffnungen des Streckgitters sind jedoch um ungefähr einen Faktor 25 größer als die mittleren Porengrößen der foliengegossenen gesinterten Strukturen. Deshalb kann es interessant sein, eine Verbundstruktur aus einem Streckgitter und einer foliengegossenen Struktur zu verwenden. Dafür ist es dann relevant, die Stofftransportprozesse in den foliengegossenen Strukturen besser zu verstehen, um hieraus Optimierungsansätze abzuleiten.

Aus diesem Grund wurden die foliengegossenen Strukturen mittels Radiographiemethoden tiefergehender untersucht. Zuerst wurden Synchrotronradiographieuntersuchungen durchgeführt. Dabei weist die PEL, wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, aufgrund des verwendeten Titans als Werkstoff für die anodenseitige PTL den Nachteil auf, dass es im Titan zu einer sehr starken Abschwächung des Röntgensignals kommt, weshalb die Synchrotronradiographie für die Untersuchung des Gasaustrags aus einer kathodenseitig eingesetzten PTL aus Toray-Papier in den Kanal hinein genutzt wurde. Dabei wurden die ausgetragenen Stoffmengen zu den produzierten Stoffmengen ins Verhältnis gesetzt. Außerdem wurde beobachtet, dass die Anzahl der Austragsstellen von der Stromdichte abhängt. Diese Untersuchungen lassen den Rückschluss auf stromdichteabhängige selektive Transportpfade für das produzierte Gas in der wassergesättigten PTL zu.

Neutronenradiographiemessungen ermöglichten aufgrund des stärkeren Kontrasts der Abschwächungskoeffizienten von Wasser im Vergleich zu Gas ein deutlich besseres Messsignal, und somit konnte hiermit die Wasserverteilung innerhalb der Zelle und innerhalb der foliengegossenen gesinterten Strukturen analysiert werden (Kapitel 5). Dabei wurde versucht, die auf Gesamtzelebene beobachteten porenstrukturabhängigen Stofftransportüberspannungen mit den lokalen Prozessen des Stofftransports zu korrelieren. Es wurden zwei unterschiedliche Strukturen miteinander verglichen: eine Struktur der Porosität von 29% (Material 1) sowie

eine Struktur der Porosität von 13% (Material 2). Im Zellbetrieb bewirkte Material 1 einen rein linearen Anstieg der Zellspannung, während Material 2 für einen exponentiell mit der Stromdichte ansteigende Zellspannungsverlauf sorgte.

Diese Materialien 1 und 2 wurden through-plane mit Neutronenstrahlung untersucht und die Gas- und Wasser-Verteilung über der Zellfläche analysiert. Im Kanalbereich zeigten beide Materialien die gleichen Gasanteile im Kanal, trotz der unterschiedlichen in den Kennlinien beobachteten Stofftransportüberspannungen. Diese Beobachtung wurde so gedeutet, dass die PTL in beiden Fällen der Materialien 1 und 2 den Abtransport des produzierten Gases ermöglicht. Die Stofftransportüberspannungen wären dann entsprechend durch den Hintransport des Wassers verursacht.

Diese beiden Materialien wurden dann in einem in-plane Aufbau mit einer höheren räumlichen Auflösung untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass sich bei beiden Materialien unter den Stegen eine höhere Gassättigung im Vergleich zum Kanal ausbildet. Dabei wurde der Trend beobachtet, dass die Gassättigung mit steigender Stromdichte ansteigt. Bei Material 1 findet man unter dem Steg eine Gassättigung von 69% bei 2 Acm^{-2} , während man bei Material 2 bereits bei $0,8 \text{ Acm}^{-2}$ eine Gassättigung von nahezu 100% findet. Hierdurch wird bei Material 2 kaum mehr Wasser für die Reaktion zur Verfügung gestellt, was zu den großen Stofftransportüberspannungen führt. Unter der Annahme, dass die Erkenntnisse dieses Zelldesigns auf das in anderen Messungen verwendete Zelldesign übertragbar sind, ist für einen Zellbetrieb ohne exponentiell steigenden Spannungsverlauf eine Wassersättigung von 57% unter den Stegen ausreichend, eine Wasserättigung von 31% jedoch nicht, sodass es hier zu höheren Stofftransportüberspannungen kommt. Somit konnte die global beobachtete Stofftransportüberspannung mit der lokalen Gas- und Wasserverteilung korreliert werden. Es wurde damit auch gezeigt, dass ein solcher Versuchsaufbau geeignet ist, einzugrenzen, welche Wassersättigungen mindestens vorliegen müssen, um einen Betrieb der PEL ohne exponentiell ansteigende Stofftransportüberspannungen zu gewährleisten. In den in-plane Messungen sieht man außerdem, dass sich in der PTL ein Peak in der Gassättigung bei einer Tiefe von bis zu $50 \mu\text{m}$ (von der Elektrode aus betrachtet) bildet, und nicht etwa direkt an der Elektrode, wie man vielleicht vermuten würde, da das Gas direkt an der Elektrode produziert wird.

Von den experimentellen Erkenntnissen ausgehend wurde der Stofftransport auf der Porenskala in der PEL theoretisch beschrieben, um die porositätsabhängige Stofftransporthemmung näher zu untersuchen. Zum einen wurden dabei die Erkenntnisse aus der Literatur zur Blasen-nukleation berücksichtigt. Zum anderen wurden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zu den mittels Synchrotronradiographie detektierten stromdichteabhängigen selektiven Transportpfaden innerhalb der PTL für die Beschreibung der Vorgänge verwendet. Demnach würde es nahe der gasproduzierenden Elektrode zur Blasen-nukleation kommen, und eine Blase würde anwachsen, bis sie in Kontakt mit der an die Elektrode angrenzenden PTL kommt. Dann würde sich diese Blase im Porenraum der PTL durch den sich aufbauenden inneren Druck ausbreiten, wodurch es zu Transportpfaden kommt, wie in den Synchrotronradiographieuntersuchungen gefunden. Diese Ausbildung einer Verteilung der beiden Phasen Wasser und Gas sowie die resultierenden effektiven Transportparameter wurden mit OpenPNM untersucht. Dabei wurden im Sinne einer Sensitivitätsanalyse drei verschiedene Porenstrukturen der foliengegossenen gesinterten Strukturen berücksichtigt. Hierzu wurden für die Sintertemperaturen 750°C , 850°C und 950°C je ein Netzwerk aus Röntgentomographiedaten der realen

Strukturen extrahiert und im Vergleich mit experimentellen Quecksilberporosimetriedaten die Geometrie der Porenhäule und Poren angepasst, sodass durch die Simulationen experimentelle Messwerte der Quecksilberporosimetrie und der absoluten Permeabilität reproduziert werden konnten.

Simulationen zur Verteilung von Gas und Wasser auf diesen Netzwerken ergaben dann die zugehörigen relativen Permeabilitäten. Hier zeigten die Proben mit $T_{\text{sinter}} = 750^\circ\text{C}$ (Porosität 32%) und $T_{\text{sinter}} = 850^\circ\text{C}$ (Porosität 27%) vergleichbare Verläufe der relativen Permeabilitäten sowohl für Gas und Wasser in Abhängigkeit der Wasserstättigung, jedoch zeigte die Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 950^\circ\text{C}$ (Porosität 13%) um stellenweise mehr als 50% geringere relative Permeabilitäten für die Gasphase bei gleichen Sättigungen. Diese Simulationen wurden als Grundlage für eine Betrachtung der theoretischen Grenzstromdichte rein durch den Wassertransport in der Flüssigphase vom Kanal zur Reaktionsfläche genommen. Hier zeigte sich eine um mehr als eine Größenordnung geringere Grenzstromdichte für die Struktur mit $T_{\text{sinter}} = 950^\circ\text{C}$, sowie unterhalb von Wassersättigungen von ca. 50% eine Grenzstromdichte kleiner als typische Betriebspunkte um $1\text{--}2\text{Acm}^2$ auf. Dies bedeutet, dass bei diesen Wassersättigungen kein kontinuierlicher Betrieb der Elektrolysezelle mehr möglich ist. Bei den anderen Strukturen lag dieser Punkt deutlich niedriger, und zwar bei ca. 35% für $T_{\text{sinter}} = 850^\circ\text{C}$ und unterhalb 20% für $T_{\text{sinter}} = 750^\circ\text{C}$.

Diese Simulationen können dann mit den Experimenten der in-plane Neutronenuntersuchungen verglichen werden. Bei diesen hochaufgelösten Radiographieexperimenten im Zelldesign 2 mit einer Kanalbreite von 3mm und Stegbreiten von 3,5mm wurde herausgefunden, dass bei foliengegossenen gesinterten Strukturen geringer Porosität (13%) unter den Stegen eine Gassättigung nahe 100% vorliegt, und somit kaum mehr Wasser der Reaktion zur Verfügung gestellt werden kann. Vergleicht man dies mit den Betrachtungen zur theoretischen Grenzstromdichte aus den Simulationen, so stellt man fest, dass die kleinstmögliche Wassersättigung für den kontinuierlichen Betrieb der Zelle durch den Transport über die Wasserphase für eine Struktur der Porosität 13% ($T_{\text{sinter}} = 950^\circ\text{C}$) bei ca. 50% lag. Dies bedeutet, dass im Experiment unter den Stegen bei einer Wassersättigung nahe 0% nicht mehr von einem kontinuierlichen Betrieb ausgegangen werden kann. Bei den Strukturen höherer Porosität (29%) im gleichen Zelldesign bei Stegbreiten von rund 3,5mm wurde ebenfalls ein exponentieller Anstieg der Zellspannung festgestellt, und hier wurde eine Wassersättigung unter den Stegen von 31% gefunden. In den Betrachtungen zur theoretischen Grenzstromdichte lag die kleinstmögliche Wassersättigung für den kontinuierlichen Betrieb der Zelle durch den Transport über die Wasserphase für eine Struktur der Porosität 32% ($T_{\text{sinter}} = 750^\circ\text{C}$) bei $< 20\%$, bei einer Struktur der Porosität 27% ($T_{\text{sinter}} = 850^\circ\text{C}$) jedoch bei ca. 35%. Die experimentelle Wassersättigung von 31% lag somit in einem Bereich an der Grenze zur Schwelle des kontinuierlichen Betriebs, was eine Erklärung für den exponentiellen Anstieg der Zellspannung in diesem Falle liefern könnte.

Im Stegbereich 0,5mm von der Kanalkante entfernt unter dem Steg liegend wurde in Zelldesign 2 für die Struktur der Porosität 27% eine Wassersättigung von 57% festgestellt. Dieser Wert liegt deutlich über den zuvor diskutierten kleinstmöglichen Wassersättigungen, sodass hier von einem kontinuierlichen Zellbetrieb ausgegangen werden kann. Unter der prinzipiellen Annahme, dass die Erkenntnisse der örtlich hochaufgelösten Neutronenradiographiemessungen mit Zelldesign 2 auf Zelldesign 1, das nur Steg- und Kanalbreiten von 1mm aufwies,

übertragbar seien, wurde festgestellt, dass für einen Zellbetrieb in Zelldesign 1 ohne exponentiell steigenden Spannungsverlauf für ein Material der Porosität 29% ($T_{\text{sinter}} = 850^\circ\text{C}$) eine Wassersättigung von 57% ausreichend wäre. Somit konnte durch die Simulationen und die Betrachtung der theoretischen Grenzstromdichte und die hochaufgelösten Neutronenradiographiemessungen eine Begründung auf Basis der Stofftransportprozesse auf der Porenskala für das Vorliegen eines exponentiell ansteigenden Zellspannungsverlaufs geliefert werden.

Dieses Verständnis über diese Korrelation zwischen dem Vorliegen einer exponentiell ansteigenden Zellspannung und der auf der Anode verwendeten porösen Struktur und somit der entsprechenden Porenstruktur ermöglicht es, auf Basis der hier vorgestellten Ergebnisse weitere poröse Strukturen und Kanal-Steg-Verhältnisse hinsichtlich ihrer Eignung im realen Elektrolyseprozess zu bewerten, und somit eine zielgerichtete Weiterentwicklung dieser porösen Strukturen vornehmen zu können.

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze für potentiell kostengünstigere PTL einer PEL verfolgt und miteinander verglichen, sowie Aspekte des Stofftransports näher untersucht. Dabei wurden folgende wesentlichen Erkenntnisse erzielt:

- Durch die Verwendung von Foliengießen für die Fertigung poröser Transportschichten kann die eingesetzte Pulvermenge signifikant reduziert werden.
- Die mittels Foliengießen gefertigten Strukturen wiesen eine von der Porenstruktur abhängige Zelleffizienz und Stofftransportüberspannung auf, wobei Sintertemperaturen von 800 °C und 850 °C und somit Porositäten von 27–30 % für die beste Zelleistung sorgten. Dabei bewirkte eine Sintertemperatur von 800 °C die geringsten Zellwiderstände, auch wenn die Stofftransportüberspannung in der bei 850 °C gesinterten Probe geringer war.
- Im Vergleich zum Foliengießen erlaubten die Strukturen der Streckgitter eine deutlich niedrigere Zellspannung (2,09 V bei 2 A cm^{-2}) und somit die beste Zelleffizienz der untersuchten Strukturen, die Faserstrukturen hingegen bewirkten deutlich höhere Zellspannungen (2,40 V bei 2 A cm^{-2}) und somit geringere Zelleffizienzen im Vergleich zu den foliengegossenen gesinterten Proben (2,26 V bei 2 A cm^{-2}). Während die Streckgitterstruktur geringere ohmsche Überspannungen und geringere Stofftransportüberspannungen aufwies als die foliengegossenen Strukturen, zeigte die Faserstruktur deutlich höhere ohmsche Überspannungen bei geringeren Stofftransportüberspannungen.
- Am Austritt aus der auf der Kathode eingesetzten PTL konnte mittels Synchrotronradiographie der Gasblasenaustrag untersucht werden. Dabei wurde herausgefunden, dass die Anzahl der Stellen, an denen Gas ausgetragen wird, von der Stromdichte abhängt, und sich somit eine stromdichteabhängige Anzahl selektiver Transportpfade für das Gas in der wassergesättigten PTL ausbildet.
- Bei dem Vergleich zweier Materialien unterschiedlicher Porositäten (Material 1 mit 29%, Material 2 mit 13%) mittels through-plane Untersuchungen mit Neutronenstrahlung zeigten sich bei beiden Materialien die gleichen Gasanteile im Kanal trotz der unterschiedlichen Stofftransportüberspannung. Somit ermöglichen beide Materialien den Abtransport des produzierten Gases, und es ist von einer vergleichbaren Stromdichteverteilung und entsprechend Gasproduktion pro Flächeneinheit in beiden Zellen auszugehen.
- Bei den in-plane Untersuchungen mit Neutronenstrahlung zeigte sich bei Material 1 unter dem Steg eine Gassättigung von 69% bei 2 A cm^{-2} , während bei Material 2 bereits bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ eine Gassättigung von nahezu 100% vorliegt. Hierdurch wird bei Material 2 kaum mehr Wasser für die Reaktion unter den Stegen zur Verfügung

gestellt, was zu den höheren Stofftransportüberspannungen führt. Diese Untersuchung erlaubt so die Korrelation der global beobachtete Stofftransportüberspannung mit der lokalen Gas- und Wasserverteilung.

- Durch Simulationen auf Netzwerken extrahiert aus realen Röntgentomographiedaten wurden Berechnungen zu relativen Permeabilitäten und theoretischen Grenzstromdichten durch den Transport des flüssigen Wassers angestellt. Diese zeigten eine im Vergleich um mehr als eine Größenordnung geringere Grenzstromdichte für die Struktur der Sintertemperatur 950 °C (Porosität 13%), sowie eine Grenzstromdichte unterhalb ca. 50% Wassersättigung, die kleiner war als typische Betriebspunkte um 1–2 A cm², sodass bei diesen Wassersättigungen kein kontinuierlicher Betrieb der Elektrolysezelle mehr möglich ist. Bei den anderen Strukturen lag dieser Schwellenwert der kleinstmöglichen Wassersättigung für einen kontinuierlichen Betrieb deutlich niedriger, und zwar bei ca. 35% für $T_{\text{sinter}} = 850\text{ °C}$ (Porosität 27%) und unterhalb 20% für $T_{\text{sinter}} = 750\text{ °C}$ (Porosität 32%).
- Die Erkenntnisse aus den theoretischen Grenzstromdichten wurden mit den experimentellen Beobachtungen korreliert, und dadurch eine Begründung auf Basis der Stofftransportprozesse auf der Porenskala für das Vorliegen eines exponentiell ansteigenden Zellspannungsverlaufs geliefert. Dieses grundlegende Verständnis über die Korrelation zwischen der Stofftransporthemmung und der vorliegenden Porenstruktur kann somit eine zielgerichtete Weiterentwicklung dieser porösen Strukturen ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Hedegaard und P. Meibom. Wind power impacts and electricity storage – A time scale perspective. *Renewable Energy*, 2012. 37(1):318 – 324. doi:10.1016/j.renene.2011.06.034.
- [2] F. Gutiérrez-Martín und I. Guerrero-Hernández. Balancing the grid loads by large scale integration of hydrogen technologies: The case of the Spanish power system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(2):1151 – 1161. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.116.
- [3] G. Pleßmann, M. Erdmann, M. Hlusiak, und C. Breyer. Global Energy Storage Demand for a 100% Renewable Electricity Supply. *Energy Procedia*, 2014. 46(0):22 – 31. doi:10.1016/j.egypro.2014.01.154.
- [4] M. Granovskii, I. Dincer, und M. A. Rosen. Economic and environmental comparison of conventional, hybrid, electric and hydrogen fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*, 2006. 159(2):1186 – 1193. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.086.
- [5] A. Sternberg und A. Bardow. Power-to-What? - Environmental assessment of energy storage systems. *Energy and Environmental Science*, 2015. 8:389–400. doi:10.1039/C4EE03051F.
- [6] W. Kreuter und H. Hofman. Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998. 23(8):661 – 666. doi:10.1016/S0360-3199(97)00109-2.
- [7] J. Russell, L. Nuttall, und A. Fickett. Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints*, 1973. 18(3):24–40.
- [8] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, und D. Stolten. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(12):4901 – 4934. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [9] A. Ursua, L. Gandia, und P. Sanchis. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*, 2012. 100(2):410–426. doi:10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [10] T. Smolinka, M. Günther, und J. Garche. NOW-Studie: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien, 2011.
- [11] K. E. Ayers, E. B. Anderson, C. Capuano, B. Carter, L. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, und M. Niedzwiecki. Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. *ECS Transactions*, 2010. 33(1):3–15. doi:10.1149/1.3484496.

- [12] S. Trasatti. Water electrolysis: who first? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999. 476(1):90 – 91. doi:10.1016/S0022-0728(99)00364-2.
- [13] K. Zeng und D. Zhang. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010. 36(3):307 – 326. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [14] M. Zahid, J. Schefold, und A. Brisse. High-Temperature Water Electrolysis Using Planar Solid Oxide Fuel Cell Technology: a Review. In D. Stolten, Herausgeber, *Hydrogen and Fuel Cells - Fundamentals, Technologies and Applications*, Kapitel 11, Seiten 227–242. Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [15] C. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 4. vollst. überarb. u. aktualis. Auflage, 2005. ISBN 9783527310685.
- [16] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley, New York, NY, 2. Auflage, 2001.
- [17] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, und F. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 3. Auflage, 2016. ISBN 978-1-119-11380-5.
- [18] B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, I. P. Arias, K. Sundmacher, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, I. P. Arias, und K. Sundmacher. Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies. *Electrochimica Acta*, 2013. 110:570 – 580. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.102.
- [19] K. A. Mauritz und R. B. Moore. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, 2004. 104(10):4535–4586. doi:10.1021/cr0207123.
- [20] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, und H. Takenaka. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(17):10527 – 10540. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [21] S. Grigor'ev, M. Khaliullin, N. Kuleshov, und V. Fateev. Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001. 37(8):819–822. doi:10.1023/A:1016735003101.
- [22] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, und F. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 2009. ISBN 9780470258439.
- [23] M. R. Dowlapalli, P. Atanassov, J. Xie, und G. Rice. Electrochemical Oxidation Resistance of Carbonaceous Materials. *ECS Transactions*, 2006. 1(8):41–50. doi:10.1149/1.2214543.
- [24] L. Cindrella, A. Kannan, J. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. Lin, und J. Wertz. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells - A review. *Journal of Power Sources*, 2009. 194(1):146 – 160. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.005.
- [25] F. Barbir. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Academic Press, 2. Auflage, 2013. ISBN 9780123877109.
- [26] S. Siracusano, A. D. Blasi, V. Baglio, G. Brunaccini, N. Briguglio, A. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, und A. Aricò. Optimization of components and assembling in a PEM electrolyzer stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(5):3333 – 3339. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.044.

- [27] R. Castro und K. Benthem. *Sintering Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [28] K.-P. Wieters und B. Kieback. *Pulvermetallurgie Technologien und Werkstoffe*. Springer, Berlin, 2. bearb. und erw. Auflage, 2007.
- [29] C. G. McCracken, C. Motchenbacher, und D. P. Barbis. Review of Titanium-Powder-Production Methods. *International Journal of Powder Metallurgy*, 2010. 46(5):19 – 26.
- [30] M. Bram. *Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen*. Forschungszentrum Jülich, 2013. ISBN 978-3893368662.
- [31] X. Wu, K. Scott, F. Xie, und N. Alford. A reversible water electrolyser with porous PTFE based OH⁻ conductive membrane as energy storage cells. *Journal of Power Sources*, 2014. 246(0):225 – 231. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.081.
- [32] T. Hottinen, M. Mikkola, T. Mennola, und P. Lund. Titanium sinter as gas diffusion backing in PEMFC. *Journal of Power Sources*, 2003. 118(1–2):183 – 188. doi:10.1016/S0378-7753(03)00087-9.
- [33] E. McCafferty und J. Wightman. An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium. *Applied Surface Science*, 1999. 143(1–4):92 – 100. doi:10.1016/S0169-4332(98)00927-1.
- [34] M. Faraday. Experimental Researches in Electricity. Seventh Series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1834. 124:77–122. doi:10.1098/rstl.1834.0008.
- [35] W. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*. CRC Press, 2014. ISBN 9781482260977.
- [36] S. Trasatti. Electrochemical Theory | Oxygen Evolution. In J. Garche, Herausgeber, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Seiten 49 – 55. Elsevier, Amsterdam. ISBN 978-0-444-52745-5, 2009. doi:10.1016/B978-044452745-5.00023-X.
- [37] S. Trasatti. Electrochemical Theory | Hydrogen Evolution. In J. Garche, Herausgeber, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Seiten 41 – 48. Elsevier, Amsterdam. ISBN 978-0-444-52745-5, 2009. doi:10.1016/B978-044452745-5.00022-8.
- [38] M. Schalenbach, T. Hoefner, P. Paciok, M. Carmo, W. Lueke, und D. Stolten. Gas Permeation through Nafion. Part 1: Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. 119(45):25145–25155. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04155.
- [39] W. Demtröder. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer, Berlin, 4. neu bearb. u. akt. Auflage, 2006. ISBN 978-3-540-26034-9.
- [40] F. A. L. Dullien. *Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, San Diego, 2. Auflage, 1992. ISBN 978-0-12-223651-8.
- [41] D. L. Wood, C. Rulison, und R. L. Borup. Surface Properties of PEMFC Gas Diffusion Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(2):B195–B206. doi:10.1149/1.3261850.

- [42] K. Fischer, M. Kuhnert, R. Glaser, und A. Schulze. Photocatalytic degradation and toxicity evaluation of diclofenac by nanotubular titanium dioxide-PES membrane in a static and continuous setup. *RSC Adv.*, 2015. 5:16340–16348. doi:10.1039/C4RA16219F.
- [43] W. Gao, B. Feng, Y. Ni, Y. Yang, X. Lu, und J. Weng. Protein adsorption and biomimetic mineralization behaviors of PLL–DNA multilayered films assembled onto titanium. *Applied Surface Science*, 2010. 257(2):538 – 546. doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.029.
- [44] G. Strnad, N. Chirila, C. Petrovan, und O. Russu. Contact Angle Measurement on Medical Implant Titanium Based Biomaterials. *Procedia Technology*, 2016. 22:946 – 953. doi:10.1016/j.protcy.2016.01.094.
- [45] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805. 95:65–87. doi:10.1098/rstl.1805.0005.
- [46] P. de Laplace. *Traité de mécanique céleste*. Traité de mécanique céleste. Chez J.B.M. Duprat, 1805.
- [47] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, und M. D. Pritzker. Direct measurement of the capillary pressure characteristics of water-air-gas diffusion layer systems for PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2008. 10(10):1520 – 1523. doi:10.1016/j.elecom.2008.08.008.
- [48] E. W. Washburn. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1921. 7(4):115–116.
- [49] B. Markicevic, A. Bazylak, und N. Djilali. Determination of transport parameters for multiphase flow in porous gas diffusion electrodes using a capillary network model. *Journal of Power Sources*, 2007. 171(2):706 – 717. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.053.
- [50] J. J. Jasper. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1972. 1(4):841–1010. doi:10.1063/1.3253106.
- [51] D. Tromans. Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis. *Hydrometallurgy*, 1998. 48(3):327 – 342. doi:10.1016/S0304-386X(98)00007-3.
- [52] R. G. Mortimer. *Physical Chemistry*. Academic Press, Burlington, 2. Auflage, 2000. ISBN 978-0-12-508345-4.
- [53] W. Henry. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1803. 93:29–274. doi:10.1098/rstl.1803.0004.
- [54] R. Sander. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015. 15(8):4399–4981. doi:10.5194/acp-15-4399-2015.
- [55] S. Lubetkin und M. Blackwell. The nucleation of bubbles in supersaturated solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988. 126(2):610 – 615. doi:10.1016/0021-9797(88)90161-0.

- [56] S. Fujikawa, T. Yano, und M. Watanabe. *Vapor-Liquid Interfaces, Bubbles and Droplets Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. doi:10.1007/978-3-642-18038-5.
- [57] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, und D. Quere. *Capillarity and wetting phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, New York, NY, 2004.
- [58] H.-Y. Kwak. *Bubbles: Homogeneous Nucleation*, Seiten 1048–1068. CRC Press, New York, NY, 2. Auflage, 2006.
- [59] S. Stølen und T. Grande. *Thermodynamic Foundations*, Seiten 1–27. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN 9780470092682, 2004. doi:10.1002/0470092688.ch1.
- [60] S. Jones, G. Evans, und K. Galvin. Bubble nucleation from gas cavities - a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999. 80(1):27 – 50. doi:10.1016/S0001-8686(98)00074-8.
- [61] M. Blander und J. L. Katz. Bubble nucleation in liquids. *AIChE Journal*, 1975. 21(5):833–848. doi:10.1002/aic.690210502.
- [62] E. A. Hemmingsen. Supersaturation of Gases in Water: Absence of Cavitation on Decompression from High Pressures. *Science*, 1970. 167(3924):1493–1494. doi:10.1126/science.167.3924.1493.
- [63] M. Volmer und A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1926. 119:227–301.
- [64] D. Turnbull und B. Vonnegut. Nucleation Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952. 44(6):1292–1298. doi:10.1021/ie50510a031.
- [65] N. H. Fletcher. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 1958. 29(3):572–576. doi:10.1063/1.1744540.
- [66] P. Wilt. Nucleation rates and bubble stability in water-carbon dioxide solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986. 112(2):530 – 538. doi:10.1016/0021-9797(86)90122-0.
- [67] S. D. Lubetkin. The nucleation and detachment of bubbles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989. 85:1753–1764. doi:10.1039/F19898501753.
- [68] M. Hey, A. Hilton, und R. Bee. The formation and growth of carbon dioxide gas bubbles from supersaturated aqueous solutions. *Food Chemistry*, 1994. 51(4):349 – 357. doi:10.1016/0308-8146(94)90185-6.
- [69] S. D. Lubetkin. Why Is It Much Easier To Nucleate Gas Bubbles than Theory Predicts? *Langmuir*, 2003. 19(7):2575–2587. doi:10.1021/la0266381.
- [70] S. D. Lubetkin und M. Akhtar. The Variation of Surface Tension and Contact Angle under Applied Pressure of Dissolved Gases, and the Effects of These Changes on the Rate of Bubble Nucleation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996. 180(1):43 – 60. doi:10.1006/jcis.1996.0272.
- [71] S. D. Lubetkin. The fundamentals of bubble evolution. *Chem. Soc. Rev.*, 1995. 24:243–250. doi:10.1039/CS9952400243.

- [72] A. Roy, S. Watson, und D. Infield. Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. 31(14):1964 – 1979. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.01.018.
- [73] N. Nagai, M. Takeuchi, T. Kimura, und T. Oka. Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003. 28(1):35 – 41. doi:10.1016/S0360-3199(02)00027-7.
- [74] D. Lohse und X. Zhang. Surface nanobubbles and nanodroplets. *Rev. Mod. Phys.*, Aug 2015. 87:981–1035. doi:10.1103/RevModPhys.87.981.
- [75] Q. Chen, L. Luo, und H. S. White. Electrochemical Generation of a Hydrogen Bubble at a Recessed Platinum Nanopore Electrode. *Langmuir*, 2015. 31(15):4573–4581. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00234.
- [76] D. E. Westerheide und J. W. Westwater. Isothermal growth of hydrogen bubbles during electrolysis. *AIChE Journal*, 1961. 7(3):357–362. doi:10.1002/aic.690070303.
- [77] K. V. Dapkus und P. J. Sides. Nucleation of electrolytically evolved hydrogen at an ideally smooth electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1986. 111(1):133 – 151. doi:10.1016/0021-9797(86)90014-7.
- [78] V. B. Svetovoy, R. G. P. Sanders, und M. C. Elwenspoek. Transient nanobubbles in short-time electrolysis. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013. 25(18):184002.
- [79] J. St-Pierre und A. A. Wragg. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells—Part I. Experimental. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(10):1381 – 1390. doi:10.1016/0013-4686(93)80074-A.
- [80] J. St-Pierre und A. A. Wragg. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells—part II. Application in chlorine production. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(13):1705 – 1710. doi:10.1016/0013-4686(93)85065-7.
- [81] H. Bouazaze, S. Cattarin, F. Huet, M. Musiani, und R. Nogueira. Electrochemical noise study of the effect of electrode surface wetting on the evolution of electrolytic hydrogen bubbles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006. 597(1):60 – 68. doi:10.1016/j.jelechem.2006.08.003.
- [82] S. H. Ahn, I. Choi, H.-Y. Park, S. J. Hwang, S. J. Yoo, E. Cho, H.-J. Kim, D. Hensensmeier, S. W. Nam, S.-K. Kim, und J. H. Jang. Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis. *Chem. Commun.*, 2013. 49:9323–9325. doi:10.1039/C3CC44891F.
- [83] G. M. Whitney und C. W. Tobias. Mass-transfer effects of bubble streams rising near vertical electrodes. *AIChE Journal*, 1988. 34(12):1981–1995. doi:10.1002/aic.690341207.
- [84] H. Vogt. The role of single-phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes - I. Theoretical. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(10):1421 – 1426. doi:10.1016/0013-4686(93)80079-F.

- [85] H. Vogt. The role of single-phase free convection in mass transfer at gas evolving electrodes - II. Experimental verification. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(10):1427 – 1431. doi:10.1016/0013-4686(93)80080-J.
- [86] V. Tsionsky, A. Kaverin, L. Daikhin, G. Katz, und E. Gileadi. An experimental verification of the possible influence of gas nano-bubbles on the response of an electrochemical quartz crystal microbalance. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005. 7:1830–1835. doi:10.1039/B501147G.
- [87] H. Vogt und R. Balzer. The bubble coverage of gas-evolving electrodes in stagnant electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2005. 50(10):2073 – 2079. doi:10.1016/j.electacta.2004.09.025.
- [88] D. Zhang und K. Zeng. Evaluating the Behavior of Electrolytic Gas Bubbles and Their Effect on the Cell Voltage in Alkaline Water Electrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51(42):13825–13832. doi:10.1021/ie301029e.
- [89] R. J. Balzer und H. Vogt. Effect of Electrolyte Flow on the Bubble Coverage of Vertical Gas-Evolving Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(1):E11–E16. doi:10.1149/1.1524185.
- [90] J. Eigeldinger und H. Vogt. The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(27):4449 – 4456. doi:10.1016/S0013-4686(00)00513-2.
- [91] S.-D. Li, C.-C. Wang, und C.-Y. Chen. Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(15):3877 – 3883. doi:10.1016/j.electacta.2009.01.087.
- [92] H. Matsushima, T. Iida, und Y. Fukunaka. Gas bubble evolution on transparent electrode during water electrolysis in a magnetic field. *Electrochimica Acta*, 2013. 100:261 – 264. doi:10.1016/j.electacta.2012.05.082.
- [93] H. Matsushima, T. Iida, und Y. Fukunaka. Observation of bubble layer formed on hydrogen and oxygen gas-evolving electrode in a magnetic field. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012. 16(2):617–623. doi:10.1007/s10008-011-1392-x.
- [94] H. Cheng, K. Scott, und C. Ramshaw. Intensification of Water Electrolysis in a Centrifugal Field. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. 149(11):D172–D177. doi:10.1149/1.1512916.
- [95] X. Lu und C. Zhao. Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. *Nature Communications*, March 2015. 6:6616.
- [96] O. Krischer und K. Werner. *Trocknungstechnik*. Springer Berlin Heidelberg, 1978. doi:10.1007/978-3-642-61879-6.
- [97] F. White. *Fluid Mechanics*. McGraw Hill, 7. Auflage, 2011. ISBN 9780073529349.
- [98] R. Bird, W. Stewart, und E. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley International edition. Wiley, 2002. ISBN 9780470115398.
- [99] G. Hagen. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1839. 46:423442.

- [100] J. L. Poiseuille. Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres. *Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris*, 1840. 11:1041–1048.
- [101] S. P. Sutera und R. Skalak. The History of Poiseuille's Law. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1993. 25(1):1–20. doi:10.1146/annurev.fl.25.010193.000245.
- [102] H. Darcy. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Victor Dalmon, Paris, 1856.
- [103] A. Bejan. *Convection Heat Transfer*. John Wiley & Sons, Inc., 4. Auflage. ISBN 9781118671627, 2013. doi:10.1002/9781118671627.
- [104] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, und M. D. Pritzker. Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007. 173(1):277 – 290. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.059.
- [105] P. Forchheimer. Wasserbewegung durch Boden. *Z. Ver. Deutsch. Ing*, 1901. 45(1782):1788.
- [106] M. F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, und W. Lehnert. *Diffusion media materials and characterisation*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN 9780470974001, 2010. doi:10.1002/9780470974001.f303046.
- [107] P. Yi, L. Peng, X. Lai, M. Li, und J. Ni. Investigation of sintered stainless steel fiber felt as gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(15):11334 – 11344. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.161.
- [108] K. Fushinobu, D. Takahashi, und K. Okazaki. Micromachined metallic thin films for the gas diffusion layer of PEFCs. *Journal of Power Sources*, 2006. 158(2):1240 – 1245. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.080.
- [109] Y. Utaka, A. Okabe, und Y. Omori. Proposal and examination of method of water removal from gas diffusion layer by applying slanted microgrooves inside gas channel in separator to improve polymer electrolyte fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 2015. 279(0):533 – 539. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.050.
- [110] C. Tötzke, G. Gaiselmann, M. Osenberg, J. Bohner, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, F. Wieder, A. Kupsch, B. Müller, M. Hentschel, J. Banhart, V. Schmidt, W. Lehnert, und I. Manke. Three-dimensional study of compressed gas diffusion layers using synchrotron X-ray imaging. *Journal of Power Sources*, 2014. 253:123 – 131. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.062.
- [111] C. Tötzke, G. Gaiselmann, M. Osenberg, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, A. Kupsch, B. Müller, V. Schmidt, W. Lehnert, und I. Manke. Influence of hydrophobic treatment on the structure of compressed gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 2016. 324:625 – 636. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.05.118.
- [112] J. Feser, A. Prasad, und S. Advani. Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 2006. 162(2):1226 – 1231. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.07.058.
- [113] J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, M. A. Ioannidis, und L. M. Behra. In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers. *Journal of Power Sources*, 2006. 162(1):228 – 238. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.06.096.

- [114] R. Flückiger, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, G. G. Scherer, und F. N. Büchi. Anisotropic, effective diffusivity of porous gas diffusion layer materials for PEFC. *Electrochimica Acta*, 2008. 54(2):551 – 559. doi:10.1016/j.electacta.2008.07.034.
- [115] J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. A. Ioannidis, M. D. Pritzker, Y. Volfkovich, und A. Sakars. Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006. 156(2):375 – 387. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.086.
- [116] N. Alhazmi, M. Ismail, D. Ingham, K. Hughes, L. Ma, und M. Pourkashanian. The in-plane thermal conductivity and the contact resistance of the components of the membrane electrode assembly in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013. 241(0):136 – 145. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.100.
- [117] N. Alhazmi, D. Ingham, M. Ismail, K. Hughes, L. Ma, und M. Pourkashanian. The through-plane thermal conductivity and the contact resistance of the components of the membrane electrode assembly and gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014. 270(0):59 – 67. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.082.
- [118] M. Ismail, D. Ingham, L. Ma, und M. Pourkashanian. The contact resistance between gas diffusion layers and bipolar plates as they are assembled in proton exchange membrane fuel cells. *Renewable Energy*, 2013. 52(0):40 – 45. doi:10.1016/j.renene.2012.10.025.
- [119] D. R. Morris und J. T. Gostick. Determination of the in-plane components of the electrical conductivity tensor in PEM fuel cell gas diffusion layers. *Electrochimica Acta*, 2012. 85(0):665 – 673. doi:10.1016/j.electacta.2012.08.083.
- [120] M. Ismail, K. Hughes, D. Ingham, L. Ma, und M. Pourkashanian. Effects of anisotropic permeability and electrical conductivity of gas diffusion layers on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Applied Energy*, 2012. 95(0):50 – 63. doi:10.1016/j.apenergy.2012.02.003.
- [121] G. Lin und T. V. Nguyen. Effect of Thickness and Hydrophobic Polymer Content of the Gas Diffusion Layer on Electrode Flooding Level in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. 152(10):A1942–A1948. doi:10.1149/1.2006487.
- [122] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, und C. Y. Wang. Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004. 7(11):A408–A411. doi:10.1149/1.1803051.
- [123] D. Gerteisen, T. Heilmann, und C. Ziegler. Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008. 177(2):348 – 354. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.080.
- [124] D. Gerteisen und C. Sadeler. Stability and performance improvement of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack by laser perforation of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(16):5252 – 5257. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.021.
- [125] R. Alink, D. Gerteisen, und W. Mérida. Investigating the Water Transport in Porous Media for PEMFCs by Liquid Water Visualization in ESEM. *Fuel Cells*, 2011. 11(4):481–488. doi:10.1002/fuce.201000110.

- [126] C. M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, Y. Hasegawa, N. Yokoi, A. Kato, und T. Yoshida. Influence of properties of gas diffusion layers on the performance of polymer electrolyte-based unitized reversible fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(2):1740 – 1753. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.091.
- [127] C. M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, und T. Yoshida. Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2012. 202(0):108 – 113. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.041.
- [128] S.-F. Liu, Z.-P. Xi, H.-P. Tang, X. Yang, Z.-H. Zhang, und Q.-M. Liu. Sintering Behavior of Porous Titanium Fiber Materials. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2014. 21(9):849 – 854. doi:10.1016/S1006-706X(14)60152-7.
- [129] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, C. M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, und T. Yoshida. Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(9):7418 – 7428. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.095.
- [130] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, und T. Yoshida. Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer. *Electrochimica Acta*, 2013. 100(0):242 – 248. doi:10.1016/j.electacta.2012.05.068.
- [131] C. M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, Akihiro-Nakano, A. Kato, und T. Yoshida. Effect of PTFE contents in the Gas Diffusion Layers of Polymer Electrolyte-based Unitized Reversible Fuel Cells. *The Journal of International Council on Electrical Engineering*, 2012. 2(2):171–177.
- [132] S. Grigoriev, P. Millet, S. Volobuev, und V. Fateev. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(11):4968 – 4973. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.056.
- [133] J. Seweryn, J. Biesdorf, T. J. Schmidt, und P. Boillat. Communication—Neutron Radiography of the Water/Gas Distribution in the Porous Layers of an Operating Electrolyser. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016. 163(11):F3009–F3011. doi:10.1149/2.0641607jes.
- [134] C.-C. Sung und C.-Y. Liu. A novel micro protective layer applied on a simplified PEM water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(24):10063 – 10067. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.034.
- [135] C.-Y. Liu, L.-H. Hu, und C.-C. Sung. Micro-protective layer for lifetime extension of solid polymer electrolyte water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 2012. 207(0):81 – 85. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.045.
- [136] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, Y. Hasegawa, N. Yokoi, C. Hwang, M. Ishida, A. Kato, und T. Yoshida. Effect of flow regime of circulating water on a proton exchange membrane electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(18):9550 – 9560. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.103.
- [137] S. Sun, Y. Xiao, D. Liang, Z. Shao, H. Yu, M. Hou, und B. Yi. Behaviors of a proton exchange membrane electrolyzer under water starvation. *RSC Advance*, 2015. 5:14506–14513. doi:10.1039/C4RA14104K.

- [138] I. Dedigama, P. Angeli, K. Ayers, J. Robinson, P. Shearing, D. Tsaoulidis, und D. Brett. In situ diagnostic techniques for characterisation of polymer electrolyte membrane water electrolyzers – Flow visualisation and electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. 39(9):4468 – 4482. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.026.
- [139] F. Arbabi, A. Kalantarian, R. Abouatallah, R. Wang, J. Wallace, und A. Bazylak. Visualizing Bubble Flows in Electrolyzer GDLs Using Microfluidic Platforms. *ECS Transactions*, 2013. 58(1):907–918. doi:10.1149/05801.0907ecst.
- [140] O. F. Selamat, U. Pasaogullari, D. Spornjak, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, und M. Mat. In Situ Two-Phase Flow Investigation of Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer by Simultaneous Optical and Neutron Imaging. *ECS Transactions*, 2011. 41(1):349–362. doi:10.1149/1.3635568.
- [141] O. Selamat, U. Pasaogullari, D. Spornjak, D. Hussey, D. Jacobson, und M. Mat. Two-phase flow in a proton exchange membrane electrolyzer visualized in situ by simultaneous neutron radiography and optical imaging. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(14):5823 – 5835. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.087.
- [142] O. F. Selamat, P. Deevanhxay, S. Tsushima, und S. Hirai. Visualization of Gas Bubble Behavior of a Regenerative Fuel Cell in Electrolysis Mode by Soft X-ray Radiography. *ECS Transactions*, 2013. 58(1):353–360. doi:10.1149/05801.0353ecst.
- [143] M. Muskat. *The flow of homogeneous fluids through porous media*. International Human Resources Development Corporation, Boston, MA, 1982.
- [144] R. D. Wyckoff und H. G. Botset. The Flow of Gas-Liquid Mixtures Through Unconsolidated Sands. *Journal of Applied Physics*, 1936. 7(9):325–345. doi:10.1063/1.1745402.
- [145] S. E. Buckley und M. C. Leverett. Mechanism of fluid displacement in sands. *Transactions AIME*, 1942. 146(107):107–116.
- [146] F. Doster und R. Hilfer. Generalized Buckley-Leverett theory for two-phase flow in porous media. *New Journal of Physics*, 2011. 13(12):123030.
- [147] S. Whitaker. Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law. *Transport in Porous Media*, 1986. 1(1):3–25. doi:10.1007/BF01036523.
- [148] S. Whitaker. Flow in porous media II: The governing equations for immiscible, two-phase flow. *Transport in Porous Media*, 1986. 1(2):105–125. doi:10.1007/BF00714688.
- [149] C. Qin und S. Hassanizadeh. Multiphase flow through multilayers of thin porous media: General balance equations and constitutive relationships for a solid–gas–liquid three-phase system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014. 70(0):693 – 708. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.11.059.
- [150] M. Ayub und R. G. Bentsen. Interfacial viscous coupling: a myth or reality? *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999. 23(1):13 – 26. doi:10.1016/S0920-4105(99)00003-0.
- [151] O. R. Ayodele und R. G. Bentsen. Numerical simulation of interfacial coupling phenomena in two-phase flow through porous media. *Computational Mechanics*, 2004. 33(5):389–405. doi:10.1007/s00466-003-0540-2.

- [152] M. Ayub und R. G. Bentsen. Experimental Testing of Interfacial Coupling in Two-Phase Flow in Porous Media. *Petroleum Science and Technology*, 2005. 23(7-8):863–897. doi:10.1081/LFT-200034457.
- [153] A. Z. Weber und J. Newman. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Chemical Reviews*, 2004. 104(10):4679–4726. doi:10.1021/cr020729l.
- [154] A. Z. Weber, R. L. Borup, R. M. Darling, P. K. Das, T. J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M. M. Mench, R. Mukundan, J. P. Owejan, J. G. Pharoah, M. Secanell, und I. V. Zenyuk. A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014. 161(12):F1254–F1299. doi:10.1149/2.0751412jes.
- [155] R. Thiedmann, F. Fleischer, C. Hartnig, W. Lehnert, und V. Schmidt. Stochastic 3D Modeling of the GDL Structure in PEMFCs Based on Thin Section Detection. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. 155(4):B391–B399. doi:10.1149/1.2839570.
- [156] R. Thiedmann, C. Hartnig, I. Manke, V. Schmidt, und W. Lehnert. Local Structural Characteristics of Pore Space in GDLs of PEM Fuel Cells Based on Geometric 3D Graphs. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009. 156(11):B1339–B1347. doi:10.1149/1.3222737.
- [157] B. Markicevic und N. Djilali. Two-scale modeling in porous media: Relative permeability predictions. *Physics of Fluids (1994-present)*, 2006. 18(3):033101. doi:10.1063/1.2174877.
- [158] E. C. Kumbur, K. V. Sharp, und M. M. Mench. Validated Leverett Approach for Multiphase Flow in PEFC Diffusion Media: I. Hydrophobicity Effect. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(12):B1295–B1304. doi:10.1149/1.2784283.
- [159] E. C. Kumbur, K. V. Sharp, und M. M. Mench. Validated Leverett Approach for Multiphase Flow in PEFC Diffusion Media: II. Compression Effect. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(12):B1305–B1314. doi:10.1149/1.2784285.
- [160] E. C. Kumbur, K. V. Sharp, und M. M. Mench. Validated Leverett Approach for Multiphase Flow in PEFC Diffusion Media: III. Temperature Effect and Unified Approach. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(12):B1315–B1324. doi:10.1149/1.2784286.
- [161] D. Gerteisen, T. Heilmann, und C. Ziegler. Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2009. 187(1):165 – 181. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.102.
- [162] W. Yan, C. Soong, F. Chen, und H. Chu. Effects of flow distributor geometry and diffusion layer porosity on reactant gas transport and performance of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004. 125(1):27 – 39. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.07.017.
- [163] J. Becker, V. Schulz, und A. Wiegmann. Numerical Determination of Two-Phase Material Parameters of a Gas Diffusion Layer Using Tomography Images. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, April 2008. 5(2):021006. doi:10.1115/1.2821600.

- [164] J. Becker, C. Wieser, S. Fell, und K. Steiner. A multi-scale approach to material modeling of fuel cell diffusion media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011. 54(7–8):1360 – 1368. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.12.003.
- [165] T. Koido, T. Furusawa, und K. Moriyama. An approach to modeling two-phase transport in the gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008. 175(1):127 – 136. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.029.
- [166] S. Grigoriev, A. Kalinnikov, P. Millet, V. Poremsky, und V. Fateev. Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010. 40(5):921–932. doi:10.1007/s10800-009-0031-z.
- [167] P. P. Mukherjee, Q. Kang, und C.-Y. Wang. Pore-scale modeling of two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells-progress and perspective. *Energy and Environmental Science*, 2011. 4:346–369. doi:10.1039/B926077C.
- [168] P. K. Sinha, P. P. Mukherjee, und C.-Y. Wang. Impact of GDL structure and wettability on water management in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2007. 17:3089–3103. doi:10.1039/B703485G.
- [169] W. Wu, F. Jiang, und Z. Dong. Mesoscopic models of two-phase transport in PEMFCs: A review. *Applied Mechanics and Materials*, 2011. 66-68:1708–1713. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.66-68.1708.
- [170] E. Wargo, A. Hanna, A. Çeçen, S. Kalidindi, und E. Kumbur. Selection of representative volume elements for pore-scale analysis of transport in fuel cell materials. *Journal of Power Sources*, 2012. 197(0):168 – 179. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.035.
- [171] D. Froning, G. Gaiselmann, U. Reimer, J. Brinkmann, V. Schmidt, und W. Lehnert. Stochastic Aspects of Mass Transport in Gas Diffusion Layers. *Transport in Porous Media*, 2014. 103(3):469–495. doi:10.1007/s11242-014-0312-9.
- [172] M. J. Blunt, B. Bijeljic, H. Dong, O. Gharbi, S. Iglauer, P. Mostaghimi, A. Paluszny, und C. Pentland. Pore-scale imaging and modelling. *Advances in Water Resources*, 2013. 51(0):197 – 216. doi:10.1016/j.advwatres.2012.03.003.
- [173] A. Putz, J. Hinebaugh, M. Aghighi, H. Day, A. Bazylak, und J. T. Gostick. Introducing OpenPNM: An Open Source Pore Network Modeling Software Package. *ECS Transactions*, 2013. 58(1):79–86. doi:10.1149/05801.0079ecst.
- [174] A. Q. Raeini, M. J. Blunt, und B. Bijeljic. Modelling two-phase flow in porous media at the pore scale using the volume-of-fluid method. *Journal of Computational Physics*, 2012. 231(17):5653 – 5668. doi:10.1016/j.jcp.2012.04.011.
- [175] A. Raeini, B. Bijeljic, und M. Blunt. Numerical Modelling of Sub-pore Scale Events in Two-Phase Flow Through Porous Media. *Transport in Porous Media*, 2014. 101(2):191–213. doi:10.1007/s11242-013-0239-6.
- [176] F. J. Higuera, S. Succi, und R. Benzi. Lattice Gas Dynamics with Enhanced Collisions. *EPL (Europhysics Letters)*, 1989. 9(4):345. doi:10.1209/0295-5075/9/4/008.
- [177] X. He und L.-S. Luo. Theory of the lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, Dec 1997. 56:6811–6817. doi:10.1103/PhysRevE.56.6811.

- [178] X. He und L.-S. Luo. A priori derivation of the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, Jun 1997. 55:R6333–R6336. doi:10.1103/PhysRevE.55.R6333.
- [179] H. Chen, S. Chen, und W. H. Matthaeus. Recovery of the Navier-Stokes equations using a lattice-gas Boltzmann method. *Physical Review A*, Apr 1992. 45:R5339–R5342. doi:10.1103/PhysRevA.45.R5339.
- [180] Y. H. Qian, D. D’Humières, und P. Lallemand. Lattice BGK Models for Navier-Stokes Equation. *EPL (Europhysics Letters)*, 1992. 17(6):479. doi:10.1209/0295-5075/17/6/001.
- [181] J. P. Brinkmann, D. Froning, U. Reimer, V. Schmidt, W. Lehnert, und D. Stolten. 3D Modeling of One and Two Component Gas Flow in Fibrous Microstructures in Fuel Cells by Using the Lattice-Boltzmann Method. *ECS Transactions*, 2013. 50(2):207–219. doi:10.1149/05002.0207ecst.
- [182] P. P. Mukherjee, C.-Y. Wang, und Q. Kang. Mesoscopic modeling of two-phase behavior and flooding phenomena in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(27):6861 – 6875. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.066.
- [183] P. Rama, H. Ostadi, X. Zhang, R. Fisher, M. Jeschke, K. Jiang, Y. Liu, und R. Chen. An X-Ray Tomography Based Lattice Boltzmann Simulation Study on Gas Diffusion Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, March 2010. 7(3):031015–031015. doi:10.1115/1.3211096.
- [184] E. Wargo, V. Schulz, A. Çeçen, S. Kalidindi, und E. Kumbur. Resolving macro- and micro-porous layer interaction in polymer electrolyte fuel cells using focused ion beam and X-ray computed tomography. *Electrochimica Acta*, 2013. 87:201 – 212. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.008.
- [185] J. James, H.-W. Choi, und J. Pharoah. X-ray computed tomography reconstruction and analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell porous transport layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(23):18216 – 18230. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.077.
- [186] I. Fatt. The network model of porous media I. Capillary pressure characteristics. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1956. 207(7):144–159.
- [187] I. Fatt. The network model of porous media II. Dynamic properties of a single size tube network. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1956. 207:160–163.
- [188] I. Fatt. The network model of porous media III. Dynamic properties of networks with tube radius distribution. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1956. 207:164–177.
- [189] M. J. Blunt, M. D. Jackson, M. Piri, und P. H. Valvatne. Detailed physics, predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow. *Advances in Water Resources*, 2002. 25(8–12):1069 – 1089. doi:10.1016/S0309-1708(02)00049-0.

- [190] M. Blunt. Effects of heterogeneity and wetting on relative permeability using pore level modeling. *SPE Journal*, 1997. 2(1):70–87. doi:10.2118/36762-PA.
- [191] M. J. Blunt. Flow in porous media - pore-network models and multiphase flow. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001. 6(3):197 – 207. doi:10.1016/S1359-0294(01)00084-X.
- [192] S. Bryant und M. Blunt. Prediction of relative permeability in simple porous media. *Physical Review A*, Aug 1992. 46:2004–2011. doi:10.1103/PhysRevA.46.2004.
- [193] S. L. Bryant, P. R. King, und D. W. Mellor. Network model evaluation of permeability and spatial correlation in a real random sphere packing. *Transport in Porous Media*, 1993. 11(1):53–70. doi:10.1007/BF00614635.
- [194] P.-E. Øren, S. Bakke, und O. Arntzen. Extending Predictive Capabilities to Network Models. *SPE Journal*, 1998. 3(4):324–335.
- [195] S. L. Bryant, D. W. Mellor, und C. A. Cade. Physically representative network models of transport in porous media. *AIChE Journal*, 1993. 39(3):387–396. doi:10.1002/aic.690390303.
- [196] M. J. Blunt. Physically-based network modeling of multiphase flow in intermediate-wet porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1998. 20(3–4):117 – 125. doi:10.1016/S0920-4105(98)00010-2.
- [197] S. Bakke und P.-E. Øren. 3-D pore-scale modelling of sandstones and flow simulations in the pore networks. *SPE Journal*, 1997. 2(2):136–149.
- [198] M. A. Knackstedt, A. P. Sheppard, und M. Sahimi. Pore network modelling of two-phase flow in porous rock: the effect of correlated heterogeneity. *Advances in Water Resources*, 2001. 24(3–4):257 – 277. doi:10.1016/S0309-1708(00)00057-9.
- [199] T. Patzek. Verification of a complete pore network simulator of drainage and imbibition. *SPE Journal*, 2001. 6(2):144–156.
- [200] P. H. Valvatne und M. J. Blunt. Predictive pore-scale modeling of two-phase flow in mixed wet media. *Water Resources Research*, 2004. 40(7):W07406. doi:10.1029/2003WR002627.
- [201] P. Valvatne, M. Piri, X. Lopez, und M. Blunt. Predictive Pore-Scale Modeling of Single and Multiphase Flow. *Transport in Porous Media*, 2005. 58(1-2):23–41. doi:10.1007/s11242-004-5468-2.
- [202] J. Ellis und A. Bazylak. Investigation of contact angle heterogeneity on CO₂ saturation in brine-filled porous media using 3D pore network models. *Energy Conversion and Management*, 2013. 68(0):253 – 259. doi:10.1016/j.enconman.2013.01.019.
- [203] M. C. Bravo, M. Araujo, und M. E. Lago. Pore network modeling of two-phase flow in a liquid-(disconnected) gas system. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2007. 375(1):1 – 17. doi:10.1016/j.physa.2006.08.041.
- [204] J. T. Gostick. *Multiphase mass transfer and capillary properties of gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Dissertation, University of Waterloo, 2009.

- [205] P. K. Sinha und C.-Y. Wang. Pore-network modeling of liquid water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 2007. 52(28):7936 – 7945. doi:10.1016/j.electacta.2007.06.061.
- [206] M. Rebai und M. Prat. Scale effect and two-phase flow in a thin hydrophobic porous layer. Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009. 192(2):534 – 543. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.090.
- [207] A. Bazylak, V. Berejnov, B. Markicevic, D. Sinton, und N. Djilali. Numerical and microfluidic pore networks: Towards designs for directed water transport in GDLs. *Electrochimica Acta*, 2008. 53(26):7630 – 7637. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.078.
- [208] K.-J. Lee, J. H. Nam, und C.-J. Kim. Pore-network analysis of two-phase water transport in gas diffusion layers of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2009. 54(4):1166 – 1176. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.068.
- [209] K.-J. Lee, J. H. Nam, und C.-J. Kim. Steady saturation distribution in hydrophobic gas-diffusion layers of polymer electrolyte membrane fuel cells: A pore-network study. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(1):130 – 141. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.076.
- [210] K.-J. Lee, J. H. Kang, J. H. Nam, und C.-J. Kim. Steady liquid water saturation distribution in hydrophobic gas-diffusion layers with engineered pore paths: An invasion-percolation pore-network analysis. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(11):3508 – 3512. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.141.
- [211] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, und N. Mayer. Two-phase flow and evaporation in model fibrous media: Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008. 178(1):258 – 268. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.011.
- [212] L. Ceballos und M. Prat. Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(3):825 – 828. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.029.
- [213] J. Hinebaugh, Z. Fishman, und A. Bazylak. Unstructured Pore Network Modeling with Heterogeneous PEMFC GDL Porosity Distributions. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(11):B1651–B1657. doi:10.1149/1.3486095.
- [214] J. Hinebaugh und A. Bazylak. Condensation in PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers: A Pore Network Modeling Approach. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(10):B1382–B1390. doi:10.1149/1.3467837.
- [215] J. H. Kang, K. N. Kim, J. H. Nam, und C.-J. Kim. Visualization experiments and pore network simulations for invasion-percolation transport of a non-wetting fluid through multiple porous layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. 37(2):1642 – 1652. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.003.
- [216] R. Wu, X. Zhu, Q. Liao, H. Wang, Y. dong Ding, J. Li, und D. ding Ye. A pore network study on water distribution in bi-layer gas diffusion media: Effects of inlet boundary condition and micro-porous layer properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. 35(17):9134 – 9143. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.051.

- [217] R. Wu, Q. Liao, X. Zhu, und H. Wang. Liquid and oxygen transport through bilayer gas diffusion materials of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012. 55(23–24):6363 – 6373. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.06.019.
- [218] R. Wu, X. Zhu, Q. Liao, R. Chen, und G.-M. Cui. Liquid and oxygen transport in defective bilayer gas diffusion material of proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(10):4067 – 4078. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.045.
- [219] Y. Ji, G. Luo, und C.-Y. Wang. Pore-Level Liquid Water Transport Through Composite Diffusion Media of PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(12):B1753–B1761. doi:10.1149/1.3491359.
- [220] M. Aghighi und J. T. Gostick. Pore Network Modeling of the Full Membrane Electrode Assembly of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *ECS Transactions*, 2014. 64(3):19–25. doi:10.1149/06403.0019ecst.
- [221] M. Aghighi, M. A. Hoeh, W. Lehnert, G. Merle, und J. Gostick. Simulation of a Full Fuel Cell Membrane Electrode Assembly Using Pore Network Modeling. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016. 163(5):F384–F392. doi:10.1149/2.0701605jes.
- [222] G. Luo, Y. Ji, C.-Y. Wang, und P. K. Sinha. Modeling liquid water transport in gas diffusion layers by topologically equivalent pore network. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(19):5332 – 5341. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.078.
- [223] H. Dong und M. J. Blunt. Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images. *Physical Review E*, Sep 2009. 80:036307. doi:10.1103/PhysRevE.80.036307.
- [224] J. Gostick, M. Aghighi, J. Hinebaugh, T. Tranter, M. A. Hoeh, H. Day, B. Spellacy, M. H. Sharqawy, A. Bazylak, A. Burns, W. Lehnert, und A. Putz. OpenPNM: A Pore Network Modeling Package. *Computing in Science Engineering*, July 2016. 18(4):60–74. doi:10.1109/MCSE.2016.49.
- [225] D. Wilkinson und J. F. Willemsen. Invasion percolation: a new form of percolation theory. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 1983. 16(14):3365.
- [226] M. Fazeli, J. Hinebaugh, und A. Bazylak. Investigating Inlet Condition Effects on PEMFC GDL Liquid Water Transport through Pore Network Modeling. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015. 162(7):F661–F668. doi:10.1149/2.0191507jes.
- [227] V. Joekar-Niasar, M. Prodanović, D. Wildenschild, und S. M. Hassanizadeh. Network model investigation of interfacial area, capillary pressure and saturation relationships in granular porous media. *Water Resources Research*, 2010. 46(6):W06526. doi:10.1029/2009WR008585.
- [228] S. Ma, G. Mason, und N. R. Morrow. Effect of contact angle on drainage and imbibition in regular polygonal tubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996. 117(3):273 – 291. doi:10.1016/0927-7757(96)03702-8.
- [229] V. Joekar-Niasar und S. M. Hassanizadeh. Analysis of Fundamentals of Two-Phase Flow in Porous Media Using Dynamic Pore-Network Models: A Review. *Criti-*

- cal Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012. 42(18):1895–1976. doi:10.1080/10643389.2011.574101.
- [230] J. S. Ellis und A. Bazylak. Dynamic pore network model of surface heterogeneity in brine-filled porous media for carbon sequestration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012. 14:8382–8390. doi:10.1039/C2CP40812K.
- [231] E. Aker, K. J. Måløy, A. Hansen, und G. Batrouni. A Two-Dimensional Network Simulator for Two-Phase Flow in Porous Media. *Transport in Porous Media*, 1998. 32(2):163–186. doi:10.1023/A:1006510106194.
- [232] M. Ferer, G. S. Bromhal, und D. H. Smith. Pore-Level Modeling of Carbon Dioxide Sequestration in Brine Fields. In *Proceedings of 1st National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC*. 2001 .
- [233] E. F. Medici und J. S. Allen. The Effects of Morphological and Wetting Properties of Porous Transport Layers on Water Movement in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010. 157(10):B1505–B1514. doi:10.1149/1.3474958.
- [234] E. F. Médici, D. L. Fritz, und J. S. Allen. Diffusive - Kinetic Evaporation Models for Fuel Cells. *ECS Transactions*, 2013. 50(2):113–122. doi:10.1149/05002.0113ecst.
- [235] J. Banhart. *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. OUP Oxford, 2008. ISBN 9780191526626.
- [236] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer, Berlin, 5., überarb. u. erw. Aufl. Auflage, 2008. ISBN 978-3-540-68210-3.
- [237] J. Hubbell und S. Seltzer. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients (version 1.4). *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.*, 2004. [Online] verfügbar: <http://physics.nist.gov/xaamdi>, abgerufen 12.12.15. Ursprünglich veröffentlicht als NISTIR 5632, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (1995).
- [238] V. F. Sears. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 1992. 3(3):26–37. doi:10.1080/10448639208218770.
- [239] National Institute of Technology: Neutron Attenuation and Activation. [Online] verfügbar: <https://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt1/neutron.html>, abgerufen 16.02.2016.
- [240] N. Kardjilov, F. Fiori, G. Giunta, A. Hilger, F. Rustichelli, M. Strobl, R. Triolo, und J. Banhart. Neutron tomography for archaeological investigations. *Journal of Neutron Research*, 2006. 14(1):29–36. doi:10.1080/10238160600673201.
- [241] Helmholtz-Zentrum Berlin, Beschleunigerphysik für Anfänger. https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/angebote/arbeiten_lernen/lehmaterialien/beschleunigerphysik/uebersicht_dt.pdf, abgerufen 16.02.2016.
- [242] I. Manke, N. Kardjilov, R. Schneider, A. Haibel, A. Denker, A. Rack, A. Hilger, F. García-Moreno, und J. Banhart. Zerstörungsfreie Messmethoden am Hahn-Meitner-Institut: Neutronen, Ionen und Röntgenstrahlen für die Industrie. *Materials Testing*, July 2004. 46(7-8):404–413. doi:10.3139/120.100598.

- [243] BAMline - Beamline at Berliner Elektronenspeicherring (BESSY). [Http://www.bam.de/en/geraete_objekte/fg13_bamline.htm](http://www.bam.de/en/geraete_objekte/fg13_bamline.htm), abgerufen 17.02.2016.
- [244] W. Görner, M. Hentschel, B. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, und R. Frahm. BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001. 467–468, Part 1:703 – 706. doi:10.1016/S0168-9002(01)00466-1.
- [245] A. Rack, S. Zabler, B. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbels, M. Hentschel, und W. Görner. High resolution synchrotron-based radiography and tomography using hard X-rays at the BAMline (BESSY II). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008. 586(2):327 – 344. doi:10.1016/j.nima.2007.11.020.
- [246] I. Baranov, S. Grigoriev, D. Ylitalo, V. Fateev, und I. Nikolaev. Transfer processes in PEM fuel cell: Influence of electrode structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. 31(2):203 – 210. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.047.
- [247] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, R. Woracek, und J. Banhart. CONRAD-2: the new neutron imaging instrument at the Helmholtz-Zentrum Berlin. *Journal of Applied Crystallography*, Feb 2016. 49(1):195–202. doi:10.1107/S1600576715023353.
- [248] A. Bazylak. Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(9):3845 – 3857. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.084.
- [249] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, und H. Riesemeier. Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography. *Applied Physics Letters*, 2007. 90(17):174105. doi:10.1063/1.2731440.
- [250] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, N. Kardjilov, J. Banhart, und W. Lehnert. Cross-sectional insight in the water evolution and transport in polymer electrolyte fuel cells. *Applied Physics Letters*, 2008. 92(13):134106. doi:10.1063/1.2907485.
- [251] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau, J. Goebbels, und J. Banhart. High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009. 188(2):468 – 474. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.023.
- [252] J. Hinebaugh, J. Lee, und A. Bazylak. Visualizing Liquid Water Evolution in a PEM Fuel Cell Using Synchrotron X-ray Radiography. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(12):F826–F830. doi:10.1149/2.054212jes.
- [253] J. Lee, J. Hinebaugh, und A. Bazylak. Synchrotron X-ray radiographic investigations of liquid water transport behavior in a PEMFC with MPL-coated GDLs. *Journal of Power Sources*, 2013. 227(0):123 – 130. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.006.
- [254] W. Maier, T. Arlt, C. Wannek, I. Manke, H. Riesemeier, P. Krüger, J. Scholta, W. Lehnert, J. Banhart, und D. Stolten. In-situ synchrotron X-ray radiography on high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2010. 12(10):1436 – 1438. doi:10.1016/j.elecom.2010.08.002.

- [255] W. Maier, T. Arlt, K. Wippermann, C. Wannek, I. Manke, W. Lehnert, und D. Stolten. Investigation of HT-PEFCs by Means of Synchrotron X-ray Radiography and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ECS Transactions*, 2011. 41(1):1413–1422. doi:10.1149/1.3635672.
- [256] W. Maier, T. Arlt, K. Wippermann, C. Wannek, I. Manke, W. Lehnert, und D. Stolten. Correlation of Synchrotron X-ray Radiography and Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Investigation of HT-PEFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(8):F398–F404. doi:10.1149/2.024208jes.
- [257] C. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, P. Krüger, R. Kuhn, H. Rieseemeier, K. Wippermann, und J. Banhart. High resolution synchrotron X-ray investigation of carbon dioxide evolution in operating direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2009. 11(8):1559 – 1562. doi:10.1016/j.elecom.2009.05.047.
- [258] A. Schröder, K. Wippermann, T. Arlt, T. Sanders, T. Baumhöfer, H. Markötter, J. Mergel, W. Lehnert, D. Stolten, I. Manke, und J. Banhart. Water Evolution in Direct Methanol Fuel Cell Cathodes Studied by Synchrotron X-Ray Radiography. *Fuel Cells*, 2013. 13(3):371–379. doi:10.1002/fuce.201300041.
- [259] A. Schröder, K. Wippermann, J. Mergel, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, D. U. Sauer, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Schloesser, J. Banhart, und C. Hartnig. Combined local current distribution measurements and high resolution neutron radiography of operating Direct Methanol Fuel Cells. *Electrochemistry Communications*, 2009. 11(8):1606 – 1609. doi:10.1016/j.elecom.2009.06.008.
- [260] A. Schröder, K. Wippermann, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, und I. Manke. The influence of gas diffusion layer wettability on direct methanol fuel cell performance: A combined local current distribution and high resolution neutron radiography study. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(15):4765 – 4771. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.057.
- [261] A. Schröder, K. Wippermann, T. Arlt, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilov, J. Mergel, W. Lehnert, D. Stolten, J. Banhart, und I. Manke. In-plane neutron radiography for studying the influence of surface treatment and design of cathode flow fields in direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(5):2443 – 2454. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.11.098.
- [262] J. T. Gostick, H. Gunterman, B. Kienitz, J. Newman, A. MacDowell, und A. Weber. Tomographic Imaging of Water Injection and Withdrawal in PEMFC Gas Diffusion Layers. *ECS Transactions*, 2010. 33(1):1407–1412. doi:10.1149/1.3484632.
- [263] H. Markötter, I. Manke, J. Haussmann, T. Arlt, M. Klages, P. Krüger, C. Hartnig, J. Scholta, B. Müller, H. Rieseemeier, und J. Banhart. Combined synchrotron X-ray radiography and tomography study of water transport in gas diffusion layers. *Micro Nano Letters, IET*, 2012. 7(7):689–692. doi:10.1049/mnl.2012.0410.
- [264] S. Odaya, R. Phillips, Y. Sharma, J. Bellerive, A. Phillion, und M. Hoorfar. X-ray Tomographic Analysis of Porosity Distributions in Gas Diffusion Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 2015. 152(0):464 – 472. doi:10.1016/j.electacta.2014.11.143.

- [265] R. Lenormand, E. Touboul, und C. Zarcone. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 4 1988. 189:165–187. doi:10.1017/S0022112088000953.
- [266] W. Schafbauer. *Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen*. Dissertation, Jülich, 2010.
- [267] H. Giesche. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2006. 23(1):9–19. doi:10.1002/ppsc.200601009.
- [268] C. Brett und A. Brett. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford science publications. Oxford University Press, 1993. ISBN 9780198553885.
- [269] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, und J. Zhang. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(17):4365 – 4380. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.05.036.
- [270] A. Schröder. *Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen*. Dissertation, Jülich, 2011.
- [271] Python Programmiersprache, <https://www.python.org/>.
- [272] A. Savitzky und M. J. E. Golay. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem.*, July 1964. 36(8):1627–1639. doi:10.1021/ac60214a047.
- [273] PD Dr. Martin Bram, Forschungszentrum Jülich, persönliche Kommunikation, 18.10.2016.
- [274] M. Suermann, T. J. Schmidt, und F. N. Büchi. Investigation of Mass Transport Losses in Polymer Electrolyte Electrolysis Cells. *ECS Transactions*, 2015. 69(17):1141–1148. doi:10.1149/06917.1141ecst.
- [275] R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson, und G. L. Nelson. Conductivity and Water Uptake of Aromatic-Based Proton Exchange Membrane Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. 147(5):1677–1681. doi:10.1149/1.1393417.
- [276] D. M. Santos und C. A. Sequeira. Polymeric Membranes for Direct Borohydride Fuel Cells: a Comparative Study. *ECS Transactions*, 2010. 25(13):111–122. doi:10.1149/1.3315178.
- [277] Fiji Bildbearbeitungssoftware, <http://fiji.sc/>.
- [278] ImageJ Bildbearbeitungssoftware, <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [279] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li, und N. Zhao. *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*. CRC Press, 2016. ISBN 9781482252323.

A. Anhang

A.1. Anhang zu Kapitel 3

Rezeptur des Schlickers für das Foliengießen

In Tabelle A.1 ist die Rezeptur für den in dieser Arbeit verwendeten Schlicker aufgeführt. Dabei wurde der Taumelmischer drei Tage bei 62rpm und für weitere sechs Stunden bei 23rpm betrieben.

| Material | Masse / g |
|-----------------------|-----------|
| Metallpulver | 500 |
| Ethanol | 107,2 |
| Movital B75H | 11,1 |
| Polyethylenglykol 400 | 6,9 |
| Solusolv | 5,0 |

Tabelle A.1.: Zusammensetzung des Schlickeransatzes für den Foliengießprozess ausgehend von einer Metallpulvermasse von 500 g

Parameter Impedanzspektroskopie

In Tabelle A.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Parameter der Impedanzspektroskopie-messungen gezeigt. Alle Messungen wurden mit einer maximalen Frequenz von 100kHz und einer minimalen Frequenz von 100mHz durchgeführt.

| Stromdichte / $A\text{cm}^{-2}$ | Amplitude / $A\text{cm}^{-2}$ | Anzahl gemittelte Perioden |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 0,056 | 0,0056 | 4 |
| 0,5 | 0,045 | 6 |
| 1 | 0,079 | 6 |
| 1,5 | 0,17 | 6 |
| 2 | 0,17 | 10 |

Tabelle A.2.: Parameter für die Impedanzspektroskopie

Parameter Quecksilberporosimetrie

Bei den Quecksilberporosimetriemessungen wurde für die Auswertung gemäß Gleichung 2.29 für die Oberflächenspannung ein Wert von $\sigma = 0,48 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ sowie für den Kontaktwinkel ein Wert von $\theta = 141,3^\circ$ verwendet.

Auswertung der Radiogramme

Wie in den vorherigen Kapitel beschrieben ermöglicht es die Radiographie, über Änderungen der Intensität der transmittierten Strahlung Rückschlüsse auf Veränderungen in einer Zelle im laufenden Zellbetrieb zu treffen. Unter der Voraussetzung, dass sich am Zellaufbau und der Anordnung der Zellkomponenten im laufenden Zellbetrieb nichts ändert, sind die Änderungen der Intensität des transmittierten Signals auf Änderungen der Medienverteilung zurückzuführen, da einzig diese im laufenden Zellbetrieb variiert wurden. Hier setzt auch die Auswertung der aufgezeichneten Radiogramme an.

Das Prinzip der Auswertung ist jeweils, sich Änderungen der Transmission zu einem zuvor eingestellten wohldefinierten Zustand zu betrachten. Dieser Ausgangszustand kann beispielsweise eine Zelle sein, die komplett mit Wasser gefüllt ist, also geflutet ist, und noch nicht in Betrieb genommen wurde. Alternativ kann es sich um eine komplett trockene Zelle handeln, aus der das Wasser zum Beispiel durch das Durchströmen der Zelle mit einem Gas entfernt wurde. Dieser Ausgangszustand wird im Folgenden auch als Referenzzustand beziehungsweise das zugehörige Radiogramm als Referenzaufnahme bezeichnet. Dieser Referenzaufnahme entspricht nach Gleichung 2.44 die Intensität I_0 an einem bestimmten Ort der Zelle, da $I_0 = I_0(x, y)$, also I_0 eine Funktion des Ortes auf dem Detektorschirm ist. Von dieser Aufnahme beziehungsweise dieser Intensität I_0 ausgehend werden dann alle Änderungen betrachtet. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Referenzbild in der Regel über mehrere Aufnahmen gemittelt, wie an den entsprechenden Stellen weiter ausgeführt ist. Mit Beginn des Zellbetriebs, ausgehend von einem Referenzzustand bei dem die Zelle komplett mit Wasser gefüllt ist, kommt es dann zu einer Änderung in der Verteilung von Gas und somit auch Wasser in der Zelle. Währenddessen wurden jeweils durchgehend Radiogramme aufgezeichnet, es wurden also in einem Abstand von typischerweise wenigen Sekunden oder gar im Millisekundenbereich jeweils die transmittierten Intensitäten I_t aufgezeichnet. Mit diesen bekannten Werten von I_0 und I_t an einer bestimmten Stelle des Detektors und damit der Zelle konnte dann gemäß Gleichung 2.44 auf die Änderung der Dicke des transmittierten Materials, in Fall dieser Arbeit also des Wassers, geschlossen werden.

Für die Auswertung der Daten wurde jeweils auf Messdaten zurückgegriffen, die von Partnern des Helmholtz-Zentrum Berlins um Bildartefakte korrigiert wurden. Die weitere Auswertung erfolgte mit dem Programm Fiji [277], welches eine um Plugins erweiterte Version von ImageJ [278] darstellt. Hierzu wurden entweder händisch einzelne Bilder gemittelt und dann mit der Option "ImageCalculator" durcheinander dividiert, oder die Durchführung dieser Berechnungen über im Rahmen dieser Dissertation in der Programmiersprache Python [271] verfasste Skripte automatisiert. Bei der automatisierten Variante wurden über die zweite Hälfte eines jeden Betriebspunkts gemittelte Aufnahmen auf die Referenzaufnahme bezogen, und daraus die Änderung der Dicke des Wassers berechnet. Ebenso wurde mittels dieser Skripte der

Mittelwert der dividierten Bilder $\frac{I}{I_0}$ sowie die zugehörige Standardabweichung berechnet, die für die Fehlerrechnung in Abschnitt A.3 verwendet wurden. Details zu den jeweils verwendeten Bildern und Betriebspunkten sind an der jeweiligen Stelle in der Ergebnisdiskussion in Kapitel 5 zu finden.

A.2. Anhang zu Kapitel 4

Berechnung der reversiblen Zellspannung

In Gleichung 2.12 wurde die Gleichung für die reversible Zellspannung bei konstantem Druck angegeben als

$$E_{rev}(T) = E_{rev}(T_0) + \frac{(T - T_0)\Delta s_0}{nF} \quad (\text{A.1})$$

Mit den Daten für flüssiges Wasser sowie gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoff unter Standardbedingungen [35]

$$s_0^{\text{H}_2\text{O}} = 70,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad s_0^{\text{H}_2} = 130,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad s_0^{\text{O}_2} = 205,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{A.2})$$

ergibt sich dann

$$\Delta s_0 = s_0^{\text{H}_2\text{O}} - \left(s_0^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \cdot s_0^{\text{O}_2} \right) = -163,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{A.3})$$

womit sich die reversible Zellspannung bei 80°C und einem Druck von 1 bar ergibt als

$$E_{rev}(80^\circ\text{C}) = E_{rev}(25^\circ\text{C}) + \frac{(80^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) \cdot (-163,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})}{2 \cdot 96485,4 \text{ As mol}^{-1}} = 1,18 \text{ V} \quad (\text{A.4})$$

Berechnung der Leitfähigkeit von Nafion

Kopitzke et al. bestimmten die Leitfähigkeit von Nafion eingelegt in flüssigem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [275], woraus man folgende Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ableiten kann [279, S. 122]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\sigma}{R_G T}\right) \quad (\text{A.5})$$

wobei $E_\sigma = 7,829 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\sigma_0 = 2,29 \text{ S cm}^{-1}$, T die Temperatur und R_G die Gaskonstante.

Hiermit ergibt sich bei $T = 80^\circ\text{C}$ eine Leitfähigkeit von $\sigma = 0,159 \text{ S cm}^{-1}$.

Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser

Nach Tromans [51] gilt

$$c_{aq} = p_{O_2} \exp \left\{ \frac{0,046 T^2 + 203,35 T \ln(T/298) - (299,378 + 0,092 T)(T - 298) - 20,591 \cdot 10^3}{8,3144 \cdot T} \right\} \quad (\text{A.6})$$

wobei p_{O_2} in atm gegeben ist, weshalb es für eine Umrechnung in bar mit dem Faktor $\frac{1 \text{ bar}}{1,01325 \text{ atm}}$ multipliziert werden muss.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass die von Tromans [51] im Abstract aufgeführte Gleichung fehlerhaft ist, und die Exponentialfunktion ausgelassen wurde. Im weiteren Verlauf des Manuskripts wird die Formel aber korrekt aufgeführt (Gleichung 18 in [51]).

A.3. Anhang zu Kapitel 5

Fehlerbetrachtung der Radiographieuntersuchungen

Bei einer Radiographieuntersuchung wird wie in Unterabschnitt 2.5.1 und Abbildung 2.9 gezeigt ein Strahl von einer Strahlquelle auf eine zu untersuchende Zelle geführt und hinter der Zelle mittels eines Detektors detektiert. Dabei gibt es entlang des zurückgelegten Weges des Strahls eine Reihe von möglichen Fehlerquellen. So gibt es direkt an der Strahlquelle Schwankungen in der Intensität, bei der Neutronenstrahlung beispielsweise durch Schwankungen in der Reaktorleistung. Während des Laufwegs des Strahls kann es zu einer Strahlaufweitung kommen, beziehungsweise in der durchstrahlten Zelle bei der Neutronenstrahlung zu Streuung an Wasser. Der transmittierte Strahl wird dann am Szintillator in sichtbares Licht umgewandelt und auf der Kamera detektiert. Auch hier kann es zu Fehlereinflüssen kommen, zum Beispiel durch ein etwaiges Rauschen der Kamera.

In der Literatur zu Radiographieuntersuchungen an Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen wurde bisher noch keine tiefgehende Fehleranalyse durchgeführt. Aufgrund der vielen möglichen Fehlereinflüsse entlang des Strahlweges, die einzeln schwer zu quantifizieren sind, ist es schwierig, zu einer allgemeingültigen Aussage über den Fehler der Untersuchung zu gelangen. Eine Analyse des Fehlers entlang des Strahlweges soll auch hier aus diesem Grund nicht durchgeführt werden. Stattdessen soll der Fehler bei der Detektion des Signals des Strahls in diesem Abschnitt beleuchtet werden, um hierdurch zu einer Aussage über den Fehler der im Folgenden errechneten Wasserdicken zu gelangen. Diese Fehlerbetrachtung ist hier sinnvoll, da damit die Aussagekraft der quantifizierten Wasserdicken in der PTL wie in Kapitel 5 geschehen bewertet werden kann.

Es ist zu beachten, dass die gemessenen Größen sowohl systematischen als auch statistischen Fehlern unterliegen können. Systematische Fehler können zum Beispiel durch die Verwendung einer fehlerhaften Positionierung, der Ausleuchtung eines anderen Bereiches des Szintillators im Vergleich zu vorangegangenen Messungen vorliegen. Statistische Fehler können sich beispielsweise durch Fluktuationen der Intensität des Neutronenstrahls ergeben.

Nach der Lambert-Beer-Gleichung 2.44 bewirkt ein Fehler in den gemessenen Intensitäten I und I_0 sowie dem Abschwächungskoeffizienten γ einen Fehler in der bestimmten Dicke der einzelnen Lagen.

Im üblichen Prozess der Auswertung der Radiogramme werden immer Radiogramme zu einem Referenzradiogramm ins Verhältnis gesetzt, um die Änderung der Verhältnisse in der Zelle im Vergleich zum Referenzradiogramm zu analysieren. Unter der Annahme, dass eine etwaige Änderung rein auf eine Änderung der durchstrahlten Dicke eines bekannten Elements zurückzuführen ist, im vorliegenden Falle also der Änderung der durchstrahlten Dicke einer Wasserschicht, kann die Lambert-Beer-Gleichung 2.44 nach dieser Dicke aufgelöst werden, und es ergibt sich

$$-\frac{1}{\gamma} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = z \quad (\text{A.7})$$

wobei γ der Abschwächungskoeffizient von Wasser und I und I_0 die gemessenen Intensitäten sind. Im Allgemeinen sind in den Messungen sowohl I , I_0 als auch γ fehlerbehaftet. Bei der Auswertung wurden jedoch I und I_0 sowohl räumlich als auch zeitlich gemittelt, in dem über mehrere nacheinanderfolgende Bilder gemittelt wird (zeitlich) und immer der Intensitätswert über einer Fläche der Zelle (räumlich) gemittelt wird, wodurch der beste Schätzwert der statistisch fehlerbehafteten Größe der Intensität verwendet wird.

Der Abschwächungskoeffizient γ ist von vielen Faktoren abhängig, unter anderem vom Abstand der Wasserschicht vom Detektor, der spektralen Verteilung der Energien des polychromatischen Neutronenstrahls und weiteren Faktoren. Dieser Wert für den Abschwächungskoeffizienten des Wassers wurde durch Vorversuche des Helmholtz-Zentrums Berlin für eine Wasserschicht zu $5,0 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Durch die Abhängigkeit von γ von dem Abstand vom Detektor variiert der vorliegende Abschwächungskoeffizient also auch über der Dicke der Wasserschicht. Außerdem kommt es im Wasser zu einer Streuung der Neutronen. Deshalb soll im Folgenden der Einfluss eines Fehlers in γ näher betrachtet werden, ohne den Fehler in I oder I_0 dediziert zu berücksichtigen. In der Fehlerrechnung kann der Effekt der fehlerbehafteten Größe μ auf die Dicke z über eine Taylorreihe betrachtet werden, die nach dem 1. Glied abgebrochen wird [39, S. 34], also durch

$$z(\gamma + \Delta\gamma) = z(\gamma) + \frac{dz}{d\gamma} \cdot \Delta\gamma \quad (\text{A.8})$$

wobei $\Delta\gamma$ der Fehler des Abschwächungskoeffizienten ist. Es ergibt sich somit für den Fehler der berechneten Wasserdicke

$$\Delta z = z(\gamma + \Delta\gamma) - z(\gamma) = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \frac{\Delta\gamma}{\gamma^2} \quad (\text{A.9})$$

In Abbildung A.1 ist die berechnete Filmdicke einer Wasserschicht in Abhängigkeit des Intensitätskoeffizienten $\frac{I}{I_0}$ für verschiedene Abschwächungskoeffizienten γ sowie der berechnete absolute Fehler für Abweichungen im Abschwächungskoeffizienten $\Delta\gamma$ von dem in dieser Arbeit für die Neutronenradiographie verwendeten Wert von $5,0 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

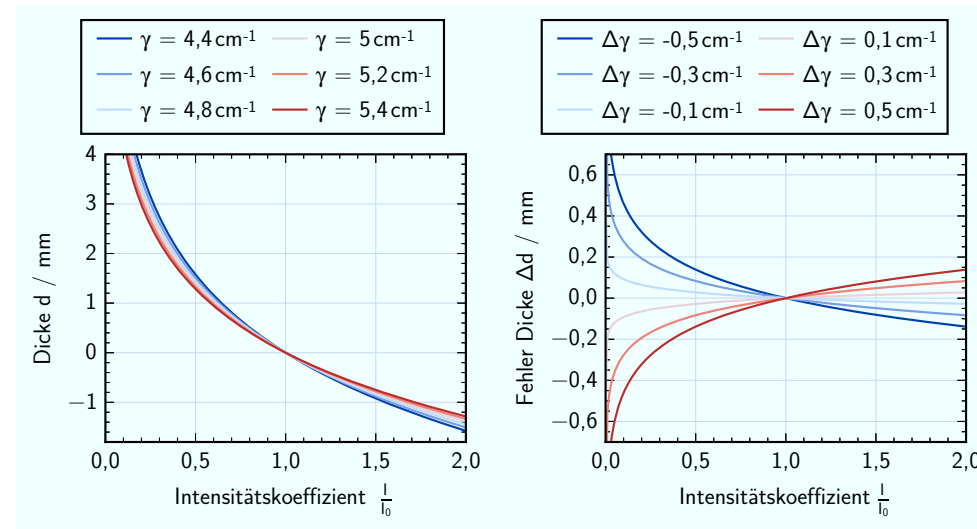


Abbildung A.1.: links: berechnete absolute Dicke d einer Schicht bei einem gemessenen Intensitätskoeffizienten für verschiedene Abschwächungskoeffizienten γ nach Gleichung A.7, rechts: berechneter absoluter Fehler der Dicke Δd bei einem gemessenen Intensitätskoeffizienten für verschiedene Fehler des Abschwächungskoeffizienten $\Delta\gamma$ um einen Abschwächungskoeffizienten $\gamma = 5,0\text{cm}^{-1}$ nach Gleichung A.9

Für den relativen Fehler der Dicke $\frac{\Delta z}{z}$ ergibt sich dann mit obigen Gleichungen

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \quad (\text{A.10})$$

das heißt der relative Fehler der Dicke $\frac{\Delta z}{z}$ ist identisch gleich dem relativen Fehler des Abschwächungskoeffizienten $\frac{\Delta\gamma}{\gamma}$.

Analog zu der vorangegangenen Betrachtung kann der Fehler durch eine fehlerbehaftete Messung des Intensitätsverhältnisses $\frac{I}{I_0}$ erfolgen. Betrachtet man der Einfachheit halber die Messung des Intensitätsverhältnisses $\frac{I}{I_0}$ als fehlerbehaftet anstatt jeweils I und I_0 als fehlerbehaftet zu betrachten, ergibt sich für den Fehler, wenn allein $\frac{I}{I_0}$ fehlerbehaftet wäre, analog zu vorheriger Diskussion mit $y = \frac{I}{I_0}$ aus Gleichung A.7

$$\Delta z = z(y + \Delta y) - z(y) = \frac{dz}{dy} \cdot \Delta y = -\frac{1}{\mu y} \cdot \Delta y \quad (\text{A.11})$$

Der resultierende Fehler der Dicke durch einen Fehler im Verhältnis der Intensitäten ist in Abbildung A.2 dargestellt, in Teil a) für einen Abschwächungskoeffizienten von $\mu = 5,0\text{cm}^{-1}$, welches der Wert für die Abschwächung der in dieser Arbeit verwendete Neutronenstrahlung für Wasser ist, und in Teil b) für einen Abschwächungskoeffizienten von $\gamma = 0,59\text{cm}^{-1}$, welches der tabellierte Wert für Röntgenstrahlung bei einer Energie des Strahls von 25 keV ist [237].

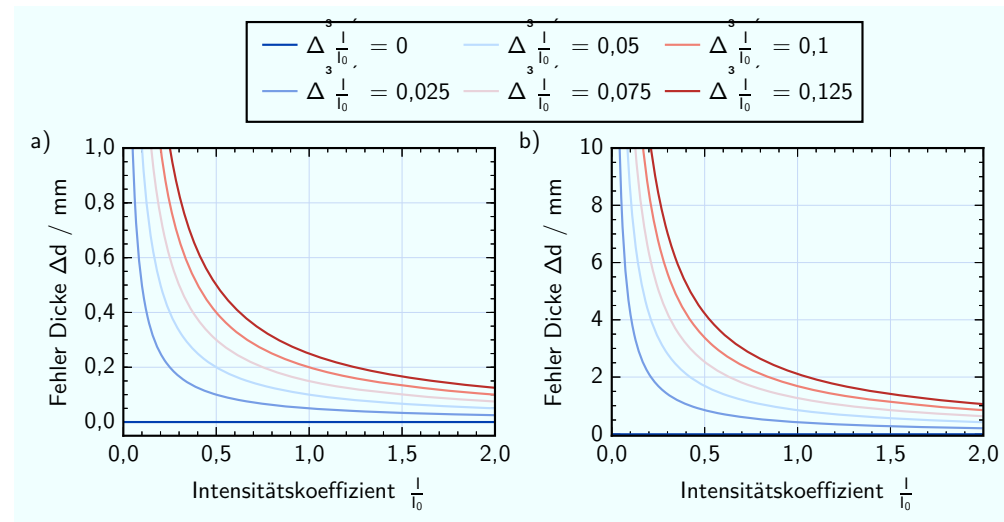


Abbildung A.2.: Berechneter Fehler der Dickenbestimmung von Wasser für a) Neutronen: Abschwächungskoeffizient für Wasser $\gamma = 5,0 \text{ cm}^{-1}$ und b) Synchrotron bei Energie des Strahls von 25 keV: Abschwächungskoeffizient für Wasser $\gamma = 0,59 \text{ cm}^{-1}$ [237]

Zelldesign 2 Gas- und Wasserverteilung in-plane Kathode

Im Folgenden sind die zu Abbildung 5.18-Abbildung 5.23 äquivalenten Abbildungen für die Kathoden-PTL (eine Lage Kohlenstoffpapier der Marke Toray TGP-H120 ohne PTFE) zu finden (Abschnitt A.3, Abbildung A.3-Abbildung A.8).

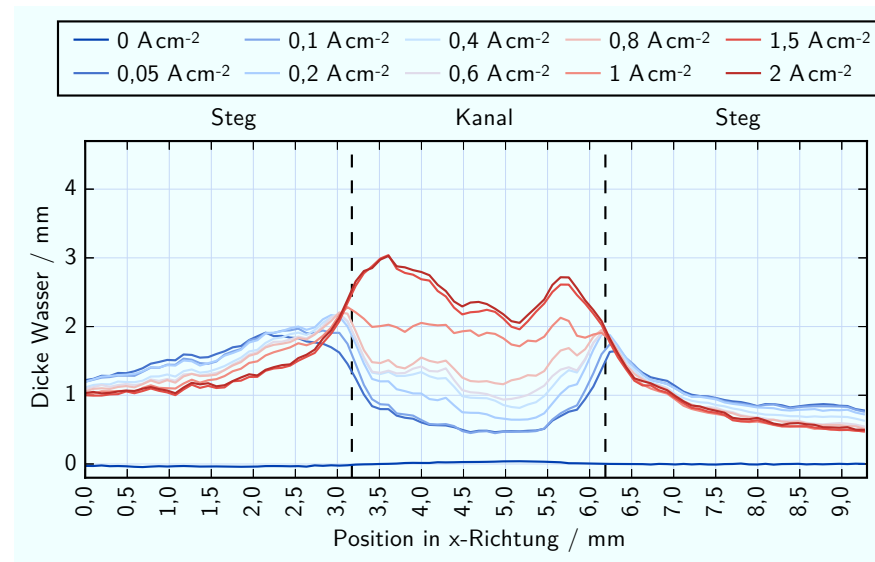


Abbildung A.3.: Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 1 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigenden Stromdichte von 0 Acm^{-2} auf 2 Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet.

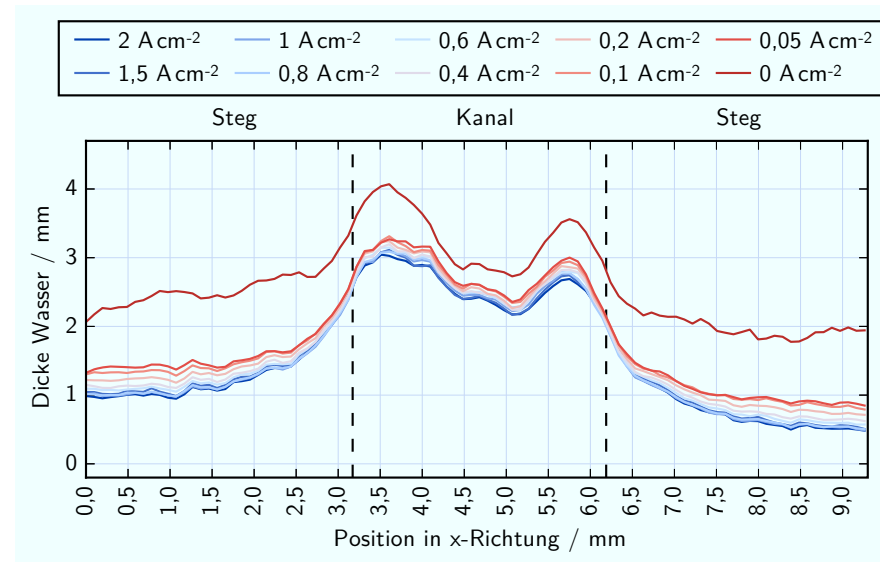


Abbildung A.4.: Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 1 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2Acm^{-2} auf 0Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet.

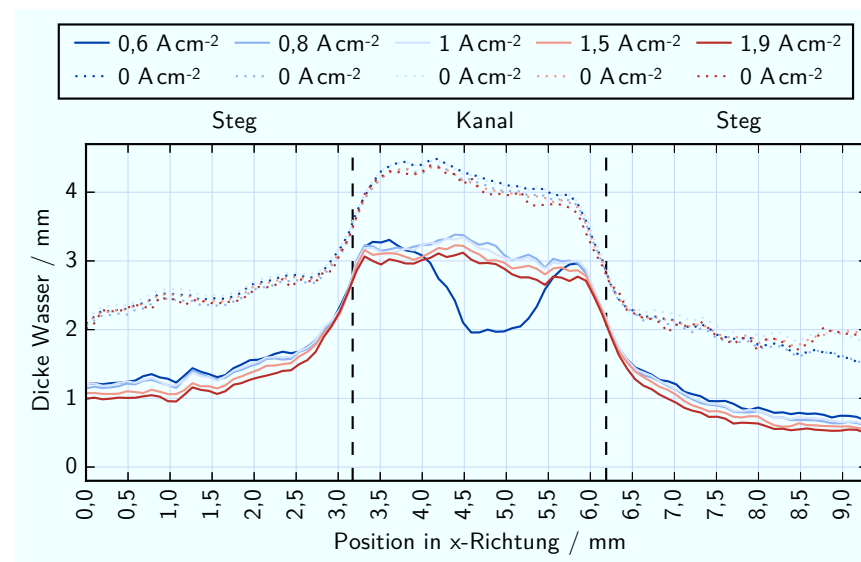


Abbildung A.5.: Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 1 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0Acm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet.

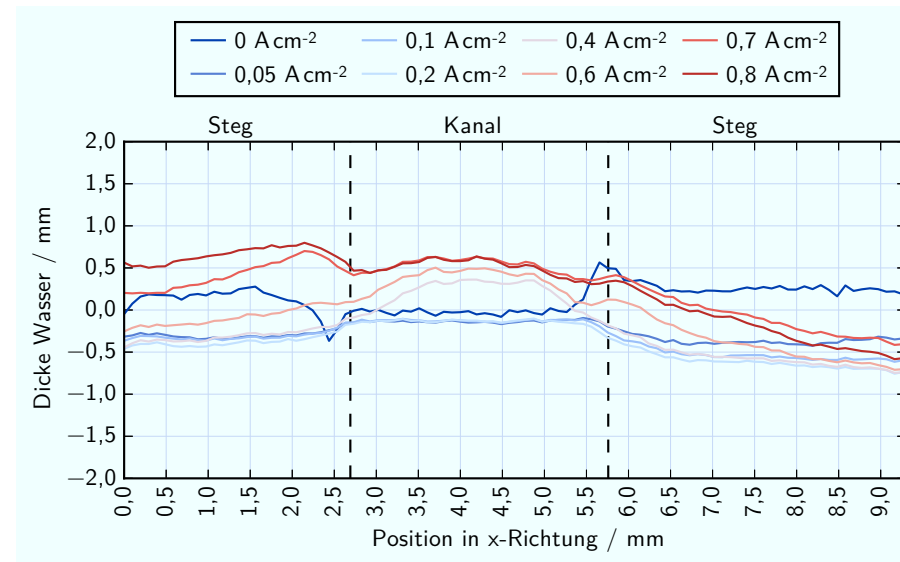


Abbildung A.6.: Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 2 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigenden Stromdichte von 0Acm^{-2} auf 2Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet.

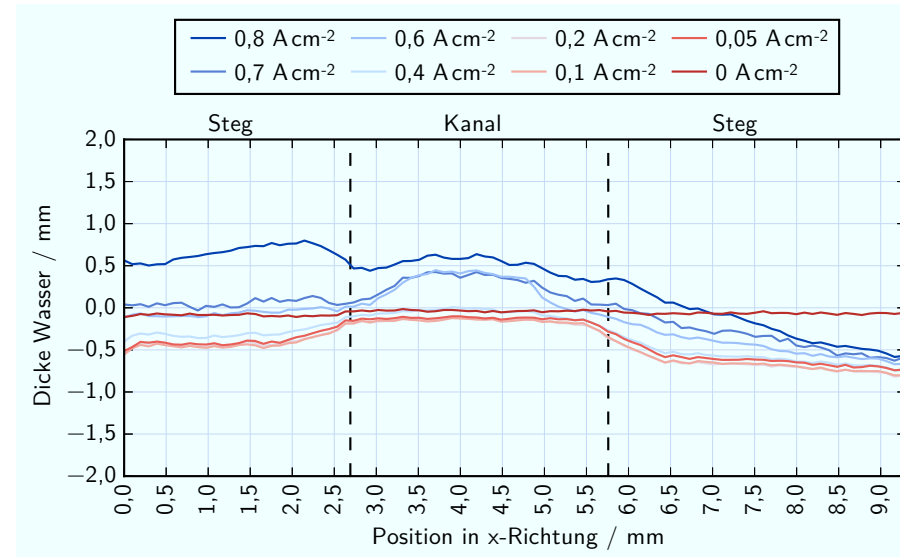


Abbildung A.7.: Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 2 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2Acm^{-2} auf 0Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet.

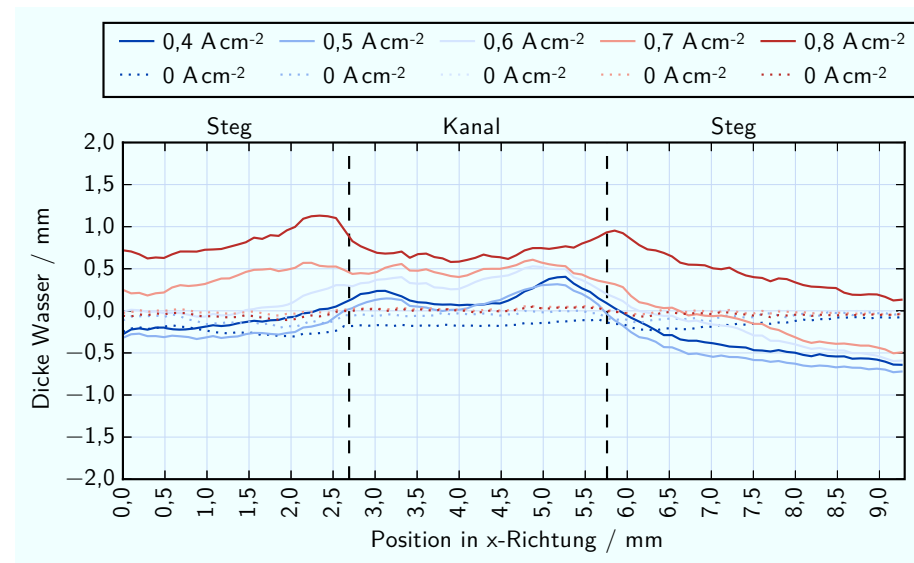


Abbildung A.8.: Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 2 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0 Acm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Aufbau einer typischen PEL-Zelle, mit den Zellkomponenten der die Zelle ein- fassenden Bipolarplatten, der porösen Transportschichten sowie der katalysa- torbeschichteten Membran mit den zugehörigen Anforderungen an die poröse Transportschicht | 4 |
| 2.2 | Aufstellung der anteilmäßigen Investitionskosten in ein PEL-System, mit der Detaillierung der Investitionskosten für einen Stack (adaptiert nach [11]) . . . | 8 |
| 2.3 | Schematische Darstellung der einzelnen Verlustbeiträge beim Elektrolysepro- zess und der sich insgesamt ergebenden Zellspannung (violett) über der Strom- dichte aufgetragen | 11 |
| 2.4 | Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festphase mit den jeweiligen Oberflächen- und Grenzflächenspannungen (adaptiert nach [40, S. 123]) | 13 |
| 2.5 | Schematische Darstellung eines Meniskus zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase und den entsprechenden Drücken (adaptiert nach [40, S. 119]) . . . | 14 |
| 2.6 | Meniskus in einer konischen Kapillare zur Definition des Kapillardrucks P_c (adaptiert nach [40, S. 129]) | 14 |
| 2.7 | Eintrittskapillardruck für eine tubulare Kapillare in Abhängigkeit des Radi- us für verschiedene Kontaktwinkel für Wasser bei 80°C nach Gleichung 2.29 (Stoffdaten nach Jasper [50]) | 16 |
| 2.8 | a) Schematische Darstellung der für die Bildung einer Gasblase aufzubringen- den Arbeit W in Abhängigkeit des Volumens V der Gasblase (adaptiert nach [61]) | 18 |
| 2.9 | Massenabschwächungskoeffizienten für Röntgenstrahlung und Neutronenstrah- lung über der Kernladungszahl aufgetragen (adaptiert nach Kardjilov et al. [240], basierend auf Daten zu Neutron von Sears et al. [238]) | 34 |
| 2.10 | Versuchsanordnung bei der Radiographie / Tomographie mit Röntgen- und Neutronenstrahlung am Helmholtz-Zentrum Berlin. Blau: Röntgen- / Neutro- nenstrahlung, rot: sichtbares Licht | 35 |
| 3.1 | Baumdiagramm der in dieser Arbeit verfolgten alternativen Ansätze | 42 |
| 3.2 | a) Titanplatte gesintert aus sphärischem Titanpulver, b) Titanplatte gesintert aus Titanfasern. c) Dreilagiges Streckgitter, Rückseite (der Bipolarplatte zuge- wandte Seite), d) Dreilagiges Streckgitter (der Katalysatorschicht zugewandte Seite). Alle quadratisch mit Kantenlänge 42mm | 43 |
| 3.3 | Diagramm der verschiedenen möglichen Regime bei der Verdrängung eines Fluids durch ein anderes Fluid aus einem porösen Medium (adaptiert von [182]) | 46 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.4 | Partikeldurchmesserverteilung des in dieser Arbeit für das Foliengießen verwendeten Pulvers | 48 |
| 3.5 | Darstellung der Impedanz im Nyquist-Diagramm des einfachen elektrochemischen Systems $O + n e^- \rightarrow R$ (adaptiert nach [268, S. 234]) | 50 |
| 3.6 | Abschwächungskoeffizienten (links) und Eindringtiefe (rechts) über der Photonenenergie aufgetragen für die in dieser Arbeit im Zellaufbau verwendeten Materialien (Daten aus Hubbell et al. [237]) | 51 |
| 3.7 | Explosionsdarstellung des Zelldesigns 1 mit einer aktiven Fläche von $42 \times 42 \text{ mm}^2$ | 53 |
| 3.8 | Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Kanalstrukturen im Zelldesign 1. a) Einkanal-Mäander-Struktur, b) Parallele-Stege-Kanalstruktur, c) kanallose Struktur, d) Einkanal-in-plane-Struktur | 53 |
| 3.9 | Explosionsdarstellung des Zelldesign 2 mit einer aktiven Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ | 54 |
| 4.1 | Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der foliengegossenen gesinterten Titanproben mit einer Vergrößerung von $750\times$ für die verschiedenen Sintertemperaturen, links: Aufsicht, rechts: Querschliff | 60 |
| 4.2 | a) kumulative Porositäten der im Temperaturbereich von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ gesinterten foliengegossenen Proben charakterisiert mittels Quecksilberporosimetrie, b) finale Dicken der foliengegossenen Proben nach dem Sintervorgang | 61 |
| 4.3 | a) Porenradienverteilungen der im Temperaturbereich von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ gesinterten foliengegossenen Proben charakterisiert mittels Quecksilberporosimetrie, b) mittlerer Porenradius aus der Quecksilberporosimetrie | 62 |
| 4.4 | a) Durchfluss durch die im Temperaturbereich von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ gesinterten foliengegossenen Proben in Abhängigkeit des Druckabfalls über der Probe mit Luft als strömendem Fluid, b) Permeabilitäten nach Darcy und Darcy-Forchheimer berechnet aus a) für die verschiedenen Sintertemperaturen | 64 |
| 4.5 | Elektrochemische Charakterisierung der bei Temperaturen von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ gesinterten foliengegossenen Titan-PTL bei sonst exakt gleichem Zellaufbau. T (v) und T (n) bezeichnen eine Zellmessung mit einer Lage Toray TGP-H120 auf der Anode | 66 |
| 4.6 | Zellspannung der foliengegossenen Ti-PTL über der Sintertemperatur von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ aufgetragen für einzelne Stromdichten | 66 |
| 4.7 | Impedanzspektren der foliengegossenen Ti-PTL der Sintertemperaturen $750\text{--}950^\circ\text{C}$ bei Stromdichten von a) $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, b) 1 A cm^{-2} , c) $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ | 67 |
| 4.8 | Logarithmische Auftragung der iR-freien Zellspannung für die bei Temperaturen von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ gesinterten foliengegossenen Titan-PTL sowie für Toray-Papier. Gepunktete Linie: Aktivitätsüberspannung η_{Akt} nach Tafel-Gleichung 2.18 | 69 |
| 4.9 | Stofftransportüberspannung η_{ST} der bei Temperaturen von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ gesinterten foliengegossenen Titan-PTL sowie des Toray-Papier über der Stromdichte aufgetragen | 70 |
| 4.10 | Polarisationskurven des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier T(n) | 71 |

| | |
|---|----|
| 4.11 Impedanzspektren des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier bei Stromdichten von a) $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, b) 1 A cm^{-2} , c) $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ | 72 |
| 4.12 Logarithmische Auftragung der iR-freien Zellspannung des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier. Gepunktete Linie: Aktivitätsüberspannung η_{Akt} nach Tafel-Gleichung 2.18 | 73 |
| 4.13 Stofftransportüberspannung η_{ST} des Fasermaterials, des Streckgitters, der besten foliengegossenen Ti-PTL sowie von Toray-Papier über der Stromdichte aufgetragen | 74 |
| 4.14 Stofftransportüberspannung η_{ST} a) über der Sintertemperatur von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ der gesinterten PTL aufgetragen, b) für Streckgitter, Faserstruktur und Toray-Papier | 74 |
| 4.15 Ohmsche Überspannung η_{ohm} a) über der Sintertemperatur von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ der gesinterten PTL aufgetragen, b) für Streckgitter, Faserstruktur und Toray-Papier | 75 |
| 4.16 Rein elektrisch ohmsche Überspannung η_{ohm}^{el} ohne den ionischen Anteil der Membran η_{ohm}^{mem} , a) über der Sintertemperatur von $750\text{--}950^\circ\text{C}$ der gesinterten PTL aufgetragen, b) für Streckgitter, Faserstruktur und Toray-Papier | 76 |
| 4.17 Kennlinien mit den einzelnen Beiträgen zur Überspannung aus Gleichung 4.1. a) Toray, b) Sintermaterial bei $T_{sinter} = 800^\circ\text{C}$, c) 3 lagiges Streckgitter, d) Faserstruktur | 77 |
| 5.1 Schematische Darstellung des Zellaufbaus mit den Stegen der Kanalstruktur in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Die dunkelblauen Pfeile beschreiben die Ein- und Ausfallrichtung der Röntgenstrahlung in through-plane und in-plane Richtung | 82 |
| 5.2 Verwendete Kanalstruktur in der Bipolarplatte bei den Messungen mit Röntgenstrahlung bei Zelldesign 1. In-plane Struktur, die sowohl auf Anode als auch auf Kathode verwendet wurde, mit dem blauen Pfeil die Richtung des Strahls beschreibend | 82 |
| 5.3 Visualisierung des Wachstums einer Gasblase an der Grenzfläche zwischen PTL und Kanalstruktur auf der Kathode bis zu einem kritischen Durchmesser, bei dem sich die Blase in den Kanal ablöst ($t = 50\text{s}$) und sich eine neue Blase bildet ($t = 60\text{s}$). Zellbetrieb bei 10 mA cm^{-2} bei einer Flussrate von $1,5 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, in-plane Darstellung, Strömung von unten nach oben | 83 |
| 5.4 Zeitliche Entwicklung des Durchmessers einer einzelnen Gasblase auf der Kathode bei Stromdichten von a) 10 mA cm^{-2} , b) 75 mA cm^{-2} , c) 200 mA cm^{-2} | 84 |
| 5.5 Visualisierung des Anstiegs der Anzahl der Austrittsstellen des Gases an der Grenzfläche der PTL in den Kanal der Kathodenseite an zwei verschiedenen Orten entlang der PTL-Kanal-Grenzfläche, a) und b) bei 10 mA cm^{-2} und c) und d) 200 mA cm^{-2} , through-plane Richtung | 86 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.6 | Schematische Darstellung des Zellaufbaus bei Zelldesign 1 mit den Stegen der Kanalstruktur in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Der gelbe Pfeil beschreibt die Ein- und Ausfallrichtung der Neutronenstrahlung in through-plane Richtung | 88 |
| 5.7 | Verwendete Kanalstrukturen in der Bipolarplatte bei den Messungen mit Neutronenstrahlung bei Zelldesign 1. a) Einkanal-Mäander-Struktur, die auf der Anode eingesetzt wurde, b) Struktur mit parallelen Kanälen, die auf der Kathode eingesetzt wurde, jeweils mit dem gelben Rechteck als dem Blickfeld der Neutronenstrahlung in through-plane Richtung | 88 |
| 5.8 | Kennlinien der mit Neutronenradiographie in Zellaufbau 1 untersuchten Materialien 1 und 2, durchgeführt bei einer Flussrate von $0,8 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. . . | 89 |
| 5.9 | Bilderserie von Neutronenradiogramme der Zelle betrieben bei a) $0,01 \text{ A cm}^{-2}$, b) $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, c) $0,4 \text{ A cm}^{-2}$, d) 1 A cm^{-2} und einer Flussrate auf der Anode von $0,4 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, mit einer Durchströmung vom Kanaleingang zum Kanalausgang. Das gelbe Rechteck in b) stellt den Bereich dar, der für Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zugrunde gelegt wird | 90 |
| 5.10 | Gasanteil in der Zelle für Material 1 (Porosität 29%) über der Zellhöhe aufgetragen für die verschiedenen Stromdichten und Flussraten von a) $0,4 \text{ ml min cm}^{-2}$, b) $1,6 \text{ ml min cm}^{-2}$, c) $2,8 \text{ ml min cm}^{-2}$ und d) 4 ml min cm^{-2} . Der linke Teil des Plots kennzeichnet den Kanaleingang, der rechte Teil den Kanalausgang. Die zugrundliegende Zellfläche für diese Darstellung ist in Abbildung 5.9b) durch ein gelbes Rechteck markiert. | 91 |
| 5.11 | Gasanteil in der Zelle für Material 2 (Porosität 13%) über der Zellhöhe aufgetragen für die verschiedenen Stromdichten und Flussraten von a) $0,4 \text{ ml min cm}^{-2}$, b) $1,6 \text{ ml min cm}^{-2}$, c) $2,8 \text{ ml min cm}^{-2}$ und d) 4 ml min cm^{-2} . Der linke Teil des Plots kennzeichnet den Kanaleingang, der rechte Teil den Kanalausgang. Die zugrundliegende Zellfläche für diese Darstellung ist in Abbildung 5.9b) durch ein gelbes Rechteck markiert. | 92 |
| 5.12 | Gasanteil in der Zelle für Material 1 und 2, wobei einzelne Messungen aus Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zusammen in Plots dargestellt wurden . . | 93 |
| 5.13 | Schematische Darstellung des Zellaufbaus mit den Stegen des Flow Fields in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Die gelben Pfeile stellen die möglichen Pfade I) - IV) eines von links einfallenden Neutronenstrahls durch die Zelle dar, wobei die Pfade entweder durch Steg oder Kanal auf Anode oder Kathode verlaufen. | 94 |
| 5.14 | Detektierte Veränderung der Dicke der durchstrahlten Wasserschicht für die Zelle mit Material 1 (Porosität 29%) in Bereich III) in Abbildung 5.13 für verschiedene Stromdichten und Flussraten. Maximal erzielbare Wasserdicke durch die Porenstruktur von $72,5 \mu\text{m}$ (siehe Text) | 96 |
| 5.15 | Detektierte Veränderung der Dicke der durchstrahlten Wasserschicht für die Zelle mit Material 2 (Porosität 13%) in Bereich III) in Abbildung 5.13 für verschiedene Stromdichten und Flussraten. Maximal erzielbare Wasserdicke durch die Porenstruktur von $26 \mu\text{m}$ (siehe Text) | 96 |

| | |
|---|-----|
| 5.16 a) Schematische Darstellung des Zellaufbaus bei Zelldesign 2 mit den Stegen der Kanalstruktur in dunkelgrau, der PTL in hellgrau, und der CCM in hellblau. Der gelbe Pfeil beschreibt die Ein- und Ausfallrichtung der Neutronenstrahlung in in-plane Richtung. b) grün und orange markierte Bereiche kennzeichnen die weiter untersuchten Bereiche der Zelle (siehe Text) | 98 |
| 5.17 Kennlinien der mit Neutronenradiographie im Zellaufbau 2 untersuchten Materialien 1 und 2 für eine steigende Stromdichte sowie eine sinkende Stromdichte, was zu einer Hysterese führt. ↑ bezeichnet die Kurve der ansteigenden Stromdichte, ↓ die Kurve der sinkenden Stromdichte | 99 |
| 5.18 Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 1 (Porosität 29%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigende Stromdichte von 0Acm^{-2} auf 2Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 100 |
| 5.19 Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 1 (Porosität 29%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2Acm^{-2} auf 0Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 101 |
| 5.20 Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 1 (Porosität 29%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0Acm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 102 |
| 5.21 Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 2 (Porosität 13%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigende Stromdichte von 0Acm^{-2} auf 2Acm^{-2} . Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 102 |
| 5.22 Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 2 (Porosität 13%) über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2Acm^{-2} auf 0Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 103 |
| 5.23 Verdrängte Wasserdicke aus der Anoden-PTL bei Material 2 (Porosität 13%) über der horizontalen Position entlang der Zelle für Sprünge in der Stromdichte von 0Acm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 104 |
| 5.24 Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 1 (Porosität 29%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine ansteigende Stromdichte von 0Acm^{-2} auf 2Acm^{-2} . a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter dem Kanal | 105 |
| 5.25 Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 1 (Porosität 29%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2Acm^{-2} auf 0Acm^{-2} . a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter dem Kanal | 105 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.26 | Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 1 (Porosität 29%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). a) unter Steg, b) unter Zwischenbereich Steg und Kanal, c) unter Kanal | 106 |
| 5.27 | Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 2 (Porosität 13%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine ansteigende Stromdichte von 0 A cm^{-2} auf $0,8 \text{ A cm}^{-2}$. a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter dem Kanal | 107 |
| 5.28 | Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 2 (Porosität 13%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ auf 0 A cm^{-2} . a) unter dem Steg, b) unter Zwischenbereich zwischen Steg und Kanal, c) unter Kanal | 107 |
| 5.29 | Wasserdicke über der Zellhöhe mit Material 2 (Porosität 13%) als der Anoden-PTL (A), der Membran (M) und der Kathoden-PTL (K) aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0 A cm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). a) unter Steg, b) unter Zwischenbereich Steg und Kanal, c) unter Kanal | 108 |
| 5.30 | Farblich kodierte räumlich aufgelöste Wasserdicke entlang der Höhe (y -Koordinate) und der Breite (x -Koordinate) der Zelle bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ für Material 1 (Porosität 29%). A: Bereich der Anoden-PTL, M: Bereich der Membran, K: Bereich der Kathoden-PTL, jeweils horizontaler Bereich. Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 109 |
| 5.31 | Farblich kodierte räumlich aufgelöste Wasserdicke entlang der Höhe (y -Koordinate) und der Breite (x -Koordinate) der Zelle bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ für Material 2 (Porosität 13%). A: Bereich der Anoden-PTL, M: Bereich der Membran, K: Bereich der Kathoden-PTL, jeweils horizontaler Bereich. Kanal und Stege in der Bipolarplatte durch vertikale gestrichelte Linien markiert. | 109 |
| 5.32 | Absoluter Fehler der Dicke für Material 1 (Porosität 29%) in Zelldesign 1 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.14 gezeigt | 110 |
| 5.33 | Absoluter Fehler der Dicke für Material 2 (Porosität 13%) in Zelldesign 1 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.15 gezeigt | 111 |
| 5.34 | Absoluter Fehler der Dicke für Material 1 (Porosität 29%) in Zelldesign 2 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.18 - Abbildung 5.20 gezeigt | 111 |
| 5.35 | Absoluter Fehler der Dicke für Material 2 (Porosität 13%) in Zelldesign 2 für die verschiedenen Betriebspunkte wie in Abbildung 5.21 - Abbildung 5.23 gezeigt | 112 |
| 6.1 | Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser. Links: gelöste Konzentration c in mol, rechts: gelöste Masse m in g , beides bezogen auf $1 \text{ kg H}_2\text{O}$ (nach Daten von [51]) | 116 |
| 6.2 | Darstellung der drei verschiedenen Schritte vom initialen Befüllen des Elektrolyseur mit Wasser, Starten des Elektrolysebetriebs und damit der Gasproduktion zum Einstellen eines Gleichgewichts | 118 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 6.3 | Flussdiagramm der für die Porennetzwerkmodellierung verfolgten Schritte, gegliedert in I) Generierung von Netzwerken und II) Durchführung von Simulationen auf diesen Netzwerken | 120 |
| 6.4 | Querschnitt durch den dreidimensionalen Röntgentomographiedatensatz der Probe mit $T_{\text{sinter}} = 750^{\circ}\text{C}$ mit den extrahierten Porenzentren, mit der Festphase in rot, dem Porenraum in violett und den Porenzentren in weiß, eingefärbt zur besseren Visualisierung | 122 |
| 6.5 | Vergleich der Porenradienverteilungen aus dem Experiment (E) mittels Quecksilberporosimetrie (gepunktete Linien) mit dem simulierten Prozess (S) der Quecksilberporosimetrie an Kalkulationsdomänen für die drei Sintertemperaturen 750°C , 850°C und 950°C (durchgezogene Linien). a) extrahiertes, sonst unverändertes Netzwerk, b) extrahiertes, in der Geometrie angepasstes Netzwerk (siehe Text) | 123 |
| 6.6 | Visualisierung der verwendeten Kalkulationsdomäne des extrahierten Netzwerks für die Sintertemperatur 750°C . Die Grenzflächenporen für die Ein- und Auslässe der Simulation sind in dunkelrot markiert | 124 |
| 6.7 | Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von der gewählten Netzwerkgröße, exemplarisch für das extrahierte Netzwerk der Sintertemperatur 750°C (Porenanzahl Gesamtnetzwerk 50777). a) Abhängigkeit der berechneten absoluten Permeabilität von der Anzahl der Poren in einem Teilnetzwerk, b) Simulierte Quecksilberporosimetrie auf dem kompletten Netzwerk (grün) sowie auf fünf je 20% des kompletten Netzwerks großen Teilnetzwerken (blau) | 125 |
| 6.8 | Simulierte relative Permeabilitäten in Abhängigkeit der Wassersättigung für die Gasphase (gestrichelte Linie) und die Wasserphase (durchgezogene Linie) für die drei extrahierten Netzwerke der Sintertemperaturen 750°C , 850°C und 950°C | 127 |
| 6.9 | Simulierte theoretische Grenzstromdichte durch reinen Transport in der Flüssigphase des zugeführten Wassers in Abhängigkeit der Wassersättigung für die drei Netzwerke der Sintertemperaturen 750°C , 850°C und 950°C | 127 |
| A.1 | links: berechnete absolute Dicke d einer Schicht bei einem gemessenen Intensitätskoeffizienten für verschiedene Abschwächungskoeffizienten γ nach Gleichung A.7, rechts: berechneter absoluter Fehler der Dicke Δd bei einem gemessenen Intensitätskoeffizienten für verschiedene Fehler des Abschwächungskoeffizienten $\Delta\gamma$ um einen Abschwächungskoeffizienten $\gamma = 5,0\text{cm}^{-1}$ nach Gleichung A.9 . | 166 |
| A.2 | Berechneter Fehler der Dickenbestimmung von Wasser für a) Neutronen: Abschwächungskoeffizient für Wasser $\gamma = 5,0\text{cm}^{-1}$ und b) Synchrotron bei Energie des Strahls von 25keV : Abschwächungskoeffizient für Wasser $\gamma = 0,59\text{cm}^{-1}$ [237] | 167 |
| A.3 | Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 1 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigenden Stromdichte von 0Acm^{-2} auf 2Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet. | 168 |

- A.4 Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 1 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2Acm^{-2} auf 0Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet. 169
- A.5 Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 1 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0Acm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet. 169
- A.6 Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 2 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine ansteigenden Stromdichte von 0Acm^{-2} auf 2Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet. 170
- A.7 Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 2 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für eine abnehmende Stromdichte von 2Acm^{-2} auf 0Acm^{-2} . Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet. 170
- A.8 Verdrängte Wasserdicke aus der Kathoden-PTL bei Material 2 über der horizontalen Position entlang der Zelle aufgetragen für Sprünge in der Stromdichte von 0Acm^{-2} (gestrichelte Linie) auf eine endliche Stromdichte (durchgezogene Linie). Die Bereiche des Kanals und der Stege in der Bipolarplatte sind durch die horizontalen gestrichelten Linien gekennzeichnet. 171

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| 2.1 Standard-Bildungsenthalpie ΔH^0 und Standard-Bildungs-Gibbsenergie ΔG^0 bei einer Temperatur von 298,15K und einem Druck von 100kPa [35, S. 882] | 9 |
| 3.1 Porositäten und Dicken der untersuchten Materialien, geometrisch bestimmt | 44 |
| 3.2 Dimensionslose Kenngrößen innerhalb einer PTL gesintert aus Titanpulver, die über einen dedizierten Kanal versorgt wird, und innerhalb einer Streckmetall- und einer Faserlage, die von der Speisewasserversorgung direkt durchströmt werden. W = Wasser, O = Sauerstoff als transportierte Phase, V = Vorderseite, R = Rückseite | 46 |
| 5.1 Blasendurchmesser bei Ablösung und Periodizität der Blasenbildung aus der zeitlichen Entwicklung der Gasblasen wie in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Berechnung der ausgestoßenen Gasmengen und hypothetischen Stromdichten ist im Text diskutiert. | 83 |
| 6.1 Absolute Permeabilitäten für die drei Strukturen der Sintertemperaturen 750°C, 850°C und 950°C im Experiment nach Darcy-Forchheimer (vgl. Abbildung 4.4), in der Simulation der extrahierten unveränderten Netzwerke, sowie in der Simulation nach Anpassung der Geometrien der Netzwerke (siehe Text) | 123 |
| 6.2 Anzahl der Poren in den verwendeten Kalkulationsdomänen, nach Zuschnitt nach der Extraktion und ohne Grenzflächenporen | 125 |
| A.1 Zusammensetzung des Schlickeransatzes für den Foliengießprozess ausgehend von einer Metallpulvermasse von 500g | 161 |
| A.2 Parameter für die Impedanzspektroskopie | 161 |

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

| | |
|------|---|
| AEL | Alkaline Electrolysis, alkalische Elektrolyse |
| BP | Bipolar Plate, Bipolarplatte |
| CCM | Catalyst Coated Membrane, Katalysatorbeschichtete Membran |
| CFD | Computational Fluid Dynamics, numerische Fluiddynamik |
| HHV | Higher Heating Value, oberer Heizwert, Brennwert |
| LB | Lattice Boltzmann |
| LHV | Lower Heating Value, unterer Heizwert, Heizwert |
| MEA | Membrane Electrode Assembly, Membranelektrodeneinheit |
| MPL | Microporous Layer, mikroporöse Schicht |
| PEFC | Polymer Electrolyte Fuel Cell, Polymerelektrolytbrennstoffzelle |
| PEL | Polymer Electrolyte Electrolysis, Polymerelektrolyt-Elektrolyse |
| PNM | Pore Network Model, Porennetzwerkmodell |
| PTL | Porous Transport Layer, Poröse Transportschicht |

Formelzeichen (griechisch)

| | |
|------------|--------------------------------|
| α | Durchtrittsfaktor |
| β | Sättigungsverhältnis |
| ϵ | Spezifische Oberflächenenergie |
| η | Überspannung |
| γ | Abschwächungskoeffizient |
| λ | Wellenlänge |
| μ | Viskosität |

| | |
|----------|---------------------|
| ϕ | Porosität |
| ρ | Dichte |
| σ | Oberflächenspannung |
| θ | Kontaktwinkel |
| ζ | Übersättigung |

Formelzeichen (lateinisch)

| | |
|-------|----------------------------------|
| A | Fläche |
| B_0 | Bondzahl |
| Ca | Kapillarzahl |
| d | Durchmesser |
| E | Spannung |
| e_0 | Elektronenladung |
| F | Faraday-Konstante |
| G | Gibbs-Energie |
| g | Schwerebeschleunigung |
| H | Enthalpie |
| h | Plank'sches Wirkungsquantum |
| I | Intensität |
| i | Stromstärke |
| j | Stromdichte |
| K | Permeabilität |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| k_i | Henry-Konstante für Substanz i |
| L | Länge |
| M | Molare Masse |
| m | Masse |
| n | Stoffmenge |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------|---|
| N_A | Avogadro-Zahl |
| P | Druck |
| p_i | Partialdruck der Komponente i |
| Q | Ladungsmenge |
| r | Radius |
| $R^{el/prot}$ | Elektrischer / protonischer Widerstand |
| R_G | Gaskonstante |
| Re | Reynoldszahl |
| S | Sättigung |
| s | Entropie |
| T | Temperatur |
| t | Zeit |
| U | Innere Energie |
| u | Strömungsgeschwindigkeit |
| V | Volumen |
| W | Arbeit, Energie |
| x_i | Stoffmengenanteil (Molenbruch) der Substanz i |
| z | Elektrochemische Wertigkeit |

Danksagung

Diese Arbeit ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung 3 - Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) des Forschungszentrums Jülich entstanden.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Lehnert danke ich für die interessante Thematik und die Betreuung der Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Markert und Herrn Prof. Dr.-Ing. Singheiser danke ich für die Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes. Ich danke auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Stolten für die Möglichkeit, diese Arbeit am IEK-3 anzufertigen.

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

Auch meinen Doktorandenkollegen aus dem Bereich Elektrolyse möchte ich danken, besonders Maximilian Schalenbach, Geert Tjarks, Manuel Langemann, Tobias Höfner, Paul Paciok, Christoph Rakousky, Olha Panchenko und Deepjyoti Borah.

Für meine am Institut für Energie- und Klimaforschung 1 - Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) durchgeführten Arbeiten danke ich Adam Kot, PD Dr.-Ing. Martin Bram, Franz Josef Hackemüller und Volker Bader.

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

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

Schlussendlich gebührt mein Dank meinen Freunden und meiner Familie.

Band / Volume 375

Microstructure Evolution of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels for High Temperature Applications

J. K. Lopez Barrilao (2017), XVI, 134 pp
ISBN: 978-3-95806-231-3

Band / Volume 376

**Drying front formation in topmost soil layers as evaporative restraint
Non-invasive monitoring by magnetic resonance and numerical simulation**

S. Merz (2017), xxii, 108 pp
ISBN: 978-3-95806-234-4

Band / Volume 377

**Low Temperature Thin-Film Silicon Solar Cells
on Flexible Plastic Substrates**

K. Wilken (2017), 194 pp
ISBN: 978-3-95806-235-1

Band / Volume 378

**Dissolution Behaviour of Innovative Inert Matrix Fuels
for Recycling of Minor Actinides**

E. L. Mühr-Ebert (2017), xii, 164 pp
ISBN: 978-3-95806-238-2

Band / Volume 379

**Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-
Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen**

J. Flohre (2017), 141, iii pp
ISBN: 978-3-95806-241-2

Band / Volume 380

**Einzelfaserkomposite aus Pulvermetallurgischem
Wolfram-faserverstärktem Wolfram**

B. Jasper (2017), v, 92, XVIII pp
ISBN: 978-3-95806-248-1

Band / Volume 381

**Untersuchungen zur Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -
Hochvoltkathoden**

Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien
K. Wedlich (2017), xvi, 157, xvii-xxvi pp
ISBN: 978-3-95806-249-8

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

Band / Volume 382

**Charakterisierung gradierter Eisen/Wolfram-Schichten
für die erste Wand von Fusionsreaktoren**

S. Heuer (2017), x, 234 pp
ISBN: 978-3-95806-252-8

Band / Volume 383

High resolution imaging and modeling of aquifer structure

N. Güting (2017), viii, 107 pp
ISBN: 978-3-95806-253-5

Band / Volume 384

IEK-3 Report 2017

Sektorkopplung –
Forschung für ein integriertes Energiesystem
(2017), 182 pp
ISBN: 978-3-95806-256-6

Band / Volume 385

**Bestimmung der Wolframerosion mittels optischer Spektroskopie
unter ITER-relevanten Plasmabedingungen**

M. Laengner (2017), vi, 184, XI pp
ISBN: 978-3-95806-257-3

Band / Volume 386

IEK-3 Report 2017

Sector Coupling –
Research for an Integrated Energy System
(2017), 175 pp
ISBN: 978-3-95806-258-0

Band / Volume 387

**Photochemistry of Highly Oxidized Multifunctional Organic Molecules:
a Chamber Study**

L. I. M. Pullinen (2017), II, 96, xviii pp
ISBN: 978-3-95806-260-3

Band / Volume 388

**Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-
Wasserelektrolyse**

M. Höh (2017), VI, 186 pp
ISBN: 978-3-95806-262-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse

Michael Andreas Höh

