

Kompressionseigenschaften der Gasdiffusionslage einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Eugen Hoppe

Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 537 ISBN 978-3-95806-549-9



Forschungszentrum Jülich GmbH Institut für Energie- und Klimaforschung Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-14)

Kompressionseigenschaften der Gasdiffusionslage einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Eugen Hoppe

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

und Vertrieb: Zentralbibliothek, Verlag

52425 Jülich

Tel.: +49 2461 61-5368 Fax: +49 2461 61-6103 zb-publikation@fz-juelich.de

www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2021

Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt/Energy & Environment, Band/Volume 537

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2021)

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-549-9

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 <u>Creative Commons Attribution License 4.0</u>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

In stationären Anwendungen wie der Kraft-Wärme-Kopplung oder als unterbrechungsfreie Stromversorgung, sowie als Bordstromversorgung in mobilen Anwendungen findet die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) einen weiten Anwendungsbereich.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Kompressionsverhaltens der in einer HT-PEFC genutzten Gasdiffusionslage (GDL) im Verbund der Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Zur Charakterisierung des Kompressionsverhaltens werden die Größen Porosität, Permeabilität und das Eindringverhalten der GDL in den Strömungskanal herangezogen. Unter Verwendung eines Computertomographen werden 3D-Modelle der komprimierten GDL im MEA-Verbund erzeugt und im Postprocessing die relevanten Größen bestimmt. Ausgehend von den gewonnenen Eigenschaften der komprimierten GDL werden HT-PEFC-Einzelzellversuche mit zwei kommerziellen MEAs durchgeführt, die den Einfluss der Eigenschaftsänderung der GDL auf die Zellleistung zeigen sollen.

Für die Ex-Situ-Versuche werden drei verschiedene GDL-Typen, namentlich H2315 C2 von Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG (Vlies), TGP-H-060 von Toray Industries Inc. (Papier) und AvCarb 1071HCB (Gewebe) von AvCarb Material Solutions, verwendet. In einer ersten Kompressionszelle werden die GDLs im MEA-Verbund durch eine einseitige Kanal-Steg-Struktur mit Kanalbreiten von 0,8 und 1 mm komprimiert und die Porosität, sowie das Eindringverhalten und die Permeabilität bestimmt. Die Vlies- und Papier-GDLs zeigen sowohl auf die sich verändernde Kompression als auch auf die Variation der Kanalbreite, ein äquivalentes Verhalten. Unabhängig von der Kanalbreite sinkt die Porosität der drei GDLs linear. Vor dem Hintergrund von Fertigungs- und Assemblierungstoleranzen wurde in einer zweiten Kompressionszelle bei konstanter Kompression der Einfluss der Flowfieldplattenverschiebung auf das Eindringverhalten in fünf Kanalpaare untersucht. Mit steigender Verschiebung verschiebt sich auch der Punkt maximaler Eindringtiefe und es kommt zu einer Verschiebung der katalysatorbeschichteten Polymermembran (CCM) in Richtung der Kanäle.

Die Einzelzellversuche mit variierender Kompression zeigen, dass für eine maximale Leistungsdichte Kompressionen bis 15% für die MEA mit Vlies-GDL und bis 20% für die MEA mit Gewebe-GDL gewählt werden können. Eine Verschiebung der Flowfieldplatten um fast 50% (1 mm) hat für beide untersuchten MEAs keinen signifikanten Einfluss auf die Leistung einer HT-PEFC-Einzelzelle.

Abstract

The high-temperature polymer electrolyte fuel cell (HT-PEFC) has a wide range of applications in stationary applications such as combined heat and power generation or as uninterruptible power supply, as well as on-board power supply in mobile applications.

The aim of the present work is to investigate the compression behavior of the gas diffusion layer (GDL) used in an HT-PEFC in combination with the membrane electrode assembly (MEA). To characterize the compression behavior, the parameters porosity, permeability and the intrusion behavior of the GDL into the flow channel are used. Using a computer tomograph, 3D models of the compressed GDL are generated in the MEA assembly and the relevant parameters are determined in post-processing. Based on the obtained properties of the compressed GDL, HT-PEFC single cell tests are carried out with two commercial MEAs to show the influence of the change in properties of the GDL on cell performance.

For the ex-situ tests, three different GDL types, namely H2315 C2 from Freudenberg FCCT SE & Co. KG (non-woven), TGP-H-060 from Toray Industries Inc. (paper) and AvCarb 1071HCB (woven) from AvCarb Material Solutions were used. In a first compression cell, the GDLs in the MEA assembly are compressed by a one-sided channel-rib structure with channel widths of 0,8 and 1,0 mm, and the porosity, as well as the penetration behavior and permeability are determined. The non-woven and paper GDLs show an equivalent behavior both on the changing compression and on the variation of the channel width. Regardless of the channel width, the porosity of the three GDLs decreases linearly. Against the background of manufacturing and assembly tolerances, the influence of the flowfield plate misalignment on the intrusion behavior in five channel pairs was investigated in a second compression cell with constant compression. As the misalignment increases, the point of maximum intrusion depth also shifts and the catalyst coated membrane (CCM) moves towards the channels.

The single cell experiments with varying compression show that for a maximum power density, compressions of up to 15% can be selected for the MEA with non-woven GDL and up to 20% for the MEA with woven GDL. A misalignment of the flowfield plates by almost 50% (1 mm) has no significant influence on the performance of an HT-PEFC single cell for both MEAs investigated.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	eitung und Ziel der Arbeit	1
2.	Gru	ndlagen und Stand der Forschung	3
	2.1.	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle	3
	2.2.	GDL-Materialien für die HT-PEFC	8
	2.3.	Porosität der GDL	10
		2.3.1. Messverfahren zur Porositätsbestimmung von GDL-Materialien	11
		2.3.2. Porosität unkomprimierter GDL-Materialien	12
		2.3.3. Porosität komprimierter GDL-Materialien	15
	2.4.	Permeabilität der GDL	17
		2.4.1. Messverfahren zur Permeabilitätsbestimmung von GDL-Materialien	17
		2.4.2. Permeabilität unkomprimierter GDL-Materialien	18
		2.4.3. Permeabilität komprimierter GDL-Materialien	19
	2.5.	Eindringung der GDL in den Strömungskanal	21
	2.6.	Einzelzellenleistung	28
		2.6.1. Einfluss der Kompression	28
		2.6.2. Einfluss der Flowfieldplattengeometrie	29
	2.7.	Zusammenfassung	34
3.	Meti	nodenentwicklung	39
	3.1.	Kompression der GDL	39
		3.1.1. Ex-Situ	39
		3.1.2. Zellmessungen	45
	3.2.	Bestimmung morphologischer Eigenschaften einer GDL	47
		3.2.1. Eindringverhalten in den Strömungskanal	50
		3.2.2. Porosität	51
	3.3.	Bestimmung der Brennstoffzellenleistung	56
		3.3.1. Polarisationskurven	56
		3.3.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie	57
		3.3.3. Druckverlust über die Brennstoffzelle	58
	3.4.	Flowfieldplattengeometrie	60
		3.4.1. Pneumatische Kompressionszelle	60

		3.4.2.	Standardeinzelzelle	61	
4.	4.1. 4.2. 4.3.	4.1.1. 4.1.2. 4.1.3. Eindrir Leistur 4.3.1. 4.3.2.	es der Kompression auf die GDL im MEA-Verbund	88 89 93	
5.	Disk	cussion	1	103	
6.	Zus	ammen	fassung	109	
Αb	bildı	ıngsve	rzeichnis	113	
Ta	belle	nverzei	ichnis	117	
Αb	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis			119	
Lit	eratı	ırverze	ichnis	123	
Α.	A. Anhang zu Kapitel 3.2				
В.	B. Anhang zu Kapitel 4.1				
C.	Anh	ang zu	Kapitel 4.2	145	
D.	D. Anhang zu Kapitel 4.3				
E. Anhang zu Kapitel 4.4					

1. Einleitung und Ziel der Arbeit

Die Brennstoffzelle wandelt chemische Energie in elektrische Energie und Prozesswärme um. Die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) kann in Form der Niedertemperaturvariante (NT-PEFC) in mobilen Anwendungen zur Substitution des etablierten Verbrennungsmotors eingesetzt werden oder als HT-PEFC-Variante in der Kraft-Wärme-Kopplung oder der Bordstromversorgung. Für den Betrieb wird die PEFC mit Luft auf der Kathoden- und mit Wasserstoff beziehungsweise Reformat auf der Anodenseite versorgt. Aufgebaut ist die PEFC aus unterschiedlichen planen Schichten. In der Mitte befindet sich die MEA, in der die ablaufenden Reaktionen stattfinden. Die Versorgung der gesamten aktiven Zellfläche mit Reaktanten wird über Flowfieldplatten gewährleistet, die über Verteilerkanäle verfügen, wodurch eine Kanal-Steg-Struktur entsteht. In einer PEFC-Einzelzelle schließen sich auf beiden Seiten die Stromabnehmer-/Endplatten an, die zusammen mit Zugankern die einzelnen planen Schichten verpressen. In einem Brennstoffzellenstapel werden die Wiederholeinheit aus MEA und im Falle des Brennstoffzellenstapels Bipolarplatten durch die Endplatten verpresst. Durch das Verpressen der Schichten wird zum einen gewährleistet, dass die Zelle nach außen und intern dicht ist und zum anderen wird der Kontakt zwischen den einzelnen Schichten hergestellt, der für die elektrische Leitung und Wärmeleitung notwendig ist. Neben den verbauten Dichtungen wird die MEA, bestehend aus einer protonenleitenden Polymermembran und zwei angrenzenden Gasdiffusionslagen, am stärksten durch das Verpressen komprimiert. Die möglichst homogene Verteilung der Reaktanten über die aktive Zellfläche erfolgt über die jeweilige Gasdiffusionslage der Anoden- beziehungsweise Kathodenseite. Die GDL besteht aus Graphitfasern, die je nach Herstellungsverfahren auf unterschiedliche Art und Weise miteinander verbunden sind. Aufgrund der Struktur, die durch die Herstellung entsteht, weist die GDL eine hohe Porosität auf. Unter Kompression ändern sich unter anderem die Porosität der GDL.

Wie sich die inhomogene Kompression durch die Kanal-Steg-Struktur der Flowfieldplatte auf die Eigenschaftsänderungen der GDL auswirkt und inwiefern diese Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer HT-PEFC nehmen, soll in dieser Arbeit untersucht werden. Dafür werden Ex-Situ-Versuche mit zwei Kompressionszellen mit integrierter Kanal-Steg-Struktur durchgeführt, bei denen die Einflussgrößen Kompression, Kanalbreite und Position der anoden- und kathodenseitigen Kanal-Steg-Strukturen zueinander variiert werden. Daraus können die Größen Porosität, Permeabilität und das Eindringverhalten der GDL in den Strömungskanal bestimmt werden. Um auch lokale Eigenschaftsänderungen der GDL untersuchen zu können, kommt ein

Computertomograph (CT) zum Einsatz, mit dem eine 3D-Struktur (Tomogramm) der Gasdiffusionslage erstellt werden kann. Um ein weites Spektrum der GDLs abzudecken, werden für die Ex-Situ-Versuche drei verschiedene Typen verwendet. Stellvertretend für den jeweiligen Typ wird die GDL H2315 C2 von Freudenberg FCCT SE & Co. KG (Vlies), die GDL TGP-H-060 von Toray Industries Inc. (Papier) und die GDL AvCarb 1071HCB von AvCarb Material Solutions (Gewebe) untersucht.

Mithilfe von HT-PEFC-Einzelzellversuchen sollen die Einflüsse der Eigenschaftsänderungen, die in den Ex-Situ-Versuchen ermittelt wurden, auf die Leistung der HT-PEFC gezeigt werden. Dazu werden in einer Einzelzelle sowohl die Kompression als auch das Flowfielddesign variiert und Polarisationskurven aufgenommen. Parallel werden Druckverlustmessungen durchgeführt. Mit einer zweiten Einzelzelle soll der Einfluss der Flowfieldplattenverschiebung auf die Leistung untersucht werden. Dabei kommen für beide Versuchsreihen jeweils zwei kommerziell erhältliche MEAs mit Vlies- beziehungsweise Gewebe-GDL zum Einsatz.

2. Grundlagen und Stand der Forschung

Für das Verständnis der vorliegenden Arbeit werden in diesem Kapitel die notwendigen Grundlagen geschaffen. Dazu gehören der Aufbau und die Funktionsweise einer PEFC, die am Beispiel der HT-PEFC erklärt werden. Darauf aufbauend wird im speziellen auf die physikalischen Eigenschaften der GDL und die Wechselwirkung zwischen der GDL und der Flowfieldplatte eingegangen, indem der Stand der Forschung dargelegt wird.

2.1. Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Die HT-PEFC ist ein spezieller Typ der Brennstoffzelle, die bei einer Betriebstemperatur von 120 - 200 °C arbeitet [1]. Herzstück der Brennstoffzelle ist eine Polymermembran (Polybenzimidazolmembran, PBI-Membran), die auf beiden Seiten mit einer Katalysatorschicht belegt ist. Vor der Beschichtung der PBI-Membran wird diese mit Phosphorsäure dotiert und so eine Protonenleitfähigkeit der Membran erreicht. Dabei bleibt die ideale Membran gasdicht und elektrisch isolierend. An jede Katalysatorschicht schließt sich eine GDL an. Die Polymermembran zusammen mit den Katalysatorschichten und den GDLs bilden die MEA. Auf die GDL folgen die Strömungsverteilerplatten, auch Flowfieldplatten genannt. Abgeschlossen wird die Brennstoffzelle von Stromabnehmerplatten/Endplatten. Um Leistungen im kW-Bereich zu erreichen, werden mehrere "Einzelzellen" gestapelt, die so einen Brennstoffzellenstapel beziehungsweise Brennstoffzellenstack bilden. Im Brennstoffzellenstack befinden sich auf beiden Seiten einer Flowfieldplatte Strömungsstrukturen. Diese Flowfieldplatten werden als Bipolarplatten bezeichnet und bilden zusammen mit der MEA die Wiederholeinheit im Brennstoffzellenstack. Dieser wird jedoch in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

In einer HT-PEFC wird die chemische Energie der Reaktanten (Wasserstoff/Reformat und Luft-sauerstoff) in elektrische Energie und Wärmeenergie umgewandelt. In einer HT-PEFC wird in der Katalysatorschicht der Anodenseite der zugeführte Wasserstoff in zwei Protonen und zwei Elektronen aufgespalten. Die Protonen wandern durch die Polymermembran auf die Kathodenseite. Zusammen mit den Elektronen, die über einen äußeren Leiterkreis zur Kathodenseite fließen, reagieren die Protonen mit dem (Luft-)Sauerstoff zu Wasser. In den Gleichungen (2.1) und (2.2) sind die Teilreaktionen und in Gleichung (2.3) die Gesamtreaktion dargestellt.

Anode (Oxidation):
$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
 (2.1)

Kathode (Reduktion):
$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O \tag{2.2}$$
 Gesamtreaktion:
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \tag{2.3}$$

Gesamtreaktion:
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$
 (2.3)

Basierend auf der Reaktionsenthalpie ΔH^0 bei Standardbedingungen (25 °C, 101.325 Pa), ergeben sich nach Gleichung (2.4) die Werte für E_H^0 zu 1,48 V (thermoneutrale Spannung) für flüssiges ($\Delta H_o = -285.8 \,\mathrm{kJ \, mol^{-1}}$) und 1,25 V ($\Delta H_u = -241.8 \,\mathrm{kJ \, mol^{-1}}$) für gasförmiges Produktwasser [2].

$$E_H^0 = -\frac{\Delta H^0}{z \cdot F} \tag{2.4}$$

z=2 ist die Anzahl an Elektronen, die an der Reaktion beteiligt sind und $F=96.485\,\mathrm{C}\,\mathrm{mol}^{-1}$ die Faraday-Konstante. Für ΔH^0 wird entweder ΔH_o oder ΔH_u eingesetzt. Im Gleichgewichtszustand der PEFC liegt die reversible Zellspannung vor, die mithilfe der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 bei Standardbedingungen berechnet werden kann (Gleichung (2.5)). Auch hier ist eine Unterscheidung zwischen flüssigem ($\Delta G^0 = -237.3 \,\mathrm{kJ} \,\mathrm{mol}^{-1}$) und gasförmigem ($\Delta G^0 =$ -228.6 kJ mol⁻¹) Produktwasser notwendig. Damit berechnen sich die reversiblen Zellspannungen nach Gleichung (2.5) zu 1.23 V beziehungsweise 1.18 V.

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \tag{2.5}$$

Weichen die Betriebsbedingungen von den Standardbedingungen ab, kommt für die Berechnung der Zellspannung E_{Nernst} die Nernst-Gleichung (Gleichung (2.6)) zum Tragen. Darunter werden die Abweichungen von der Temperatur und der Gaskonzentration verstanden [2].

$$E_{Nernst} = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$
 (2.6)

 $R = 8.314 \,\mathrm{J}\,\mathrm{mol}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}$ die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und a_i ist die relative Aktivität des jeweiligen Redox-Partners. Die mithilfe der Nernst-Gleichung berechnete Spannung bei einer Stromdichte von 0 A cm⁻² wird bei einer realen Brennstoffzelle jedoch nicht gemessen. Gründe dafür können das Übertreten von Gasen durch die Membran auf die andere Reaktionsseite, die Katalysatorzusammensetzung und die Gaslöslichkeit (bei Ausbildung eines Wasserfilms auf dem Katalysator) sein [3].

Wird die Stromdichte erhöht, treten weitere Verlustterme auf. Es lassen sich drei charakteristische Bereiche identifizieren. Der erste Bereich findet sich bei kleinen Stromdichten. In diesem Bereich überwiegen die Aktivierungsverluste η_{akt} . Im mittleren Bereich dominieren die Verluste η_{ohm} hervorgerufen durch Ohm'sche Widerstände. Der dritte und letzte Bereich wird durch die Gastransportlimitierung (η_{trans}) bestimmt. Damit lässt sich die Zellspannung im Betrieb der Zelle durch folgende Gleichung beschreiben:

$$E = E_{Nernst} - \eta_{akt} - \eta_{ohm} - \eta_{trans}$$
 (2.7)

 E_{Nernst} wird mit der Gleichung (2.6) berechnet. η_{akt} ergibt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung, η_{ohm} aus dem Ohm'schen Gesetz und η_{trans} aus dem Fick'schen Gesetz [3].

Für diese Arbeit sind vornehmlich die letzten beiden Bereiche, der der Ohm'schen Widerstände und der der Diffusionswiderstände relevant. Zu den Ohm'schen Widerständen gehören zum einen der Protonenleitwiderstand durch den Protonentransport durch die Membran und zum anderen die elektrischen Widerstände durch den Elektronentransport sowie die Kontaktwiderstände zwischen den Komponenten.

Infolge der Überspannungen (Gleichung (2.7)) ergibt sich für die Strom-Spannungs-Kennlinie (Polarisationskurve) einer HT-PEFC ebenfalls ein charakteristischer Verlauf, wie er in Abbildung 2.1 gezeigt wird. Aus der Polarisationskurve ergibt sich die Leistungsdichtekurve (blau) der Brennstoffzelle.

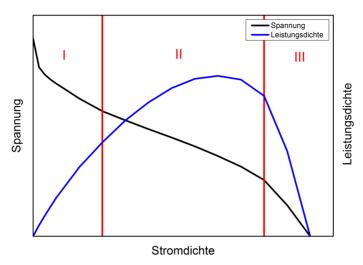


Abbildung 2.1.: Polarisationskurve einer Brennstoffzelle

Wie genau die Polarisationskurve einer HT-PEFC verläuft, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Dazu zählen die Membran (Material/Dicke) [4], die Katalysatorschicht (Katalysator/Beladung) [5–7], die Betriebstemperatur [8–10], die Stöchiometrie [11], die GDL (Typ/Dicke) [11], die Flowfieldplatte (Beschichtung [12]/Geometrie/Material) [13] und die Kompression [14, 15]. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die Kompression der GDL, die Flowfieldplattengeometrie und deren Zusammenspiel gelegt.

Die HT-PEFC hat im Vergleich zur NT-PEFC drei wesentliche Vorteile. Zum einen weist die HT-PEFC eine höhere Toleranz gegenüber Brennstoffverunreinigungen (vor allem Kohlenstoffmonoxid) auf, es ist kein externes Wassermanagement erforderlich und das thermische Management ist einfacher, da die Temperaturdifferenz zur Umgebung höher ist und darüber hinaus die Abwärme besser genutzt werden kann [1]. Da die HT-PEFC toleranter gegenüber Verunreinigungen ist, kann neben reinem Wasserstoff auch ein Reformat als Brennstoff genutzt werden. Die Verunreinigungen des Reformats treten in Form von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid oder Methan auf, die bei der Reformierung von Diesel, Kerosin oder Methan entstehen [16]. Der Anteil an Kohlenstoffmonoxid wird für die Nutzung in einer HT-PEFC bei der Diesel- und Kerosinreformierung in zwei Shift-Reaktoren auf circa 1 % reduziert [17].

Lüke [18] hat sich in seiner Dissertation mit den Auswirkungen der Reformatkomponenten auf die Leistung einer HT-PEFC befasst. Bei einer Steigerung der Kohlenstoffmonoxidkonzentration von 1 auf 2,5 % sank die Zellspannung um knapp 100 mV (bei 0,6 A cm⁻²) bezogen auf den Betrieb der HT-PEFC mit reinem Wasserstoff. Eine signifikante Alterung eines Brennstoffzellenstacks unter Reformatbetrieb konnte Lüke [18] nicht feststellen. Einen größeren Einfluss auf

die Alterung hat hingegen die Strömungsführung der Gase auf der Anoden- und Kathodenseite. Die Strömungsführung hat vor allem beim Reformatbetrieb große Auswirkungen auf die Alterung. Dazu sollte erwähnt werden, dass die Partialdrücke von Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff auf der Anoden- beziehungsweise auf der Kathodenseite entlang des Strömungskanals sinken. Wird dabei eine Äquipotentialfläche angenommen, das heißt die Zellspannung ist überall gleich, wirkt sich die Änderung der Partialdrücke auf die Austauschstromdichte aus. Nach der Butler-Vollmer-Gleichung sinkt mit sinkender Austauschstromdichte auch die lokale Stromdichte.

Die Gase können im Gleichstrom (Abbildung 2.2(a)) geführt werden, das heißt das Gas auf der Anodenseite strömt in die gleiche Hauptstromrichtung wie das Gas auf der Kathodenseite. Folglich liegen die Bereiche mit hoher beziehungsweise geringer Gaskonzentration für beide Seiten an der gleichen Position. Im Gegenstrombetrieb (Abbildung 2.2(b)) fließen die Gase in unterschiedliche Richtungen. Dadurch wird erreicht, dass Bereiche mit geringer Gaskonzentrationen gegenüber von Bereichen mit hoher Gaskonzentration auf der anderen Seite liegen. So kann der Effekt der sinkenden Partialdrücke zum Teil kompensiert werden. Bei einem Betrieb des Stacks im Gleichstrom altert der Stack deutlich schneller als im Gegenstrombetrieb, da die Stromdichteverteilung für den Gegenstrombetrieb homogener ist als im Gleichstrombetrieb. Eine dritte Möglichkeit der Strömungsführung bildet der Kreuzstrom (Abbildung 2.2(c)). Bei diesem kreuzen sich die Hauptströmungsrichtungen der Anoden- und Kathodenseite. Gleichzeitig kreuzen sich die Strömungskanäle und verlaufen nicht parallel wie bei den anderen beiden Strömungsführungen übereinander. Alaefour et al. [19] untersuchte für eine NT-PEFC den Einfluss der Strömungsführungen auf die Stromdichteverteilung. Die Zelle wurde bei einer Betriebstemperatur von 160 ℃ und einer Stöchiometrie von 1,2 auf der Anoden- und 2 auf der Kathodenseite betrieben. Die Gasströme waren vollständig befeuchtet. Für alle drei Strömungsführungen (siehe Abbildung 2.2) konnte festgestellt werden, dass beispielsweise beim Kreuzstrom für eine Spannung von 0,4 V die Stromdichte am Anodeneingang (750 mA) deutlich höher war als am Ausgang (450 mA). Ähnlich verhält sich die Stromdichteverteilung für die anderen beiden Strömungsführungen. Die Autoren erklären den starken Abfall der Stromdichte durch die geringe Stöchiometrie auf der Anodenseite und die damit verbundene Senkung des Wasserstoffpartialdrucks. Die Stromdichteverteilung beim Kreuzstrom ist laut Alaefour et al. [19] komplexer als bei den anderen beiden Strömungsführungen. Beim Gleichstrom beispielsweise sinkt die Stromdichte äquivalent zur Strömungsrichtung der Gase vom Eingang zum Ausgang. Wie Lüke [18] für die HT-PEFC so stellen Alaefour et al. [19] für die NT-PEFC fest, dass im Gegenstrombetrieb die homogenste Stromdichteverteilung vorliegt.

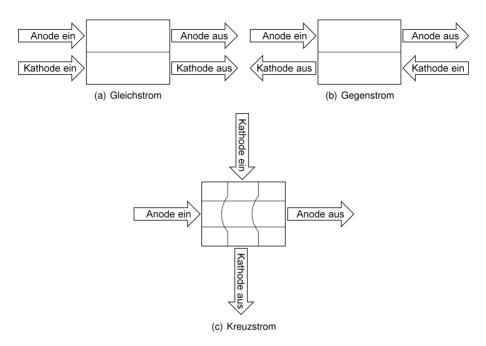


Abbildung 2.2.: Strömungsführungen in einer Brennstoffzelle

2.2. GDL-Materialien für die HT-PEFC

Bei der GDL handelt es sich um ein poröses Medium, bestehend aus einer Vielzahl an Graphitfasern. Die Anordnung der Fasern ist für den jeweiligen Typ charakteristisch, wodurch die verschiedenen Typen gut voneinander zu unterscheiden sind. Die typischen GDL-Varianten sind Vliese, Papiere und Gewebe. Vliese bestehen aus langen ineinander verschlungenen Graphitfasern. Durch diese Verflechtung ist eine Zugabe von Bindermaterial, wie es bei den Papieren typisch ist, nicht notwendig. Um die von Natur aus leicht hydrophobe Eigenschaft der GDL zu verstärken, werden die Fasern mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtet. Dadurch soll das Fluten des Porenraums verhindert werden. Zusätzlich kann die GDL noch einseitig (der CCM zugewandt) mit einer mikroporösen Schicht (Graphitpartikel und PTFE, MPL) versehen werden, wodurch das Wassermanagement [20] und die elektrischen Eigenschaften der GDL [21] einer NT-PEFC verbessert werden sollen. Die Papiere bestehen meist aus kurzen Fasern, die mithilfe eines Binders zusammengehalten werden. Wie auch die Vliese können die Papiere mit PTFE beschichtet werden. Die gewebten GDLs bestehen aus Faserbündeln, die miteinander verwoben werden und so die erforderliche mechanische Stabilität erhalten [22]. In Abbildung 2.3 sind 2D-Ansichten aus Tomogrammen abgebildet, die die Strukturen der einzelnen GDL-Typen zeigen.

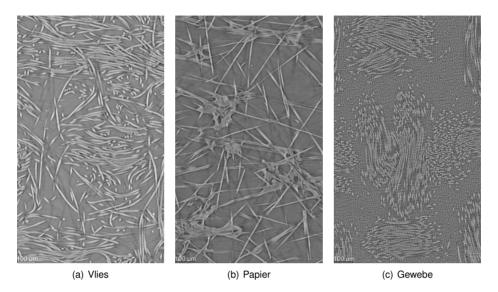


Abbildung 2.3.: Schnittdarstellung der GDL-Typen Papier, Vlies und Gewebe; helle Bereiche stellen die Fasern und die dunklen Bereiche den Porenraum dar.

Unabhängig vom Typ müssen alle GDLs die gleichen Funktionen erfüllen. Die erste Funktion besteht im Transport der Reaktanten von den Kanälen der Strömungskanäle hin zur Katalysatorschicht. Gleichzeitig erfolgt über die GDL der Abtransport der nicht verbrauchten Reaktanten und des Produktwassers. Bei der NT-PEFC liegt ein großes Augenmerk auf dem Abtransport des flüssigen Produktwassers, um eine Flutung der Brennstoffzelle und damit verbunden einen Leistungseinbruch zu vermeiden [23, 24]. Wie bereits bekannt, wird in der Brennstoffzelle chemische Energie in elektrische Energie und Wärmeenergie umgewandelt. Aus diesem Umwandlungsprozess können sich zwei weitere Funktionen ableiten. Zum einen müssen über die GDL die Elektronen von der Katalysatorschicht hin zur Flowfieldplatte transportiert werden, an der sie entweder über einen externen Stromkreis und über einen Verbraucher zur Katalysatorschicht der Kathodenseite oder in einem Stack über die GDL der Kathodenseite zur Katalysatorschicht der nächsten Zelle fließen. Zum anderen wird die Wärme, die bei der Gesamtreaktion entsteht, über die GDL zur Flowfieldplatte geleitet, an der die Wärme über einen in die Flowfieldplatte integrierten Kühlkreislauf aus dem System geführt wird. Neben der Kühlung mittels Kühlflüssigkeit können auch weitere Konzepte wie die Luftkühlung oder sogenannte Heatpipes verwendet werden. Für ausführlichere Informationen wird auf die Arbeit von Supra [25] verwiesen.

Zusätzlich dient die GDL als mechanische Unterstützung der dünnen Polymermembran. Die GDL soll eine Beschädigung der Membran verhindern.

2.3. Porosität der GDL

Zur Sicherstellung der elektrischen Kontaktierung und der Gasdichtigkeit der Brennstoffzelle im Betrieb, ist die Verpressung der einzelnen Komponenten notwendig. Abgesehen von der Dichtung, die ebenfalls einer geringen Kompression unterliegt, wird vor allem die GDL aufgrund ihrer geringen Steifigkeit im Vergleich zur Flowfield- und Endplatte gestaucht. Dadurch ergeben sich eine Reduktion des Gesamtvolumens der GDL und folglich auch eine Reduktion des Luftvolumenanteils bei gleichbleibendem Feststoffanteil. Das Verhältnis von Luftvolumen zum Gesamtvolumen der GDL wird als Porosität bezeichnet. Da für den Transport der Reaktanten das Luftvolumen und damit die Porosität der GDL entscheidend ist, ist auch dessen Änderung unter Kompression von großer Bedeutung für den Betrieb der Brennstoffzelle.

Bei der Bestimmung der Porosität ist zu beachten, dass es drei verschiedene Arten von Poren gibt. Abbildung 2.4 zeigt einen vereinfachten porösen Körper mit drei verschiedenen Arten von Poren:

- Offene Poren
- Durchgangsporen
- · Geschlossene Poren



Abbildung 2.4.: Poröser Körper mit drei Arten von Poren; Durchgangsporen, offene Poren und geschlossene Poren

Neben der Porosität selbst ist auch die Porenradienverteilung und der mittlere Porenradius bei der Bestimmung der geometrischen Eigenschaften der GDL von Bedeutung. Bei den Durchgangsporen ist zusätzlich die Toruosität zu nennen, die das Verhältnis der effektiven Weglänge durch den porösen Körper zum direkten Weg (Dicke des porösen Körpers) wiedergibt.

Um die Porosität unter Kompression bestimmen zu können, werden im nächsten Kapitel zunächst die Messverfahren der Porosität für den unkomprimierten Zustand erläutert und auf die Anwendbarkeit für die Bestimmung der Porosität einer komprimierten GDL überprüft. Im Anschluss wird auf die Porosität verschiedener GDLs im unkomprimierten und komprimierten Zustand eingegangen.

2.3.1. Messverfahren zur Porositätsbestimmung von GDL-Materialien

Arvay et al. [26] und Rashapov et al. [27] fassen die Methoden zur Bestimmung der Porosität einer GDL zusammen. Unter die Charakterisierungsmethoden fällt zum Beispiel die Quecksilberporosimetrie, obwohl mit dieser Methode vorrangig die Porengrößenverteilung bestimmt wird. Bei der Quecksilberporosimetrie wird die evakuierte GDL in Quecksilber getaucht. Durch die nicht benetzenden Eigenschaften des Quecksilbers dringt zunächst kein Quecksilber in die GDL ein. Bei Aufbringen eines Drucks wird das Quecksilber in die GDL gedrückt. Bei spezifischen Drücken dringt nach und nach Quecksilber in die GDL ein. Anhand der Druckwerte kann über Gleichung (2.8) der Porendurchmesser bestimmt werden.

$$p_c = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{d} \tag{2.8}$$

Dabei ist γ die Oberflächenspannung, Θ der Kontaktwinkel und d der Porendurchmesser. Bei dieser Bestimmungsmethode können geschlossene Poren nicht detektiert werden, wohingegen offene Poren erfasst werden. Beide Porenarten stehen beim Gastransport jedoch nicht zur Verfügung. Die konträre Bestimmungsmethode zur Quecksilberporosimetrie ist die Kapillarflussporometrie. Hier sind die Poren der GDL mit einer benetzenden Flüssigkeit gefüllt und es wird einseitig ein Druck aufgebracht. Umgekehrt zur Quecksilberporosimetrie wird hier bei diskreten Drücken die Flüssigkeit aus den Poren herausgedrückt. Gleichung (2.8) findet auch bei dieser Methode Anwendung. Der Unterschied der beiden Messmethoden liegt darin, dass offene Poren im Fall der Quecksilberporosimetrie erfasst werden und bei der Kapillarflussmethode nicht. Dadurch ergeben sich für die beiden Messmethoden unterschiedliche Porenvolumen und damit unterschiedliche Porositäten.

Ähnlich zur Kapillarflussmethode wird bei der Auftriebsmethode ebenfalls eine benetzende Flüssigkeit genutzt. Die GDL wird zunächst in Luft gewogen und dann in ein Flüssigkeitsbad getaucht, das in einer Vakuumkammer steht. Daraufhin wird ein Vakuum erzeugt, wodurch alle Luftblasen aus der GDL entfernt werden. Über den Auftrieb, den die GDL im Flüssigkeitsbad erzeugt und unter Nutzung des Prinzips von Archimedes, kann auf die Dichte der GDL und so auf das Porenvolumen und die Porosität geschlossen werden.

Weiter kann die GDL in eine benetzende Flüssigkeit getaucht und entweder die verdrängte Flüssigkeitsmenge oder die hinzugewonnene Masse durch die GDL gemessen werden. Diese Methode lässt sich jedoch nur bei bekannter GDL-Dichte anwenden. Zusätzlich kann beim Eintauchen der GDL nicht gewährleistet werden, dass alle Poren vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind.

Eine vierte Methode, die Rashapov et al. [27] nennen, ist die Helium- beziehungsweise Gas-Pyknometrie. Dabei sind zwei identische Kammern über einen Differenzdruckmesser miteinander verbunden. Wird das Volumen der Referenzkammer reduziert, erhöht sich das Volumen der Probenkammer. Ohne Probe ändert sich das Volumen um den gleichen Betrag. Mit vorhandener Probe in der Probenkammer ändert sich dessen Volumen um einen vom Referenzfall abweichenden Betrag. Aus der Differenz und den bekannten Volumina kann auf das Volumen der Probe geschlossen werden.

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Methoden eignen sich gut, um die globale Porosität einer unkomprimierten GDL zu bestimmen. Sobald die Porosität unter Kompression bestimmt werden soll, zeigt sich die Limitierung dieser Methoden. Bei allen Methoden ist ein Eindringen eines Fluids in die GDL notwendig. Während der Kompression, bei der die GDL zwischen zwei Flächen liegt, ist ein Fluidfluss in die GDL oder aus der GDL heraus nur schwer zu realisieren. Somit muss ein Verfahren gewählt werden, mit dem die Porosität der GDL ohne zusätzliches Medium bestimmt werden kann. Die Computertomographie erfüllt genau diesen Anspruch. Bei der Computertomographie wird das zu untersuchende Objekt mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Je nach Atomzahl werden die Röntgenstrahlen unterschiedlich stark abgeschwächt und treffen dann auf einen Detektor [28]. Dort werden die Signale dann in eine 2D-Aufnahme umgewandelt. Aus den 2D-Aufnahmen, die während der Tomographie aufgenommen werden, wird ein 3D-Bild (Tomogramm) rekonstruiert. Aus dem Tomogramm wiederum lassen sich drei 2D-Schnittebenen der Probenstruktur zur weiteren Auswertung des Tomogramms erstellen. Über das Postprocessing (siehe Kapitel 3.2) lässt sich die Porosität der GDL bestimmen. Ein weiterer Vorteil der 2D-Schnittebenen liegt in der Analyse der lokalen Porosität. Das heißt, für jede Schnittebene (1 bis 3 µm Dicke) lässt sich die Porosität und damit der Verlauf der Porosität über die Gesamtdicke einer GDL bestimmen.

2.3.2. Porosität unkomprimierter GDL-Materialien

Für verschiedene GDL-Typen von SGL und Toray zeigen Rashapov et al. [27] eine Vielzahl von Studien, die die Quecksilberporosimetrie für die Bestimmung der Porosität eingesetzt haben. El-Kharouf et al. [29] haben für Toray TGP-H-060 eine Porosität von 63,1 % bestimmt, jedoch wird der genaue PTFE-Anteil in der GDL nicht genannt. Cheng et al. [30] bestimmten die Porosität für PTFE-Anteile von 0 bis circa 21 % im Bereich von 46 bis 62 %. Flückiger et al. [31] bestimmten mit 78 % (0 % PTFE) einen deutlich höheren Porositätswert als von El-Kharouf et al. [29] und Lee et al. [32] bestimmt, der jedoch mit den Herstellerangaben übereinstimmt [33]. An den doch teilweise sehr unterschiedlichen Werten für die Porosität der GDL lässt sich erkennen, dass die Bestimmung der Porosität über die Quecksilberporosimetrie keine einheitlichen Ergebnisse liefert. Bei der Verwendung der Eintauchmethode erhalten Flückiger et al. [31] für das gleiche Toray-Papier mit 86 % eine höhere Porosität. Gallagher et al. [34], Chan

et al. [35] und Hussaini und Wang [36] erhalten mit der gleichen Methode Porositätswerte von 73 bis 76 % für das TGP-H-060 ohne PTFE und liegen damit nahe an den Herstellerangaben. Für das Toray-Papier TGP-H-060 sind keine Messungen mit der Auftriebsmethode beziehungsweise der Gas-Pyknometrie bekannt.

Büchi et al. [37] untersuchten die lokale Porosität von Toray TGP-H-060, mit dem Ziel den lokalen Sättigungsgrad von Wasser in der GDL zu bestimmen. Dabei ermittelten sie auch den Porositätsverlauf entlang der GDL-Dicke (äquivalent zu Abbildung 2.5 (b)). Sie stellten fest, dass die Porosität der GDL (20 % PTFE) nahe der Oberflächen, bei relativen Dicken von 0,2 und 0,8, Minima von circa 58 % und in der Mitte ein lokales Maximum von 81 % aufweist. Von den Porositätsminima in Richtung der Oberflächen steigt die Porosität stetig bis auf einen Wert von nahezu 100 % auf der einen und 90 % auf der anderen Seite. Der Vergleich des PTFE-Anteils zeigt, dass die Minima und Maxima bei 0 % PTFE-Anteil nicht so stark ausgeprägt sind, wie bei 20 %. Gao et al. [38] geben eine mögliche Erklärung für diesen charakteristischen Verlauf. Die Typen TGP-H-060, TGP-H-090 und TGP-H-120 sind übereinander gelegte GDLs des Typs TGP-H-030. Die Ergebnisse von Büchi et al. [37] und die Erklärung von Gao et al. [38] stehen in gutem Einklang mit den Ergebnissen von Fishman et al. [39], die die Porositätenverläufe unter Verwendung eines Computertomographen für die vier GDL-Typen von Toray bestimmt haben (siehe Abbildung 2.5). Odaya et al. [40] stellen hingegen keine klaren Minima und Maxima für das GDL-Papier Toray TGP-H-060 ohne PTFE fest.

¹Neu veröffentlicht mit der Genehmigung von IOP Publishing, from *Microscale Tomography Investigations of Heterogeneous Porosity Distributions of PEMFC GDLs*, Fishman et al., 157, Copyright(2010)

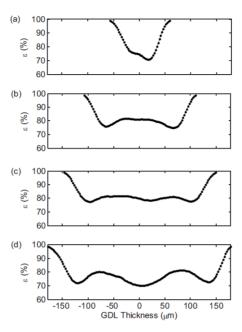


Abbildung 2.5.: Verlauf der Porosität ϵ für (a) Toray TGP-H-030, (b) TGP-H-060, (c) TGP-H-090 und (d) TGP-H-120 1

Fishman et al. [39] haben über das Toray-Papier hinaus auch den Porositätsverlauf für die Vlies-GDLs Freudenberg H2315 mit einer durchschnittlichen Porosität von 80,2% und SGL Sigratec 10AA mit einer Porosität von 84,7% bestimmt. Für beide Verläufe ist ein Kernbereich festzustellen, in dem die Porosität sehr konstant ist ($\pm 2\%$) und zu den Oberflächen einen Porositätszuwachs von 0,4%/µm aufweist. Dieser Porositätsanstieg ist für die Papier-GDLs mit 0,7%/µm größer als für die Vlies-GDLs. Für das Gewebe AvCarb 1071HCB sinkt die Porosität von den Oberflächen (knapp unter 100%) hin zur GDL-Dicken-Mitte und bildet dort ein Porositätsminimum mit 73,3%. Aus dem Verlauf ergibt sich eine durchschnittliche Porosität von 85,1% und ist damit nochmal höher als die Porositäten der Papier- oder Vlies-GDLs.

Atkinson et al. [41] bestimmten die Porositätsverteilung der Vlies-GDL Freudenberg H2315 C2 mit MPL. Wie auch bei den zuvor erwähnten Verläufen wird ein Abfall der Porosität von der Oberfläche hin zu einem nahezu konstanten Porositätswert von circa 70 % über den Kernbereich der GDL festgestellt. Durch die vorhandene MPL, dessen Poren deutlich kleiner sind als die im reinen Faserbereich, steigt die Porosität auf der anderen Seite nicht wieder auf knapp unter 100 % an, sondern nur auf einen Wert von 80 %.

Im Gegensatz zu Fishman et al. [39] und Atkinson et al. [41] erhalten Rashapov et al. [27] mit der Auftriebsmethode für die Freudenberg-GDL H2315 eine Porosität von 68,7 %, die mit

steigendem PTFE-Anteil auf 54,7% (40% PTFE-Anteil) sinkt. Auch die Porosität des Toray-Papiers TGP-H-060 sinkt mit steigendem PTFE-Anteil signifikant. Aus dieser Erkenntnis ist die Angabe der Porosität allein für den Vergleich unzureichend und muss immer mit der Angabe des PTFE-Anteils einhergehen.

2.3.3. Porosität komprimierter GDL-Materialien

Zur Untersuchung der Änderung der Porosität einer GDL nutzen Zenyuk et al. [42] ein micro-CT von Beamline. Die Probengröße der untersuchten GDL Materialien, unter anderem Toray TGP-H-060 und Freudenberg H2315 ohne MPL, beträgt 3,2 mm im Durchmesser. Die Pixelgröße der Aufnahmen liegt bei 1,33 µm. Die Proben werden flächig über einen Stempel verpresst. Die Verpressung wird über ein feines Gewinde eingestellt. Für die Berechnung der Porosität wird eine Fläche von 2,2 x 2,2 mm² in vier gleich große Flächen unterteilt und die jeweiligen Porositätswerte gemittelt. Für die Torav GDL TGP-H-060 mit einem PTFE-Anteil von 20 % sinkt die Porosität von 64 % bei einer Kompression um 9 % auf circa 55 % bei einer Kompression von 32 %. Für einen PTFE-Anteil von 5 % sinkt die Porosität von 70 % auf 62 % bei einer Erhöhung der Kompression von 6 % auf 22 %. Zenyuk et al. [42] geben aus den ermittelten Daten für die zwei untersuchten Toray GDL-Typen TGP-H-060 und TGP-H-120, für die Kohlenstoffpapier GDLs von SGL Carbon SE und der GDL MRC105 der Firma Mitsubishi Rayon Corp. einen linearen Zusammenhang zwischen der Kompression und der Porosität der GDL an. Für das Freudenbergvlies H2315 wird ebenfalls ein solcher linearer Zusammenhang dargestellt, der aus den Messdaten jedoch nicht klar erkennbar ist. Die Porosität sinkt von circa 68 auf 62% bei einer Erhöhung der Kompression von 10 auf 12%. Bei einer weiteren Erhöhung der Kompression um 2 %-Punkte sinkt die Porosität nur noch um 1,5 %-Punkte und mit weiter steigender Kompression sinkt die Porosität auf 60 % bei einer Kompression von 24 %. Der lineare Zusammenhang zwischen Kompression und Porosität wird von den Autoren nicht diskutiert. Bei den Ergebnissen von Tötzke et al. [43] wird ebenfalls ein linearer Zusammenhang für die Freudenberg-GDL H2315 festgestellt. Im Gegensatz zu Zenyuk et al. [42] ist dieses Verhalten aus den Messdaten zu entnehmen. Tötzke et al. [43] gehen davon aus, dass sich lediglich das Porenvolumen und nicht der Feststoffanteil ändert. Darüber hinaus stellen die Autoren fest, dass es zu keiner lateralen Dilatation der Probe kommt.

Wie Zenyuk et al. [42] untersuchten Khajeh-Hosseini-Dalasm et al. [44] ebenfalls die Änderung der GDL-Porosität von Toray TGP-H-120 unter variierender Kompression in einem Röntgenstrahl-CT. Sie erweiterten im Vergleich zu Zenyuk et al. [42] ihren Messaufbau um einen Stempel mit Nut, der einen Kanal eines Brennstoffzellenflowfields abbilden soll. Für die gleichmäßige Verpressung der GDL zeigen Khajeh-Hosseini-Dalasm et al. [44], dass die Porosität ebenfalls annähernd linear mit steigender Kompression sinkt. Für die ungleichmäßige Verpressung durch den zweiten Stempel (mit Nut) stellen Khajeh-Hosseini-Dalasm et al. [44]

fest, dass die Porosität unter dem Steg deutlich stärker sinkt als unter dem Kanal. Für eine Kompression von 0 MPa beträgt die Porosität sowohl unter dem Steg als auch unter dem Kanal 72.2%. Bei einem Anpressdruck von 3MPa verringert sich die Porosität unter dem Steg auf 60,3% und unter dem Kanal auf 70%. Das gleiche Phänomen sehen Tötzke et al. [45] für das Freudenbergylies H2315. Die Porosität unter dem Steg sinkt von circa 76 % (0 % Kompression) auf circa 70 % (29 % Kompression), wohingegen die Porosität der GDL unter dem Kanal von 80% auf 79% sinkt. Damit ist die Reduktion der Porosität unter dem Kanal bei einem Vlies deutlich kleiner als beim GDL-Papier. Banerjee et al. [46] haben sowohl Papier- als auch Vlies-GDLs von SGL untersucht. Für die GDL SGL 10BA (Vlies) konnte für eine Kompression von 50% gezeigt werden, dass die Porosität der GDL unter dem Steg mit circa 75% geringer ist als die Porosität unter dem Kanal (durchschnittlich circa 83%) beziehungsweise im Kanal (circa 90%). Die unkomprimierte GDL weist im Hauptteil der GDL eine Porosität von circa 83% auf. Für die untersuchte Vlies-GDL konnte somit keine Erhöhung der Porosität unter dem Kanal festgestellt werden. Im Kanal hingegen steigt die Porosität stetig von 85 % auf circa 98 %, was dem Porositätsverlauf der unkomprimierten GDL gleicht. Die unterschiedliche Änderung der Porosität unter dem Steg und dem Kanal wird von allen Autoren dadurch erklärt, dass die Kompression der GDL unter dem Steg und dem Kanal unterschiedlich stark ist. Kleemann [47] und Liu et al. [48] zeigen, dass der Anpressdruck in der Kanalmitte deutlich kleiner ist als unter dem Steg. Kleemann [47] zeigt darüber hinaus, dass der Anpressdruck, der in der Mitte auf die Katalysatorschicht wirkt, beim Toray-Papier TGP-H-060 größer ist als bei einem Vlies. Dies erklärt das unterschiedliche Kompressionsverhalten von Papier-GDLs und Vlies-GDLs unter dem Kanal.

Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Studien, gingen Kulkarni et al. [49] sogar zwei Schritte weiter. Zum einen untersuchten sie eine MEA (Nafion NRE-212 Membran und zwei GDLs vom Typ ELE0201 der Firma Johnson Matthey, UK) statt nur einer einzelnen GDL und zum anderen nutzten sie zusätzlich einen zweiten Stempel, der ebenfalls mit einer Nut versehen war. So konnten zwei Kanäle eines Brennstoffzellenflowfields repräsentiert werden. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Studien wurde die MEA von Kulkarni et al. [49] um 20 bis 60 % verpresst. Für eine Verpressung von 40 % geben sie eine Reduktion der Porosität unter dem Steg von 40 % für die Konfiguration mit zwei Nut-Stempeln und 50 % für die Konfiguration mit einem flachen Stempel zusammen mit einem Nut-Stempel an. Weiter stellen Kulkarni et al. [49] fest, dass die Porosität im Bereich des Kanals linear mit der Kompression steigt. Bei 20 % Kompression beträgt die Porosität 45 % und steigt auf 67 % bei einer Kompression von 60 % an. Dieses Verhalten sehen die Autoren sowohl für den Fall nur eines Nut-Stempels als auch für den Fall mit zwei Nut-Stempeln. Zur Einordung dieser Beobachtung muss jedoch erwähnt werden, dass laut Herstellerangaben die empfohlenen Kompressionswerte zwischen 15 und 35 % liegen [50–52].

2.4. Permeabilität der GDL

In einer Brennstoffzelle findet der Gastransport aufgrund von zwei wesentlichen Mechanismen statt. Zum einen durch Diffusion, bei der der Konzentrationsunterschied über eine definierte Distanz die treibende Kraft darstellt und zum anderen durch Konvektion, die durch eine Druckdifferenz hervorgerufen wird. Da im weiteren Verlauf der Arbeit vor allem der druckgetriebene Gastransport von Bedeutung ist, wird an dieser Stelle nur auf die Permeabilität eingegangen.

Durch die Änderung des Porenvolumens beziehungsweise der Porosität der GDL, wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, stehen den Reaktanten bei steigender Kompression weniger beziehungsweise kleinere Transportwege zur Verfügung. Damit verbunden ändert sich auch die Permeabilität der GDL, wodurch sich letztlich der Transport der Gase durch die GDL ändert. Bevor diese Änderung näher erläutert wird, sollen zunächst kurz die Messverfahren zur Bestimmung der Permeabilität einer GDL und die aus der Literatur bekannten Permeabilitäten im unkomprimierten Zustand vorgestellt werden.

2.4.1. Messverfahren zur Permeabilitätsbestimmung von GDL-Materialien

Alle im weiteren Verlauf vorgestellten Messverfahren zur Bestimmung der Permeabilität K_D beruhen auf der Darcy-Gleichung (Gleichung (2.9)). Dafür wird bei einem bekannten Volumenstrom Q die Druckdifferenz Δp über der GDL gemessen [22].

$$Q = K_D \frac{A}{\mu \cdot l} \cdot \Delta p \tag{2.9}$$

Mit:

- Querschnittsfläche A
- Dynamische Viskosität μ
- Länge des konvektiven Weges l

Bei Angabe der Permeabilität ist zwischen der in-plane (IP) und der through-plane (TP) Permeabilität zu unterscheiden. Die IP-Permeabilität teilt sich nochmal in zwei Richtungen auf, wodurch die Permeabilität einer GDL immer mit einem Zusatz zu nennen ist. Aus der Beschreibung der experimentellen Messverfahren [53–55] geht hervor, dass die insgesamt drei Permeabilitäten (2x IP und 1x TP) nicht mit einer einzigen Messapparatur gemessen werden können und zum Teil eine Unterscheidung der beiden IP-Richtungen nicht möglich ist [54]. Darüber hinaus kann mit den Messaufbauten eine Kompression der GDL nicht realisiert werden.

Neben der experimentellen Bestimmung der Permeabilität ist auch eine simulative Berechnung der Permeabilität möglich. In der Literatur wird dazu häufig die Lattice-Boltzmann-Methode verwendet [56–63]. Um die Lattice-Boltzmann-Methode anzuwenden, wird zunächst ein 3D Modell der GDL benötigt. Dieses kann stochastisch [56–59] oder aus Computertomogramm-Aufnahmen generiert werden [60–62]. Rama et al. [60] und Froning et al. [64] validierten ihre Simulationen mithilfe von Experimenten und zeigten somit, dass zur Berechnung der Permeabilität einer GDL die Lattice-Boltzmann-Methode geeignet ist. Bei der Lattice-Boltzmann-Methode wird die Boltzmann-Gleichung diskretisiert, indem ein Gitter im Ortsraum eingeführt und so die Geschwindigkeitsrichtungen und damit der ganze Phasenraum diskretisiert werden [65].

2.4.2. Permeabilität unkomprimierter GDL-Materialien

Feser et al. [54] untersuchten die IP-Permeabilität von der gewebten GDL AvCarb 1071-HCB (Ballard), dem Vlies SGL31BA (SGL Carbon) und dem Papier TGP-H-060 (Toray). Sie stellten fest, dass die gewebte GDL und die Vlies-GDL mit $4 \cdot 10^{-11}$ bis $5 \cdot 10^{-11}$ m² im Vergleich zum Papier mit $1 \cdot 10^{-11}$ m² deutlich höhere Permeabilitäten aufweisen. Die Ergebnisse für das Toray-Papier sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mathias et al. [22], die einen Bereich von $5 \cdot 10^{-12}$ bis $10 \cdot 10^{-12}$ m² angeben. El-Kharouf et al. [29] bestimmten für das Papier mithilfe der Quecksilberporosimetrie einen TP- und IP-Permeabilitätswert von $6,15 \cdot 10^{-12}$ m², der ebenfalls gut in den genannten Bereich fällt. Hussaini und Wang [36] erhalten einen um den Faktor 2 höheren IP-Permeabilitätswert und einen um den Faktor 4 höheren Wert in TP. El-Kharouf et al. [29] erhalten jedoch mit $2,36 \cdot 10^{-11}$ m² einen halb so großen Permeabilitätswert für die gewebte GDL wie Feser et al. [54]. Der Unterschied um den Faktor 2 kann einerseits darauf hindeuten, dass die Permeabilität für die gewebte GDL in IP und TP unterschiedlich ist, so wie es Hussaini und Wang [36] für das Toray Papier feststellen oder der Permeabilitätsbereich ähnlich wie beim Papier etwas größer ist [22].

Williams et al. [55] zeigen für die GDL-Papiere SGL 10BA und TGP-H-120, dass bei Addition einer mikroporösen Schicht die TP-Permeabilität von $3.1 \cdot 10^{-11}$ auf $5.8 \cdot 10^{-13}$ m² beziehungsweise von $8.7 \cdot 10^{-12}$ auf $1.9 \cdot 10^{-12}$ m² sinkt. Dies liegt vor allem an den unterschiedlichen Porendurchmessern der beiden Schichten. Der durchschnittliche Porendurchmesser in der GDL wird von Mathias et al. [22] zu 23 μ m angegeben, wohingegen der Porendurchmesser in der mikroporösen Schicht im nm-Bereich liegt [66]. Es muss jedoch beachtet werden, dass nur dann die erhöhte TP-Permeabilität relevant wird, wenn der Gasfluss zur Katalysatorschicht betrachtet wird [67].

Aus den Tomogrammen simulieren Rama et al. [60] für ein nicht weiter spezifiziertes GDL-Papier eine TP-Permeabilität von circa 2 · 10⁻¹² m² und liegen damit um einen Faktor 2 kleiner als andere Quellen. Die Simulationen stimmen jedoch mit den eigenen Messungen überein, wodurch die Erklärung nahe liegt, dass der Unterschied in der Permeabilität durch die Eigenschaften der spezifischen GDLs zustande kommt. Rama et al. [61] gehen bei der Simulation der Permeabilität einer gewebten GDL äquivalent vor und erhalten TP eine Permeabilität von circa $2,35\cdot 10^{-11}$ m² und IP von $0,53\cdot 10^{-11}$ in eine Richtung beziehungsweise $0,65\cdot 10^{-11}$ m² für die andere IP-Richtung. Auch hier zeigt sich, dass die Permeabilität der gewobenen GDL um etwa eine Größenordnung größer ist als die der Papier-GDL, so wie es Feser et al. [54] in ihren Versuchen ebenfalls feststellten. Froning et al. [62] simulierten für die unkomprimierte Vlies-GDL H2315 von Freudenberg die TP-Permeabilität wie auch beide IP-Permeabilitäten. Es stellte sich, wie auch bei Nabovati et al. [57], heraus, dass die IP-Permeabilität um circa 50 % größer ist als die TP-Permeabilität, wodurch der Gasfluss unter dem Stegbereich begünstigt wird.

Hussaini und Wang [36] geben für die Papier-GDL TGP-H-060 einen halb so großen IP-Permeabilitätswert im Vergleich zum TP-Wert an. Dabei muss beachtet werden, dass die IP-Permeabilität bei einer Kompression von 16 % gemessen wurde und die TP-Permeabilität bei 6%. Für die Permeabilitätswerte der unkomprimierten GDL könnte dies trotzdem bedeuten, dass die IP-Permeabilität größer ist als die TP-Permeabilität, was sich dann mit den Simulationen von Hao und Cheng [56] und den Messungen von Gostick et al. [68] und Tehlar et al. [69] decken würde. Bei einem linearen Zusammenhang, wie ihn Feser et al. [54] für die GDL feststellen (siehe Kapitel 2.4.3), und der daraus resultierenden Steigung von −3,36 · 10⁻¹³ %/m² würde sich für die unkomprimierte GDL eine IP-Permeabilität von 18.2 · 10⁻¹² m² ergeben. Damit würde diese immer noch unterhalb der TP-Permeabilität liegen (Anhang B). Unter der Annahme, dass die IP-Permeabilität größer ist als die TP-Permeabilität, lässt diese Überschlagsrechnung den Schluss zu, dass die Permeabilität nicht linear mit der Kompression sinkt. Auf die Abhängigkeit wird im nächsten Kapitel näher eingegangen. Gostick et al. [68] verwendeten für ihre Messungen die strukturähnliche GDL TGP-H-090. Becker et al. [70] bestimmten für die gleiche GDL wie Hussaini und Wang [36] sogar einen vier Mal so großen IP-Permeabilitätswert (2,4 · 10⁻¹¹ m²) im Vergleich zur TP-Permeabilität.

2.4.3. Permeabilität komprimierter GDL-Materialien

Aus Kapitel 2.3.3 ging hervor, dass mit steigender Kompression das Porenvolumen und damit die Porosität der GDL sinkt. Daraus lässt sich ableiten, dass mit sinkender Porosität auch die Permeabilität sinkt.

Feser et al. [54] zeigen, dass für die gewebte GDL AvCarb 1071 bei einer Änderung der Kompression von circa 5% auf 27,5% die Permeabilität um $3,75 \cdot 10^{-11} \, \text{m}^2$ sinkt. Ähnlich verhält sich auch die Vlies-GDL SGL31BA. Die Permeabilität des Toray-Papiers TGP-H-060 sinkt von $1 \cdot 10^{-11} \, \text{m}^2$ bei einer Kompression von etwa 4% auf $5 \cdot 10^{-12} \, \text{m}^2$ bei 24% Kompression. Da-

mit ergibt sich für das Papier ein deutlich geringerer Abfall der Permeabilität bei ähnlicher Kompressionssteigerung. Dies könnte an der unterschiedlichen Steifigkeit der verschiedenen GDL-Typen liegen, wie es Radhakrishnan und Haridoss [71] feststellen. Unter Berücksichtigung der empfohlenen Kompressionsraten von bis zu 35 % [50–52] könnte bei gleichbleibender Änderungsrate die Permeabilität des Gewebes und des Vlieses kleiner sein als die des Papiers. Dies deutet darauf hin, dass bei der Verwendung verschiedener GDL-Typen auf die richtige Einstellung der Kompression zu achten ist. Aus den Daten ließe sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Kompression und der Permeabilität herstellen. Im Gegesatz dazu stellen Gostick et al. [68] für das GDL-Papier SGL 34BA und Tehlar et al. [69] für das GDL-Papier TGP-H-060 jeweils einen logarithmischen Zusammenhang zwischen Kompression und IP-Permeabilität fest. Dieser ist für das TGP-H-060 sogar unabhängig vom PTFE-Gehalt [69].

Neben der unterschiedlichen Permeabilitätsabnahme von GDL-Typ zu GDL-Typ sehen Becker et al. [70] für die GDL TGP-H-060 auch eine unterschiedliche Permeabilitätsabnahme zwischen IP und TP. Und zwar sinkt die IP-Permeabilität deutlich stärker mit zunehmender Kompression als die TP-Permeabilität. Damit erhöht sich auch der Widerstand für die Gase unter den Stegbereich und von einem zum anderen Kanal zu fließen.

Pharoah [67] zeigte den Einfluss der Permeabilitätsänderung auf den Druckverlust über das gesamte Flowfield. Dazu nutzte er das Modell eines Mäander-Flowfields mit einem Kanalquerschnitt von 1 x 1 mm und einer Länge von 40 beziehungsweise 80 mm und einer GDL-Dicke von 250 μ m. Pharoah [67] variierte die Permeabilität von $10 \cdot 10^{-14}$ bis $10 \cdot 10^{-8}$ m². Diese Variation der Permeabilität kann theoretisch auch als Kompression der GDL gewertet werden. Der Autor stellte für einen moderaten Gasfluss (Re=100) einen kritischen Permeabilitätswert von $10 \cdot 10^{-13}$ m² fest, ab dem der Druckverlust anfängt zu sinken, da mehr Gas durch die GDL fließen kann. Bei niedrigeren Werten fließt das Gas fast ausschließlich durch den Kanal und nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert an, der ohne Berücksichtigung der GDL-Eindringung dem Druckverlust durch den Strömungskanal entspräche. Mit steigendem Permeabilitätswert nähert sich der Druckverlust wieder einem asymptotischen Wert an. Dieser entspricht in etwa dem ungehinderten Gasfluss durch die GDL.

Kulkarni et al. [49] untersuchten zusätzlich zur Porositätenänderung (siehe Kapitel 2.3.3) auch die Permeabilitätsänderung. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Studien zur Permeabilitätsänderung lag der Fokus in der Studie von Kulkarni et al. [49] auf dem Vergleich der GDL-Permeabilität unter dem Steg- und Kanalbereich (Abbildung 2.6). Dafür nutzen die Autoren eine Kompressionsvorrichtung, bei der die GDL mit einer Flowfieldstruktur verpresst wird, ähnlich zu der in dieser Arbeit verwendeten Kompressionszelle (vergleiche Kapitel 3.1.2). Wie auch von anderen Gruppen [56, 68, 69] für verschiedene GDL-Materialien festgestellt, ist die IP-Permeabilität für den verpressten Bereich (Stegbereich) der Gasdiffusionselektrode ELE0201 (Johnson Matthey, UK) mit circa 8 · 10⁻¹² m² bei einer Kompression von 20 % höher als die

TP-Permeabilität mit $6.5 \cdot 10^{-12} \, \text{m}^2$ bei gleicher Kompression. Für den asymmetrischen Fall, dass sich nur auf einer Seite ein Flowfield befindet, ist die IP-Permeabilität (20 % Kompression) im Kanalbereich fast um den Faktor 4 ($30 \cdot 10^{-12} \, \text{m}^2$) größer als im Stegbereich. Die TP-Permeabilität ist bei der angegebenen Kompression nahezu identisch. Im symmetrischen Fall und einer Kompression von 20 % sind die Verhältnisse gleich, aber mit geringeren Absolutwerten (TP-Permeabilität unter dem Steg: $2 \cdot 10^{-12} \, \text{m}^2$ und IP circa $4 \cdot 10^{-12} \, \text{m}^2$).

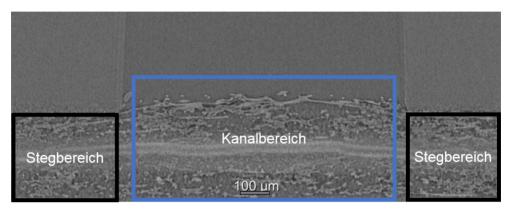


Abbildung 2.6.: 2D-Ansicht eines Tomogramms einer verpressten MEA. Stegbereich (schwarz) und Kanalbereich (blau)

2.5. Eindringung der GDL in den Strömungskanal

Aufgrund der geringen Steifigkeit der GDL wird diese durch die Verpressung und die Kanal-Steg-Struktur der Flowfieldplatte heterogen komprimiert (vergleiche Abbildung 2.6). Dadurch resultiert eine Eindringung der GDL in den Strömungskanal. In welcher Form und wie weit die GDL in den Strömungskanal eindringt und welchen Einfluss die Eindringung und die unterschiedliche Kompression der GDL im Kanal- und Stegbereich auf den Druckverlust über die Flowfieldfläche hat, wird im Folgenden näher erläutert.

Die Eindringung einer GDL haben Nitta et al. [72] für das GDL-Papier vom Typ SGL10BA mit einer Dicke von 380 μm, einem PTFE-Anteil von 5 % und einer offenen Porosität von 80 % untersucht. Dazu nutzten sie einen Aufbau aus zwei dicken Aluminiumplatten, die über vier Schrauben verschraubt werden und die GDL verpressen. Um eine präzise Kompression zu erreichen, wurden Stahllehren mit definierten Dicken von 150 bis 350 μm zwischen die Aluminiumplatten gelegt. Ein Kanal mit einer Breite von 0,6 bis 2 mm wurde in die untere Aluminiumplatte eingearbeitet. Die Eindringung wurde mit einer Messuhr bestimmt. Nitta et al. [72] stellten fest, dass die Kanalbreite keinen signifikanten Einfluss auf die Eindringtiefe hat. Des Weiteren stellen

sie die These auf, dass die GDL unter dem Kanal nahezu unkomprimiert bleibt. Bei genauerer Betrachtung der Daten (Abbildung 2.7) ist jedoch zu erkennen, das mit abnehmender Rahmendicke und damit steigender Kompression die GDL-Dicke unter dem Kanal ebenfalls abnimmt. Für einen 250 μ m dicken Rahmen verringert sich die Dicke der GDL um 10 μ m und bei einem Rahmen mit 150 μ m Dicke um 30 μ m.

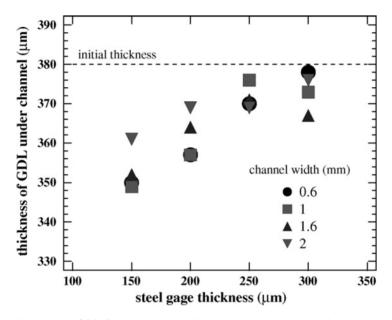


Abbildung 2.7.: GDL-Dicke unter dem Kanal bei verschiedener Kompression ²

Tötzke et al. [45] stellten für die Freudenberg-GDL H2315 hingegen sogar eine leichte Dickenzunahme von 310 μm (0 % Kompression) auf 320 μm (29 % Kompression) der GDL unter dem Kanal fest. Die Dickenzunahme im Bereich des Kanals zeigen Haase und Rauber [73] ebenfalls, ohne den GDL-Typen zu spezifizieren. Die Zu- beziehungsweise Abnahme der Dicke unter dem Kanal kann an der unterschiedlichen Struktur der GDL-Typen liegen. Die SGL-GDL ist ein Papier, wohingegen die Freudenberg-GDL ein Vlies mit einer geringeren Steifigkeit ist.

Aus den experimentellen Daten von Nitta et al. [72] ermittelten Hottinen et al. [74] eine Funktion zur Beschreibung der Eindringtiefe h(x) der Papier-GDL abhängig von der Position entlang der Kanalbreite B:

²Nachdruck von Journal of Power Sources, 171, Nitta et al., *Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer*, 26-36, Copyright(2007), mit Genehmigung von Elsevier. Nachdruck von The Lancet, 171, Nitta et al., 26-36, Copyright(2007), mit Genehmigung von Elsevier.

$$h(x) = \begin{cases} h_{comp}, & x \in A \\ 19,303147\log((x-0,0005) \cdot 10^6 + 1) \cdot 10^{-6} + h_{comp}, & x \in B \end{cases}$$
 (2.10)

 h_{comp} ist dabei die komprimierte Dicke der GDL unter dem Stegbereich A. Xu et al. [75] nehmen in ihrem Modell die Eindringform als parabolisch an:

$$\Delta h_{GDL} = \begin{cases} \Delta h(\frac{2x}{w})^2, & |x| \le \frac{w}{2} \\ \Delta h, & \frac{w}{2} \le |x| \le \frac{w+w_d}{2} \end{cases}$$
 (2.11)

 Δh ist die lokale Kompression an der Position x, w_d ist die Stegbreite und w ist die Kanalbreite.

Lai et al. [76] verwendeten ein Kohlenstoffpapier mit einer unkomprimierten Dicke von 260 µm ohne den Hersteller näher zu benennen. Zur Bestimmung der Eindringung nutzten Lai et al. [76] einen schwimmenden Balken (roter Balken in Abbildung 2.8), dessen Positionsänderung aufgenommen wurde. Anders als Nitta et al. [72] wurde statt der Dickenänderung der Anpressdruck auf die Stegfläche variiert. Bei einem Anpressdruck von 1 MPa betrug die Eindringung 40 μm. Bei einer Erhöhung des Drucks um 1 MPa auf 2 MPa stieg die Eindringung auf 65 μm und bei 3 MPa belief sich die Eindringung auf 82 µm. Im Bereich von 1 bis 3 MPa kann von einem linearen Zusammenhang zwischen Anpressdruck und Eindringtiefe gesprochen werden. Unter Berücksichtigung kleiner Anpressdrücke bis 0.5 MPa ist kein lineares Verhalten festzustellen. Lai et al. [76] geben zusätzlich den schematischen Verlauf der Dickenänderung der GDL in Abhängigkeit des Anpressdrucks an, der dem Verlauf der Eindringtiefe ähnelt. Darüber hinaus nutzen Lai et al. [76] die gewonnenen Daten für eine Simulation zur Umverteilung der Reaktanten auf eine unterschiedliche Anzahl an parallelen Kanälen in einem Flowfield. Für die Berechnung des Volumenstroms beziehungsweise des Druckverlustes entlang des Kanals verwendeten sie die Hagen-Poiseuille Gleichung. Dabei gehen sie davon aus, dass sich der hydraulische Durchmesser aufgrund der GDL-Eindringung in den Kanal reduziert. Impliziert wird von den Autoren, dass kein Gas durch die GDL strömt und dass die GDL als eine Art gerader Stempel in den Kanal eindringt, da bei der Berechnung des hydraulischen Durchmessers (siehe Gleichung (2.14)) die reduzierte Kanalhöhe der Differenz aus Kanal- und Eindringtiefe entspricht. Die analytischen Berechnungen wurden durch experimentelle Messungen validiert. Folglich haben die zum Teil implizit getroffenen Annahmen/Vereinfachungen keinen signifikanten Einfluss.

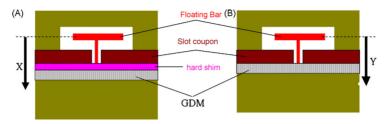


Abbildung 2.8.: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Eindringtiefe einer GDL; 3

Wie Lai et al. [76] untersuchten Saha et al. [77] den Druckverlust entlang des Kanals unter Berücksichtigung der GDL-Eindringung. Saha et al. [77] führten dazu experimentelle Versuche, analytische Berechnungen und CFD-Simulationen (CFD: Computational Fluid Dynamics) durch. Zunächst untersuchten sie den Einfluss der Porositätsänderung bei einer konstanten Permeabilität von 1.76 · 10⁻¹⁰ m² über den gesamten untersuchten Porositätsbereich. Die Simulationen ergaben, dass die Änderung der Porosität nur einen kleinen Einfluss auf den Druckverlust hat. Bei einer Änderung der Porosität von 10 auf 90 % steigt der Druckverlust von 0,39 auf 0,70 kPa. Die Annahme einer konstanten Permeabilität steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen von Gostick et al. [68], die eine Erhöhung der Permeabilität von $3\cdot 10^{-12}\,\mathrm{m}^2$ ($\epsilon=0.65$) auf $7\cdot 10^{-11}\,\mathrm{m}^2$ ($\epsilon=0.8-0.9$) gemessen haben und eine Erhöhung auf 1 \cdot 10⁻¹⁰ m² ($\epsilon=0,9$) extrapolierten. Für die GDL Toray TGP-H-060 stellten Becker et al. [70] den gleichen Zusammenhang zwischen Porosität und Permeabilität auf. Dadurch könnte sich die Bedeutung der Porositätsänderung auf den Druckverlust ändern. Bei der analytischen Bestimmung des Druckverlusts gehen die Autoren äquivalent zu Lai et al. [76] vor und bestimmten die neue Höhe des Kanals über die maximale Eindringtiefe der GDL in den Kanal. Aus ihren Bildaufnahmen der komprimierten GDL lässt sich jedoch erkennen, dass die GDL eine parabelförmige Eindringform ausbildet. Saha et al. [77] stellten, wie Lai et al. [76], fest, dass die GDL-Eindringung eine Erhöhung des Druckverlusts verursacht. Dies zeigten auch die durchgeführten Experimente. Dadurch konnten sie ihr Simulationsmodell validieren. In den CFD-Simulationen ergab der Fall, in dem sowohl das Eindringverhalten (Form und Tiefe) der GDL als auch die Änderung der Porosität und Permeabilität berücksichtigt wurde, die beste Übereinstimmung mit den Experimenten. Saha et al. [77] kommen zu dem Schluss, dass bei der Vorhersage der realen Strömungsverhältnisse im Kanal-GDL-Verbund das Eindringverhalten und die Änderung der Porosität und Permeabilität von großer Bedeutung sind.

Chippar et al. [78] untersuchten mithilfe eines Simulationsmodells ebenfalls den Einfluss der GDL-Eindringung. Sie betrachteten in ihrem 1-Kanal-Modell, wie sich beispielsweise die Sau-

³Nachdruck von Journal of Power Sources, 184, Lai et al., Channel intrusion of gas diffusion media and the effect on fuel cell performance, 120-128, Copyright(2008), mit Genehmigung von Elsevier. Nachdruck von The Lancet, 184, Lai et al., 120-128, Copyright(2008), mit Genehmigung von Elsevier.

erstoffsättigung entlang des Kanals oder die Gesamtleistung der NT-PEFC ändert. Insgesamt wurden drei Fälle simuliert. Bei Fall 1 ist die GDL unkomprimiert und es werden die Daten für die Porosität (78%) und Permeabilität (5 · 10⁻¹² m²) einer unkomprimierten GDL verwendet. Die Daten entsprechen in etwa den Daten des GDL-Papiers Toray TGP-H-060 [22]. Fall 2 berücksichtigt die Kompression und damit verbunden die Änderung der Porosität (0.675%) und Permeabilität (1,4876 · 10⁻¹⁹ m²) der GDL ohne Eindringung in den Kanal, jedoch mit variierender Porosität unter Steg und Kanal, was sich mit den Untersuchungen von Tötzke et al. [45] deckt. Im dritten Fall wird, wie auch von Lai et al. [76] und Chi et al. [79] angenommen, die GDL-Eindringung stempelförmig modelliert. Die Eindringtiefe wird aus der Differenz der Ausgangsdicke der GDL und dem Abstand der Stege berechnet. Das heißt, die Autoren gehen davon aus, dass die GDL unterhalb des Kanals nicht komprimiert wird, wie es Nitta et al. [72] experimentell zeigten. Die Simulationen ergaben, dass die inhomogene Verpressung und die Eindringung der GDL einen signifikanten Anstieg in der ungleichförmigen Stromdichteverteilung über die MEA verursachen. Zusätzlich zeigt sich in der Polarisationskurve, dass die Transportlimitierung im Vergleich zu den ersten beiden Fällen deutlich früher eintritt. Für die ersten beiden Fälle fängt der Bereich der Transportlimitierung erst bei circa 1.4 A cm⁻² und für Fall 3 bei etwa 1.0 A cm⁻² an. Auf die Auswirkungen der GDL Eindringung auf den Druckverlust über den Kanal gehen Chippar et al. [78] nicht ein.

Froning et al. [62] simulierten den Gastransport durch eine komprimierte GDL. Dafür nutzten sie die in Kapitel 2.4.1 vorgestellte Lattice-Boltzmann-Methode. Durch die steigende Kompression verschiebt sich die Gasverteilung immer weiter in den Kanalbereich, da die Transportwege unter dem Kanal zunehmend kleiner werden. Daraus ergibt sich, dass der gleiche Volumenstrom durch einen geringeren Gesamtquerschnitt fließen muss, was zu einer Erhöhung des Druckverlusts führt. Diese Simulationen stützen die Ergebnisse von Lai et al. [76], Chippar et al. [78], Saha et al. [77] und Kandlikar et al. [80], dass mit steigender GDL-Kompression der Druckverlust in einem Einzelkanal steigt. Bei den durchgeführten Simulationen wird jedoch die Eindringform nicht entsprechend der realen Eindringform modelliert. In Bildaufnahmen und Tomogrammen zeigt sich eine eher parabelförmige Eindringform der GDL unabhängig vom verwendeten Typ [68, 73, 77, 81, 82].

Radhakrishnan und Haridoss [83] stellten im Vergleich zu Lai et al. [76], Chippar et al. [78] und Saha et al. [77] fest, dass der Druckverlust über ein gesamtes Flowfield durch die Präsenz der GDL und trotz Kompression und damit verbundener Reduktion der Porosität und Permeabilität sinkt. Sie erklären die Senkung des Druckverlustes durch die zusätzlichen Pfade in der GDL, entlang derer die Gase fließen können. Dieses Phänomen ist bei einem mäanderförmigen Flowfield stärker ausgeprägt als bei einem parallelen Flowfield, da die Druckdifferenz zwischen benachbarten Kanälen größer ist. Diesen Effekt stellten Dohle et al. [84] ebenfalls fest.

Alle bisher gezeigten Studien, die sich mit der Eindringtiefe der GDL in den Strömungskanal befassten, untersuchten lediglich einen einzelnen Kanal, sodass keine Aussage über die Variation der Eindringung in mehrere Kanäle getroffen werden kann. Kandlikar et al. [80] untersuchten das Eindringverhalten in insgesamt acht Kanäle mit einer Breite von je 0,7 mm für eine PTFEbehandelte GDL von General Motors mit einer Ausgangsdicke von 230 µm und einer zusätzlichen MPL-Schicht. Für die Einstellung der Kompression nutzen die Autoren PTFE-Dichtungen mit einer definierten Dicke als Hard-Stop. Der Aufbau aus Endplatten, einer Flowfieldplatte, der PTFE-Dichtung und der GDL, sowie einer flachen Platte wurde über Schrauben verspannt und so Anpressdrücke von circa 1 MPa bis circa 10 MPa realisiert. Wie zu erwarten war, variierte die Eindringtiefe in den acht Kanälen. Für einen Druck von 1,03 MPa drang die GDL von 0,2 \pm 1,3 μ m bis 8,4 \pm 3,2 μ m in den Kanal ein. Zunächst wirkt eine Eindringung der GDL um -1,1 μ m unmöglich beziehungsweise unwahrscheinlich. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die GDL aus Fasern mit unterschiedlicher Orientierung und hoher Porosität besteht und jeweils eine Schnittebene berücksichtigt wird. Abbildung 2.9 zeigt eine 2D-Ansicht des Querschnitts einer leicht komprimierten GDL. Über den gesamten Bereich sind nur vereinzelnd Fasern zu sehen, die in den Strömungskanal eindringen. Wie von den Autoren selbst erklärt, biegt sich die Platte, wodurch der Bereich der mittleren Kanäle nicht so stark komprimiert wird, wie die äußeren. So entsteht die Möglichkeit, dass in diesen mittleren Kanälen kein Fasermaterial in den Kanal eindringt, sondern unter der gedachten Nulllinie (rote Linie) liegt. Diese Fasern liegen somit im negativen Bereich und es wird eine negative Eindringung detektiert. Für einen Kompressionsdruck von 10,34 MPa ist der Unterschied zwischen den Kanälen noch größer. Bei diesem Druck reicht die Eindringung von 74,2 \pm 1,1 μ m bis 111,0 \pm 1,6 μ m. Den Autoren fiel auf, dass die Eindringung in den äußeren Kanälen stets höher war als in den Kanälen in der Mitte. Dies führen Kandlikar et al. [80] darauf zurück, dass die Verspannung mittels Schrauben eine Biegung der Flowfieldplatte hervorruft und somit die GDL außen stärker verpresst wird als innen. Neben dem nicht optimalen Aufbau, nennen Kandlikar et al. [80] als mögliche Begründung die lokal unterschiedliche Verpressung und das GDL-Material selbst. Das bedeutet, dass die GDL-Materialien lokal variierende Eigenschaften besitzen und so unterschiedlich auf die Kompression reagieren. Zusätzlich zeigten Kandlikar et al. [80] bei Durchflussmessungen entlang der acht Kanäle, dass es aufgrund der unterschiedlichen GDL-Eindringung zu einer ungleichförmigen Verteilung des Volumenstroms auf die Kanäle kommt, wie Lai et al. [76] es auch zeigten. Basu et al. [85] kommen mit ihrem analytischen Modell zum gleichen Ergebnis. Diese Erkenntnisse zeigen die große Bedeutung der GDL-Eindringung bei der Auslegung des Flowfieldmanifolds.

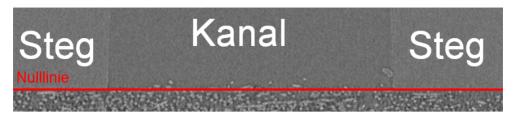


Abbildung 2.9.: Eindringung der GDL in den Strömungskanal bei geringer Kompression

Kulkarni et al. [49] untersuchten als erste die Kompression einer gesamten MEA und die Kompression zwischen zwei Flowfieldplatten. Dafür nutzten sie eine ähnliche Kompressionsvorrichtung wie Tötzke et al. [45]. Die untersuchte MEA bestand aus der Membran Nafion NRE-212 von Dupont, USA und je einer Gasdiffusionselektrode ELE0201 von Johnson Matthey, UK auf jeder Seite. Dabei geht jedoch nicht hervor, um welchen Typ von GDL es sich handelt. Aus den Tomogrammen lässt sich ausschließen, dass es sich um eine gewebte GDL handelt (Abbildung 2.10). Für die Kompressionswerte von 20, 40 und 60 % wurden jeweils Tomogramme aufgenommen, die für die Analyse der Eindringung in den Kanal genutzt wurden. Aus diesen konnte die Eindringung in den Kanal analysiert werden. Trotz einer Kanaltiefe von 1 mm ergab sich bei einer Kompression der MEA um 40 % eine Blockade des Kanals von circa 25 % für den Fall von zwei Flowfieldplatten und von circa 45 % beim Fall, dass sich auf einer Seite eine flache Platte und auf der anderen eine Platte mit integriertem Kanal (Abbildung 2.10) befand.

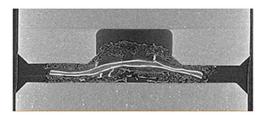


Abbildung 2.10.: Asymmetrische Verpressung einer MEA um 40 % 4

⁴Nachdruck von Journal of Power Sources, 426, Kulkarni et al., *The effect of non-uniform compression and flow-field arrangements on membrane electrode assemblies - X-ray computed tomography characterisation and effective parameter determination*, 97-110, Copyright(2019), mit Genehmigung von Elsevier. Nachdruck von The Lancet, 426, Kulkarni et al., 97-110, Copyright(2019), mit Genehmigung von Elsevier.

2.6. Einzelzellenleistung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, wirkt sich die Kompression auf die Porosität und Permeabilität der GDL aus. Daraus leitet sich die Frage ab, welchen Einfluss die Kompression auf die Zellleistung der HT-PEFC hat. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse von Radhakrishnan und Haridoss [83] und Dohle et al. [84], dass sich die Flowfieldgeometrie auf den Druckverlust über das gesamte Flowfield auswirkt. Diese Erkenntnis wirft die Frage auf, ob und wie die Flowfieldgeometrie die Zellleistung beeinflusst.

2.6.1. Einfluss der Kompression

Diedrichs et al. [15] untersuchten in einer kommerziell erhältlichen Einzelzelle die MEA Celtec® - P2100 von BASF Fuel Cell, Deutschland mit einer aktiven Zellfläche von 20.25 cm², eine MEA von FuMA-Tech GmbH (Deutschland) mit einer aktiven Zellfläche von 25 cm2 und eine MEA von Danish Power Systems Ltd. (DPS) mit einer aktiven Zellfläche von ebenfalls 25 cm². Die MEAs unterscheiden sich sowohl in der Polymermembran als auch in der verwendeten GDL. Die MEA von BASF besteht aus einer mit Phosphorsäure dotierten PBI-Gelmembran und die FuMA-Tech MEA aus einer AB-PBI Membran. Beide Hersteller verwenden eine gewebte GDL [15]. DPS lieferte eine m-PBI Membran mit einer Papier-GDL. Die Brennstoffzellentests wurden bei einer Betriebstemperatur von 160 ℃ und einer Stöchiometrie von 2 für Luft und 1,2 (BASF und DPS) beziehungsweise 1,4 (FuMA-Tech) für reinen Wasserstoff durchgeführt. Der Anpressdruck wurde stufenweise von 0.2 auf maximal 2.5 MPa erhöht und jeweils eine Polarisationskurve aufgenommen. Für die MEAs von BASF und DPS zeigen Diedrichs et al. [15], dass die Zellleistung mit steigendem Anpressdruck sinkt, ohne ein globales Maximum zu erreichen. Der Anpressdruck von 0.2 MPa bildet das lokale Maximum. Dieser Verlauf ist unabhängig von den getesteten Flowfields (siehe Kapitel 2.6.2). Die Autoren begründen diesen Spannungsabfall durch einen erhöhten Wasserstoff-Crossover, der durch die Dickenabnahme der Membran ab 1.5 MPa begünstigt wird. Diese Verstärkung ist vor allem bei kleinen elektrischen Strömen zu beobachten. Weiter wird die Bildung von elektrischen Kurzschlüssen verstärkt. In einer vorherigen Studie stellten Diedrichs und Wagner [14] fest, dass für das Pin-Flowfield die Transportlimitierung für Luft über den gesamten Anpressdruckbereich steigt, wobei für den 5-fach Mäander diese erst bei Drücken oberhalb des maximalen Anpressdrucks von 2.5 MPa auftritt. Gleichzeitig sinkt der elektrische Kontaktwiderstand über den gesamten untersuchten Druckbereich von 0,2 bis 2,5 MPa. Die Reduktion des Kontaktwiderstands kann somit die steigende Transportlimitierung nicht kompensieren. Für die MEA von FuMA-Tech stellen Diedrichs et al. [15] zunächst einen Anstieg der Zellleistung bis zu einem Anpressdruck von 1 MPa und damit verbunden einen optimalen Anpressdruck fest. Dieser optimale Anpressdruck gilt für die spezifische Kombination aus MEA und Flowfieldgeometrie. Im Vergleich zu der BASF-MEA bilden sich keine signifikanten elektrischen Kurzschlüsse über dem untersuchten Druckbereich aus.

Bis auf die oben genannten Studien [14, 15] sind keine weiteren Untersuchungen im Bereich der HT-PEFC bekannt, die sich mit der Abhängigkeit des Anpressdrucks auf die Zellleistung beschäftigt haben. Im Bereich der NT-PEFC hingegen sind einige Studien bekannt. Chang et al. [86], Knöri und Schulze [87], Wen et al. [88], Gatto et al. [89] und Irmscher et al. [90] zeigen für unterschiedliche MEAs beziehungsweise GDL-Typen, dass ein optimaler Anpressdruck im Hinblick auf eine maximale Zellleistung existiert.

2.6.2. Einfluss der Flowfieldplattengeometrie

Bei Angabe des Verpressdrucks wird dieser oft auf die aktive Zellfläche bezogen angegeben. Der Druck, den die MEA und im Besonderen die GDL erfährt, hängt von der Stegfläche und damit der Flowfieldplattengeometrie ab. Der Anteil der Stegfläche reicht beispielsweise von 38 % für ein Pin-Typ-Flowfield bis zu 53 % für einen 5-fach Mäander [14]. Dabei ist nicht nur die Anzahl an Kanälen von Bedeutung, sondern auch die Kanalbreite.

Diedrichs und Wagner [14] untersuchten neben dem Einfluss der Kompression (Kapitel 4.1) auch den Einfluss des Flowfielddesigns auf die Zellleistung. Für ihre Studie nutzten sie zum einen ein Pin-Typ-Flowfield mit guadratischen Pins und einer Kanalbreite von 1,5 mm. Die daraus resultierende Stegfläche beträgt 9.49 cm² bei einer aktiven Zellfläche von 25 cm². Zum anderen wurde ein 5-fach Mäander mit einer Kanalbreite von 1 mm verwendet. Bei gleicher aktiver Zellfläche ist die Steafläche bei diesem Design um 3.86 cm² größer. Für die Studie wurden sowohl Polarisationskurven als auch Impedanzmessungen bei einer Zelltemperatur von 160 °C durchgeführt. Beim Vergleich der iR-korrigierten Polarisationskurven für verschiedene Anpressdrücke stellten Diedrichs und Wagner [14] fest, dass mit steigendem Anpressdruck die Leistung der Zelle abnimmt. Für das Mäander-Flowfield hingegen ist ein solcher Trend nicht festzustellen. Daraus folgern Diedrichs und Wagner, dass eine signifikante Transportlimitierung für das Mäander-Flowfield erst oberhalb von 2,5 MPa auftreten wird. Bei dieser Erkenntnis ist jedoch zu beachten, dass die Stegfläche des Mäander-Flowfields größer ist als beim Pin-Flowfield, sodass der effektive Anpressdruck auf die GDL für das Mäander-Flowfield kleiner ist. Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie konnten Diedrichs und Wagner [14] die Transportlimitierung quantitativ untersuchen. Wie bei den korrigierten Polarisationskurven, zeigte sich für das Pin-Flowfield auch bei den Impedanzmessungen (Stromdichte: 0,3 A cm⁻²), dass der Diffusionswiderstand mit höherem Anpressdruck steigt. Für das Mäander-Flowfield ergab sich aus den Impedanzmessungen, dass der Diffusionswiderstand zwischen 0,2 und 0,5 MPa sinkt und bis 1 MPa konstant bleibt. Das heißt, die Reaktanten können ungehinderter zur Katalysatorschicht gelangen. Bei Wiederholungsmessungen stellten sie sogar fest, dass der Diffusionswiderstand für das Mäander-Flowfield bei einer Stromdichte von 0,3 A cm⁻² bis zu 1 MPa sinkt.

Laut den Autoren ist eine mögliche Erklärung für die Reduktion des Widerstands, die Reduktion des Wegs, den das Gas vom Kanal zur Katalysatorschicht zurücklegen muss. Weiter erklären sie, dass ab einem bestimmten Punkt die Region unterhalb des Stegs so stark verpresst wird, dass das Gas mehr und mehr gehindert wird in diesen Bereich zu fließen. Aus diesen Erkenntnissen schlussfolgern Diedrichs und Wagner [14], dass dieses Phänomen beim Pin-Flowfield unterhalb der untersuchten 0,2 MPa liegen muss. Darüber hinaus gehen die Autoren davon aus, dass selbst bei der Berücksichtigung des realen Anpressdrucks auf die GDL dieser Umkehrpunkt für das Pin-Flowfield bei kleineren Anpressdrücken als beim Mäander-Flowfield liegen wird, da sich beim Pin-Flowfield bevorzugte Pfade ausbilden und damit ein großer Teil der MEA nicht ausreichend versorgt wird. Die Ausbildung solcher bevorzugter Pfade zeigen Guo et al. [91] in ihren Strömungssimulationen.

Lobato et al. [92] untersuchten ebenfalls ein Pin-Typ- und ein Mäander-Flowfield. Darüber hinaus untersuchten sie ein Flowfield mit parallelen Kanälen und ein Interdigitated-Flowfield. Bei allen Designs betrug die Kanalbreite 1,5 mm, die Kanaltiefe 1 mm und die Stegbreite 2 mm. Im Vergleich zu Diedrichs und Wagner [14] war die aktive Zellfläche mit 49 cm² fast doppelt so groß. Die MEA bestand aus einer PBI Membran und Gasdiffusionselektroden, die aus dem Toray-Papier TGP-H-090 bestanden. Die Versuche wurden bei einer Zelltemperatur von circa 125 ℃ durchgeführt. Die schlechteste Leistung zeigte das Parallel-Flowfield mit einer maximalen Leistung von circa 0.07 W cm⁻² bei einer Stromdichte von 0.2 A cm⁻². Die beste Leistung wurde mit dem Pin-Typ-Flowfield erreicht (circa 0.095 W cm⁻² bei 0.3 A cm⁻²). Bei einer Verdoppelung des Luftvolumenstroms auf 724 sccm zeigten bis auf das Parallel-Flowfield alle Flowfielddesigns eine ähnliche maximale Leistung von circa 0,1 W cm⁻² bei 0,35 A cm⁻². Aus den simultan gemessenen Stromdichteverteilungen ist laut den Autoren keine Transportlimitierung für das Pin-, das Interdigitated- und das Mäander-Flowfield zu erkennen. Allerdings machen Lobato et al. [92] keine Angaben zur Kompressionsrate der MEA. Um nicht nur den Einfluss des Flowfieldplattendesigns sondern auch der Kanalgeometrie auf die Zellleistung zu untersuchen, führten Lobato et al. [93] Versuche mit vier verschiedenen Mäander-Flowfields durch. Die Kombinationen aus Kanalbreite und -tiefe sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Für alle vier Designs wird sowohl die aktive Zellfläche als auch die Anzahl an parallelen Kanälen konstant gehalten. Durch die Verbreiterung der Kanäle sinkt die Stegfläche. Die Autoren stellten fest, dass eine größere Kanaltiefe keinen Einfluss auf die Zellleistung besitzt und ein breiterer Kanal eine leichte Verbesserung der Zellleistung hervorruft. Sie begründen die Verbesserung damit, dass durch die größere Kanalfläche ein größerer Teil der Elektrode abgedeckt wird.

Nachdruck von Journal of Power Sources, 196, Lobato et al., Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, 4209-4217, Copyright(2011), mit Genehmigung von Elsevier. Nachdruck von The Lancet, 196, Lobato et al., 4209-4217, Copyright(2011), mit Genehmigung von Elsevier.

Kanalbreite /mm	Kanaltiefe /mm
1,5	1
1,5	1,5
2	1
2	1.5

Tabelle 2.1.: Kombinationen aus Kanalbreite und -tiefe 5

Taccani und Zuliani [94] fanden ebenfalls heraus, dass das Flowfield mit parallelen Kanälen schlechtere Zellleistungen zeigte als ein Mäander-Flowfield. Sie begründen dies mit einer schlechten Gasverteilung über der aktiven Zellfläche. Beim Vergleich eines Mäander-Flowfields mit fünf (Kanalbreite 1 mm) beziehungsweise vier (Kanalbreite 1,5 mm) parallelen Kanälen erzielte der 5-fach Mäander leicht höhere Zellleistungen als der 4-fach Mäander (unter 3,5 % [94]). Beim 5-fach Mäander macht die Stegfläche 50 % der aktiven Zellfläche aus und beim 4-fach Mäander 41 %. Wie Lobato et al. [92] geben auch Taccani und Zuliani [94] keinen Wert für die Kompression der MEA an.

Neben einem Mäander nahmen Liu et al. [95] Polarisationskurven für ein spiralförmiges Flowfield (Abbildung 2.11) auf. Die aktive Zellfläche von 9.1 cm2 für das Spiral-Flowfield ist etwas kleiner als die aktive Zellfläche für den 3-fach Mäander mit 14,4 cm². Die Kanal- und Stegbreiten betrugen je 1 mm. Beim Vergleich des Mäander-Flowfields (Kanaltiefe 1 mm) mit dem Spiral-Flowfield gleicher Kanaltiefe zeigte das Spiral-Flowfield eine deutlich bessere Leistung. Bei einer Stromdichte von 0,4 A cm⁻² war die Spannung für das Spiral-Flowfield um fast 100 mV höher. Nach einem 1000 h-Versuch blieb die Zellleistung mit Spiral-Flowfield nahezu konstant wohingegen die Leistung für das Mäander-Flowfield stark sank (um 80 mV bei 200 mA cm⁻²). Die Autoren erklären den Spannungsabfall des Mäander-Flowfields über die Zeit mit der Zunahme des Aktivierungswiderstands. Als Erklärung für die gute Leistung des Spiral-Flowfields geben die Autoren die Gasverteilung über die aktive Zellfläche und die homogene Stromdichteverteilung, ermittelt aus einer CFD-Simulation, an. Im Spiral-Flowfield ist der Weg, den das Gas durch den Kanal zurücklegt, bis es den benachbarten Kanal erreicht, länger als beim Mäander-Flowfield. Da der Druckverlust Δp proportional zur Länge ist (Gleichung (2.12) [96]), ist der Unterschied der statischen Drücke benachbarter Kanäle im Spiral-Flowfield größer, wodurch ein Kurzschlussstrom der Gase von einem Kanal zum anderen begünstigt wird.

Gerader Kanal:
$$\Delta p = \frac{\rho \cdot v^2}{2} \cdot \frac{l}{d} \cdot \lambda \cdot \phi \tag{2.12}$$

90° Biegung:
$$\Delta p = \frac{\rho \cdot v^2}{2} \cdot \xi \tag{2.13}$$

Mit:

- Dichte ρ
- Geschwindigkeit v
- Kanallänge l
- Hydraulischer Durchmesser d
- Rohrreibungszahl λ
- Widerstandsbeiwert φ (Abweichung vom Kreisquerschnitt)
- Widerstandsbeiwert ξ (Krümmer)

$$d = \frac{4A}{U} \tag{2.14}$$

Mit:

- Querschnittsfläche A
- Kanalumfang U

Da der Druckverlust über die Zelle nicht unwesentlich für die Systemleistung ist, variierten Lobato et al. [92] die Kanaltiefe des Spiral-Flowfields (0,5/1/3 mm). Nach der Einfahrprozedur (70 h) zeigte das Spiral-Flowfield mit einer Kanaltiefe von 1 mm die beste Leistung und mit einer Kanaltiefe von 0,5 mm die schlechteste Leistung. Ein Faktor ist die Reduktion des Ohm'schen Widerstands mit der Verkleinerung der Kanaltiefe. Liu et al. [95] geben als Erklärung an, dass mit sinkender Kanaltiefe der Wasserdampfanteil steigt, wodurch die Phosphorsäure verdünnt wird und zu einer erhöhten Protonenleitfähigkeit führt.

⁶Neu veröffentlicht mit der Genehmigung von IOP Publishing, from *Effect of Spiral Flow Field Design on Performance and Durability of HT-PEFCs*, Liu et al., 160, Copyright(2013)

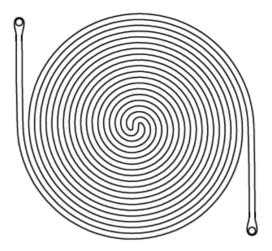


Abbildung 2.11.: Spirales Flowfield⁶

Neben dem eigentlichen Flowfielddesign, das im Regelfall für die Anoden- und Kathodenseite identisch ist, kann die Orientierung zueinander einen Einfluss auf das Alterungsverhalten einer Brennstoffzelle haben, wie in Kapitel 2.1 bereits erläutert wurde [18]. In diesem Fall war die unterschiedliche Orientierung der Kanäle beabsichtigt. Arlt et al. [97] untersuchten den Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Membranstruktur im Synchrotron. Dabei stellten sie fest, dass die geraden Teilstücke der Mäanderstruktur der Anoden- und Kathodenseite nicht exakt gegeneinander ausgerichtet waren und sich so ein kleiner Versatz bildete. Diesen erklärten sie durch die Toleranz beim Assemblierungsprozess der Brennstoffeinzelzelle. Darüber hinaus stellen sie die Hypothese auf, dass der geringe Versatz der Flowfieldplatten keinen signifikanten Einfluss auf die Zellleistung hat, da der Versatz im Vergleich zur Flowfielddimension klein ist. Werden dazu die Ergebnisse von Liu et al. [48] herangezogen, kann ein solcher Versatz die Membran deformieren und so die lokale Belastung auf die Membran erhöhen. Liu et al. [48] führten basierend auf einem Finite-Elemente-Analyse-Modell Simulationen und statistische Analysen durch, um die Ausfallwahrscheinlichkeit zu berechnen. Ziel war es unter anderem die maximale Verschiebung zu bestimmen, bei der die Ausfallwahrscheinlichkeit einen kritischen Wert noch unterschreitet. Dabei wurde die Anzahl an gestapelten Zellen von eins bis drei variiert. Je höher die Anzahl an gestapelten Zellen ist, umso kleiner darf der Versatz sein. Für drei Zellen darf der Versatz maximal 0,037 mm und für eine Zelle maximal 0,05 mm betragen. Aus der Synchrotronaufnahme (Abbildung 2.12) von Arlt et al. [97] ist zu erkennen, dass der Versatz etwa 0,1 mm beträgt und damit über der maximal erlaubten Verschiebung liegt. In der kurzen Betriebszeit von unter 100 h konnten Arlt et al. [97] keinen Ausfall der Zelle beobachten.

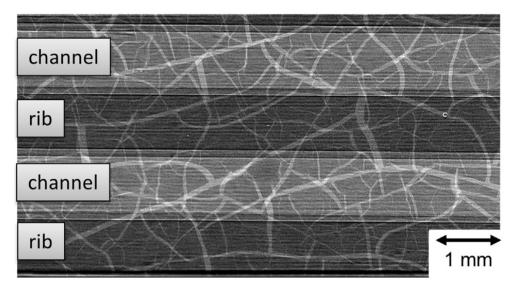


Abbildung 2.12.: Synchrotronaufnahme eines Ausschnitts einer Einzelzelle mit Versatz der Flowfieldplatten⁷

Markötter et al. [98] sahen bei ihrer Zelle im Synchrotron ebenfalls, dass die Kanäle nicht exakt übereinander lagen. Auch sie schenkten dem Versatz keine weitere Beachtung.

Liu et al. [48] betrachteten zusätzlich die Änderung der Druckverteilung aufgrund des Versatzes. Sie stellten fest, dass bei einer exakten Assemblierung der Flowfieldplatten die Druckverteilung unter dem Steg nahezu homogen ist. Durch die Verschiebung der Flowfieldplatten wird die Druckverteilung inhomogener und es werden Spannungsspitzen erzeugt. Diese steigen von 1,89 MPa auf 2,38 MPa. Für die insgesamt drei Steg-Steg-Bereiche, die untersucht wurden, zeigt sich, dass sich die Druckverteilung wiederholt.

2.7. Zusammenfassung

Als Bindeglied zwischen der Katalysatorschicht und der Flowfieldplatte erfüllt die GDL wichtige Funktionen in der HT-PEFC. Eine dieser Funktionen ist die homogene Verteilung der Reaktanten auf die gesamte aktive Zellfläche. Dafür stehen in der GDL Poren zur Verfügung, durch die die Gase fließen. Durch das Verpressen aller Komponenten der HT-PEFC wird durch die geringe Steifigkeit der GDL gegenüber den anderen Komponenten diese am stärksten komprimiert.

Nachdruck von Journal of Power Sources, 246, Arlt et al., Synchrotron X-ray radioscopic in situ study of high-temperature polymer electrolyte fuel cells - Effect of operation conditions on structure of membrane, 290-298, Copyright(2014), mit Genehmigung von Elsevier. Nachdruck von The Lancet, 246, Arlt et al., 290-298, Copyright(2014), mit Genehmigung von Elsevier.

Die in der Literatur am häufigsten verwendeten GDL-Typen sind Papiere, Vliese und Gewebe. Je nach GDL liegen die Porositäten im unkomprimierten Zustand im Bereich von circa 55 bis 69 % für Vlies-GDLs, im Bereich von 44 bis 89 % für Papier-GDLs und im Bereich von 75 bis 85 % für Gewebe. Es zeigt sich, dass bei der Verwendung unterschiedlicher Messverfahren unterschiedliche Porositäten für die gleiche GDL bestimmt werden. Auch bei der Verwendung der gleichen Messmethode durch verschiedene Forschergruppen ergeben sich Porositätsunterschiede von bis zu 17 %-Punkten. Für die Bestimmung der Porosität unter Kompression kommen in der Literatur Computertomographen (CT) zum Einsatz. Mit diesen lassen sich 3D-Modelle der verschiedenen GDLs erstellen und über ein Postprocessing die Porosität bestimmen.

Wie auch bei der Bestimmung der Porosität einer unkomprimierten GDL, ergeben sich im Fall der komprimierten GDL ebenfalls unterschiedliche Ergebnisse. Für die Papier GDLs wird meist ein linearer Zusammenhang zwischen der Kompression und der Porosität angegeben. Für eine Kompression von 32 % sinkt die Porosität von 78 % im unkomprimierten Zustand auf 55 %. Für die Vlies-GDL H2315 von Freudenberg wird von verschiedenen Gruppen sowohl ein linearer als auch ein nicht linearer Zusammenhang festgestellt.

Da in der Brennstoffzelle die GDL beziehungsweise die MEA nicht ausschließlich flächig komprimiert wird, wurde auch die inhomogene Kompression der GDL untersucht. Es zeigt sich, dass beim Vlies die Porosität und die Permeabilität unter dem Kanalbereich sogar ansteigt und dadurch mehr Porenvolumen für das Gas zur Verfügung steht. Für das Papier wird kein oder nur ein leichter Anstieg festgestellt. Für den Stegbereich, der der homogenen Verpressung entspricht, zeigt sich, dass die Permeabilitäten unter Kompression der Vlies- und Gewebe-GDLs stärker sinken als die der steiferen Papier-GDLs. Eine Variation der Kanalbreite wird nicht vorgenommen, sodass keine Aussage über die Abhängigkeit der Porosität oder Permeabilität von der Kanalbreite getroffen werden kann.

Ein Vergleich der Ergebnisse sowohl für die Änderung der Porosität als auch der Permeabilität ist nur bedingt möglich, da von einigen Gruppen die relative Dickenänderung und von anderen Gruppen der Kompressionsdruck angegeben wird. Der Vergleich mit Angabe des Kompressionsdrucks ist insofern schwierig, da dieser von der Fläche abhängt, die komprimiert wird.

Simulationen und Experimente zeigen, dass sowohl die Eindringtiefe der GDL als auch die Eindringform einen Einfluss auf den Druckverlust über die gesamte Zelle und die Leistung der HT-PEFC haben. Bei den Simulationen wird die Eindringform überwiegend als stempelförmig angenommen und entspricht so nicht der realen Eindringform. Aus den Bildaufnahmen kann diese eher als parabelförmig interpretiert werden. Aus Simulationen wird jedoch deutlich, dass die Eindringform einen Einfluss auf den Druckverlust und die Zellleistung haben kann, sodass hier noch Forschungsbedarf besteht.

In den meisten Studien wird die Eindringtiefe für einen einzelnen Kanal bestimmt, wodurch keine Aussage über die Variation zwischen verschiedenen Kanälen getroffen werden kann. Bei der Studie, die Eindringtiefe für mehrere Kanäle untersucht, wird deutlich, dass die Eindringtiefe sehr unterschiedlich sein kann. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Bereiche der GDL mit höheren Eindringtiefen stärker komprimiert wurden als die mit geringerer Eindringtiefe. Die variierende Eindringtiefe beeinflusst den Druckverlust über einen Kanal und damit die Verteilung der Gase auf die Strömungskanäle des Flowfields und sollte deshalb weiter untersucht werden.

Den Einfluss der Kompression auf die Zellleistung der HT-PEFC zeigen lediglich zwei Studien mit dem Ergebnis, dass über einen Anpressdruckbereich von 0,2 bis 2,5 MPa kein globales Maximum vorhanden ist. Dies gilt sowohl für eine Papier- als auch eine Gewebe-GDL. Wird die Flowfieldgeometrie variiert, kann ein globales Maximum gemessen werden. Hier zeigt sich, dass weitere Untersuchungen durchgeführt werden sollten.

Es konnte weiter festgestellt werden, dass sowohl der Druckverlust als auch die Zellleistung von der Flowfieldgeometrie abhängig ist. So kann eine erhöhte Druckdifferenz zwischen zwei benachbarten Kanälen die Gasversorgung unter dem Stegbereich verbessern und zu höheren Zellleistungen führen.

Bei den Simulationen und Kompressionsversuchen wurde immer angenommen, dass die Kanäle perfekt übereinander liegen und dass sich die Membran nicht wellt. Dadurch wird außer Acht gelassen, dass bei der Assemblierung einer Brennstoffzelle Toleranzen vorhanden sind, die eine so genaue Ausrichtung der Kanäle zueinander nicht möglich machen. In einer Simulation konnte eine Forschergruppe zeigen, dass ein Versatz der Kanäle zu Spannungsspitzen in der Membran und damit wahrscheinlicher zum Ausfall dieser führen kann. Mit steigender Anzahl an gestapelten Zellen sinkt der maximal erlaubte Versatz. Ob der Versatz der Kanäle auf Anodenund Kathodenseite Auswirkungen auf die Zellleistung hat, wurde bislang nicht untersucht.

Darüber hinaus wird in der Literatur immer der Fall betrachtet, dass auf der Anoden- und Kathodenseite die gleiche Flowfieldgeometrie verwendet wird.

In dieser Arbeit soll mit Hilfe eines Computertomographen systematisch die Porosität und Permeabilität für die drei verschiedenen GDL-Typen Vlies, Papier und Gewebe unter Kompression und für zwei verschiedene Kanalbreiten bestimmt werden. Dabei wird auch zwischen dem Kanal- und Stegbereich unterschieden werden. Diese Daten werden darüber hinaus dafür genutzt, um das Eindringverhalten unter Kompression zu untersuchen.

In der Literatur wurde der Einfluss der Flowfieldplattenverschiebung lediglich in Hinblick auf die Ausfallwahrscheinlichkeit der Brennstoffzelle untersucht. Es wurden keine Ex-Situ-Versuche und Zellmessungen durchgeführt. Diese werden in dieser Arbeit für zwei kommerziell erhältliche MEAs durchgeführt.

Im Vergleich zur NT-PEFC wurde bislang nur vereinzelt der Einfluss der Kompression auf die Leistung der HT-PEFC gezeigt und damit verbunden, ob es einen optimalen Anpressdruck beziehungsweise eine optimale Kompression gibt. Neben der Variation des Anpressdrucks wird auch die Flowfieldgeometrie variiert, um eine mögliche Abhängigkeit der optimalen Verpressung von der Flowfieldgeometrie zu zeigen.

3. Methodenentwicklung

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit genutzten Methoden zur Bestimmung des Kompressionsverhaltens der verwendeten Gasdiffusionslagen erläutert. Mit den gewählten Methoden kann die Porosität und Permeabilität der GDLs ermittelt werden, wie auch das Eindringverhalten der GDL in den Strömungskanal einer Brennstoffzelle. Mit der Beschreibung der Methoden geht die Beschreibung der Versuchsdurchführung einher.

3.1. Kompression der GDL

Wie aus den Grundlagen (Kapitel 2) bekannt, ist für den Betrieb einer Brennstoffzelle ein Verpressen der einzelnen Komponenten notwendig. Aufgrund der geringen Steifigkeit der GDL im Vergleich zu den anderen Komponenten, wird vor allem die GDL bei der Assemblierung einer Brennstoffzelle komprimiert. Um die Auswirkungen der Kompression zu untersuchen, sollen sowohl ex-Situ-Versuche als auch Brennstoffzellenversuche durchgeführt werden.

3.1.1. Ex-Situ

In der vorliegenden Arbeit werden drei unterschiedliche GDL-Typen verwendet. Dabei handelt es sich um eine Vlies-GDL mit der Bezeichnung H2315 C2 von Freudenberg FCCT SE & Co. KG, das Kohlefaserpapier TGP-H-060 von Toray Industries Inc. und der gewebten GDL AvCarb 1071HCB von AvCarb Material Solutions. In vorangegangen Arbeiten am Institut für Energie-und Klimaforschung (IEK), IEK-3: Elektrochemische Verfahrenstechnik wurden bereits Ex-Situ-Kompressionsversuche mit dem GDL Material H2315 durchgeführt [43, 45, 99]. Zudem ist dieser GDL Typ auch Gegenstand der Forschungsaktivitäten der jüngeren Vergangenheit. Atkinson et al. [41] untersuchten die Morphologieänderung der GDL in einem CT und übertrugen die Erkenntnisse auf die Änderung der Zellleistung einer NT-PEFC unter variierender Kompression. Zenyuk et al. [42] nutzten ebenfalls ein CT um die Änderung der Porosität und der Porenradienverteilung unter Kompression zu untersuchen. Xu [100] maß die Gastransporteigenschaften und Xu et al. [75] simulierten den Wasserstransport in einer inhomogen verpressten GDL. Qiu et al. [101] konzentrierten sich auf die Änderung des elektrischen Widerstands bei variierender Kompression.

In Abbildung 3.1 sind 3D Aufnahmen der verwendeten GDL Materialien dargestellt und Tabelle 3.1 fasst die Spezifikationen der einzelnen GDLs zusammen. Da zum Teil nicht alle Parameter von den Herstellern angegeben werden, werden die fehlenden Daten mit Angaben aus der Literatur ergänzt.

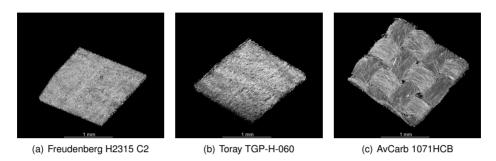


Abbildung 3.1.: Computertomogramm-Aufnahmen der drei GDL Materialien

Tabelle 3.1.: Spezifikationen der verwendeten GDL-Materialien

	Freudenberg H2315 C2	Toray TGP-H-060 [33]	AvCarb 1071 HCB
Dicke	255 μm [102]	190 μm	356 μm @ 1 PSI [103]
Porosität 78 % (H2315) [45]		78%	64,9 % [104]
Permeabilität	6,67 · 10 ⁻¹² m ² (H2315) [62]	6.15 · 10 ⁻¹² m ² [29]	2,36 · 10 ⁻¹¹ m ² [104]

Für die ex-Situ-Versuche werden zwei unterschiedliche Verpressvorrichtungen verwendet. Die erste Vorrichtung war am Institut vorhanden und wurde von Tötzke et al. [43] in seinen Veröffentlichungen verwendet [43, 45, 99]. Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau der Zelle, die aus einem Hohlzylinder, in den verschiedene Komponenten eingeschraubt werden können, besteht. Diese Komponenten sind eine Hülse (D rechts), in die eine Schraube (D links) eingeschraubt wird, an die sich der Stempel (C rechts) mit integriertem Kanal anschließt. Von der Unterseite wird ein Fuß (C links) mit planer Oberfläche in den Zylinder eingeschraubt, auf den die zu untersuchende Probe gelegt wird. Mittels Schraube wird der Stempel vertikal in Richtung des Fußes gedrückt und so die Probe komprimiert. Durch den vertikalen Verfahrweg des Stempels wird eine Torsion der Probe vermieden. Der Fuß und der Stempel bilden bei dieser Zelle die Kanal-Steg-Struktur der beiden Flowfieldplatten einer Brennstoffzelle ab. Im Speziellen wird der Teilbereich betrachtet, bei dem der Kanal der einen Seite auf den Steg der anderen Seite trifft, wie es bei einer Kreuzstromführung der Gase auftreten kann (vergleiche Kapitel 2.1 Abbildung 2.2(c)). Durch das Feingewinde mit einer Steigung von 200 µm pro Umdrehung lässt sich die Kompression in feinen Stufen einstellen. Ein Nachteil des feinen Gewindes wird bei höheren Kompressionsraten von über 30 % für Kohlenstoffpapier und über 25 % beim Kohlenstoffvlies deutlich. Ab diesen Kompressionswerten wird die benötigte Kraft, um die Probe weiter

zu komprimieren so groß, dass eine Beschädigung des Gewindes droht. Die dadurch hervorgerufene Einschränkung besteht insofern, dass extreme Kompressionswerte, wie sie Kulkarni et al. [49] untersuchten, nicht eingestellt werden konnten. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt, werden von den Herstellern Kompressionswerte für die MEA zwischen 15 und 35 % empfohlen [50–52]. Dadurch ist der hier erreichbare Kompressionsbereich für die Untersuchung realer Kompressionswerte ausreichend.

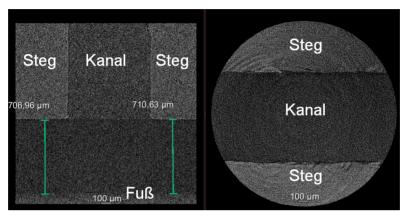


Abbildung 3.2.: Kompressionsvorrichtung mit einseitiger Kanalstruktur; A: Zelle im zusammengebauten Zustand, B: transparente Ansicht der Zelle mit den wesentlichen Komponenten, C: Fuß der Zelle (links) und Stempel mit integriertem Kanal (rechts), D: Schraube und Hülse zur Einstellung der Kompression, E: Detailansicht des Feingewindes⁸

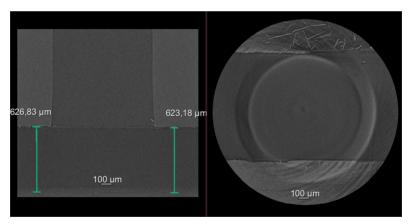
Der Durchmesser des Stempels sowie der Auflagefläche des Fußes beträgt jeweils 8 mm, was auch dem Probendurchmesser entspricht. In ihren Untersuchungen verwendeten Tötzke et al. einen Stempel mit einer Nutbreite (Kanalbreite) von 0,8 mm. Um zusätzlich den Einfluss der Kanalbreite zu untersuchen, wurden zwei weitere Stempel mit Nutbreiten von 1,0 und 1,6 mm gefertigt. Mit diesem Aufbau lassen sich die Auswirkungen sowohl der Kompression als auch der unterschiedlichen Kanalbreiten auf die Morphologie der GDL untersuchen.

Vor der Durchführung der ex-Situ-Versuche wurde für beide Stempel jeweils ein Tomogramm der Zelle ohne eingelegte Probe aufgenommen. Mit dieser Leermessung kann überprüft werden, ob die beiden Stege des jeweiligen Stempels den gleichen Abstand zum Boden besitzen. Ist dies nicht der Fall, muss dies bei der Berechnung der Kompression der MEA berücksichtigt werden. Abbildung 3.3 zeigt je eine 2D Ansicht der Leermessungen für die Stempel mit 0,8 und 1 mm Kanalbreite.

⁸Nachdruck von Rev Sci Instrum, 86, Tötzke et al., A dedicated compression device for high resolution X-ray tomography of compressed gas diffusion layers, 043702, Copyright(2015), mit Genehmigung von AIP Publishing.



(a) 0,8 mm Kanal



(b) 1,0 mm Kanal

Abbildung 3.3.: Leermessungen für die Kompressionszelle 1

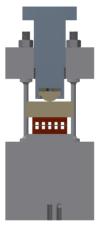
Es ist zu erkennen, dass die Stege des 0,8 mm-Stempels (Abbildung 3.3(a)) und die des 1,0 mm-Stempels (Abbildung 3.3(b)) jeweils um knapp 3,5 μm versetzt sind.

Durch den spezifischen Aufbau der oben beschriebenen Kompressionszelle, bei dem die Probenaufnahme in den Hohlzylinder eingeschraubt wird, ist es nur schwer eine Kanalstruktur auf beiden Seiten der Probe zu realisieren, sodass eine genaue Ausrichtung der beiden Kanäle zueinander gewährleistet ist.

Mit der neu entwickelten Kompressionsvorrichtung, die in Abbildung 3.4 gezeigt ist, sollen sowohl gleichzeitig mehrere Kanäle auf einer Seite untersucht werden als auch der Fall, dass die MEA durch zwei Kanalstrukturen verpresst wird. Den Rahmen der Zelle bilden der Fuß und der Deckel, die über vier Stahlstangen verbunden sind. Im Deckel befindet sich ein M24 Gewinde, in das eine Schraube eingeschraubt werden kann. In die Schraube ist ein Keramikeinsatz integriert, der über ein Axial-Nadellager gelagert wird. Durch das Axial-Nadellager wird verhindert, dass bei der Verpressung Torsionskräfte auf die Probe wirken. Um eine homogene Verpressung der Probe zu gewährleisten, ist der Keramikeinsatz mit einer Halbkugel ausgeführt. So kann sichergestellt werden, dass bei einer leichten Kippstellung der Schraube die Richtung des Krafteintrags orthogonal zur Probe ist. Weiter schließt sich der Keramikkugel ein weiterer Keramikblock an, der die Schraubenkraft über die Fläche der Flowfieldplättchen verteilt.







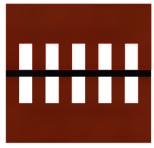
(b) Schnitt durch das CAD-Modell

Abbildung 3.4.: Kompressionszelle 2

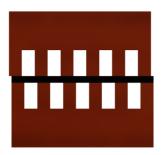
In Hinblick auf die Untersuchung des Kompressionsverhaltens der MEA unter Verwendung eines Computertomographen, wurden die Flowfieldplättchen aus Polyetheretherketon (PEEK) hergestellt. Im Vergleich zu Stahl mit einer Dichte von 7,8 g cm⁻³ [96] absorbiert PEEK mit einer

Dichte von 1,31 g cm⁻³ [106] Röntgenstrahlen schlechter. Dadurch kann der Bereich im Kanal besser untersucht werden (siehe Kapitel 3.2).

Die aus PEEK gefertigten Flowfieldplättchen sind 10 mm lang ("Kanallänge") und 5 mm hoch. Jedes Flowfieldplättchen besteht aus fünf parallelen Kanälen mit einer Kanaltiefe von 2 mm, die einen kleinen Abschnitt eines gesamten Flowfields repräsentieren sollen.



(a) Oberes Flowfield: 1 mm Kanalund Stegbreite; Unteres Flowfield: 1 mm Kanal- und Stegbreite



(b) Flowfieldplättchen wie 3.5(a); Gegeneinander verschoben



(c) Oberes Flowfield: 1 mm Kanalund Stegbreite; Unteres Flowfield: 2 mm Kanal- und Stegbreite

Abbildung 3.5.: Variationen der Flowfieldplättchengeometrie; Die Flowfieldplättchen sind braun gefärbt und die MEA schwarz

Um verschiedene Szenarien in einer Brennstoffzelle abbilden zu können, wurden Flowfieldplättchen mit unterschiedlichen Kanal-Steg-Verhältnissen gefertigt. Dadurch kann der in Abbildung 3.5(a) gezeigte Fall abgedeckt werden, dass das Anoden- und Kathodenflowfield die gleiche Geometrie besitzen. Das Kanal-Steg-Verhältnis ist in diesem Fall 1. Darüber hinaus repräsentiert die Konfiguration in Abbildung 3.5(a) den "Idealfall". Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass die Kanäle und Stege exakt übereinander liegen. Ausgehend von diesem Idealfall wird zusätzlich untersucht, welchen Einfluss die Verschiebung der Flowfieldplatten gegeneinander (Abbildung 3.5(b)) auf das Eindringverhalten der GDL und in anschließenden Brennstoffzellenversuchen mit modifizierten Standardeinzelzellen (Kapitel 3.4.2) auf die Zellleistung hat, wie es bei Arlt et al. [97] in einer Synchrotronaufnahme zu sehen ist. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die Verschiebung der zwei Flowfieldplatten gelegt. Deshalb werden Fälle mit einen Kanal-Steg-Verhältnis ungleich 1 und Kanal- beziehungsweise Stegbreiten ungleich 1 mm sowie asymmetrische Flowfieldgeometriepaarungen, wie sie in Abbildung 3.5(c) dargestellt sind, nur qualitativ untersucht.

In Tabelle 3.2 sind die zum einzelnen Fall entsprechenden Verschiebungen aufgelistet. Sofern nicht anders angegeben, beträgt die Kompression der MEA ca. 30 %. Die Kompression berechnet sich aus der Ausgangsdicke der MEA und dem Abstand zwischen den Stegflächen des oberen und unteren Flowfields.

	lebang der zwei i lewnelaplatten, i inn it			
Fall		Verschiebung /μm		
•	1	0		
•	2.1	101		
	2.2	235		
	2.3	356		
	2.4	1000		
	2.5	1000 (circa 50 % Kompression)		

Tabelle 3.2.: Verschiebung der zwei Flowfieldplatten; 1 mm Kanal- und Stegbreite

3.1.2. Zellmessungen

Die in den ex-Situ-Messungen gewonnenen Erkenntnisse sollen im nächsten Schritt auf die Auswirkungen im Brennstoffzellenbetrieb übertragen werden. Dafür werden zwei unterschiedliche Messsysteme verwendet. Beim ersten Messsystem wird die Kompression über eine stufenlose pneumatische Verpressung realisiert, wodurch der Einfluss der MEA-Verpressung auf die Zellleistung untersucht werden kann. Der integrierte Zylinder überträgt den Anpressdruck flächig über die gesamte aktive Zellfläche. Das zweite Messsystem besteht aus einer Standardeinzelzelle, in der durch einen Hardstop die Kompression der MEA festgelegt wird. Darüber hinaus wird die Standardeinzelzelle so angepasst, dass eine Verschiebung der Flowfieldplatten erzeugt werden kann, wie es in Abbildung 3.5(b) zu sehen ist.

Für die Versuche in den Brennstoffzelleneinzelzellen werden insgesamt vier kommerziell erhältliche MEAs von den Herstellern Advent Technologies SA (Griechenland) (Advent) und Danish Power Systems Ltd. verwendet. Für die pneumatische Zelle wird zum einen die MEA mit der Bezeichnung MEA_ABM-25 von Advent-Energy mit einer gewebten GDL und einer aktiven Zellfläche von 25 cm² verwendet. Die MEA-Dicke beträgt 850 µm [107]. Die Katalysatorbeladung gibt der Hersteller jedoch nicht an. Zum anderen die MEA Dapozol 101 Size: G55 mit einer Vlies GDL und einer aktiven Zellfläche von 21 cm². Die Dicke wurde zu circa 600 µm gemessen. Die Beladung der Anoden- und Kathodenseite gibt der Hersteller mit 1,6 mg cm² an. Für die Standardeinzelzelle werden äquivalente MEAs genutzt. Sie unterschieden sich lediglich in der aktiven Zellfläche von 45 cm² für Advent- und 46,2 cm² für DPS-MEA.

Unabhängig vom verwendeten Messsystem und der gewählten MEA wird eine Einfahrprozedur zur Konditionierung der Brennstoffzelle durchlaufen. Anschließend werden alle Messungen bei einer Zelltemperatur von 160 ℃ mit Luft und reinem Wasserstoff durchgeführt. Die Stöchiometrie beträgt für die Anode und Kathode jeweils 2.

Um den Einfluss der GDL Kompression und die daraus resultierenden Effekte im realen Brennstoffzellenbetrieb zu untersuchen, wird die Messzelle quickCONNECT fixture qCf FC25 von balticFuelCells GmbH mit einer quadratischen aktiven Zellfläche von 25 cm² verwendet. Der Vorteil des hier verwendeten Systems liegt darin, dass der Anpressdruck nicht über Schrau-

ben außerhalb der aktiven Zellfläche, sondern flächig über einen Pneumatikzylinder aufgeprägt wird. Darüber hinaus lässt sich der Anpressdruck während des Zellbetriebs stufenlos von 0,25 bis 8 bar einstellen. Während des Zellbetriebs wird über einen Weglängensensor die Änderung der MEA-Dicke gemessen und die Kompression der MEA daraus berechnet.

Eine weitere Möglichkeit die GDL auf eine definierte Dicke zu komprimieren, wird in den Standardeinzelzellen (50 cm² aktive Zellfläche) des IEK-14 genutzt. In diesen werden PFA-Rahmen (Perfluoralkoxy) mit vorher festgelegter Dicke verwendet. Die PFA-Rahmen können als weitestgehend inkompressibel angenommen werden. Dadurch orientiert sich die Dicke der PFA-Rahmen an der Ausgangsdicke der MEA und der gewünschten Kompression. Die Standardeinzelzelle ist aus folgenden Komponenten in entsprechender Reihenfolge, beginnend auf der Anodenseite, aufgebaut:

- Stromabnehmerplatte/Endplatte
- · Elektrisch leitende Dichtung
- · Flowfieldplatte
- PFA-Rahmen
- MEA
- PFA-Rahmen
- · Flowfieldplatte
- · Elektrisch leitende Dichtung
- · Stromabnehmerplatte/Endplatte

Die MEA liegt zwischen den beiden PFA-Rahmen und wird dadurch auf die summierte Dicke der zwei PFA-Rahmen und der Membrandicke komprimiert. Für die MEA von Advent mit einer Ausgangsdicke von 850 μ m [108] werden zwei 300 μ m dicke Rahmen verwendet. Für die MEA von DPS (600 μ m) wird die MEA zwischen zwei 200 μ m starke Rahmen gelegt. Daraus ergeben sich Kompressionen von 29,4 % und 33,0 %. Die oben genannten Komponenten werden über acht Schrauben verpresst und so der Kontakt zwischen den einzelnen Schichten hergestellt. Die Schrauben werden mit einem Drehmoment von 6 N m angezogen, das lediglich benötigt wird, um die Gasdichtigkeit der Zelle zu gewährleisten.

3.2. Bestimmung morphologischer Eigenschaften einer GDL

Für die Auswertung der ex-Situ-Versuche wird in dieser Arbeit der Computertomograph (Nano-CT) Xradia 410 Versa der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH mit einer minimalen Voxelgröße von 0,5 µm genutzt [109]. Mithilfe des Nano-CTs ist es möglich ein Tomogramm der zu untersuchenden Probe zu erzeugen.

Die in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Kompressionsvorrichtungen werden auf einen Probenaufnehmer zwischen der Röntgenquelle und dem Detektor platziert. Während der Aufnahme wird die Probe um 360° um die Y-Achse (vertikale Achse) rotiert. Für die in dieser Arbeit aufgenommenen Tomogramme wurden ie 1601 2D Projektionen, verteilt auf 360°, aufgenommen. In Tabelle 3.3 sind die gewählten Einstellungen für die Aufnahmen aufgelistet. Die gewählten Einstellungen für die beiden Kompressionszellen unterscheiden sich lediglich in der gewählten Beschleunigungsspannung. Für einen hohen Phasenkontrast, in diesem Fall die Unterscheidung zwischen Fasern und Luft, sollte eine geringe Beschleunigungsspannung gewählt werden. Dies hätte jedoch zur Folge, dass die Intensität, die vom Detektor erfasst wird, sinkt. Da jedoch für eine gute Qualität eine Mindestintensität empfohlen wird, musste die Beschleunigungsspannung für die zweite Kompressionszelle erhöht werden, da bei dieser aufgrund des Zellaufbaus mehr Material durchstrahlt und die Intensität gesenkt wird. Ansonsten wurde eine Belichtungszeit von 6s und eine Leistung von 7W gewählt. Der Abstand der Probe zur Quelle beziehungsweise zum Detektor betrug jeweils 60 mm. Für die Aufnahmen wurde in beiden Fällen ein 4X Objektiv gewählt. Die minimale Voxelgröße (Kantenlänge eines Würfels) des resultierenden Tomogramms liegt für dieses Objektiv bei 6 bis 3 µm [109]. Nach der Empfehlung des Herstellers [109] wurde ein Binning von 2 gewählt. Darunter wird das Zusammenfassen von Voxeln verstanden. Das heißt bei einem Binning von 2 werden 2 x 2 Pixel zu einem Pixel zusammengefasst. Für das nächstkleinere Objektiv (0,4X) würde sich zwar der Ausschnitt vergrößern, aber die Auflösung verschlechtern (55 bis 6 µm). Bei dem 10X-Objektiv wäre die Auflösung des Tomogramms mit 2,4 bis 1,8 µm zwar feiner aber der gemessene Ausschnitt würde sich verkleinern, sodass der Stegbereich nicht mit abgebildet wäre. Mit der Wahl einer größeren Vergrößerung geht auch die Steigerung der Belichtungszeit einher, sodass die Gesamtdauer bei gleichbleibender Anzahl an Projektionen steigt.

Tabelle 3.3.: Einstellungen für die Aufnahmen im Nano-CT für die beiden Kompressionszellen

Parameter	Kompressionszelle 1	Kompressionszelle 2
Beschleunigungsspannung	60 kV	80 kV
Leistung	7 W	7 W
Belichtungszeit	6 s	6 s
Distanz Quelle-Probe	60 mm	60 mm
Distanz Detektor-Probe	60 mm	60 mm
Anzahl Projektionen	1601	1601
Rotation	360°	360°
Optische Vergrößerung	4X	4X
Binning	2	2
Filter	/	/
Voxelgröße	3,36 µm	3,36 µm

Aus den 2D Bilder wird dann über die mit dem Nano-CT mitgelieferte Rekonstruktionssoftware XMReconstructor ein Tomogramm rekonstruiert. Das Tomogramm besteht dann aus circa 1000 Ebenen mit einer Dicke, die der Voxelgröße der Aufnahme entspricht. Für die Aufnahmen der beiden Kompressionsvorrichtungen sind das 3,36 μm/vx.

Da die Auswertung von 3D-Bildern aufwendig ist, werden für das Postprocessing der Tomogramme zwei unterschiedliche Programme genutzt. Für die Auswertung der Eindringtiefe der GDL in den Strömungskanal wird die Software XM3DViewer genutzt. Wie auch andere Bearbeitungsprogramme erstellt der XM3DViewer aus dem Tomogramm drei 2D-Ansichten des Tomogramms. Abbildung 3.6 zeigt die drei Schnittebenen und zwei 3D-Ansichten. Zum besseren Verständnis der räumlichen Lage der Schnittebenen, sind in Abbildung 3.6(f) die Ebenen in der 3D-Ansicht eingeblendet. In den Abbildungen 3.6(a) bis 3.6(c) werden neben der durchgezogenen blauen, grünen und roten Linie jeweils zwei gestrichelte Linien in der gleichen Farbe dargestellt. Diese weisen darauf hin, dass in den angezeigten Schnittebenen mehrere der Ebenen zusammengeführt wurden und das Bild eine gewisse Tiefenschärfe besitzt. Zugleich findet damit eine erste Mittelung des Eindringverhaltens der GDL statt. Diese Funktion ist in der in Kapitel 3.2.2 genutzten Software Dragon Fly Pro nicht verfügbar.

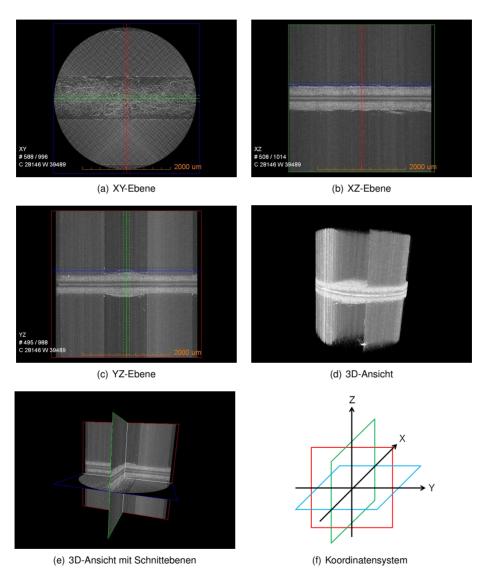


Abbildung 3.6.: 2D-Ebenen und 3D-Ansichten eines Tomogramms, erstellt im XM3DViewer

3.2.1. Eindringverhalten in den Strömungskanal

Für die Bestimmung der Eindringung der GDL in den Strömungskanal des Flowfields wurde die Software XM3DViewer genutzt. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, werden mehrere Einzelebenen mit einer Dicke von insgesamt 134,4 µm angezeigt und damit Tiefeninformationen geliefert. Die Dicke von 134,4 µm entspricht 40 Ebenen.

Um die Eindringtiefe und den entsprechenden Kurvenverlauf der Eindringung zu bestimmen, wurden sieben Stützpunkte entlang der Kanalbreite gewählt. Der erste und der letzte Stützpunkt entsprechen dem Beginn $(0\,\mu\text{m})$ und dem Ende $(800\,\mu\text{m}/1000\,\mu\text{m})$ der Kanalbreite. Weitere Stützpunkte wurden im Abstand von 100 oder 200 μ m gewählt (rote Balken in Abbildung 3.7). Als Referenzlinie (Nulllinie) wird die Verbindung der Stegflächen gewählt.

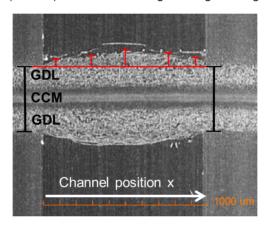


Abbildung 3.7.: Stützpunkte für die Bestimmung des Eindringverhaltens der GDL

Bei der Auswertung der Eindringung werden einzelne Fasern, die stärker in den Kanal hineinragen, vernachlässigt und nur der Faserverbund betrachtet. Damit geht diese Vorgehensweise mit den Auswertungen aus der Literatur konform [45, 73, 110]. Es wird angenommen, dass einzelne Fasern keinen signifikanten Einfluss auf die Gasströmung im Kanal haben und damit für diese Arbeit nicht relevant sind. Zudem wird in dieser Arbeit die HT-PEFC betrachtet, sodass keine 2-Phasenströmung vorliegt und eine mögliche Tropfenbildung an den Fasern nicht betrachtet wird. Sollte eine 2-Phasenströmung relevant sein, dürfen die Einzelfasern nicht vernachlässigt werden.

Ausgewertet wird die Eindringung der GDL in jeden der fünf Kanalpaare, wodurch sich insgesamt zehn Kurvenverläufe ergeben. Um eine allgemeine Aussage über die Eindringung treffen zu können, werden die ermittelten Kurvenverläufe gemittelt und die Standardabweichung bestimmt. Die Standardabweichung ist ein Maß dafür, wie stark sich die Eindringtiefe von Kanal zu Kanal unterscheiden kann.

3.2.2. Porosität

Um die Verhältnisse in einer realen Brennstoffzelle abzubilden, wird eine vollständige MEA, bestehend aus einer CCM und zwei angrenzenden GDLs bis zu einer Kompression von ca. 25 % für die Freudenberg GDL H2315 C2 und ca. 30 % für die Toray GDL TGP-H-060 verpresst. Für jede Kombination aus vorgestellter Kanalbreite und GDL (Kapitel 3.1.1) wird eine Messreihe aufgenommen. Das heißt, eine Messreihe wird bestimmt aus der verwendeten Kanalbreite und GDL. Bei jeder Messreihe wird die Kompression sowohl erhöht als auch verringert, um den reversiblen und irreversiblen Anteil der Kompression zu bestimmen. Dafür wird zu Beginn und zum Ende einer jeden Messreihe ein Tomogramm der unverpressten MEA im eingebauten Zustand aufgenommen.

Bei der Bestimmung der Porosität der GDL werden im Gegensatz zur Bestimmung des Eindringverhaltens die Informationen jeder einzelnen Ebene benötigt, um sowohl die Gesamtporosität zu bestimmen als auch den Verlauf der Porosität entlang der GDL-Dicke (TP). Zusätzlich werden die Porositäten unter den Stegen und unter dem Kanal bestimmt. Darüber hinaus werden die Porositäten der Kanal zu- und abgewandten Seite verglichen.

Wie auch für die Ermittlung des Eindringverhaltens werden aus den Tomogrammen 2D-Ansichten generiert. Der Export der Ebenen wird mittels Dragonfly Pro der Firma Object Research Systems (ORS) Inc. durchgeführt. Der Kontrast der 2D-Bilder kann mit Dragonfly Pro deutlich feiner eingestellt werden als mit der Software von Zeiss, sodass vor dem Binarisieren bereits ein hoher Kontrast zwischen dem Luft- und Faserbereich eingestellt werden kann. Die exportierten Graustufenbilder werden mithilfe der Software Fiji, einer Distribution von ImageJ, weiter verarbeitet. Da es sich ab diesem Punkt der Auswertung um 2D-Bilder handelt, wird im weiteren Verlauf statt von Voxeln (Gitterpunkte in einem Tomogramm) von Pixeln gesprochen. Die Graustufenbilder bestehen aus einer diskreten Anzahl an Pixeln mit einem diskreten Grauwert zwischen 0 (Schwarz) und 255 (Weiß) (Abbildung 3.8). Das Ziel des Postprocessings ist das Erzeugen von Schwarz-Weiß-Bildern.

Abbildung 3.8.: Graustufen; Schwarz = 0, Weiß = 255

Eine einfache Methode ein Graustufenbild zu Binarisieren bildet das Setzen eines Schwellenwertes. Das bedeutet, dass alle Pixel mit einem Grauwert unterhalb des Schwellenwertes dem Hintergrund zugeordnet werden und alle Pixel, die den Schwellenwert annehmen oder darüber liegen, dem Objekt zugeordnet werden. Um die Schwellwertmethode anwenden zu können, ist allerdings eine bimodale Verteilung notwendig. Ein bimodales Bild weist eine Anhäufung von Grauwerten im hellen und dunklen Bereich auf. Über die Maxima im dazugehörigen Histogramm kann dann über verschiedene Methoden der Schwellenwert bestimmt werden [111].

Die durch die Tomogramme erzeugten Graustufenbilder zeigen jedoch ein monomodales Histogramm auf. Ein exemplarisches Graustufenbild mit dem dazugehörigen Histogramm sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

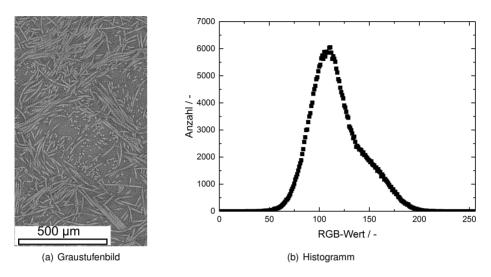


Abbildung 3.9.: Graustufenbild einer komprimierten Vlies GDL mit zugehörigem Histogramm

Aus Abbildung 3.9(b) ist klar zu erkennen, dass nur ein Maximum vorliegt. Dadurch ist die Binarisierung mithilfe eines Schwellenwerts nicht möglich. Folglich muss eine andere Methode gewählt werden, die nicht primär mit einem Schwellenwert arbeitet. Neben dem pixelorientierten Verfahren, gibt es auch das kantenorientierte Verfahren, bei dem über den Graustufenwechsel an einer Kante das Bild segmentiert werden kann [112].

Durch das Rauschen des Bildes (vergleiche Abbildung 3.9(a)) würden im Bereich der Luft, obwohl dort keine offensichtlichen Kanten vorhanden sind, solche erkannt werden. In Abbildung 3.10 sind jeweils links Ausschnitte aus einem Graustufenbild dargestellt. Die fast weißen Bereiche sind Fasern und die dunkleren Bereiche sind Luft. Der obere Ausschnitt zeigt den Bereich mit Luft, der untere Ausschnitt einen Bereich mit vier nebeneinander liegenden Fasern. Rechts ist der jeweilige Verlauf der Graustufen entlang der roten Linie dargestellt. Abgesehen vom Graustufenwert, zeigen beide Verläufe einen An- und Abfall des Grauwertes. Um eine Kante zu detektieren, wird eine Funktion aufgestellt, die jeder Pixelposition einen Grauwert zuweist. Aus der ersten und zweiten Ableitung dieser Verläufe kann eine Kante erkannt werden. Da nur die Änderung der Grauwerte und nicht der Absolutwert bei dieser Methode verwendet wird, würde sowohl für den oberen als auch den unteren Ausschnitt vier Fasern erkannt werden. Dies würde dazu führen, dass mehr Bereiche als Fasern detektiert würden als tatsächlich vorhanden sind. Daraus würde sich eine falsche Porosität ergeben.

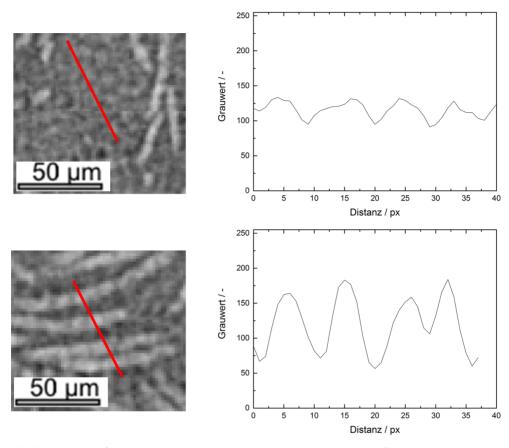


Abbildung 3.10.: Graustufenverlauf für den Luftbereich (oben) und den Fasernbereich (unten)

Nock und Nielsen [113] haben einen Segmentierungsalgorithmus entwickelt, der Pixel in Regionen zusammenführt (Statistical Region Merging). Soll ein Pixel einer Region zugeordnet werden, so werden neben seinem eigenen Farbwert die Farbwerte in seiner Umgebung ermittelt. Je nach Diskrepanz zwischen den Farbwerten, wird entschieden, ob die Pixel zu einer Region zusammengeführt werden oder nicht. Um die Feinheit der entstehenden Regionen variieren zu können, wurde der Faktor Q eingeführt. Dieser kann die Werte von 0 bis 255 annehmen. Je kleiner Q ist, desto gröber werden die Regionen gewählt und die Anzahl an Regionen sinkt. Mit einem größeren Q steigt die Anzahl an Regionen, die erkannt werden. Nach Anwendung der Segmentierung ändert sich die Verteilung der Grauwerte. In Abbildung 3.11 ist das neu erzeugte Graustufenbild (3.11(a)) und das dazugehörige Histogramm (3.11(b)) dargestellt. Im Vergleich zum Originalbild (3.9(a)) weist das segmentierte Bild deutlich weniger Graustufen auf.

Zudem lassen sich aus dem Histogramm drei klare Maxima entnehmen. Das erste Maximum befindet sich bei einem Wert von 60, das zweite Maximum bei 105 und das dritte bei 168. Wie bereits erwähnt, wird für eine Binarisierung ein Schwellenwert benötigt, anhand dem zwischen dem Objekt (hier: Fasern) und dem Hintergrund (hier: Luft) unterschieden werden kann. Diesen Schwellenwert stellt der RGB-Wert von 105 dar. Dieser ist dem dunkleren Bereich in Abbildung 3.11(a) zuzuordnen. Durch den Vergleich mit dem Originalbild lässt sich dieser Bereich als Luft identifizieren. Die Häufung der Grauwerte um das Maximum von 168 stellt die Fasern dar. Folglich lässt sich der RGB-Wert von 105 als Schwellenwert für die Binarisierung nutzen. Das heißt, alles ≤ 105 wird der Luft zugeordnet und alles oberhalb des Schwellenwertes den Fasern. Die Bereiche/Pixel mit einem RGB-Wert von 60 sind dunkle Bereiche, die bereits im Originalbild dunkel waren und durch die Segmentierung wieder als solche eingeordnet wurden.

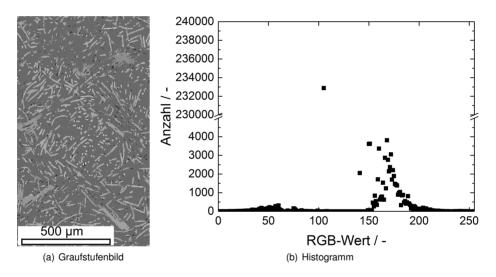


Abbildung 3.11.: Graustufenbild und das dazugehörige Histogramm nach Anwendung des Statistical Region Mergings

Die so segmentierten Bilder werden dann mittels der Binarisierungsmethode nach Otsu [114] in Schwarz-Weiß-Bilder umgewandelt. Otsu [114] verwendet bei der Binarisierung eine selbst entwickelte Schwellenwertmethode. Für eine ausführliche Erläuterung sei auf die Literatur verwiesen [114]. Diese Methode zur Binarisierung von GDL Tomogrammen ist bereits etabliert und wurde von verschiedenen Gruppen bereits verwendet [42, 44, 46, 115–119]. Aus der Kombination des Statistical Region Mergings von Nock und Nielsen [113] mit anschließender Binarisierung nach Otsu [114] konnte eine Methode entwickelt werden, die es ermöglicht die Graustufenbilder, generiert aus den Tomogrammen, in Schwarz-Weiß-Bilder umzuwandeln.

Wie bereits erwähnt, bestimmt der Wert von Q die Feinheit der zusammenzufassenden Regionen und bildet damit einen Freiheitsgrad beim Statistical Region Merging. Dieser liegt in der Festlegung des Wertes von Q. Um den passenden Wert von Q für die in Kapitel 3.2 erhaltenen Graustufenbilder festzulegen, wurde ein Graustufenbild mit verschiedenen Werten von Q binarisiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Fasern werden als schwarze Pixel dargestellt und Luft als weiße Pixel.

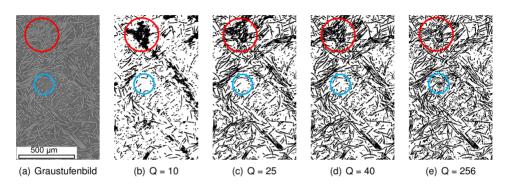


Abbildung 3.12.: Graustufenbild und Binarisierungen in Abhängigkeit von Q. Fasern sind als schwarze Pixel und Luft als weiße Pixel dargestellt

In Abbildung 3.12(a) ist eine Schnittebene aus einem Tomogramm dargestellt. Die Abbildungen 3.12(b) bis 3.12(e) zeigen das jeweils binarisierte Bild, abhängig vom Wert Q, der beim Statistical Region Merging eingestellt wurde. Im Bereich des roten Kreises in Abbildung 3.12(a) ist eine Ansammlung von Fasern zu sehen. Diese kann im Graustufenbild ohne weiteres erkannt und die einzelnen Fasern differenziert werden. Werden die Bereiche für unterschiedliche Werte von Q verglichen, so lässt sich feststellen, dass mit einem höheren Wert von Q die Fasern in der Binarisierung ebenfalls differenziert werden können. An dieser Stelle wäre die Wahl des Wertes von Q klar hin zu hohen Werten zu empfehlen. Im Gegensatz dazu steht der Bereich, der durch den blauen Kreis markiert wird. Hier sind im Graustufenbild zwei markante Fasern zu sehen. Eine bogenförmige Faser und eine gerade Faser. Der Rest des Bereiches ist Luft. Bei einem Q=10 wird der Bereich der Luft sehr gut abgebildet. Die bogenförmige Faser hingegen wird in zwei Teile aufgeteilt. Dies liegt vor allem daran, dass in der Mitte der Fasern der Bereich etwas dunkler ist als der Rest der Faser, womit dieser dunklere Bereich einer anderen Region zugewiesen wird. Über das Bild verteilt, wird der Zwischenraum zwischen den Fasern gut als Luft erkannt. Folglich sollte unter diesem Aspekt ein kleiner Wert für Q bei der Binarisierung genutzt werden. Da jedoch auch Bereiche der Fasern als Luft erkannt werden, gehen so Informationen verloren und eine höhere Porosität wird bestimmt. Mit höherem Wert von Q wird das Bildrauschen in den Luftbereichen mehr und mehr als Fasern erkannt, wodurch sich die ermittelte Porosität verringert. Folglich muss ein Kompromiss zwischen der feinen Auflösung der Fasern und dem Detektieren der Luftbereiche gefunden werden. Der Vergleich der hier dargestellten Binarisierungen lässt den Schluss zu, dass ein Wert von 25 einen guten Kompromiss darstellt. In Anhang A Abbildung A.1 sind die Porositäten für die vier Q-Werte aus Abbildung 3.12 dargestellt.

Da für eine quantitative Aussage über die Porosität der GDL die Auswertung einer einzelnen Ebene nicht ausreicht, wird die Porosität von ca. 100 Ebenen pro GDL gemittelt. Die händische Auswertung dieser Vielzahl an Ebenen und entsprechenden Schwarz-Weiß-Bildern mit Größen von teilweise 552 x 883 Pixeln wäre nur mit einem hohen zeitlichen Aufwand zu bewerkstelligen. Deshalb wurde in Microsoft Visual Studio Express 2015 ein Algorithmus entwickelt, der die auszuwertenden Bilder einliest, die Anzahl der weißen und schwarzen Pixel zählt und in einer Exceldatei abspeichert. Der Algorithmus ist so geschrieben, dass mehrere Kompressionsstufen automatisch eingelesen werden können und in einer einzelnen Datei abgespeichert werden. Jedes Pixel stellt dabei ein kubisches Volumenelement mit einer Kantenlänge in Höhe der Voxelgröße dar. Aus dem Verhältnis der weißen und schwarzen Pixel zur Gesamtanzahl an Pixeln wird die Porosität berechnet. Die Porosität wird sowohl für jede einzelne Ebene als auch für die gesamte GDL berechnet.

Vor der Auswertung der Porosität wird ein selbst entwickelter Filter angewendet, um das Rauschen der Originalbilder zum Teil zu entfernen. Fasern, die orthogonal zur Ebene verlaufen, bestehen aus etwa 5 x 5 Pixeln. Um sicherzustellen, dass durch den Filter nicht versehentlich derartige Fasern ausgeschlossen werden, werden alle Pixelansammlungen mit einer Größe von 3 x 3 Pixeln oder kleiner entfernt. Die entsprechenden schwarzen Pixel werden weiß gefärbt und im weiteren Verlauf als Luft gewertet.

Neben der Auswertung der globalen Porosität der GDL ist auch die Differenzierung zwischen der Porosität unter dem Steg und unter dem Kanal von Bedeutung. Deshalb wurde das Programm dahingehend erweitert, dass auch Teilbereiche der Schwarz-Weiß-Bilder ausgewertet werden können. Dadurch lassen sich Einflüsse der unterschiedlichen Kompression der GDL unter dem Steg und dem Kanal untersuchen.

3.3. Bestimmung der Brennstoffzellenleistung

3.3.1. Polarisationskurven

Die gängigste Art und Weise eine Brennstoffzelle zu charakterisieren, ist die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien, auch Polarisationskurven genannt. In Abbildung 2.1 in Kapitel 2.1 sind schematisch eine Polarisationskurve und die sich aus der Stromdichte und Spannung ergebende Leistungsdichtekurve (blau) abgebildet. Die Brennstoffzelle kann sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch betrieben werden, abhängig davon, ob der Strom oder die

Spannung konstant gehalten wird. In dieser Arbeit wurden die Einzelzellen galvanostatisch betrieben. Während der Aufnahme einer Polarisationskurve wird jeder Stromwert für eine Minute konstant gehalten und die daraus resultierende Spannung gemessen und gemittelt. Für jeden Betriebspunkt, unabhängig vom Messsystem, wurden aufeinanderfolgend drei Polarisationskurven aufgenommen. Dadurch kann die Polarisationskurve auf Reproduzierbarkeit untersucht werden.

Vor der Aufnahme der Polarisationskurven muss eine Einfahrprozedur durchgeführt werden, um jeweils eine gleiche Ausgangslage zu gewährleisten. Bei den hier verwendeten HT-PEFC MEAs dient diese vor allem zur Verteilung der Phosphorsäure über die aktive Zellfläche und in die verschiedenen Schichten [120, 121]. Zusätzlich zeigten Maier et al. [122], dass die Leistung der HT-PEFC ohne Einfahrprozedur schlechter ist als mit zuvor durchgeführter Einfahrprozedur.

Das Messsystem mit pneumatischer Verpressung wurde genutzt, um die Leistungsabhängigkeit der HT-PEFC vom Kompressionsgrad der GDL zu bestimmen. Der Anpressdruck wurde von 0,55 bis 7,0 bar variiert, was einer Kompression von 1 % bis zu 38 % entspricht. Dabei wurde bei dem Druck begonnen, bei dem das Messsystem technisch dicht war (0,04 bar min⁻¹). Anschließend wurde der Druck bis zum Maximalwert erhöht und dann auf den Startwert abgesenkt.

Im Gegensatz zum Messsystem mit pneumatischer Verpressung bleibt bei der Standardeinzelzelle die Kompression der MEA konstant. Außerdem wurde auch das Flowfielddesign nicht variiert. Die Standardeinzelzelle wurde dahingehend angepasst, dass auf der Anodenseite die Bohrungen in der Flowfield- und Stromabnehmerplatte zu Langlöchern erweitert wurden, sodass eine Verschiebung der Flowfieldplatten der Anoden- und Kathodenseite gegeneinander möglich war. Polarisationskurven werden bei unterschiedlichen Verschiebungsgraden aufgenommen. Dabei werden zunächst die zwei Extremfälle, normale Assemblierung und ein Versatz um fast 100 %, aufgenommen. Bei dem zweiten Extremfall handelt es sich um die Konfiguration, bei dem der Steg der einen Reaktionsseite über dem Kanal der anderen Seite liegt.

3.3.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Wie in Kapitel 2.6 bereits erwähnt, ändert sich beim Verpressen der Brennstoffzellenkomponenten sowohl der Ohm'sche Widerstand als auch der Diffusionswiderstand. Durch die Kompression erhöht sich die Kontaktfläche zwischen der GDL und der Flowfieldplatte. Gleichzeitig ändert sich die poröse Struktur der GDL, sodass sich der Porenraum verkleinert. Um die beiden Widerstände zu quantifizieren wird eine elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Dafür wird der Potentiostat PP241 der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG verwendet. Die Spezifikationen sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

CO. NG [123]	I
Betriebsmodus	Potentiostatisch/galvanostatisch/offene Zellspannung
Potentialbereich	±5 V
Potentialgenauigkeit	\pm 0,1 %/ \pm 1 mV
Strombereich	0 A ±40 A
Stromgenauigkeit	\pm 0,25 %/ \pm 1 mA
Leistung	200 W
Frequenzbereich	10 μHz - 100 kHz
Impedanzbereich	1 μ Ω - 1 k Ω
Umgebungstemperatur	0 ℃ 30 ℃

Tabelle 3.4.: Spezifikationen des Potentiostaten PP241 der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG [123]

Für das Messsystem mit pneumatischer Verpressung wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie bei ansteigendem Druck für die Zylinderdrücke 0,55 bar, 1 bar, 2 bar, 4 bar und 6 bar durchgeführt. Für den Rückweg, bei dem der Druck verringert wird, wurde die Impedanz für 4 bar, 2 bar und 1 bar gemessen. Die Impedanzen wurden bei einer Stromdichte von 0,6 A cm⁻² durchgeführt. Die Stöchiometrie wurde sowohl für die Anoden- als auch für die Kathodenseite zu $\lambda=2$ gesetzt. Das System wurde mit einer Wechselspannung mit einer Amplitude von 10 mV angeregt. Der Frequenzbereich reichte von 100 mHz bis 100 kHz.

Für die Bestimmung des Ohm'schen Widerstands und des Diffusionswiderstands wurde das in Abbildung 3.13 zu sehende Ersatzschaltbild verwendet. Dieses besteht aus einem Widerstand R1, der den Ohm'schen Widerstand beschreibt. In Reihe geschaltet kommen zwei Parallelschaltungen von Widerständen R2 und R3 und den Kapazitäten C2 und C1. Zum Schluss folgt eine in Reihe geschaltete Parallelschaltung aus dem Widerstand R4 und der Warburg Impedanz W1. Diese Parallelschaltung bildet den Diffusionswiderstand ab. Für die Auswertung der Impedanzdaten wird die Software ZView verwendet.



Abbildung 3.13.: Elektrisches Ersatzschaltbild für die EIS Messung

3.3.3. Druckverlust über die Brennstoffzelle

Wie aus Kapitel 2.5 bekannt, dringt bei Kompression der GDL diese in den Strömungskanal ein. Zusätzlich ändert sich die Porosität der GDL und folglich die Permeabilität. Um den Einfluss dieser Änderung zu untersuchen, wird zusätzlich der Druckverlust über die Zelle gemessen.

Bei Normbedingungen weist Luft mit 1,276 kg m $^{-3}$ [124, S. 197] eine deutlich höhere Dichte als Wasserstoff ($\rho=0.0899$ kg m $^{-3}$) [125] auf. Dadurch wird die Transportlimitierung vor allem durch die Versorgung der kathodischen Katalysatorschicht mit (Luft-) Sauerstoff bestimmt. Die Druckdifferenz wird mit dem PCE-P01 der Firma PCE Instruments mit einer Genauigkeit von \pm 0,3 % bei 25 °C gemessen [126].

Die Druckdifferenz wurde auf der Kathodenseite für jedes Design bei drei verschiedenen Modi gemessen. Für die Referenzmessung wurde anstatt einer MEA eine PFA-Folie zwischen die Flowfieldplatten der Anoden- und Kathodenseite gelegt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die PFA-Folie inkompressibel ist und somit keine Eindringung in den Strömungskanal zu erwarten ist. Die Referenzmessung gibt Aufschluss über die Druckdifferenz, die aus der Durchströmung des Kanals resultiert. Im zweiten Schritt wird eine MEA eingelegt und die Druckdifferenz gemessen. Aufgrund der geringen Durchflussgeschwindigkeit (12 m s⁻¹) und damit einer Reynoldszahl < 2300 handelt es sich um eine laminare Strömung, sodass die Rauhigkeit der PFA-Folie keinen Einfluss auf den Druckverlust hat. Daraus lassen sich Erkenntnisse über den Einfluss der Anwesenheit der GDL und der GDL-Kompression gewinnen. Im dritten und letzten Schritt wird die Druckdifferenz während des Zellbetriebs gemessen. Während bei den Modi eins und zwei ein volumenkonstanter Gasstrom vorliegt, wird im Modus drei Sauerstoff verbraucht und Wasserdampf erzeugt. Zusätzlich nimmt die Membran Wasser auf, wodurch die Membran anschwillt. Zur Übersicht sind die drei Modi in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5.: Übersicht der Modi der Druckverlustmessung

Modus	Konfiguration		
1	PFA-Folie ohne Zellbetrieb		
2	MEA ohne Zellbetrieb		
3	MEA mit Zellbetrieb		

Da bei Modus 1 und 2 kein Brennstoffzellenbetrieb stattfindet, werden die Volumenströme entsprechend der Stromdichte im realen Betrieb gewählt. So lässt sich eine Vergleichbarkeit der drei Modi gewährleisten. Unabhängig vom gewählten Modus werden die Gase trocken zugeführt und eine Stöchiometrie von 2 sowohl für die Anode als auch die Kathode gewählt. In Tabelle D.1 in Anhang D sind die Stromdichten und die entsprechenden Volumenströme aufgelistet.

3.4. Flowfieldplattengeometrie

3.4.1. Pneumatische Kompressionszelle

Wie aus Kapitel 2.6.2 bekannt, ist die Leistung einer HT-PEFC vom gewählten Flowfielddesign abhängig. Um neben der reinen Kompression der GDL auch die Abhängigkeit des Flowfieldplattendesigns zu untersuchen, wurden drei verschiedene, von Irmscher (IEK-14) [127] designte, Flowfieldplatten mit unterschiedlicher Geometrie für das Messsystem mit pneumatischer Verpressung verwendet. Diese sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

Das erste Design wurde angelehnt an die Untersuchungen von Liu et al. [95] (vergleiche Kapitel 2.6.2), die bei diesem Design einen hohen Druckunterschied zwischen den benachbarten Kanälen festgestellt haben. Dadurch wird der konvektive Gasfluss durch die GDL von einem Kanal zum benachbarten Kanal verstärkt. Zudem weist dieses Design keine 90° Biegungen auf, wodurch der Druckverlust entlang des Kanals verringert wird. Auffällig jedoch ist, dass der Kanal nicht in den Ecken der Flowfieldplatte verläuft. Daraus könnten eine Unterversorgung dieser Bereiche und eine Reduktion der Zellleistung resultieren, da für alle drei Flowfielddesigns die gleiche, quadratische MEA verwendet wird.

Um den Bereich der Ecken zu nutzen, wurden im zweiten Design gerade Kanalbereiche verwendet, wodurch eine quadratische Spirale entstand. Dadurch war es allerdings notwendig 90° Biegungen zu verwenden, wodurch der Druckverlust nach Gleichung (2.13) entlang des Kanals steigt. Der Effekt des hohen Druckunterschieds zwischen zwei benachbarten Kanälen bleibt bei diesem Design bewahrt.

Als drittes Design (Abbildung 3.14(c)) wurde die klassische Mäanderstruktur gewählt. Um eine Vergleichbarkeit zu den ersten beiden Designs herstellen zu können, besteht die Mäanderstruktur aus einem einzelnen Kanal.

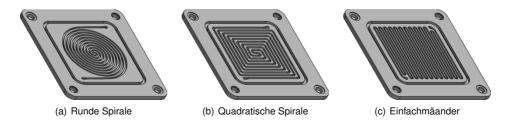


Abbildung 3.14.: Flowfielddesigns [128]

Die Kanalbreiten der drei Flowfielddesigns wurden so angepasst, dass eine maximale Ausnutzung der quadratischen Zellfläche von 25 cm² gegeben ist. In Tabelle 3.6 sind die Kanalbreiten/höhen, die Stegbreite, die Gesamtlänge des Kanals und die Kanalfläche zusammengefasst.

Die Stegfläche ergibt sich aus der Differenz zwischen aktiver Zellfläche und der Kanalfläche.

Tabelle 3.6.: Geometriedaten zu den Flowfielddesigns aus Abbildung 3.14 (Allgemeintoleranzen nach ISO 2768-1 (mittel))

	, ,,		
Parameter	Runde Spirale	Quadratische Spirale	Mäander
Kanalbreite/-höhe/ mm	1,16	1,28	0,98
Kanallänge / mm	$777,8 \pm 8,0$	902,4 \pm 7,9	$1194,4 \pm 7,5$
Stegbreite / mm	1,05	1,28	0,98
Kanalfläche / mm²	907,2	1162,0	1178,5
Stegfläche / mm ²	1592,8	1338,0	1321,5

3.4.2. Standardeinzelzelle

Für die Standardeinzelzelle mit einer aktiven Zellfläche von 50 cm² wurde ein 5-fach Mäander mit einer Kanalbreite und -tiefe von jeweils 1 mm gewählt. Dadurch können die Ergebnisse aus den ex-Situ-Versuchen zum Einfluss der Flowfieldplattenverschiebung (Kapitel 2.5) auf die Ergebnisse aus den Zellversuchen bezogen werden. Die abweichende Kanaltiefe von 1 mm, im Vergleich zu 2 mm hat keinen Einfluss auf das Kompressionsverhalten der MEA, da die GDL um weniger als 1 mm in den Kanal eindringt (siehe 4.1.3).

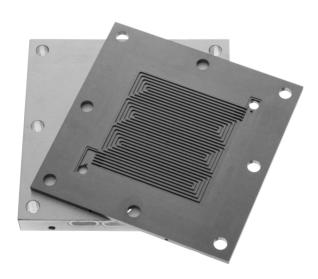


Abbildung 3.15.: Standardeinzelzelle mit 50 cm² aktiver Zellfläche und fünf parallelen Kanälen

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, sollen die in der Literatur vorhandenen Wissenslücken füllen beziehungsweise nur wenig beachtete Themengebiete weiter beleuchten. Der Einfluss der Kompression einer Kanal-Steg-Struktur auf die Porosität und Permeabilität der GDL soll, im Vergleich zum Vorgehen in der Literatur, im MEA-Verbund und nicht unter Verwendung einer einzelnen GDL untersucht werden. Dadurch werden die Bedingungen in einer realen Brennstoffzelle besser abgebildet. Neben der reinen Kompressionsabhängigkeit wird auch untersucht, ob die Änderung der Kanalbreite zu einem unterschiedlichen Kompressionsverhalten der GDL führt. Im gleichen Zuge wird die Eindringung der GDL in einen Strömungskanal sowohl in Bezug auf die Eindringtiefe als auch auf die Eindringform untersucht. Da eine Brennstoffzelle im Regelfall nicht aus einem einzigen Kanal besteht, wird die Eindringung der GDL in einem weiteren Ex-Situ-Versuch, bei dem die MEA zwischen zwei Flowfieldstrukturen (je fünf Kanäle) komprimiert wird, untersucht. Zusätzlich ist es mit dem Messaufbau möglich, den Einfluss einer Flowfieldplattenverschiebung auf das Eindringverhalten der GDL zu zeigen. Basierend auf den Ex-Situ-Versuchen sollen die Einflüsse Kompression, Flowfieldvariation und Flowfieldplattenverschiebung in HT-PEFC-Einzelzellen untersucht werden. Es wird gezeigt, ob es für unterschiedliche Flowfielddesigns unter Verwendung zweier kommerziell erhältlicher MEAs einen optimalen Anpressdruck gibt und ob dieser von der gewählten Kombination aus Flowfielddesign und MEA abhängt. Abschließend wird untersucht, inwieweit eine Verschiebung der Flowfieldplatten sich in der Leistung einer HT-PEFC wiederspiegelt.

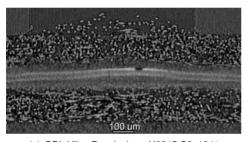
4.1. Einfluss der Kompression auf die GDL im MEA-Verbund

Aufgrund der Kanal-Steg-Struktur, die die Flowfieldplatten einer Brennstoffzelle besitzen, wird bei der Assemblierung der Zelle die GDL inhomogen verpresst, das heißt, unter dem Steg wird die MEA beziehungsweise die GDL stärker komprimiert als unter dem Kanal. Dies kann zu einer Porositäts- und Permeabilitätsänderung, sowie zur Eindringung der GDL in den Strömungskanal führen. Inwiefern dabei eine Abhängigkeit von der Kanalbreite existiert, wird ebenfalls gezeigt. Der Einfachheit halber wird in den folgenden Kapiteln lediglich von der GDL gesprochen, obwohl jeweils eine vollständige MEA aus zwei GDLs und einer CCM verwendet wurde. Als GDLs wurden stellvertretend für die Vlies-GDLs die GDL H2315 C2 von Freudenberg, für

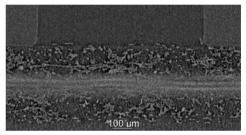
die Papier-GDLs die GDL TGP-H-060 von Toray und für die Gewebe-GDLs die GDL AvCarb 1071HCB von Ballard genutzt.

4.1.1. GDL-Porosität unter variierender Kompression und Kanalbreite

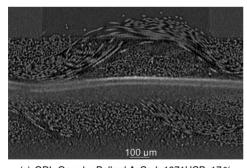
Für die Untersuchung des Kompressionseinflusses wurde die am Institut bereits vorhandene Kompressionszelle mit einem einzelnen Kanal verwendet. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft aus Tomogrammen erstellte 2D-Ansichten der drei GDL-Typen Vlies, Papier und Gewebe für eine Kanalbreite von 0,8 mm bei Kompressionen von 12 %, 11 % und 17 %, respektive. Anhand der 2D-Ansichten ist bereits zu erkennen, dass die GDLs auf unterschiedliche Weise auf die Kompression reagieren. Dies gilt sowohl in Bezug auf den Kanal-Steg-Vergleich als auch in Bezug auf den GDL-Typen. Im Kanalbereich wird die GDL schwächer komprimiert als unter dem Steg. Bei ähnlicher Kompression der GDL-Typen ist die verbleibende MEA-Dicke im Kanalbereich unterschiedlich.



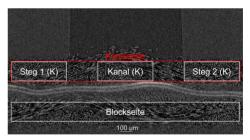
(a) GDL-Vlies Freudenberg H2315 C2; 12 %



(b) GDL-Papier Toray TGP-H-060; 11 %



(c) GDL-Gewebe Ballard AvCarb 1071HCB; 17 %



(d) Bereiche für die Porositätsbestimmung

Abbildung 4.1.: 2D-Ansichten (Kanalquerschnitte) der komprimierten MEAs bei 0,8 mm Kanalbreite

Abbildung 4.2 zeigt die Porosität der drei GDL-Typen bei unterschiedlicher Kompression und Kanalbreite. Da die Kompressionsverhältnisse der beiden GDLs der MEA unterschiedlich sind, wird zwischen kanalseitiger (K) und blockseitiger (B) GDL unterschieden. Bei der kanalseitigen GDL handelt es sich um die GDL, die mit dem Stempel mit integriertem Kanal und der CCM kontaktiert ist. Die blockseitige GDL liegt zwischen der CCM und dem Fuß der Kompressionszelle.

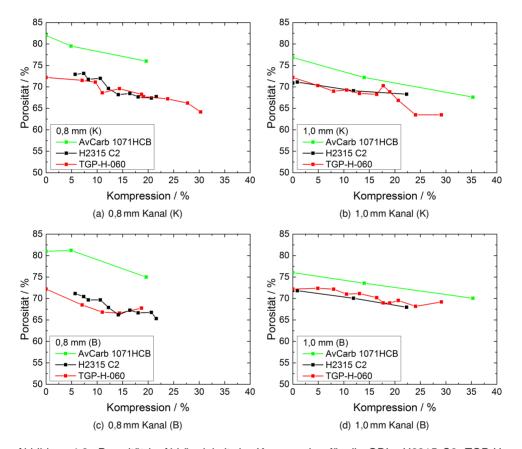


Abbildung 4.2.: Porosität in Abhängigkeit der Kompression für die GDLs H2315 C2, TGP-H-060 und AvCarb 1071HCB für die Kanalbreiten von 0,8 und 1,0 mm; aufgeteilt in kanalseitige (K) und blockseitige (B) GDL

Mit einer unkomprimierten Porosität von 82 % beziehungsweise 77 % weist die Gewebe-GDL die höchste Porosität der hier untersuchten GDLs auf. Die unterschiedlichen Porositätswerte der unkomprimierten Gewebe-GDL lassen sich auf die Kombination aus unterschiedlich starkem Rauschen der 2D-Bilder und dem inhomogenen Material zurückführen. Die Porositäten

für die unkomprimierte Vlies-GDL und Papier-GDL liegen im Bereich von 71 bis 72%. Für die Vlies-GDL wurde der Wert auf der Messung mit einem 1 mm Kanal verwendet, da für den Fall des 0,8 mm breiten Kanal keine Messung vorgenommen wurde. Die Messung mit dem 0,8 mm Kanal war die erste Messreihe, die aufgenommen wurde. Im weiteren Verlauf wurde festgestellt, dass zum besseren Vergleich der Porositätsentwicklung die unkomprimierte Porosität notwendig ist. Unter Kompression zeigt sich, dass die Porositäten für das Papier und das Vlies in gleichem Maße sinken und sich im Verhalten kaum voneinander unterscheiden. Im Kompressionsbereich von 7 bis 22% sinkt die Porosität im Mittel um 4%-Punkte. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Kanalbreite mit 0,8 oder 1,0 mm gewählt wird. Da für die Vlies-GDL im Bereich über 25% Kompression keine Daten vorliegen, kann kein Vergleich zu den anderen beiden GDLs gezogen werden. Die Gewebe-GDL weist mit –0,35 eine ähnliche Steigung auf wie die anderen beiden GDL-Typen. Daraus lassen sich keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf die Porositätsänderungen der drei GDL-Typen ableiten.

Dass die kanalseitige und blockseitige GDL nicht den gleichen Bedingungen unter Kompression ausgesetzt sind, zeigt ein Vergleich der Porosität der beiden GDLs. In den Abbildungen 4.2(c) und 4.2(d) sind jeweils die Porositäten der blockseitigen GDL dargestellt. Allgemein zeigt sich, dass die blockseitige GDL eine geringere Porosität als die kanalseitige GDL aufweist. Beispielhaft für die Vlies-GDL ist in Abbildung 4.3 ein direkter Vergleich zwischen der kanalund blockseitigen GDL dargestellt. Die Porosität der blockseitigen GDL ist um etwa 3 %-Punkte kleiner als die der kanalseitigen GDL.

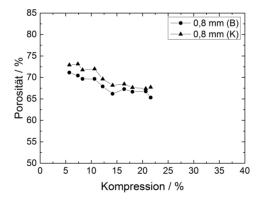


Abbildung 4.3.: Vergleich der Gesamtporosität für die Vlies-GDL bei einer Kanalbreite von 0,8 mm

Da die blockseitige GDL nicht in direktem Kontakt mit dem Kanal steht, in den sie sich entspannen könnte, wird diese über die gesamte Breite stärker komprimiert, wodurch keine Aufweitung der Fasern, wie bei der kanalseitigen GDL, stattfindet. Folglich ist die Porosität der blockseitigen GDL geringer als die der kanalseitigen GDL. Dieses Phänomen gilt für alle drei gewählten

GDL-Materialien. Somit müssen bei der Modellierung der GDL die spezifischen Kompressionsbedingungen beachtet werden. Darunter fällt auch die Unterscheidung zwischen dem Stegund Kanalbereich. Beispielhaft sind in Abbildung 4.4 die Porositätsverläufe, aufgeteilt auf die beiden Stegbereiche und den Kanalbereich für eine Kanalbreite von 0,8 mm aufgetragen.

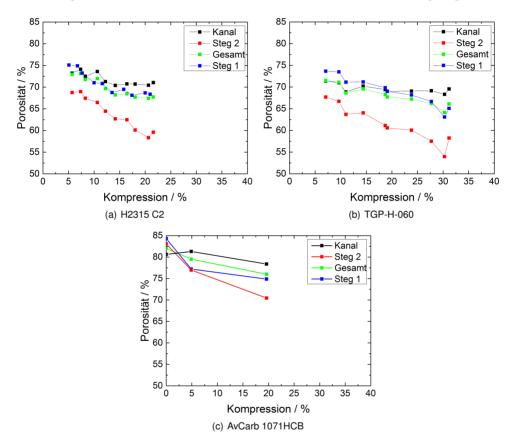


Abbildung 4.4.: Nach Steg- und Kanalbereich aufgeteilte Porosität für die kanalseitige GDL bei einer Kanalbreite von 0.8 mm

Auffällig dabei ist, dass die GDL unter einem Stegbereich eine deutlich geringere Porosität als unter dem anderen Steg aufweist. Der aus den Leermessungen bestimmte unterschiedliche Abstand $(3.5\,\mu\text{m})$ der beiden Stempelstege zum Fuß der Zelle kann zwar einen minimalen Unterschied in der Kompression bewirken (siehe Tabelle 4.1), jedoch kann damit der große Unterschied in der Porosität von bis zu 8 %-Punkten nicht erklärt werden. Um die angepasste Kompression zu berechnen, wurde zur komprimierten Dicke der MEA der Abstand von $3.5\,\mu\text{m}$ hinzugerechnet und die Kompression dann neu berechnet.

Tabelle 4.1.: Vergleich zwischen nicht angepasster und angepasster Kompression in % für die Stempelstege am Beispiel der Vlies-GDL

nicht angepasst										
angepasst	5,1	6,8	7,7	10,0	11,6	13,5	15,8	17,4	20,0	21,0

Eine andere Erklärung liefern die Schwarz-Weiß-Bilder. Abbildung 4.5 zeigt jeweils eine Ebene eines Tomogramms. Zu erkennen ist, dass im oberen Bereich der Bilder (Steg 2) eine Häufung von Fasern im Fall der Vlies-GDL beziehungsweise eine Häufung von Binder im Fall der Papier-GDL auftreten. Im unteren Bereich, dem Stegbereich 1, tritt eine solche Häufung nicht auf. Folglich wird für den oberen Stegbereich 2 eine deutlich kleinere Porosität detektiert.

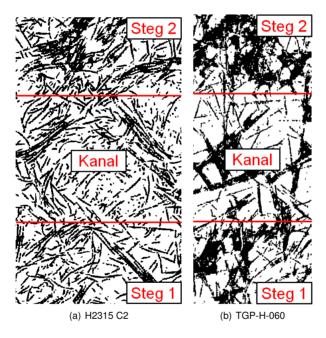


Abbildung 4.5.: Schwarz-Weiß-Bilder einer Ebene der Vlies- und Papier-GDL aus Abbildung 4.4

Der Einfluss der inhomogenen Verpressung der GDL durch die Kanal-Steg-Struktur zeigt sich auch anhand der aufgeteilten Porosität. Im Bereich der Stege sinkt die Porosität stärker als im Bereich des Kanals, wie es in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Bei einer Kompression von 5,7% entsprach die Porosität der Vlies-GDL unter dem Kanal in etwa der Gesamtporosität von 73%. Mit steigender Kompression fällt die Gesamtporosität auf etwa 68% ab, wobei die Porosität unter dem Kanal lediglich auf 71% sinkt. Die gleiche Tendenz ist auch bei der Papier- und Gewebe-GDL mit entsprechend verschobenen Absolutwerten festzustellen.

Wie bereits festgestellt und in Kapitel 4.1.3 weiter ausgeführt, dringt die GDL in den Strömungskanal ein und reduziert somit den freien Kanalquerschnitt. Häufig wird die GDL bei der Berechnung des Druckverlusts über den Strömungskanal als Festkörper (Porosität = 0) behandelt. Um diese Annahme zu untersuchen, wurde der Kanal als Referenzvolumen gewählt (rote Umrandung in Abbildung 4.6(d)) und der Anteil an Fasern im Kanal ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Zum besseren Verständnis der Abbildungen 4.6(a) bis 4.6(c) ist in Abbildung 4.6(d) eine 2D-Ansicht eines Tomogramms der Vlies-GDL bei einer Kompression von 14 % gezeigt.

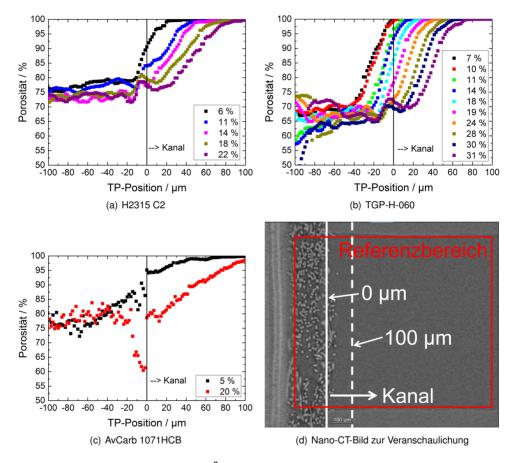


Abbildung 4.6.: Porositätsverläufe im Übergangsbereich vom Kanalbereich der kanalseitigen GDL in den Kanal für die drei GDL-Typen bei unterschiedlichen Kompressionen für den 0,8 mm Kanal; gemessen mit der Kompressionszelle 1

Bereits im Übergang in den Kanal ist die Porosität größer als die mittlere Gesamtporosität der GDL. Von diesem Punkt aus steigt die Porosität immer weiter bis keine Faser mehr in den Kanal ragt und der freie Kanal erreicht wird. Ab circa der halben Eindringtiefe der GDL liegen die Porositäten bei zum Teil über 90 % und kommen damit einem freien Kanalquerschnitt sehr nah. Aus diesem Grund sollte bei Simulationen, die die Eindringung der GDL berücksichtigen, nicht nur eine Differenzierung zwischen dem Kanal- und Stegbereich vorgenommen werden, sondern auch ein Porositätsverlauf im Kanal berücksichtigt werden. Da mit der Änderung der Porosität auch eine Änderung der Permeabilität einhergeht, soll im folgenden Kapitel die Permeabilität der GDL betrachtet werden.

4.1.2. GDL-Permeabilität unter variierender Kompression und Kanalbreite

Aus der Betrachtung der Porositätsänderung der GDL unter Kompression ergab sich bereits, dass die Gesamtporosität zum einen mit steigender Kompression sinkt und zum anderen, dass sich die Porositäten der kanal- und blockseitigen GDL unterscheiden. Die Permeabilitätsänderung in Folge von Kompression soll im Folgenden anhand von Lattice-Boltzmann-Simulationen gezeigt werden. Diese wurden von Froning (IEK-14) [129] durchgeführt und die Daten zur Verfügung gestellt. Abbildung 4.7 zeigt die Richtungen der TP- und der beiden IP-Permeabilitäten an. Froning et al. [64] zeigten, dass die Permeabilitäten, die mit der Lattice-Boltzmann-Methode simuliert werden, mit experimentellen Messungen übereinstimmen und konnten so ihr Simulationsmodell validieren. Für die Simulationen werden 3D-Strukturen der zu simulierenden GDL benötigt. Diese werden aus den für die Porositätsbestimmung (Kapitel 4.1.1) genutzten Bildebenen der block- und kanalseitigen GDL erzeugt. Aufgrund der geringen Anzahl an Bildebenen (< 100), die für die Simulationen zur Verfügung standen, mussten die vorhandenen Bildebenen beziehungsweise die 3D-Strukturen für die Simulationen der Dicke nach künstlich gestapelt werden. Dadurch wird eine Mindestanzahl an Bildebenen von 100 x 100 x 100 in TP- und den beiden IP-Richtungen erzeugt. Die 100 x 100 Bildebenen, die guer zur Strömungsrichtung liegen und als Wände definiert werden, werden benötigt, um den Einfluss der Haftbedingung möglichst gering zu halten, sodass diese Randbedingung keinen signifikanten Einfluss auf die Simulation hat [130]. Darüber hinaus wird in Strömungsrichtung vor und nach der (gestapelten) GDL ein Freiraum (circa 10 Bildebenen) hinzugefügt, sodass für den Einlass (Geschwindigkeitsprofil) und den Auslass (konstanter Druck) sinnvolle Randbedingungen definiert werden können [130]. Das Stapeln dient dazu, dass der Druckverlust über die GDL den Hauptteil des Druckverlustes der Simulationsdomäne ausmacht. Wäre eine unzureichende Anzahl an Bildern vorhanden, wären die simulierten Permeabilitäten nicht belastbar. Da für das Vlies und das Papier eine stochastische Verteilung der Fasern vorliegt, konnte dieses Vorgehen für diese beiden GDL-Typen gewählt werden. Sollten bei der Papier-GDL, bei der die Fasern durch den Herstellungsprozess in einer Ebene liegen, die Fasern in den rekonstruierten Bildebenen leicht schräg liegen, kann es bei der Simulation der IP- Permeabilitäten an den Übergängen der gestapelten Bilder zu unrealistischen Scherstrukturen kommen. Diese führen letztlich zu unrealistischen Ergebnissen. Für die gewebte GDL, für die maximal 40 Bildebenen zur Verfügung standen, müsste die gleiche Vorgehensweise angewandt werden, um eine ausreichende Anzahl an Bildebenen zu erhalten. Durch den Produktionsprozess besitzt die gewebte GDL jedoch eine regelmäßige Struktur, die durch das Stapeln der maximal 40 Bilder zur Folge hat, dass diese Regelmäßigkeit nicht mehr beibehalten werden würde. Somit war die Betrachtung der Permeabilitätsänderung der Gewebe-GDL nicht möglich. Wie bereits bei der Porositätsänderung erfolgt auch in diesem Kapitel die Unterscheidung zwischen der Kompression mit einem 0.8 beziehungsweise 1.0 mm breiten Kanal.

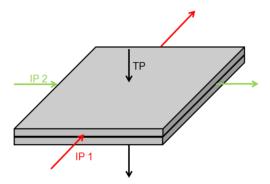


Abbildung 4.7.: Schema der Permeabilitätssimulation; gestapelte GDL

Abbildung 4.8 zeigt die simulierten TP- und IP-Permeabilitäten für die kanalseitigen GDLs H2315 C2 und TGP-H-060 für die Kanalbreiten von 0.8 und 1.0 mm. Der Vergleich der IP-Permeabilitäten, sowohl für das Vlies als auch das Papier zeigt, dass sich die beiden Richtungen nur minimal unterscheiden. Dies liegt daran, dass es für die Papier-GDL keine Vorzugsrichtung der Fasern gibt, wodurch die Fasern willkürlich im Raum liegen. Bei der Vlies-GDL, die teilweise eine Vorzugsrichtung der Fasern enthält, verlaufen die Stränge circa im 45°-Winkel zu den IP-Richtungen, sodass dieser Einfluss für beide Richtungen ähnlich ist. Eine Bildebene der Vlies-GDL ist in Anhang B Abbildung B.2 dargestellt. Bei der Vlies-GDL fällt im Gegensatz zur Papier-GDL auf, dass bei einer Kanalbreite von 0.8 mm die TP-Permeabilität weniger stark unter Kompression sinkt als die IP-Permeabilitäten. Bei geringen Kompressionen (bis circa 10%) unterscheiden sich die TP- und IP-Permeabilität kaum und liegen im Bereich von 6,5 bis 7 µm². Dies stimmt mit den Simulationen von Froning et al. [62] überein. Für die TP-Permeabilität eraibt sich eine mittlere Permeabilitätsänderung von −0.15 µm² %-1 und für die IP-Permeabilität -0.17 µm² %⁻¹. Der Unterschied lässt sich damit erklären, dass im Bereich unter dem Kanal die GDL eine höhere Porosität aufweist als unter den Stegbereichen und so bei der Durchströmung TP das Gas im Bereich der höheren Porosität fließen kann.

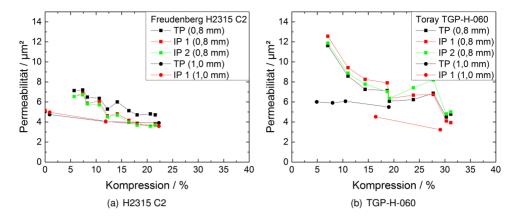


Abbildung 4.8.: Permeabilität in Abhängigkeit der Kompression für Freudenberg H2315 C2 und Toray TGP-H-060 für die Kanalbreiten 0,8 und 1,0 mm

Die Papier-GDL weist mit circa $13\,\mu\text{m}^2$ bei einer Kompression von $7\,\%$ eine fast doppelt so hohe Permeabilität wie die Vlies-GDL auf und hat damit eine größere Permeabilität als die von Feser et al. [54] für die unkomprimierte GDL mit $10\,\mu\text{m}^2$ gemessene Permeabilität. Im komprimierten Zustand (4%) deckt sich mit $11\,\mu\text{m}^2$ die von Feser et al. [54] bestimmte Permeabilität mit den in dieser Arbeit ermittelten Simulationsergebnissen. Eine Permeabilität von $4\,\mu\text{m}^2$, die die Vlies-GDL bei einer Kompression von $22\,\%$ aufweist, erreicht die Papier-GDL erst bei einer Kompression um circa $30\,\%$. Dies kann nicht nur durch die Porositätsänderung erklärt werden, da diese für die beiden GDLs ähnlich ist. Die Betrachtung der Tortuosität kann hier Aufschluss bringen. Wie aus Abbildung 4.9 hervorgeht, ist bei geringen Kompressionswerten die Tortuosität der Papier-GDL geringer, wodurch der effektive Transportweg kürzer ist als beim Vlies. Zusätzlich steigt die Tortuosität der Papier-GDL mit höherer Kompression an, wohingegen die Tortuosität der Vlies-GDL leicht abnimmt. Die Kombination aus Tortuositäts- und Porositätsänderung ergibt die unterschiedlichen Permeabilitätsänderungen der Papier- und Vlies-GDL.

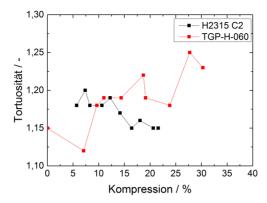


Abbildung 4.9.: Tortuosität der GDLs H2315 C2 und TGP-H-060 für die kanalseitige GDL und eine Kanalbreite von 0.8 mm

Da nicht jedes Flowfielddesign die gleiche Kanalbreite besitzt, ist es auch von großer Bedeutung, sich den Einfluss der Kanalbreite anzuschauen. Aus der Betrachtung der Porosität zeigte sich bereits, dass die Kanalbreite keinen signifikanten Einfluss auf die Porositätsänderung der gesamten GDL hat. Dementsprechend wäre zu erwarten gewesen, dass sich auch bei der Permeabilität kein Einfluss der Kanalbreite zeigt. Auf den ersten Blick scheint eine Abhängigkeit vorhanden zu sein. Was jedoch dagegen spricht, ist die Tatsache, dass die Permeabilität bei 1 mm Kanalbreite bei sehr geringen Kompressionen deutlich kleiner ist als bei einer Kanalbreite von 0,8 mm. Trotz gewisser Materialschwankungen sollten die Permeabilitäten der unkomprimierten GDL unabhängig von der Kanalbreite sein. Nach Analyse der für die Simulation zugrundeliegenden Schwarz- Weiß-Bilder (Anhang B Abbildung B.3) zeigt sich eine unterschiedliche Qualität. Für die Kanalbreite von 0,8 mm tritt sowohl für die Vlies- als auch für die Papier-GDL bei den Tomogrammaufnahmen kaum Rauschen auf, wodurch eine sehr gute Trennung zwischen Fasern und Porenraum erfolgen konnte. Durch das größere Rauschen bei den Aufnahmen mit 1 mm Kanalbreite konnte nicht die gleiche Qualität der Bilder erreicht werden. Es wurden Fasern im Porenraum detektiert, die keine sind. Folglich ist der Porenraum kleiner als er in der Realität ist, wodurch eine geringere Permeabilität simuliert wurde. Deshalb ist an dieser Stelle keine Aussage über den Einfluss der Kanalbreite auf die Permeabilitätsänderung möglich.

Wie bereits erwähnt, wirkt sich die Kompression nicht nur auf die Porosität und Permeabilität, sondern auch auf die Form der GDL aus. Dies wird im nächsten Kapitel näher erläutert.

4.1.3. Eindringverhalten der GDL in den Strömungskanal

Die inhomogene Kompression der MEA durch die Kanal-Steg-Struktur hat eine Dickenvariation der MEA zur Folge. Das bedeutet, dass die GDL im Bereich des Kanals in diesen eindringt, wie in den Nano-CT-Aufnahmen in Abbildung 4.1 zu erkennen ist. Bei der Modellierung der GDL-Eindringung in den Strömungskanal wird die in den Kanal eingedrungene GDL häufig als gerader, rechteckiger Stempel betrachtet [76, 78, 79]. Anhand der Nano-CT-Aufnahmen lässt sich jedoch feststellen, dass die Eindringtiefe über die Kanalbreite variiert. Die Diagramme in Abbildung 4.10 zeigen die Eindringtiefe der GDL über die gesamte Kanalbreite von 0,8 beziehungsweise 1,0 mm für die in dieser Arbeit verwendeten GDLs. Es ist zu beachten, dass in Abbildung 4.10(f) eine abweichende Skalierung gewählt wurde.

Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsverfahren der GDL-Materialien und der damit verbundenen unterschiedlichen Strukturen, war ein unterschiedliches Eindringverhalten der drei GDL-Typen zu erwarten. In Bezug auf die Gewebe GDL AvCarb 1071HCB trifft diese Vermutung zu. In den Abbildungen 4.10(e) und 4.10(f) sind für die jeweils geringere Kompressionsstufe auf der rechten Seite zwei Hügel zu sehen. Hierbei handelt es sich jeweils um einen von links nach rechts verlaufenden Faserbündelstrang, der oberhalb eines orthogonal (in die Bildebene) dazu verlaufenden weiteren Faserbündelstrangs verläuft und so die zu sehende Form bildet. Bei höheren Kompressionen dringt ein in die Bildebene verlaufender Strang in den Kanal ein und bildet eine zweite kleinere Ausbeulung aus. Zwischen dem Vlies und dem Papier sind bezogen auf die Eindringform kaum signifikante Unterschiede im Eindringverhalten zu erkennen. Die einzige Ausnahme bildet die Papier-GDL bei einer Kanalbreite von 0.8 mm. Hier bildet sich über den Großteil der Kanalbreite ein Plateau aus. Für diesen Fall (Abbildung 4.10(c)) sei zusätzlich auf die niedrigste Kompressionsstufe (7,0%) hingewiesen. Das besondere bei dieser Kompressionsstufe ist, dass eine "negative Eindringung" der GDL vorhanden ist. Dies weist auf eine an dieser Stelle vorhandene größere Pore hin, die bei der Auswertung detektiert wurde. Abbildung B.4 in Anhang B zeigt die 2D-Ansicht für diesen Kompressionsfall. Allgemein lässt sich feststellen, dass bei geringen Kompressionen (< 7 %) die Papier-GDL nur in geringem Maße in den Strömungskanal eindringt. Für die anderen Kombinationen aus GDL-Typ und Kanalbreite bilden sich eher parabolische Eindringformen aus, die sich mit steigender Kompression stärker ausprägen. Die parabolische Form lässt sich durch die Druckverteilung über die Kanalbreite erklären. Die Druckverteilung ist, wie Kleemann [47] zeigte, über die Kanalbreite symmetrisch.

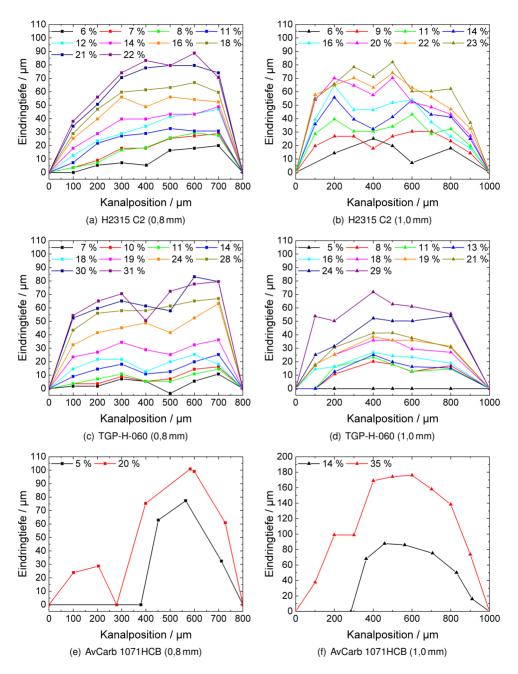


Abbildung 4.10.: Eindringtiefen für die drei GDL-Typen für verschiedene Kompressionen und Kanalbreiten; gemessen mit der Kompressionszelle 1

Die Position der maximalen Eindringtiefe ist an dieser Stelle nicht auf einen bestimmten Wert festzulegen. Wie bereits erwähnt, liegt für das GDL-Papier bei einer Kanalbreite von 0,8 mm ein Plateau vor, sodass hier ein Bereich von circa 200 bis 700 µm anzugeben ist. Für die beiden Fälle der Vlies-GDL und dem anderen Fall der Papier-GDL liegt die maximale Eindringtiefe im Bereich der Kanalmitte beziehungsweise etwas seitlich versetzt. Bei der Gewebe-GDL sind die maximalen Eindringtiefen im rechten Bereich der Kanäle zu finden, was jedoch an der Lage der GDL, im Speziellen der Faserbündel liegt.

In der Literatur wurde häufig für Simulationen die maximale Eindringtiefe der GDL in den Kanal zur Berechnung des reduzierten Kanalquerschnitts herangezogen, was sich jedoch nicht mit den hier gewonnen Erkenntnissen deckt. Um das Eindringverhalten näher zu untersuchen, wurden auch in dieser Arbeit die maximalen Eindringtiefen untersucht und in Abbildung 4.11 für die drei in dieser Arbeit untersuchten GDLs für unterschiedliche Kompressionsgrade und Kanalbreiten dargestellt.

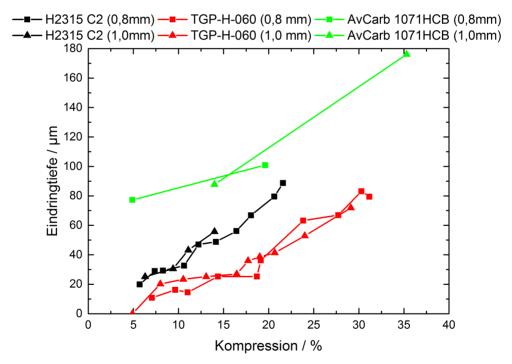


Abbildung 4.11.: Maximale Eindringtiefe für die GDLs H2315 C2, TGP-H-060 und AvCarb 1071HCB für verschiedene Kompressionen und Kanalbreiten

Es ist zu erkennen, dass die drei GDL-Typen unterschiedlich stark in den Strömungskanal eindringen. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass die Wahl der Kanalbreite (0,8 oder 1,0 mm)

keinen Einfluss auf die maximale Eindringtiefe der jeweiligen GDL-Typen hat. Deshalb werden im Folgenden die Ausführungen auf die Werte für eine Kanalbreite von 0,8 mm bezogen. Die Vlies-GDL H2315 C2 dringt bei einer Kompression von 10 % maximal 32,6 µm tief in den Kanal ein. Bei einer Kompression von 21 % dringt die GDL um das circa 4-fache in den Kanal ein. Für die gleichen Kompressionswerte dringt die Papier-GDL nur 16,2 beziehungsweise 36,2 µm und damit um knapp die Hälfte in den Strömungskanal ein. Dass die Papier-GDL geringere maximale Eindringtiefen aufweist als die Vlies-GDL kann durch die höhere Steifigkeit der Papier-GDL im Vergleich zur Vlies-GDL erklärt werden. Darüber hinaus zeigte Kleemann [47], dass der Kompressionsdruck unter dem Kanal zur Katalysatorschicht bei einer Papier-GDL höher ist als bei einer Vlies-GDL. Im Gegensatz zum Papier werden die Fasern beim Vlies nicht durch einen Binder verbunden, sondern durch die Verwebung durch das Wasserstrahlverfahren. Dadurch können sich die Fasern der Vlies-GDL stärker beugen als die kurzen Fasern der Papier-GDL.

Ein Vergleich der maximalen Eindringtiefen der Gewebe-GDL zum einen zwischen den Kanalbreiten und zum anderen mit den anderen GDL-Typen ist an dieser Stelle nur bedingt möglich. Die Gewebe-GDL weist im Gegensatz zur Vlies- und Papier-GDL eine sich wiederholende Struktur aus sich ineinander schlingender Faserbündeln auf, wie sie für ein Gewebe typisch ist (siehe Abbildung 3.1(c)). Durch den Aufbau der Kompressionszelle bei dem die runde Probe auf einen Fuß gelegt wird, der in den oberen Teil der Zelle eingeschraubt wird, ist eine reproduzierbare Positionierung der GDL nur schwer erreichbar. Dadurch kann die Stegkante bei einer Probe gerade auf die Mitte eines Faserbündelstrang treffen und bei einer zweiten Probe auf den Rand des Faserbündels. Bei einer Kompression von 5 % beträgt die maximale Eindringtiefe circa 80 µm (0,8 mm Kanalbreite). Für den 1 mm Kanal liegt die maximale Eindringtiefe bei etwa 88 µm für eine Kompression von 14 %.

Ebenso wie bei der Vlies-GDL steigt auch bei der Papier-GDL die maximale Eindringtiefe annähernd linear mit der Kompression an. Dies ist auf die relative Dicke der MEA an der Position maximaler Eindringtiefe zurückzuführen. Die relative MEA-Dicke bleibt über den betrachteten Kompressionsbereich immer leicht komprimiert, wie in Abbildung 4.12 zu sehen ist. Bei der MEA mit Papier-GDL sinkt diese etwas stärker als bei der Vlies-GDL, was ebenfalls in der höheren Steifigkeit der Papier-GDL begründet liegt.

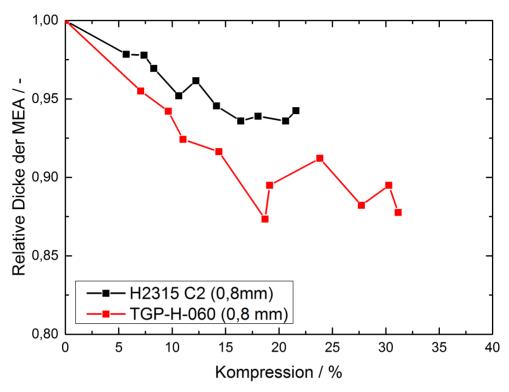


Abbildung 4.12.: Relative MEA-Dicke an der Position der maximalen GDL-Eindringung für die Vlies- und Papier-GDL

4.2. Eindringverhalten der GDL unter Flowfieldplattenverschiebung

Im vorangegangen Kapitel wurde das Eindringverhalten der GDL in den Strömungskanal bei einseitiger Belastung durch eine Flowfieldstruktur untersucht. In der Brennstoffzelle befindet sich jedoch meist gegenüber einem Kanal der einen Reaktionsseite ein Kanal der anderen Reaktionsseite. Zudem unterliegt die Assemblierung gewissen Toleranzen, wodurch eine perfekte Ausrichtung der Kanäle zueinander kaum möglich ist. Folglich entsteht ein geringer Versatz der Kanäle, der bereits in der Literatur [97, 98] beobachtet aber nicht weiter betrachtet wurde.

Um die Auswirkungen des Versatzes auf das Eindringverhalten beurteilen zu können, wurde eine Messung des Idealfalls durchgeführt. Das heißt, die fünf Kanalpaare wurden so zueinander ausgerichtet, dass diese exakt übereinander liegen. Für die Verpressung wurde die selbst designte Kompressionsvorrichtung verwendet (Kapitel 3.1.1). Die MEA (GDL: H2315 C2 von Freu-

denberg) wurde um 30 % komprimiert und der gesamte Aufbau im Nano-CT tomographiert. Um eine ausreichende Auflösung zu erhalten, wurden fünf Einzeltomogramme aufgenommen und im Postprocessing zusammengeführt. Abbildung 4.13 zeigt die komprimierte MEA für den Idealfall. Um im weiteren Verlauf die jeweiligen Kanäle unterscheiden zu können, wird folgende Nomenklatur eingeführt: Es wird zwischen der oberen (O) und unteren (U) Flowfieldstruktur unterschieden und von links nach rechts die Kanäle mit 1 bis 5 durchnummeriert.

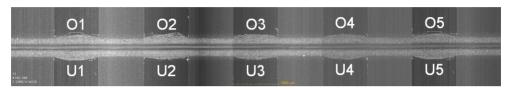


Abbildung 4.13.: 2D-Ansicht der um 30 % komprimierten MEA für den Idealfall mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg

Durch die sehr poröse Struktur der GDL dringt, wie im vorherigen Kapitel für einen Kanal gezeiat. auch bei der Verpressung durch zwei Flowfieldstrukturen die GDL in den Strömungskanal ein. Bereits qualitativ ist zu erkennen, dass die Eindringung (Form sowie Tiefe) sich für alle zehn Kanäle unterscheidet. Dies kann durch die stochastische Eigenschaft der Vlies-GDL erklärt werden, die im Wasserstrahlverflechtungsverfahren hergestellt wird. Bei diesem Verfahren ist eine strukturierte und homogene Verflechtung der Fasern nicht gewährleistet, aber auch nicht beabsichtigt. Somit gleicht bereits im unkomprimierten Zustand kein Bereich dem anderen. Der sich am stärksten unterscheidende Kanal ist O2, bei dem die GDL die maximale Eindringtiefe für diesen spezifischen Kanal rechts von der Kanalmitte aufweist. In den anderen Kanälen befindet sich die Position der maximalen Eindringtiefe im Bereich der Kanalmitte. Durch die symmetrische Verpressung der MEA kommt es zu einer überwiegend symmetrischen Druckverteilung über die Fläche [48]. Bis auf die Kanäle O3 und U1, bei denen sich in der Mitte ein Plateau ausbildet, gleicht die Eindringform einer Parabel. Zur quantitativen Auswertung der Eindringung wurden, wie in Kapitel 3.2.1, insgesamt sieben Stützpunkte gewählt. Darunter befinden sich die beiden Kanten der jeweiligen Kanäle. Die Abbildungen 4.14(a) und 4.14(b) zeigen jeweils die Eindringtiefen für die fünf oberen beziehungsweise unteren Kanäle.

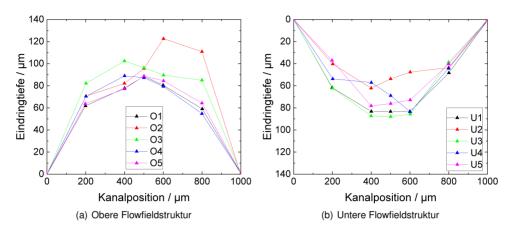
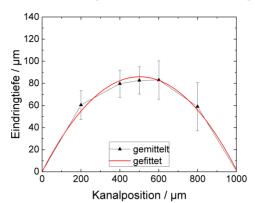


Abbildung 4.14.: Eindringtiefen für die obere und untere Flowfieldstruktur (GDL: Freudenberg H2315 C2)

Wie in der qualitativen Analyse bereits erkannt, dringt die GDL in den Kanal O2 mit einer Tiefe von 121 um am stärksten in den Strömungskanal ein. Die geringste maximale Eindringtiefe mit 61 µm tritt im gegenüberliegenden Kanal U2 auf. Der Tatsache, dass im gleichen Kanalpaar sowohl die größte als auch kleinste maximale Eindringtiefe auftritt, sollte keine größere Bedeutung zugesprochen werden, da durch die stochastische Struktur der GDL dies reiner Zufall sein könnte. Bis auf die beiden Extrema liegt die maximale Eindringtiefe im Bereich von 80 bis 90 µm. Daraus ergibt sich eine Reduktion der freien Querschnittsfläche der insgesamt zehn Kanäle in unterschiedlichem Maße. Die jeweils fünf Kanäle werden über einen gemeinsamen Verteiler und Sammler verbunden. Bei einer idealen Auslegung des Verteilers, der das Gas auf die Kanäle aufteilt und des Sammlers, in dem die nicht verbrauchten Gase und das Produktwasser zusammengeführt werden, würde im stationären Zustand bei vollständig freiem Kanalquerschnitt durch jeden der fünf Kanäle der gleiche Volumenstrom fließen, da der Druckverlust für jeden Kanal gleich wäre. Auch bei unterschiedlichen freien Kanalquerschnitten stellt sich im stationären Zustand für jeden Kanal der gleiche Druckverlust ein. Damit dies gewährleistet ist, muss folglich durch jeden der Kanäle ein anderer Volumenstrom fließen. Dies bedeutet, dass während des Zellbetriebs durch die Abreicherung der Gase die Partialdrücke in den verschiedenen Kanälen unterschiedlich sind, wodurch bei Annahme einer Äquipotentialfläche die lokale Austauschstromdichte und folglich die lokale Stromdichte unterschiedlich sind. Dadurch entsteht eine inhomogene Stromdichteverteilung über die aktive Zellfläche.

Um eine bessere Einschätzung der Variation der Eindringtiefe zu erhalten, werden für alle Kanäle die sieben Stützpunkte gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Die gemittelte maximale Eindringtiefe liegt bei $85\,\mu m$ mit einer Standardabweichung von $\pm 12\,\mu m$. Die



gemittelten Eindringtiefen w und die Ausgleichskurve sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

Abbildung 4.15.: Gemittelte und gefittete Eindringtiefe (GDL: Freudenberg H2315 C2)

Die gemittelten Werte lassen sich mit folgender Ausgleichsfunktion 2. Grades beschreiben:

$$\begin{split} w &= -\frac{3,4005 \cdot 10^{-4}}{\mu \text{m}} \cdot x^2 + 0,34184 \cdot x \Leftrightarrow \\ w &= -\frac{3,4005 \cdot 10^{-4}}{\mu \text{m}} \cdot (x - 502,632 \, \mu \text{m})^2 + 85,61 \, \mu \text{m} \end{split} \tag{4.1}$$

$$w = -\frac{3,4005 \cdot 10^{-4}}{\text{um}} \cdot (x - 502,632 \,\text{µm})^2 + 85,61 \,\text{µm} \tag{4.2}$$

Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0.997, sodass hier von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden kann. Aus Gleichung (4.2) kann der Scheitelpunkt zu (502,632 µm|85,61 µm) bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Ausgangsdicke der MEA von 560 µm und dem Abstand der Flowfieldstrukturen von etwa 390 um entspricht deren Differenz der doppelten Eindringtiefe der GDL in den Strömungskanal. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass im Mittel die GDL beziehungsweise die MEA im Punkt der maximalen Eindringung unkomprimiert bleibt. Gleichzeitig lässt sich aus der Gleichung (4.2) die Position der maximalen Eindringtiefe entnehmen, die in sehr guter Übereinstimmung der halben Kanalbreite entspricht.

Der direkte Vergleich zwischen der Eindringtiefe, die bei der ersten Kompressionszelle, bei der die MEA nur auf einer Seite durch eine Kanal-Steg-Struktur komprimiert wird mit der in diesem Kapitel genutzten Kompressionszelle ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die unterschiedlichen Kompressionen von 23 und 30 % sind damit zu erklären, dass mit der ersten Kompressionszelle keine Kompression von etwa 30 % erreicht werden konnte. Das erstaunliche ist jedoch, dass bei der Kompressionszelle 1 eine maximale Eindringtiefe von 81 µm bei einer geringeren Kompression erreicht wird als bei der in diesem Kapitel genutzten Kompressionszelle (85 µm maximale Eindringtiefe), bei der auf beiden Seiten der MEA eine Kanal-Steg-Struktur vorhanden ist. Da die Kraft, die auf die MEA wirkt, über die Stege geleitet wird und im Referenzfall der zweiten Kompressionszelle diese perfekt übereinander liegen, wirkt wenig bis gar keine Kraft auf die MEA beziehungsweise die GDL im Kanalbereich. Dadurch bleibt, wie bereits gezeigt die GDL im Punkt der maximalen Eindringung unkomprimiert. Im Falle der ersten Kompressionszelle befindet sich gegenüber des Kanals der einen Seite ein Steg, der sich über die gesamte Kanalbreite erstreckt. Somit ist für die untere GDL, die auf dem Steg liegt, keine Möglichkeit gegeben sich nach unten hin zu entspannen/auszudehnen. Dadurch wirkt im Bereich des Kanals eine im Vergleich zur ersten Zelle größere Kraft auf die MEA und damit auf die beiden GDLs. Infolge dessen wird die gesamte MEA in Richtung des Kanals gedrückt, wodurch letztlich eine größere Eindringung der GDL in den Kanal stattfindet. Dieses Phänomen gibt einen ersten Hinweis darauf, dass sowohl bei der Verschiebung der beiden Flowfieldplatten gegeneinander als auch bei der Wahl unterschiedlicher Kanal- und Steggeometrien ein anderes Eindringverhalten der GDL in den Strömungskanal zu erwarten ist.

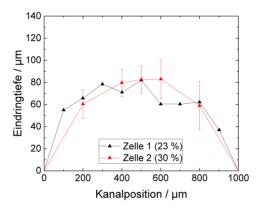


Abbildung 4.16.: Vergleich der Eindringtiefen für die beiden Kompressionszellen (GDL: Freudenberg H2315 C2)

Nachdem der Idealfall charakterisiert wurde und die Eindringtiefen der beiden Kompressionszellen miteinander verglichen wurden, stellt sich die Frage, welchen Einfluss der Versatz der Kanäle und die Wahl der Kanal- und Steggeometrien auf die Eindringung der GDL haben. Für den Versatz der Flowfieldplatten geht der Einfluss qualitativ aus Abbildung 4.17 hervor. Hier sind für jeweils ein Kanalpaar die 2D-Ansichten der verschiedenen Versatzgrade abgebildet. Zunächst lässt sich kein signifikanter Unterschied der Eindringung bei Versatz der Kanäle im Vergleich zum Idealfall feststellen.

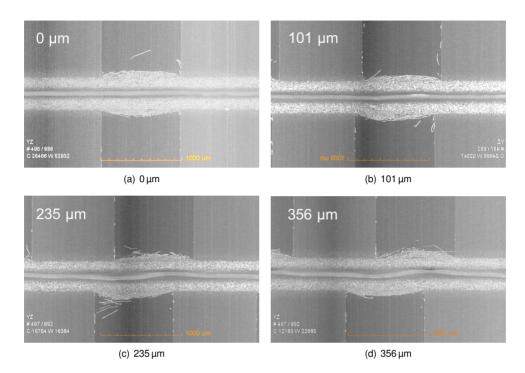


Abbildung 4.17.: 2D-Ansichten eines Kanalpaares für die unterschiedlichen Grade des Versatzes (Für jeweils alle fünf Kanäle siehe Anhang B Abbildungen B.5 bis B.7)

Die quantitative Auswertung (Abbildung 4.18) lässt jedoch erkennen, dass sich die Position der maximalen Eindringung verschiebt und es zu einer asymmetrischen Eindringform kommt. Folglich ist eine Beschreibung mittels Funktion 2. Grades zwar möglich, doch liegen die Bestimmtheitsmaße im Bereich von 0,91 bis 0,95. Aus diesem Grund wurden die Daten mithilfe von Funktionen 4. Grades gefittet. Die Bestimmtheitsmaße steigen so auf über 0,99 und bilden somit die Eindringung in hinreichendem Maße ab.

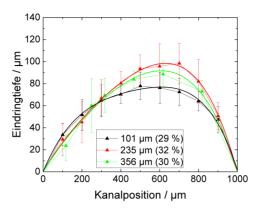


Abbildung 4.18.: Gemittelte Eindringtiefe der Vlies-GDL H2315 C2 für die Versatzgrade 101, 235 und 356 µm

Weiter ist auffällig, dass die maximalen Eindringtiefen der drei Versatzgrade sehr unterschiedlich sind. Aus den Erkenntnissen der Kompressionsversuche in Kapitel 4.1.3 ging hervor, dass mit steigender Kompression die Eindringtiefe zunimmt. Damit müssten die maximalen Eindringtiefen der Versatzgrade in folgender Reihenfolge zunehmen: 356 μ m (29 %) \rightarrow 101 μ m (30 %) → 235 µm (32%). Bei einen Versatz von 235 µm dringt die GDL auch am stärksten in den Strömungskanal ein. Diese Begründung lässt sich jedoch nicht auf die anderen beiden Fälle übertragen. Wird die Annahme zugrunde gelegt, dass im Mittel die GDL im Punkt der maximalen Eindringtiefe unkomprimiert bleibt, wie es beim Idealfall der Fall ist, müsste die Eindringtiefe nach Abzug der komprimierten Dicke von 370 µm (Abstand zwischen der oberen und unteren Flowfieldstruktur) von der Ausgangsdicke (543 µm) und einer gleichmäßigen Aufteilung 86,5 µm betragen. Das heißt, es muss noch einen weiteren Effekt geben, der einen Einfluss auf die Eindringtiefe besitzt. Bislang wurde die Membran bei der Betrachtung der maximalen Eindringtiefe außer Acht gelassen. Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, dass mit steigendem Versatz die Membran in Richtung des gegenüberliegen Kanals verschoben wird, sowohl in Richtung der oberen als auch unteren Kanalstruktur. Ausgehend von der planen Lage der Membran beim Idealfall (Abbildung 4.17(a)) wird die Membran um bis zu 52 µm in eine Richtung verschoben, was zum Teil zur Erhöhung der Eindringtiefe beiträgt.

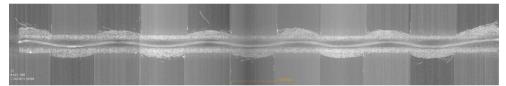
Darüber hinaus wird in Tabelle 4.2 der Versatz der Kanäle den verschobenen Positionen der maximalen Eindringtiefe gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die neue Position der maximalen Eindringung nicht der Größe des Versatzes folgt. So hätte demnach bei einer Verschiebung von 235 µm die maximale Eindringung bei circa 735 µm liegen müssen. Bei der Erhöhung des Versatzes von 235 auf 356 µm rückt die maximale Eindringung wieder in Richtung 500 µm (Kanalmitte). Daraus lässt sich die Hypothese aufstellen, dass bei einer Verschiebung um 500 µm die maximale Eindringung wieder in der Kanalmitte liegen würde, da die Kanalkante der einen

Flowfieldstruktur in der Kanalmitte der gegenüberliegenden Flowfieldstruktur liegen würde. Eine Verschiebung um 750 μm würde demnach einer Verschiebung um 250 μm gleichkommen und die Verschiebung um 1000 μm (Kanalbreite) der von 0 μm und so weiter.

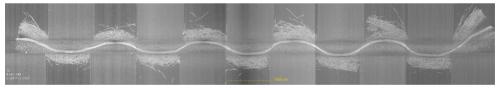
Tabelle 4.2.: Positionen der maximalen Eindringtiefe

Verschiebung / μm	Position maximaler Eindringtiefe / μm				
0	500				
101	609				
235	630				
356	607				

Die extreme Verschiebung von 1000 µm mit gleichzeitig sehr hoher Kompression zeigten die 2D-Ansichten in Abbildung 4.19. Abbildung 4.19(a) zeigt die Verpressung um 30 % und Abbildung 4.19(b) um 50 % derselben MEA. Der Trend der steigenden Membranverschiebung in Folge eines erhöhten Versatzes wird bestätigt. Das gleiche gilt für die Position der maximalen Eindringung. Diese liegt wieder in der Kanalmitte.



(a) 30 % Kompression



(b) 50 % Kompression

Abbildung 4.19.: 2D-Ansichten der komprimierten MEA für zwei Kompressionsstufen bei einem Versatz von 1000 μ m mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg

Wird bei der Konstellation, bei der die Kanäle einer Seite über oder unter den Stegen der gegenüberliegenden Seite liegen, die MEA zu stark verpresst, kann dies nicht nur zum Brechen von Fasern sondern auch zum Abscheren von ganzen Faserverbünden, wie es in fast allen Kanälen zu sehen ist, führen. Die Faserbündel dringen dann bis zu 670 µm in den Kanal ein. Bei einem Kanal mit einer Kanaltiefe von beispielsweise 1 mm entspricht dies einer Eindringung von 67%. Auch die Erhöhung der Verpressung führt zu einer weiteren Verschiebung der Membran in Richtung der Strömungskanäle. Diese Verschiebung kann zwei Folgen haben. Entweder wird die Membran in die Kanäle gezogen oder die Membran wird in die Länge gezogen. Der

Vergleich der Anfangs- und Endposition der Membran in den Abbildungen 4.19(a) und 4.19(b) zeigt, dass sich die horizontale Position nicht ändern. Dies deutet darauf hin, dass die Membran gedehnt wird. Um dies zu prüfen, wurden Stützpunkte (Abbildung C.1 in Anhang C) entlang der Membran gewählt und die Teilstrecken für beide in Abbildung 4.19 gezeigten Fälle bestimmt und aufsummiert. Unter Annahme der Volumenkonstanz der Membran und einer konstanten Membranbreite ergibt sich eine Längung der Membran um circa 400 µm. Dies entspricht einer Dickenabnahme der Membran von circa 3,7 %. Mit der Dehnung der Membran kann auch eine Dehnung der Katalysatorschicht einhergehen, was zu einer Rissbildung führt, die in Abbildung C.2 in Anhang C zu sehen ist. Die Bildung beziehungsweise die Anwesenheit von Rissen kann sich sowohl positiv als auch negativ auf die Zellleistung auswirken[131]. Die Rissbildung kann im weiteren zeitlichen Verlauf zur Bildung von Löchern, zum Fluten der Risse und zu Erosion führen und die elektrische und protonische Leitfähigkeit senken [132]. Auf der anderen Seite können die Risse den Flüssig- und Gasphasentransport einer PEFC verbessern [133].

Die bislang gezeigten Ergebnisse setzen voraus, dass zum einen die Kanäle parallel zueinander verlaufen, wie es beim Gleich- und Gegenstrom der Fall ist und zum anderen die gleiche Flowfieldstruktur auf Anoden- und Kathodenseite verwendet wird. Kommt in der Brennstoffzelle eine Kreuzstromführung zum Einsatz, so können die Kanäle 90° versetzt zueinander verlaufen. Für ein besseres Verständnis sind in Abbildung 4.20 die betrachteten Bereiche schwarz (Abbildung 4.21(a)) und rot (Abbildung 4.21(b)) markiert.

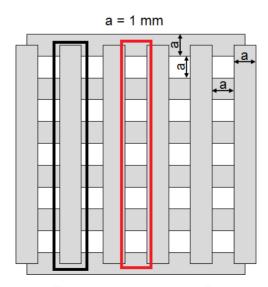


Abbildung 4.20.: Schema der Flowfieldanordnung für den Fall der Kreuzstromführung ohne MEA

In Abbildung 4.21(c) ist das dazugehörige Tomogramm zu sehen. Die dunklen Bereiche sind jeweils zwei Stege der Anoden- beziehungsweise Kathodenseite. Daraus ergibt sich ein komplett unterschiedliches Kompressionsbild für die MEA. In dieser Flowfieldanordnung gibt es zwei wesentliche, sich wiederholende Bereiche. Zum einen ist dies der Bereich unter dem Steg der oberen Flowfieldstruktur (Abbildung 4.21(a)) und zum anderen ist es der Bereich unter dem Kanal der oberen Flowfieldstruktur (Abbildung 4.21(b)).

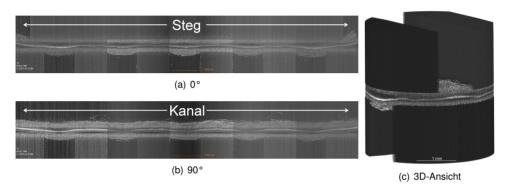


Abbildung 4.21.: Tomogramm und zwei 2D-Ansichten einer komprimierten MEA im Kreuzstrom

Abbildung 4.21(a) zeigt den Fall, wie er bereits aus Kapitel 4.1 bekannt ist, mit dem Unterschied, dass die MEA durch insgesamt fünf Kanäle komprimiert wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass unter Berücksichtigung der Eindringtiefenvariation sowohl die Eindringform als auch die Eindringtiefe für die fünf Kanäle gleich ist. Klar zu erkennen ist ebenfalls, dass die Eindringtiefe mit durchschnittlich 126 µm größer ist als für den in Abbildung 4.21(b) dargestellten Bereich (96 µm). Das wird vor allem daran liegen, dass im Fall des Steges der Anpressdruck, der auf die MEA und im Speziellen auf die GDL wirkt, im Kanalbereich höher ist. Dadurch wird die GDL stärker in den Kanal gedrückt. Im Falle des Kanals kann sich auch die obere GDL nach oben hin entspannen. Weiter ist auffällig, dass die obere GDL wellenförmig verläuft und nicht quasi plan, wie es bei einer unkomprimierten GDL der Fall ist. Das bedeutet, dass die GDL durch die Kanal-Steg-Struktur der beiden Flowfieldstrukturen stark beeinflusst wird.

Wie bei dem Fall der Verschiebung war auch beim Fall der Kreuzstromkonfiguration die Kanalund Steggeometrie für die Anoden- und Kathodenseite mit jeweils 1 mm gleich. In Abbildung 4.22 wird wieder der Fall betrachtet, dass die Kanäle der Anoden- und Kathodenseite parallel verlaufen. Die obere Flowfieldstruktur besteht aus 1 mm Kanälen und 1 mm Stegen. Die untere Flowfieldstruktur aus 2 mm Kanälen und 2 mm Stegen. Die Flowfieldstrukturen wurden so ausgerichtet, dass der Kanal der oberen Flowfieldstruktur mittig über dem Steg der unteren Flowfieldstruktur liegt.

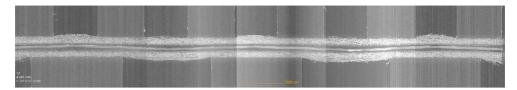


Abbildung 4.22.: 2D-Ansicht einer komprimierten MEA; Obere Flowfieldstruktur: 1 mm Kanalund Stegbreite, untere Flowfieldstruktur: 2 mm Kanal- und Stegbreite

Äquivalent zu den Beobachtungen aus Abbildung 4.21 fällt auch in Abbildung 4.22 für das obere Flowfield auf, dass die Eindringung der GDL in die Kanäle stärker ist, die einem Steg gegenüberliegen und entsprechend geringer für die Kanäle, die den Kanälen des anderen Flowfields gegenüberliegen. In letzteren findet zum Teil keine Eindringung der GDL in den Kanal statt. Diese Konstellation zeigt, dass die Eindringung der GDL für ein Flowfield nicht nur leicht variieren kann, wie aus den Abbildungen 4.15 und 4.18 zu erkennen, sondern auch um die gesamte maximale Eindringtiefe. Beim Design der anodischen und kathodischen Flowfieldstruktur kann die Tatsache der unterschiedlichen Eindringtiefen auch zum Vorteil genutzt werden, sodass beispielsweise die Flowfieldpaarung so gewählt wird, dass die geringere Eindringtiefe (bis gar keine Eindringung) für die Kathodenseite (größerer Druckverlust) gewählt wird. Andererseits könnten die Kanaltiefen auf die Eindringung der GDL in den Strömungskanal angepasst werden. Dadurch ließen sich die realen Querschnittsflächen und hydraulischen Durchmesser so anpassen, dass diese für jeden Kanal gleich sind, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanten auf parallel verlaufende Kanäle erreicht werden könnte.

Die Ex-Situ-Versuche zeigten, dass die Kompression der MEA einen signifikanten Einfluss auf die GDL-Eigenschaften hat. Im Weiteren soll untersucht werden, ob die Änderungen in Folge der Kompression im Betrieb einer HT-PEFC Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit haben.

4.3. Leistungskurven einer Einzelzelle unter variierender Kompression

Aus der Literatur ist vor allem für die NT-PEFC bekannt, dass für verschiedene GDL-Typen optimale Anpressdrücke beziehungsweise optimale Arbeitsfenster existieren. Daraus kann geschlossen werden, dass es für die HT-PEFC ähnliche Trends geben müsste. Um dies zu untersuchen, wurden für zwei kommerziell erhältliche MEAs Brennstoffzelleneinzeltest durchgeführt. Dabei wurden Polarisationskurven aufgenommen und in Hinblick auf die maximale Leistungsdichte ausgewertet. Neben der Kompression wurde auch das Flowfielddesign variiert, um zu untersuchen, ob eine optimale Kompression für verschiedene Designs gültig ist oder ob eine gemeinsame Betrachtung der MEA und des Flowfielddesigns bei der Einstellung der optimalen

Kompression notwendig ist.

4.3.1. Variation der Flowfieldgeometrie

Für die in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Flowfielddesigns wurden bei einer Betriebstemperatur von 160 °C und einer Stöchiometrie von 2 für die Anoden- und Kathodenseite für jede Druckstufe (aufsteigend und absteigend) drei Polarisationskurven aufgenommen und gemittelt. Aus den gemittelten Polarisationskurven wurden die Leistungsdichtekurven und die jeweilige maximale Leistungsdichte bestimmt.

In Abbildung 4.23 sind für alle drei Flowfielddesigns (Mäander, Spiral Kreis und Spiral Quadrat) die maximalen Leistungsdichten über den Anpressdruck bei Verwendung der Advent-MEA aufgetragen. Das Mäander-Flowfield zeigt bereits bei der geringsten Kompression von 0.5 % die lokal maximale Leistungsdichte von 0.39 W cm⁻². Mit steigender Kompression fällt die maximale Leistungsdichte immer weiter ab, bis bei einer Kompression von 37 % die kleinste maximale Leistungsdichte von 0.22 W cm⁻² erreicht wird. Anders als beim Mäander-Flowfield, existiert je eine globale maximale Leistungsdichte für beide spiralen Flowfielddesigns. Diese werden mit 0,33 W cm⁻² für die quadratische Spirale und 0,24 W cm⁻² für die kreisförmige Spirale bei Kompressionen von 10 beziehungsweise 15% erreicht. Die um bis zu 63% geringere Leistungsdichte der runden Spirale lässt sich auf die unzureichende Versorgung der Ecken der aktiven Zellfläche zurückführen. In diese gelangt aufgrund der Flowfieldgeometrie (keine Strömungskanäle in den Ecken) kaum bis kein Reaktionsgas, wodurch diese Bereiche ungenutzt bleiben. Aus diesem Missverhältnis (rundes Flowfielddesign und quadratische aktive Zellfläche) lässt sich an dieser Stelle sagen, dass zumindest das Flowfielddesign und die MEA-Form aufeinander abgestimmt werden müssen, um eine maximale Leistung der Brennstoffzelle zu erreichen. Wird deshalb theoretisch angenommen, dass für die runde Spirale eine kreisförmige aktive Zellfläche genutzt worden wäre, ergäbe sich aus der Geometrie eine aktive Zellfläche von 19,63 cm² (50 mm Durchmesser). Bei einer maximalen Leistungsdichte von 0,24 W cm⁻² würde sich für die angepasste aktive Zellfläche eine Leistungsdichte von 0,31 W cm⁻² ergeben und damit auf dem Leistungsniveau des anderen spiralförmigen Flowfielddesigns liegen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Volumenströme jeweils für eine Stöchiometrie von 2 berechnet wurden. Bei der oben durchgeführten Rechnung konnte die Volumenstromänderung aufgrund der Reduktion der aktiven Zellfläche nicht mit berücksichtigt werden. Aufgrund des konstanten Volumenstroms bei gleichzeitiger Reduktion der aktiven Zellfläche ergibt sich eine Erhöhung der Stöchiometrie auf 2,55.

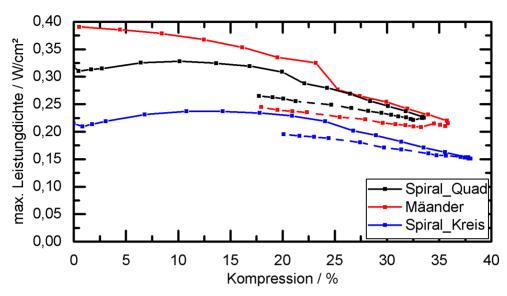


Abbildung 4.23.: Maximale Leistungsdichten für die Flowfielddesigns Mäander, Spiral_Kreis und Spiral Quadrat mit Advent-MEA

Werden die Leistungsdichten bei etwas höheren und etwas niedrigeren Kompressionen im Vergleich zur Kompression bei globaler maximaler Leistungsdichte betrachtet, zeigt sich für die spiralen Designs, dass über einen Kompressionsbereich von 3 bis etwa 20 % für die guadratische Spirale und von 3 bis circa 20% für die kreisförmige Spirale die maximalen Leistungsdichten jeweils auf einem gleichen Niveau liegen (0,23 bis 0,24 W cm⁻² beziehungsweise 0,31 bis 0.33 W cm⁻²). Im Gegensatz dazu ist beim Mäander-Flowfield ein klarer Abfall der maximalen Leistungsdichte und damit eine klare optimale Kompression zu sehen. Zusätzlich zu den Polarisationskurven mit steigendem Anpressdruck wurden auch Polarisationskurven mit sinkendem Anpressdruck aufgenommen und die jeweilige maximale Leistungsdichte bestimmt (gestrichelte Linie). Auffällig ist vor allem, dass die MEA nicht wieder auf die anfängliche Kompression zurückkehrt. Der Vergleich der Leistungsdichten bei gleicher Kompression des Hinund Rückwegs zeigt, dass ein irreversibler Prozess stattgefunden haben muss, da beim Rückweg die maximalen Leistungsdichten geringer sind als die des Hinwegs. Die Differenzen liegen zwischen 30 und 100 mW cm⁻². In Bezug auf die Leistungsdichte zu Beginn der Versuchsreihe bleiben Leistungsdichtedifferenzen von 7 bis 38 %. Ein Grund für die Reduktion der Leistung kann das Brechen von Fasern durch die Kompression sein, das zu einer Reduktion des Porenvolumens führt [134].

Im Gegensatz zur Advent-MEA finden sich bei der DPS-MEA keine großen Leistungsdichteunterschiede zwischen den einzelnen Designs. Es wird jedoch deutlich, dass mit kleinerer aktiver Zellfläche (21 statt 25 cm²) die Leistung der kreisförmigen Spirale das gleiche Niveau wie die anderen beiden Designs erreicht (Abbildung 4.24).

Auch bei Verwendung der DPS-MEA liegt die Leistungsdichte zu Beginn und zum Ende der Versuchsreihe für die kreisförmige Spirale auf einem ähnlichen Niveau, jedoch bei unterschiedlichen Restkompressionen. Für die anderen beiden Designs bleibt eine Leistungsdichtedifferenz am Ende der Versuchsreihe. Wie bereits bei der Advent-MEA zu sehen, unterscheidet sich die Position des Stempels nachdem der pneumatische Druck wieder auf den Anfangswert zurückgestellt wurde und es verbleibt somit eine Restkompression der MEA.

Auch bei Verwendung der DPS-MEA bildet sich eine globale maximale Leistungsdichte beziehungsweise ein Bereich maximaler Leistungsdichte aus. Dieser ist bis zu einer Kompression von 15 % etwas kürzer als bei der Advent-MEA. In Bezug auf die maximal erreichbare maximale Leistungsdichte ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden genutzen MEAs zu erkennen. Die Advent-MEA lässt einen etwas größeren Kompressionsbereich zu, in dem die globale maximale Leistungsdichte erreicht werden kann.

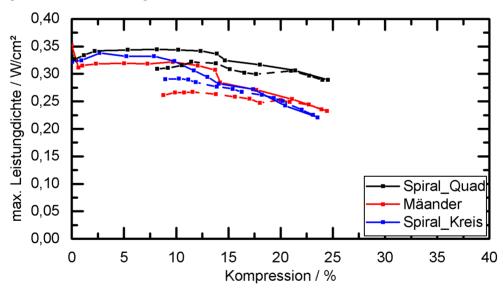


Abbildung 4.24.: Maximale Leistungsdichten für die Flowfielddesigns Mäander, Spiral_Kreis und Spiral Quad mit DPS-MEA

Aus Kapitel 4.1.2 ist bereits bekannt, dass mit steigender Kompression die Permeabilität der GDL sinkt. Somit wird sich auch der Diffusionswiderstand erhöhen. Dieser Erhöhung steht die Reduktion des Ohm'schen Widerstandes entgegen. Dieser wurde, wie in Kapitel 3.3.2 be-

schrieben, mithilfe von EIS-Messungen bestimmt. Abbildung 4.25 zeigt für das Mäander- und Spiral_Quad-Flowfield die Ohm'schen Widerstände sowohl für die Advent- als auch die DPS-MEA für eine Stromdichte von 0,6 A cm⁻² bei Betriebstemperatur von 160 °C und einer Stöchiometrie von 2 auf der Anoden- und Kathodenseite. Bei den EIS-Messungen für das Flowfield Spiral_Kreis konnten keine stabilen Messergebnisse erzielt werden, sodass nur die anderen beiden Flowfielddesigns gezeigt werden.

Für beide MEAs sinkt mit steigender Kompression der Ohm'sche Widerstand. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich sowohl zwischen den Fasern der GDL die Kontaktfläche vergrößert als auch zwischen den angrenzenden Schichten der GDL: Katalysatorschicht und Flowfieldplatte [134–136]. Die Advent-MEA weist mit 140 mΩcm² bei einer Kompression von 3 % einen um 34 % höheren Ohm'schen Widerstand auf als die DPS-MEA. Unter Beachtung der höheren Porosität einer Gewebe-MEA (80 %) im Vergleich zu einer Vlies-GDL (70 %) ist diese Beobachtung nicht überraschend. Die Ohm'schen Widerstände reduzieren sich für die Advent-MEA um 6 bis 7 % und für die DPS-MEA um 9,5 bis 14 %. Mit Entlastung der MEA (Rückweg) steigt der Ohm'sche Widerstand wieder leicht an.

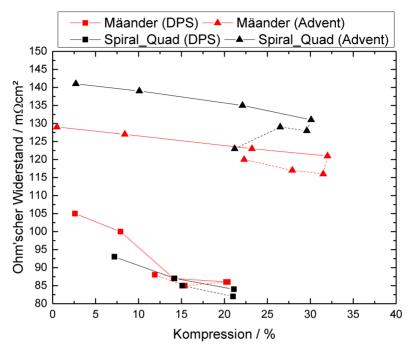


Abbildung 4.25.: Ohm'sche Widerstände für das Mäander- und Spiral_Quad-Flowfield für eine Stromdichte von 0,6 A cm⁻² bei einer Betriebstemperatur von 160 °C und einer Stöchiometrie von 2 auf der Anoden- und Kathodenseite aus Impedanzmessungen

4.3.2. Druckdifferenz im Einzelzeller

Einerseits wurde bisher gezeigt, dass die GDL in den Strömungskanal eindringt und somit die freie Querschnittsfläche reduziert. Andererseits zeigte sich, dass die lokalen Porositäten der GDL innerhalb des Kanalbereichs von 85 % und höher liegen, wodurch das Gas auch durch die eindringende GDL fließen kann. Unterhalb des Stegs sinken die lokalen Porositäten zwar, dennoch stehen dort dem Gas Transportwege zur Verfügung. Um den Einfluss durch die Präsenz der GDL und durch die ablaufende Reaktion besser beurteilen zu können, wurden Messungen mit einer PFA-Folie statt der MEA durchgeführt. Daraus lässt sich der Druckverlust annähernd genau bestimmen, der durch die Rohrreibung beim Durchströmen des Kanals entsteht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.26 beispielhaft für alle drei Flowfielddesigns für einen Volumenstrom von 332 ml min⁻¹ dargestellt. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird der Einfachheit halber auch bei den Druckverlusten, die während des Brennstoffzellenbetriebs gemessen wurden, nur der kathodische Volumenstrom bei konstanter Stöchiometrie von 2 und nicht die dazugehörige Stromdichte angegeben.

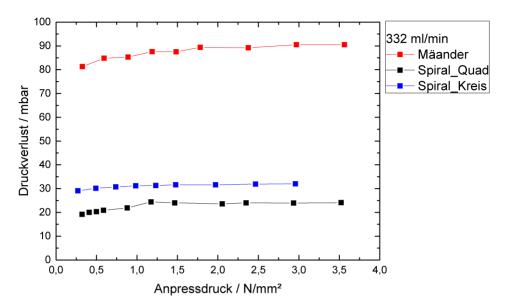


Abbildung 4.26.: Druckverlust auf der Kathodenseite über die drei Flowfielddesign mit eingelegter PFA-Folie für einen Volumenstrom von 332 ml min $^{-1}$ (Dies entspricht 0,4 A cm $^{-2}$ im Zellbetrieb mit $\lambda_{A/K}=2/2$) bei einer Betriebstemperatur von 160 °C

Wird zunächst nur der Druckanstieg über den Anpressdruck betrachtet, ist zu erkennen, dass sich dieser einem konstanten Wert nähert. Für das Mäander-Flowfield sind das 90 mbar, für die runde Spirale 30 mbar und für die quadratische Spirale 25 mbar. Dass der Druckverlust des Mäander-Flowfields um einen Faktor von bis zu 3,6 größer ist als für die anderen Flowfielddesigns, lässt sich durch die Kombination aus unterschiedlichen hydraulischen Durchmessern und Kanallängen erklären. Der hydraulische Durchmesser ist beim Mäander-Flowfield ($d=0.98\,\mathrm{mm}$) um den Faktor 0,77 im Vergleich zur quadratischen Spirale kleiner. Wird in Gleichung (2.12) die Rohrreibungszahl λ durch $\frac{64}{Re}$ (laminare Strömung) mit $Re=\frac{\rho\cdot v\cdot d}{\mu}$ ersetzt, ergibt sich folgende Gleichung für den geraden Kanal:

$$\Delta p = 32\mu \cdot v \cdot \frac{l}{d^2} \cdot \phi \tag{4.3}$$

Somit geht der hydraulische Durchmesser mit $\frac{1}{d^2}$ in die Gleichung ein. Die Kanallänge des Mäander-Flowfields ist um einen Faktor von bis zu 1,3 länger als die bei den anderen beiden Designs. Die in Abbildung 4.26 gezeigten Druckverluste dienen im weiteren Verlauf als Referenzdrücke.

Wird nun betrachtet, wie sich der Druckverlust durch die Präsenz der MEA beziehungsweise der GDL und zusätzlich im laufenden Betrieb ändert, zeigt sich, dass für die Advent-MEA (gewebte GDL) für das Flowfield mit quadratischer Spirale zunächst bei Kompressionen unterhalb von etwa 17 % die Druckverluste unterhalb des Referenzdruckverlusts liegen (Abbildung 4.27). Somit ist der Effekt der GDL-Eindringung in den Strömungskanal, gleichbedeutend mit der Reduktion der freien Querschnittsfläche, geringer als der Effekt der Erhöhung der Transportwege, die dem Gas durch die Präsenz der GDL zur Verfügung stehen. Mit inbegriffen ist auch der Gastransport von einem Kanal in den benachbarten Kanal, wodurch der Druckverlust zusätzlich reduziert wird. Der gleiche Effekt lässt sich auch bei dem runden Spiral-Flowfield sehen (Abbildung 4.28).

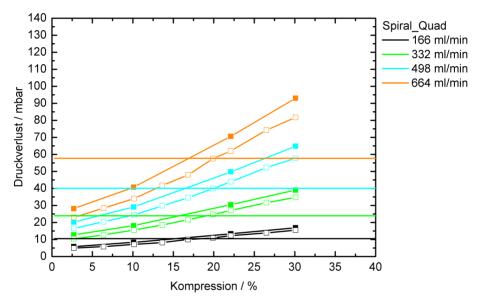


Abbildung 4.27.: Druckverlust auf der Kathodenseite für die quadratische Spirale mit der Advent-MEA (gewebte GDL) für die drei Betriebsmodi bei verschiedenen Volumenströmen und einer Betriebstemperatur von 160 °C; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion (□), mit Reaktion (■)

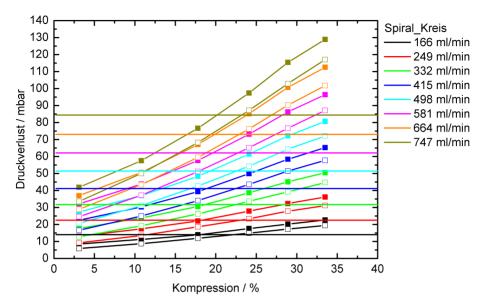


Abbildung 4.28.: Druckverlust auf der Kathodenseite für die runde Spirale mit der Advent-MEA (gewebte GDL) für die drei Betriebsmodi bei verschiedenen Volumenströmen und einer Betriebstemperatur von 160 ℃; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion (□), mit Reaktion (■)

Ab einer Kompression von 20 % ohne ablaufende Reaktion und ab 17 % mit ablaufender Reaktion übersteigt der Druckverlust den jeweiligen Referenzdruck. Da es beim Betrieb der Brennstoffzelle im Gegensatz zur reinen Durchströmung der Zelle zu einer Reaktion kommt, bei der doppelt so viel Wasser erzeugt wie Sauerstoff verbraucht wird, steigt auch der Volumenstrom, der durch die Zelle strömt und verursacht dadurch einen höheren Druckverlust. Für das Mäander-Flowfield zeigt sich ein solcher Schnittpunkt nicht, wie in Abbildung 4.29 zu sehen ist. Beim Mäander-Flowfield übersteigt für jeden Anpressdruck der Druckverlust im Betrieb den Druckverlust, der durch die reine Durchströmung verursacht wird. Da die Stegflächen und damit die Anpressdrücke unter dem Steg für die quadratische Spirale und den Mäander nahezu identisch sind, kann das unterschiedliche Verhalten durch die unterschiedlichen Querströme von einem zum anderen Kanal erklärt werden. Dies wird zusätzlich dadurch gestützt, dass der Effekt des Schnittpunkts für beide spiralen Flowfields auftritt. Wie aus der Literatur [95] bekannt, ist die Druckdifferenz zwischen zwei benachbarten Kanälen bei einem spiralförmigen Flowfield deutlich größer als bei einem mäanderförmigen Flowfield. Dadurch werden beim spiralförmigen Flowfield die Querströme durch die GDL zum benachbarten Kanal begünstigt und ein Teil des Gases fließt nicht durch den Strömungskanal und verursacht dadurch eine geringere Rohrreibung.

Wie aus den Abbildungen 4.27 und 4.29 zu entnehmen ist, ist der jeweilige Effekt der spiralen Designs und des Mäander-Designs unabhängig vom gewählten Volumenstrom.

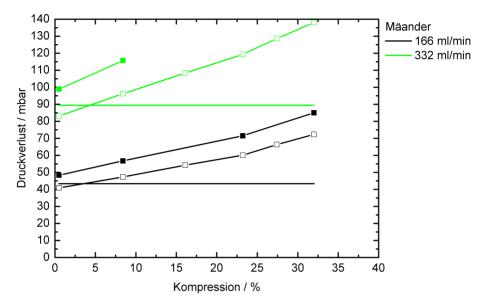


Abbildung 4.29.: Druckverlust auf der Kathodenseite für den Mäander mit der Advent-MEA (gewebte GDL) für die drei Betriebsmodi bei Volumenströmen von 116 und 332 ml min⁻¹ und einer Betriebstemperatur von 160 °C; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion (□), mit Reaktion (■)

Anders als bei der Advent-MEA zeigt sich bei der DPS-MEA mit einer Vlies-GDL ein völlig anderes Verhalten (Abbildung 4.30). Für alle drei Flowfielddesigns liegt der Druckverlust bei maximalem Anpressdruck und maximal erreichbarem Volumenstrom im Betrieb (Stromdichte) unterhalb des Druckverlustes, der durch die reine Durchströmung des Flowfieldkanals verursacht wird. In Abbildung D.3 in Anhang D sind für die drei Flowfielddesigns die Druckverluste für weitere Volumenströme dargestellt. Dieser signifikante Unterschied zwischen den beiden MEAs kann durch die unterschiedlich hohe Kompression erklärt werden. Die Gewebe-GDL wird bei einer Ausgangsdicke von 850 µm um bis zu 37 % komprimiert, wohingegen die Vlies-GDL lediglich um bis zu 25 % komprimiert wird. Durch die geringere Kompression, die die Vlies-GDL erfährt, steht den Gasen ein größeres Porenvolumen zur Verfügung.

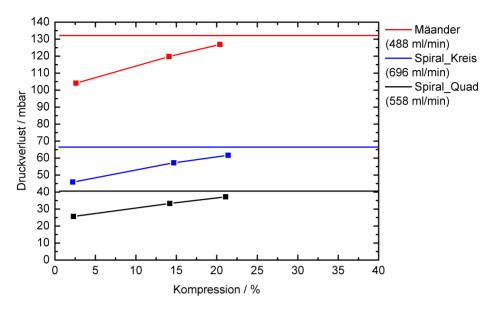


Abbildung 4.30.: Druckverlust für alle drei Flowfielddesigns mit DPS-MEA für die Betriebsmodi 1 und 3 für verschiedene Anpressdrücke beim jeweils maximal erreichten Volumenstrom während des Brennstoffzellenbetriebs bei dem die maximale Anpressung erreicht wurde und einer Betriebstemperatur von 160 ℃; mit PFA-Folie (-), mit Reaktion (■)

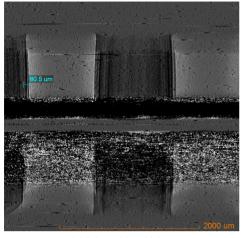
Anhand der Druckverlustmessungen für die zwei kommerziell erhältlichen MEAs von Advent (Gewebe-GDL) und DPS (Vlies-GDL) unter Verwendung von drei unterschiedlichen Flowfielddesigns zeigte sich, dass Querströme bei der Vlies-GDL keinen signifikanten Einfluss auf den Druckverlust besitzen, da der Druckverlust im Betrieb auch bei maximalem Anpressdruck unterhalb des Referenzdruckverlusts lag. Bei der Gewebe-GDL konnte festgestellt werden, dass der Druckverlust im Zellbetrieb größer ist als der Referenzdruckverlust und mit steigendem Volumenstrom die Differenz ebenfalls steigt.

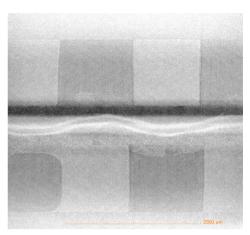
In Hinblick auf die Verwendung der Flowfielddesigns in einem Gesamtsystem müssen verschiedene Aspekte zusammen betrachtet werden. Darunter fallen der MEA-Typ, der genutzt wird, die Ausnutzung der aktiven Zellfläche, die Leistungsdichte und der Druckverlust. Zunächst zeigt sich anhand einer theoretischen Überlegung am Beispiel des runden Spiral-Flowfields, dass die Anpassung der aktiven Zellfläche an das Flowfielddesign die Leistungsdichte steigert. Weiter konnte festgestellt werden, dass der MEA-Typ und das Flowfielddesign aufeinander abgestimmt werden müssen. Im Fall der Advent-MEA (Gewebe-GDL) wird die höchste Leistungsdichte mit dem Mäander-Flowfield erzielt. Bei der DPS-MEA lagen die Leistungsdichten für alle drei Design auf einem ähnlichen Niveau, wobei sich die Druckverluste für die drei De-

signs deutlich unterschieden. Das Mäander-Flowfield wies den größten Druckverlust auf, was sich auf die Systemleistung auswirkt, da hier größere Kompressoren verwendet werden müssten. Aufgrund dessen sollte für die DPS-MEA das Flowfield mit dem geringsten Druckverlust gewählt werden (quadratische Spirale). Bei der Advent-MEA müsste abgewägt werden, ob die höhere Leistungsdichte die höheren Kosten durch einen größeren Kompressor, im Vergleich zu den anderen Designs, kompensiert. Für beide MEAs gilt darüber hinaus, dass die Alterung nicht betrachtet wurde und somit die mögliche unterschiedliche Änderung der Leistung auf die gesamte Lebensdauer der HT-PEFC nicht mit in die Entscheidung einfließen konnte.

4.4. Leistungskurven einer Einzelzelle unter variierender Flowfieldplattenverschiebung

Nachdem gezeigt wurde, dass das Flowfielddesign und die Kompression der MEA einen Einfluss auf die Leistung einer HT-PEFC haben, soll nun der Einfluss der Flowfieldplattenverschiebung auf die Leistung einer HT-PEFC untersucht werden. Dazu wurden zwei Extremfälle untersucht, die in Abbildung 4.31 dargestellt sind. Es handelt sich dabei um Tomogramme, die einen Ausschnitt der assemblierten Standardeinzelzelle zeigen. Abbildung 4.31(a) zeigt den ersten Fall, bei dem die Zelle nach der gewohnten Art und Weise zusammengebaut wurde. Dabei zeigte sich, wie schon bei Arlt et al. [97] und Markötter et al. [98], dass durch die gegebenen Toleranzen aus dem Fertigungs- und Assemblierungsprozess eine exakte Ausrichtung der Flowfieldplatten nicht möglich ist und somit bereits eine Verschiebung von circa 160 µm vorhanden ist. Der zweite Fall (Abbildung 4.31(b)) deckt den Extremfall ab, dass sich Stege und Kanäle gegenüberliegen. Die in Abbildung 4.31 gezeigten Verschiebungen gelten sowohl für die Messungen mit der MEA von Advent als auch von DPS. Die schwarzen Bereiche in den Abbildungen sind lediglich Artefakte der Messungen. Dennoch lässt sich auch in diesen Abbildungen erkennen, dass sich die CCM auch in der assemblierten Zelle bei geringer Verschiebung in Richtung der Kanäle biegt.





(a) Minimale Verschiebung

(b) Maximale Verschiebung

Abbildung 4.31.: 2D-Ansichten der Standardeinzelzelle bei minimaler und maximaler Verschiebung

Abbildung 4.32 zeigt die Polarisationskurven für die minimale und maximale Verschiebung für sowohl die Advent- als auch DPS-MEA. Je drei Polarisationskurven wurden für die vier Zellen nach einer Einfahrprozedur aufgenommen. Bei der Advent-MEA zeigt der Aufbau mit minimaler Verschiebung leicht höhere Leistungsdichten. Bei einer Stromdichte von 0,6 A cm⁻² beträgt die Leistungsdichte 0,25 W cm⁻² für die Minimalverschiebung und 0,24 W cm⁻² für die Maximalverschiebung. Damit beträgt die Differenz lediglich 10 mW cm⁻², was einer relativen Leistungsdichtedifferenz von 4 %, bezogen auf die Leistungsdichte der minimalen Verschiebung, entspricht.

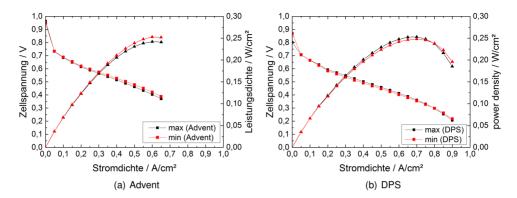


Abbildung 4.32.: Polarisations- und Leistungsdichtekurven für die MEAs von Advent und DPS unter Variation der Flowfieldplattenverschiebung bei 160 ℃

Wie bereits bei der Advent-MEA zeigt sich auch bei der DPS-MEA, dass sich die Leistungsdichtekurven kaum voneinander unterscheiden. Die Abweichung liegt auch hier im Bereich von 5 %. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeiten (Tabelle E.1 in Anhang E) der wesentlichen Teststandskomponenten ist für eine neue MEA, direkt nach der Einfahrprozedur kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Extremfällen zu erkennen. Rahim [11] untersuchte in seiner Dissertation unter anderem die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung für eine HT-PEFC mit der gleichen Standardeinzelzelle, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Rahim [11] stellte für verschiedene kommerzielle MEAs (unter anderem für eine Advent- und DPS-MEA) Regressionsmodelle mit einem Fehler von maximal 0,57 % auf. Aus den Regressionsmodellen ergeben sich Spannungsänderungen von 2,4 mV $^{\circ}$ C-1 beziehungsweise 2,6 mV $^{\circ}$ C-1. Daraus ergeben sich bei einer Genauigkeit der Temperaturmessung von \pm 1,5 $^{\circ}$ C eine Spannungsänderung von 3,6 beziehungsweise 3,9 mV (Annahme: keine weiteren Unsicherheiten). Folglich ergibt sich allein aus der Messgenauigkeit der Temperatur eine Unsicherheit von \pm 2,16 beziehungsweise \pm 2,34 mW cm-2.

Werden die Transportwege und Leitungswege der Gase und Elektronen von der Mitte des Kanals beziehungsweise Stegs zur Kante des Stegs betrachtet, unterscheiden sich diese nur minimal voneinander. Dies lässt sich gut anhand der 2D-Ansichten der beiden Extremfälle in Abbildung 4.33 erkennen. Dieser minimale Unterschied wird durch die Biegung der Membran im Fall der maximalen Verschiebung der Flowfieldplatten hervorgerufen. Im Bereich des Stegs entfernt sich die Membran beziehungsweise die Katalysatorschicht von der Stegfläche s, wodurch g'>g ist und im Bereich des Kanals nähert sich die Katalysatorschicht der Stegfläche an und dadurch ist e'< e.

4. Ergebnisse

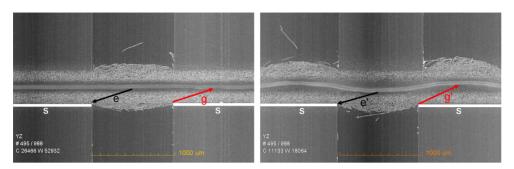


Abbildung 4.33.: Transport- und Leitungswege der Gase und Elektronen

Nachdem nun alle Ergebnisse vorgestellt und einzeln für sich kurz diskutiert wurden, folgt nun eine Gesamtdiskussion der Ergebnisse.

5. Diskussion

Die in dieser Arbeit untersuchte GDL stellt neben der Dichtung die am stärksten komprimierte Komponente einer HT-PEFC dar. Da für den Betrieb einer HT-PEFC die Verpressung der Komponenten jedoch unerlässlich ist, sollte die Kompression der Komponenten, im Speziellen der GDL, auch bei Simulationen einer HT-PEFC berücksichtigt werden. In der Literatur wird jedoch ein einfaches Modell der GDL in Bezug auf die Porosität und dessen Variation über die aktive Zellfläche sowie der Eindringung gewählt. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich auf, dass ein solch einfaches Modell der GDL, bei dem häufig eine konstante Porosität und eine stempelförmige Eindringung in den Strömungskanal angenommen werden, die realen Verhältnisse in einer komprimierten GDL nicht hinreichend abbildet. Als geeignetes Verfahren zur Untersuchung der GDL im MEA-Verbund unter Kompression wurde die Computertomographie identifiziert. Die lokale Struktur der durch eine Kanalstruktur komprimierten MEA kann so im Mikrometerbereich aufgelöst werden. Die drei untersuchten GDL-Typen Vlies (H2315 C2), Papier (TGP-H-060) und Gewebe (AvCarb 1071HCB) zeigen bei geringen Kompressionen keine Porositätsunterschiede zwischen den Stegbereichen und dem Kanalbereich. Ein signifikanter Unterschied wird erst bei Kompressionen von 15 bis 20 % für die Vlies- und Papier-GDL und bei der Gewebe-GDL bereits bei einer Kompression von 5 % sichtbar. Die schichtweise Betrachtung des Porositätsverlaufs im Kanalbereich zeigt kurz vor dem Übergang in den Kanal einen Porositätsanstieg, der auf eine lokale Aufweitung der Fasern hindeutet und den Unterschied zwischen der Porosität unter den Stegen und dem Kanal erklärt. Die Diskrepanz der Porositäten nimmt mit steigender Kompression weiter zu. Trotz der unterschiedlichen lokalen Entwicklung der Porositäten nehmen jedoch für alle drei GDL-Typen die Gesamtporositäten linear ab. Der Vergleich der Porositätsentwicklung bei unterschiedlicher Kanalbreite lässt darauf schließen, dass im untersuchten Bereich die gewählte Kanalbreite des Kompressionsstempels weder einen Einfluss auf die Gesamtporosität noch auf den Effekt der Bereichsabhängigkeit hat. Die einseitige Kompression durch eine Kanal-Steg-Struktur hat zur Folge, dass die obere und untere GDL der MEA zwei unterschiedlichen Kompressionsbedingungen ausgesetzt sind. Durch den Fuß des Stempels auf der einen Seite und der CCM auf der anderen Seite liegt die blockseitige GDL zwischen zwei festeren Schichten. Folglich kann eine Aufweitung der Fasern, wie sie bei der kanalseitigen GDL auftritt, nur in einem geringeren Maße auftreten, wodurch die Gesamtporosität der blockseitigen GDL geringer als die der kanalseitigen GDL ist. Aufgrund der geringen Anzahl an Ebenen, die bei der Gewebe-GDL für die Lattice-Boltzmann-Simulationen

zur Verfügung standen, konnte die Permeabilität für diesen GDL-Typ nicht bestimmt werden. Trotz einer ähnlichen Porosität weisen die beiden GDL-Typen unterschiedliche Permeabilitäten bei gleicher niedriger Kompression auf. Bei 5 % Kompression ist die Permeabilität der Papier-GDL mit 13 µm² fast doppelt so hoch wie die der Vlies-GDL, was durch eine geringere Tortuosität erklärt werden kann. Eine Erhöhung der Kompression auf 20 % verursacht eine Reduktion der Permeabilitäten, sowohl für die Vlies- als auch für die Papier-GDL auf 5 bis 6 µm². Die Permeabilität der Vlies-GDL sinkt dabei linear und die der Papier-GDL annähernd logarithmisch.

Die durch die Kanal-Steg-Struktur verursachte inhomogene Verpressung der MEA führt zum Eindringen der GDL in den Strömungskanal. Durch die höhere Steifigkeit der Papier-GDL im Vergleich zu den anderen beiden GDL-Typen dringt diese bei einer Kompression von etwa 22 % um knapp 60 % geringer in den Strömungskanal ein als die anderen beiden GDL-Materialien. Dabei blieb die Eindringtiefe für beide Kanalbreiten gleich, wie es Nitta et al. [72] für die Papier-GDL SGL10BA ebenfalls feststellten. In dieser Arbeit konnte diese Unabhängigkeit auch für die Vlies-GDL H2315 C2 festgestellt werden. Die maximalen Eindringtiefen bei der angegebenen Kompression von 22% liegen bei etwa 90 um für die Vlies-GDL und je nach Kanalbreite bei etwa 90 bis 100 µm für die Gewebe-GDL. Ursache für die Schwankung der Eindringtiefe der Gewebe-GDL ist die unterschiedliche Positionierung der MEA-Probe in der Kompressionszelle. Durch die runde Form der Probe und das Einschrauben des Fußes der Kompressionszelle ist eine genaue Ausrichtung der Gewebestruktur auf den Kanal kaum möglich. Folglich liegen die Hauptfaserstränge bei jeder Probe sowie bei der Assemblierung einer PEFC nicht exakt an der gleichen Position. Die Vlies- und Papier-GDL besitzen eine solche vorgegebene Struktur hingegen nicht. Tötzke et al. [45], die dieselbe Kompressionsvorrichtung für die Kompressionsversuche mit der Vlies-GDL H2315 ohne MPL nutzen (nicht im MEA-Verbund), ermittelten für die gleiche Kompression eine um etwa 50 µm höhere Eindringtiefe. Der Vergleich der jeweils im Kanalbereich ermittelten Porositäten von Tötzke et al. [45] (79%) und der in dieser Arbeit ermittelten Wert von 67 % zusammen mit der Änderung der GDL- beziehungsweise MEA-Dicke zeigt, dass bei Tötzke et al. [45] die GDL-Dicke im Gegensatz zu der hier untersuchten MEA-Dicke zunimmt. Die Differenz aus der Dickenzunahme bei Tötzke et al. [45] und der in dieser Arbeit festgestellten Dickenabnahme kann die Differenz der Eindringtiefe erklären. In Bezug auf die unterschiedliche Eindringtiefe zwischen Papier- und Vlies-GDL zeigte Kleemann [47] in Simulationen zum einen, dass die Anpressdrücke auf die Katalysatorschicht für die Kanalbreite symmetrisch sind und zum anderen, dass für die steiferen Papier-GDLs die Drücke höher sind als für Vlies-GDLs. Dies erklärt die annähernd parabolische Eindringform der GDL in den Strömungskanal sowie die geringere Eindringtiefe der Papier-GDL TGP-H-060 in den Strömungskanal bei gleicher Kompression. Trotz der vorhandenen Drücke, die auf die Katalysatorschicht im Kanalbereich wirken, könnte aufgrund der stattfindenden Aufweitung der GDL im Übergangsbereich zum Kanal, die sich im Porositätsverlauf zeigte, angenommen werden, dass die MEA im Punkt der maximalen Eindringtiefe unkomprimiert bleibt. Unter Einbeziehung

des Abstandes des Fußes zum Stempel (komprimierte Dicke der MEA), der Eindringtiefe der GDL und der Ausgangsdicke der MEA reduzierte sich die MEA-Dicke mit Vlies- beziehungsweise Papier-GDL auf etwa 95 % (Vlies-GDL) beziehungsweise 90 % (Papier-GDL) der jeweiligen Ausgangsdicke. Die geringere relative MEA-Dicke der Papier-GDL wird durch die Simulationsergebnisse von Kleemann [47] bestätigt. Neben der GDL erfährt auch die CCM durch die Kompression eine Veränderung. Diese zeigt sich vor allem in der Biegung der Membran in Richtung des Kanals, wie es Kulkarni et al. [137] für eine andere MEA ebenfalls beobachteten.

Um auch den Fall einer symmetrischen Kompression der MEA zu untersuchen, wurde eine zweite Kompressionszelle entwickelt. Diese ermöglichte eine Kompression der MEA durch zwei Flowfieldstrukturen. Da die Positionen der Flowfieldstrukturen nicht fixiert waren und jede aus fünf Kanälen bestand, zeigten sich zwei Vorteile gegenüber der vorherigen Kompressionszelle. Der erste Vorteil lag in der Untersuchung von insgesamt zehn Kanälen simultan, sodass eine statistische Auswertung der GDL-Eindringung in den Strömungskanal vorgenommen werden konnte. Der zweite Vorteil lag darin, dass die von Arlt et al. [97] und Markötter et al. [98] in Synchrotronaufnahmen gezeigten Verschiebungen der Flowfieldplatten einer assemblierten Zelle Ex-Situ abgebildet und der Einfluss auf die MEA-Kompression untersucht werden konnte. Der von Chippar et al. [78] modellierte Fall der exakten Ausrichtung der Anoden- und Kathodenkanäle diente zur besseren Einordnung der Ergebnisse als Referenzfall. Für eine Kompression der MEA mit Vlies-GDL (H2315 C2) um etwa 30 % konnte festgestellt werden, dass die maximale Eindringtiefe über die zehn Kanäle um etwa $\pm 12\,\mu m$ bei einer mittleren maximalen Eindringtiefe von 85 µm schwankt. Diese Schwankung ist auf die durch das Herstellungsverfahren bedingte stochastische Verteilung der GDL-Fasern zurückzuführen. Im Vergleich zur Kompression mit einseitiger Kanal-Steg-Struktur bleibt die MEA bei symmetrischer Kompression durch zwei Kanal-Steg-Strukturen an der Position der maximalen Eindringtiefe im Mittel unkomprimiert. Dass dafür die beidseitige symmetrische Belastung durch eine Kanal-Steg-Struktur verantwortlich ist, zeigt sich auch an der Lage der Polymermembran. Diese liegt auch unter Kompression plan zwischen den beiden GDLs. Die maximale Eindringtiefe ist in der Mitte des Strömungskanals zu finden. Äguivalent zur Eindringform der Vlies-GDL bei einseitiger Kanal-Steg-Struktur bildet sich auch bei der symmetrischen Kompression eine parabolische Eindringform der GDL aus. Mit dem Versatz der Kanal-Steg-Strukturen, werden zum Teil Kompressionsverhältnisse wie bei der einseitigen Kompression erreicht, wodurch Teilbereiche entstehen, in denen die MEA einen Kanal auf der einen Seite und einen Block (Steg) auf der anderen Seite sieht. Daraus ergeben sich in diesen Bereichen Biegungen der CCM in Richtung des Kanals. Da sich diese Biegungen nicht in der Kanalmitte befinden, verschiebt sich der Punkt der maximalen Eindringtiefe und die beim Idealfall parabolische Eindringform wird verzerrt. Aus der Biegung der CCM folgt zusätzlich eine Erhöhung der maximalen Eindringtiefe. sodass die MEA-Dicke lokal zunimmt. Im Extremfall (Kanal liegt über einem Steg) verschiebt sich der Punkt maximaler Eindringung wieder in Richtung der Kanalmitte, wobei die Biegung

der CCM weiter zunimmt. Ausgehend von diesem Extremfall der Flowfieldplattenverschiebung bei einer Kompression der MEA um circa 30 % verursachte eine erhöhte Kompression (50 %) ein Abscheren der GDL-Fasern. In fast allen der zehn Kanäle drangen die Fasern bis zu 500 μ m weit in den Kanal ein, wodurch eine drastische Reduktion des freien Kanalquerschnitts erfolgte und die GDL- beziehungsweise Faserstrukturen irreversibel geschädigt wurden. Der Vergleich der einseitig (asymmetrisch) und beidseitig (symmetrisch) durch eine Kanal-Steg-Struktur belasteten MEA in Bezug auf die maximale Eindringtiefe zeigte, dass bei der symmetrischen Belastung eine maximale Eindringtiefe von 85 μ m bei einer Kompression um 30,3 % und bei der asymmetrischen Verpressung bereits bei einer Kompression um etwa 23 % erreicht wird. Hier zeigt sich wieder, dass die Biegung der CCM einen Einfluss auf die Eindringtiefe der GDL in den Strömungskanal hat.

Auf Basis der Ergebnisse der Ex-Situ-Versuche wurden HT-PEFC-Einzelzellenversuche unter Verwendung zweier kommerziell erhältlicher MEAs mit Vlies- beziehungsweise Gewebe-GDL durchgeführt. Unabhängig vom gewählten Flowfielddesign (Mäander, runde Spirale oder quadratische Spirale) lag der Druckbereich maximaler Leistungsdichte für die Vlies-GDL (DPS) bei Kompressionen bis 15 % und für die Gewebe-GDL bis 20 % (Advent). Für die DPS-MEA stimmt der Kompressionsbereich mit dem vom Hersteller empfohlenen Kompressionswert von 15 % [51] überein. Für die Advent-MEA gibt der Hersteller einen Kompressionswert von umgerechnet 30 % [52] an, der über dem in dieser Arbeit festgestellten optimalen Kompressionsbereich liegt. Aus den Lattice-Boltzmann-Simulationen konnte eine Reduktion der Permeabilität, die als Maß der Erhöhung des Diffusionswiderstands herangezogen werden kann, festgestellt werden. Die Impedanzmessungen ergaben, dass mit steigender Kompression der Ohm'sche Widerstand sinkt. Der sich daraus ergebende gegenläufige Effekt erklärt das Zustandekommen eines globalen Leistungsmaximums.

Anhand der Druckverlustmessungen des Referenz- und Betriebsfalls zeigte sich für die Advent-MEA, dass unterhalb einer bestimmten Kompression der Druckverlust während des Betriebs geringer war als der Referenzdruckverlust und für die DPS-MEA, dass für den gesamten untersuchten Bereich der Betriebsdruckverlust unterhalb des Referenzdruckverlusts lag. Für die Spiral-Flowfields (quadratische und runde Ausführung) liegt dieser Kompressionswert für die Advent-MEA (Gewebe-GDL) bei etwa 16 %. Beim Mäander-Flowfield hingegen übersteigt der Betriebsdruckverlust bereits bei Kompressionen unter 1 % den Referenzdruckverlust. Dass der Betriebsdruckverlust trotz höherem Volumenstrom und der Eindringung der GDL und damit verbunden der Reduktion des freien Kanalquerschnitts dennoch unterhalb des Referenzdruckverlusts liegt, ist der Anwesenheit der GDL zuzuschreiben. Diese bietet dem Gas durch die Poren auch Transportwege außerhalb des Strömungskanals, wodurch sich effektiv der Volumenstrom im Strömungskanal verringert. Dass der Einfluss der GDL-Eindringung und damit die Reduktion des freien Kanalquerschnitts nicht so groß ist, dass der Betriebsdruckverlust grö-

ßer als der Referenzdruckverlust ist, liegt an den hohen Kanalporositäten (> 85 %), die sich in den Ex-Situ-Kompressionsversuchen zeigten. Durch die höhere Druckdifferenz zwischen zwei benachbarten Kanälen bei spiralförmigen Flowfielddesigns im Vergleich zum Mäanderdesign, wird zusätzlich zu der Erweiterung der Transportwege noch ein Kurzschlussstrom von einem zum anderen Kanal begünstigt, wodurch der Druckverlust weiter reduziert wird und das unterschiedliche Verhalten zwischen dem Mäander-Flowfield und den anderen beiden Flowfielddesigns erklärt.

Die durch die Verschiebung der Flowfieldplatten verursachten strukturellen Änderungen der MEA zeigten in HT-PEFC-Einzelzellversuchen keine signifikanten Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit einer neu eingefahrenen Zelle. Aus den 2D-Ansichten der Ex-Situ-Versuche konnten die direkten Transport- und Leitungswege der Gase und der Elektronen bestimmt werden. Diese unterschieden sich für die Standardassemblierung und die Assemblierung mit einer Flowfieldverschiebung um knapp 1000 µm nur minimal. Die Simulationen von Liu et al. [48] zur Ausfallwahrscheinlichkeit der Brennstoffzelle bei einem Versatz der Flowfieldplatten deuten jedoch darauf hin, dass dies einen Einfluss auf die Lebensdauer haben wird.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass das Kompressionsverhalten der GDL im MEA-Verbund sehr komplex ist. Die Annahme einer homogenen Porosität oder die reine Unterscheidung zwischen Kanal- und Stegbereich alleine reicht nicht aus. Bei der Modellierung einer PEFC, vor allem aber auch bei der Auslegung und Konstruktion der Flowfieldgeometrie sind die genauen Kompressionsverhältnisse der MEA zu berücksichtigen. Eine GDL, die zwischen der CCM und einer Stegfläche liegt, weist eine geringere Porosität auf als eine GDL, die in den Strömungskanal eindringen kann. Dabei darf die in den Strömungskanal eindringende GDL nicht als Festkörper betrachtet werden, sondern der Kanal ist als poröses Medium mit einem Porositätsverlauf zu behandeln. Die Verschiebung der Flowfieldplatten, die eine Veränderung der MEA-Struktur verursacht, hat keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer neu eingefahrenen HT-PEFC Einzelzelle.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Kompressionsverhalten der GDL im MEA-Verbund untersucht und die Einflüsse auf die Größen Porosität, Permeabilität und das Eindringverhalten bestimmt. Dafür wurden im ersten Schritt Ex-Situ-Versuche in Kompressionszellen durchgeführt, bei denen die MEA durch unterschiedliche Steg-Kanal-Strukturen komprimiert wurde. Bei den Versuchen kam ein Nano-CT zum Einsatz mit dessen Hilfe lokale Phänomene herausgestellt werden konnten. Die GDL-Materialien, die für die Kompressionsversuche genutzt wurden, waren das GDL-Vlies H2315 C2 (Freudenberg), das GDL-Papier TGP-H-060 (Toray) und das GDL-Gewebe AvCarb 1071HCB (AvCarb). Die Ex-Situ-Versuche teilten sich in zwei Teile auf. Im ersten Teil wurden die MEAs einseitig mit einer Kanal-Steg-Struktur (ein Kanal, zwei Stege) verpresst. Es wurde sowohl die Kompression als auch die Kanalbreite variiert und die zu untersuchenden Größen bestimmt.

- Unabhängig von der Kanalbreite nimmt die Gesamtporosität der kanal- und blockseitigen GDL linear mit der Kompression ab. Dabei unterscheiden sich die GDL-Typen lediglich in ihrer Ausgangsporosität mit 77 bis 82 % (Gewebe) beziehungsweise circa 72 % (Vlies und Papier).
- Es lassen sich Unterschiede in der lokalen Porosität der GDL unter dem Steg- und Kanalbereich identifizieren, die sich mit zunehmender Kompression deutlicher abzeichnen. Die lokalen Porositätsunterschiede liegen zwischen 3 und 5%-Punkten bei Kompressionen zwischen 20 und 32%.
- Die Betrachtung der kanal- und blockseitigen GDL zeigt auf, dass die blockseitige GDL eine geringere Porosität als die kanalseitige GDL aufweist.
- Durch die Variation der Kanalbreite konnten im untersuchten Bereich keine Unterschiede in der Porositätsänderung festgestellt werden.
- Bei der Vlies-GDL fällt die Permeabilität von $7\,\mu\text{m}^2$ bei geringer Kompression linear mit steigender Kompression auf einen Wert zwischen 4 und $5\,\mu\text{m}^2$ (22 % Kompression) ab und bei der Papier-GDL von $13\,\mu\text{m}^2$ annähernd logarithmisch auf ebenfalls 4 bis $5\,\mu\text{m}^2$, jedoch bei einer Kompression von 30 %.
- Infolge der inhomogenen Kompression der MEA durch die Kanal-Steg-Struktur dringt die GDL überwiegend parabolisch in den Strömungskanal ein. Die maximale Eindringtiefe

liegt bei einer Kompression von 22% bei $90\,\mu m$ für die Vlies-GDL, bei $65\,\mu m$ für die Papier-GDL und bei $100\,\mu m$ für die Gewebe-GDL. Die Kanalbreite wirkt sich dabei nicht auf die maximale Eindringtiefe der Vlies- beziehungsweise Papier-GDL aus. Die vermeintliche Abhängigkeit von der Kanalbreite auf die Eindringtiefe der Gewebe-GDL kann eher durch die Position/Lage der Faserbündel erklärt werden, die für die beiden Versuche nicht identisch war. Bei einer Reduktion der MEA-Gesamtdicke um circa 5% stieg für die Vliesund Papier-GDL die maximale Eindringtiefe annähernd linear an.

 Die Porosität des Kanals weist einen Verlauf auf, bei dem über die Hälfte des durch die GDL reduzierten freien Querschnitts eine Porosität von über 90 % aufweist.

Im zweiten Teil der Ex-Situ-Versuche wurde die Kompression um 30 % annähernd konstant gehalten und die Verschiebung der Flowfieldplatten gegeneinander erhöht. Als Referenzfall wurde die exakte Positionierung der fünf Kanäle übereinander gewählt. Ausgehend vom Referenzfall wurden die Flowfieldplatten um 101, 235 und 356 µm gegeneinander verschoben.

- Für den Referenzfall ergab sich eine mittlere maximale Eindringtiefe von 85 µm±12 µm. Damit blieb die MEA im Mittel an der Position maximaler Eindringtiefe unkomprimiert. Die CCM blieb dabei plan und wies keine Biegungen auf.
- Mit Einsetzen der Verschiebung begann sich die CCM zu biegen. Bezogen auf die plane Ausgangslage des Referenzfalls, bog sich die CCM bei einer Verschiebung von 356 µm um 52 µm in Richtung der Kanäle. Zusätzlich verschob sich die Position der maximalen Eindringtiefe.
- Die Verschiebung der Flowfieldplatten um 1000 μm (Kanal liegt einem Steg gegenüber) hatte eine noch stärkere Biegung der CCM zur Folge. Ausgehend von dieser Verschiebung scherten die Stegkanten bei einer Kompression um 50% in fast jedem der zehn Kanäle die Fasern ab, die infolge dessen um bis zu 500 μm in den Kanal hineinragten.
- Aus weiteren Flowfieldkonstellationen (90° versetzt, unterschiedliche Kanal-/Stegbreiten)
 zeigte sich, dass die Struktur der MEA beziehungsweise der GDL stark von den Kompressionsverhältnissen abhängt.

Auf Basis der Ergebnisse der Ex-Situ-Versuche wurden im zweiten Schritt HT-PEFC-Einzelzellversuche durchgeführt, die Aufschluss auf die Auswirkungen der Kompression und der Flowfieldplattenverschiebung auf die Zellleistung brachten. Wie bei den Ex-Situ-Versuchen geschah dies in zwei Teilen. Im ersten Teil wurde die Abhängigkeit der Kompression auf die Zellleistung einer HT-PEFC betrachtet. Dafür wurden zwei kommerziell erhältliche MEAs von Advent (Gewebe-GDL) und DPS (Vlies-GDL) und drei unterschiedliche Flowfielddesigns verwendet. Das erste Design war ein Mäander, das zweite eine runde Spirale und das dritte eine quadratische Spirale.

- Für die Advent-MEA ergab sich ein Kompressionsfenster bis etwa 20 %, bei der eine maximale Leistungsdichte erreicht wurde. Das Mäander-Flowfield zeigte mit einer maximalen Leistungsdichte von 0,39 W cm⁻² die beste Leistung und das runde Spiral-Flowfield mit 0,24 W cm⁻² die schlechteste Leistung, wobei bei diesem Design die Ausnutzung der aktiven Zellfläche (quadratisch) durch das runde Design suboptimal war.
- Für die DPS-MEA ist das Fenster maximaler Leistungsdichte mit maximal 15% Kompression etwas kleiner. Aufgrund der geringeren aktiven Zellfläche von 21 statt 25 cm² zeigte das runde Spiral-Flowfield, wie auch die anderen beiden Flowfielddesigns, eine Leistungsdichte von 0,33 W cm².
- Dass ein optimaler Kompressionsbereich existiert, ist auf die Abnahme der Permeabilität bei gleichzeitiger Reduktion des Ohm'schen Widerstands zurückzuführen.
- Die Druckverlustmessungen im Betrieb zeigten, dass bei der Advent-MEA bis zu einer Kompression um circa 17 % der Druckverlust geringer war als der Druckverlust, der durch die reine Durchströmung des Strömungskanals verursacht wurde. Bei der DPS-Membran war der Betriebsdruckverlust auch bei höchster Kompression geringer als der Referenzdruckverlust.

Im zweiten Teil wurden mit den gleichen MEAs wie im ersten Teil HT-PEFC-Einzelzellen nach dem Standardaufbau und Zellen mit einer Verschiebung der Flowfieldplatten um 1000 µm assembliert und Polarisationskurven nach der Einfahrprozedur aufgenommen.

 Die Verschiebung der Flowfieldplatten hat für die in dieser Arbeit gewählte Standardeinzelzelle weder bei der Advent- noch bei der DPS-MEA einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsdichten.

Aus den Ex-Situ- und HT-PEFC-Einzelzellversuchen lassen sich folgende Kernaussagen ableiten:

- Die Kompression der MEA durch eine Kanal-Steg-Struktur verursacht lokal unterschiedliche Porositäten, sowie eine Eindringung der GDL in den Strömungskanal, wobei die MEA für den symmetrischen Fall im Punkt maximaler Eindringtiefe unkomprimiert bleibt.
- Die Eindringung der GDL ist weitestgehend parabolisch und der Kanal ist mittels Porositätsverlauf zu modellieren.
- Die MEA in einer HT-PEFC-Einzelzelle sollte für eine maximale Leistungsdichte um 15 bis 20 % komprimiert werden.
- Die Flowfieldplattenverschiebung verursacht strukturelle Veränderungen der MEA, die sich jedoch nicht auf die Leistungsdichte einer neu eingefahrenen HT-PEFC-Einzelzelle auswirken.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Polarisationskurve einer Brennstoffzeile	ь
2.2.	Strömungsführungen in einer Brennstoffzelle	8
2.3.	Schnittdarstellung der GDL-Typen Papier, Vlies und Gewebe; helle Bereiche stel-	
	len die Fasern und die dunklen Bereiche den Porenraum dar	9
2.4.	Poröser Körper mit drei Arten von Poren; Durchgangsporen, offene Poren und	
	geschlossene Poren	10
2.5.	Verlauf der Porosität ϵ für (a) Toray TGP-H-030, (b) TGP-H-060, (c) TGP-H-090	
	und (d) TGP-H-120 ⁹	14
2.6.	2D-Ansicht eines Tomogramms einer verpressten MEA. Stegbereich (schwarz)	
	und Kanalbereich (blau)	21
2.7.	GDL-Dicke unter dem Kanal bei verschiedener Kompression 10	22
2.8.	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Eindringtiefe einer GDL; 11	24
2.9.	Eindringung der GDL in den Strömungskanal bei geringer Kompression	27
2.10	.Asymmetrische Verpressung einer MEA um 40 % ¹²	27
2.11	.Spirales Flowfield ¹³	33
2.12	.Synchrotronaufnahme eines Ausschnitts einer Einzelzelle mit Versatz der Flow-	
	fieldplatten ¹⁴	34
3.1.	Computertomogramm-Aufnahmen der drei GDL Materialien	40
3.2.	Kompressionsvorrichtung mit einseitiger Kanalstruktur; A: Zelle im zusammen-	
	gebauten Zustand, B: transparente Ansicht der Zelle mit den wesentlichen Kom-	
	ponenten, C: Fuß der Zelle (links) und Stempel mit integriertem Kanal (rechts),	
	D: Schraube und Hülse zur Einstellung der Kompression, E: Detailansicht des	
	Feingewindes ¹⁵	41
3.3.	Leermessungen für die Kompressionszelle 1	42
3.4.	Kompressionszelle 2	43
3.5.	Variationen der Flowfieldplättchengeometrie; Die Flowfieldplättchen sind braun	
	gefärbt und die MEA schwarz	44
3.6.	2D-Ebenen und 3D-Ansichten eines Tomogramms, erstellt im XM3DViewer	49
3.7.	Stützpunkte für die Bestimmung des Eindringverhaltens der GDL	50
3.8.	Graustufen; Schwarz = 0, Weiß = 255	51
3.9.	Graustufenbild einer komprimierten Vlies GDL mit zugehörigem Histogramm	52

3.10	. Graustufenverlauf für den Luftbereich (oben) und den Fasernbereich (unten)	53
3.11	.Graustufenbild und das dazugehörige Histogramm nach Anwendung des Stati-	
	stical Region Mergings	54
3.12	. Graustufenbild und Binarisierungen in Abhängigkeit von Q. Fasern sind als schwar-	
	ze Pixel und Luft als weiße Pixel dargestellt	55
3.13	.Elektrisches Ersatzschaltbild für die EIS Messung	58
3.14	.Flowfielddesigns [128]	60
3.15	. Standardeinzelzelle mit 50 cm² aktiver Zellfläche und fünf parallelen Kanälen	61
4.1.	2D-Ansichten (Kanalquerschnitte) der komprimierten MEAs bei 0,8 mm Kanal-	C 4
4.0	breite	64
4.2.	,	
	und AvCarb 1071HCB für die Kanalbreiten von 0,8 und 1,0 mm; aufgeteilt in	٥-
4.0	kanalseitige (K) und blockseitige (B) GDL	65
	Vergleich der Gesamtporosität für die Vlies-GDL bei einer Kanalbreite von 0,8 mm	66
4.4.	Nach Steg- und Kanalbereich aufgeteilte Porosität für die kanalseitige GDL bei	~7
	einer Kanalbreite von 0,8 mm	67
	Schwarz-Weiß-Bilder einer Ebene der Vlies- und Papier-GDL aus Abbildung 4.4	68
4.6.	Porositätsverläufe im Übergangsbereich vom Kanalbereich der kanalseitigen GDL	
	in den Kanal für die drei GDL-Typen bei unterschiedlichen Kompressionen für	~~
	, , , ,	69
	Schema der Permeabilitätssimulation; gestapelte GDL	71
4.8.	Permeabilität in Abhängigkeit der Kompression für Freudenberg H2315 C2 und	
	Toray TGP-H-060 für die Kanalbreiten 0,8 und 1,0 mm	72
4.9.	Tortuosität der GDLs H2315 C2 und TGP-H-060 für die kanalseitige GDL und	
	eine Kanalbreite von 0,8 mm	73
4.10	Eindringtiefen für die drei GDL-Typen für verschiedene Kompressionen und Ka-	
	nalbreiten; gemessen mit der Kompressionszelle 1	75
4.11	.Maximale Eindringtiefe für die GDLs H2315 C2, TGP-H-060 und AvCarb 1071HCB	
	für verschiedene Kompressionen und Kanalbreiten	76
4.12	Relative MEA-Dicke an der Position der maximalen GDL-Eindringung für die	
	Vlies- und Papier-GDL	78
4.13	.2D-Ansicht der um 30 % komprimierten MEA für den Idealfall mit der Vlies-GDL	
	H2315 C2 von Freudenberg	79
4.14	Eindringtiefen für die obere und untere Flowfieldstruktur (GDL: Freudenberg H2315	
	C2)	80
	3-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1	81
4.16	Vergleich der Eindringtiefen für die beiden Kompressionszellen (GDL: Freuden-	
	bera H2315 C2)	82

4.17.2D-Ansichten eines Kanalpaares für die unterschiedlichen Grade des Versatzes	
(Für jeweils alle fünf Kanäle siehe Anhang B Abbildungen B.5 bis B.7)	83
4.18. Gemittelte Eindringtiefe der Vlies-GDL H2315 C2 für die Versatzgrade 101, 235	
und 356 μm	84
4.19.2D-Ansichten der komprimierten MEA für zwei Kompressionsstufen bei einem	
Versatz von 1000 μm mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg	85
4.20. Schema der Flowfieldanordnung für den Fall der Kreuzstromführung ohne MEA .	86
4.21. Tomogramm und zwei 2D-Ansichten einer komprimierten MEA im Kreuzstrom .	87
4.22.2D-Ansicht einer komprimierten MEA; Obere Flowfieldstruktur: 1 mm Kanal- und	
Stegbreite, untere Flowfieldstruktur: 2 mm Kanal- und Stegbreite	88
4.23. Maximale Leistungsdichten für die Flowfielddesigns Mäander, Spiral_Kreis und	
Spiral_Quadrat mit Advent-MEA	90
4.24. Maximale Leistungsdichten für die Flowfielddesigns Mäander, Spiral_Kreis und	
Spiral_Quad mit DPS-MEA	91
4.25.Ohm'sche Widerstände für das Mäander- und Spiral_Quad-Flowfield für eine	
Stromdichte von 0,6 A cm ⁻² bei einer Betriebstemperatur von 160 ℃ und einer	
Stöchiometrie von 2 auf der Anoden- und Kathodenseite aus Impedanzmessungen	93
4.26. Druckverlust auf der Kathodenseite über die drei Flowfielddesign mit eingelegter	
PFA-Folie für einen Volumenstrom von 332 ml min ⁻¹ (Dies entspricht 0,4 A cm ⁻²	
im Zellbetrieb mit $\lambda_{A/K}=2/2$) bei einer Betriebstemperatur von 160 °C	94
4.27. Druckverlust auf der Kathodenseite für die quadratische Spirale mit der Advent-	
MEA (gewebte GDL) für die drei Betriebsmodi bei verschiedenen Volumenströ-	
men und einer Betriebstemperatur von 160 °C; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion	
(□), mit Reaktion (\blacksquare)	95
4.28. Druckverlust auf der Kathodenseite für die runde Spirale mit der Advent-MEA	
(gewebte GDL) für die drei Betriebsmodi bei verschiedenen Volumenströmen	
und einer Betriebstemperatur von 160 °C; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion (\square),	
mit Reaktion (■)	96
4.29. Druckverlust auf der Kathodenseite für den Mäander mit der Advent-MEA (ge-	
webte GDL) für die drei Betriebsmodi bei Volumenströmen von 116 und 332 ml min ⁻¹	ı
und einer Betriebstemperatur von 160 $^{\circ}$ C; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion (\Box),	
mit Reaktion (■)	97
4.30. Druckverlust für alle drei Flowfielddesigns mit DPS-MEA für die Betriebsmodi	
1 und 3 für verschiedene Anpressdrücke beim jeweils maximal erreichten Volu-	
menstrom während des Brennstoffzellenbetriebs bei dem die maximale Anpres-	
sung erreicht wurde und einer Betriebstemperatur von 160 °C; mit PFA-Folie (-),	
mit Reaktion (■)	98
4.31.2D-Ansichten der Standardeinzelzelle bei minimaler und maximaler Verschiebung	100

4.32	Polarisations- und Leistungsdichtekurven für die MEAs von Advent und DPS un-	
	ter Variation der Flowfieldplattenverschiebung bei 160 ℃	
4.33	Transport- und Leitungswege der Gase und Elektronen	102
A.1.	Porosität bei Variation des Q-Wertes	137
B.1.	Porositätsverläufe im Übergangsbereich vom Kanalbereich der kanalseitigen GDL in den Kanal für die drei GDL-Typen bei unterschiedlichen Kompressionen für	100
Б.О	den 1,0 mm Kanal; gemessen mit der Kompressionszelle 1	
	Eine Ebene der komprimierten Vlies-GDL	140
	berg H2315 C2, (T): Toray TGP-H-060	141
	2D-Ansicht der um 7,07 % komprimierten Papier-GDL für den 0,8 mm breiten Kana	142
B.5.	2D-Ansicht der um 29,85 % komprimierten MEA für eine Verschiebung von 101 μm	
	mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg	142
B.6.	2D-Ansicht der um 31,86 % komprimierten MEA für eine Verschiebung von 235 μm	
	mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg	143
B.7.	2D-Ansicht der um 28,83 % komprimierten MEA für eine Verschiebung von 356 μm	
	mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg	143
C.1.	Stützpunkte zur Berechnung der CCM-Länge für eine Verschiebung von 1000 µm	
	für zwei Kompressionsstufen	145
C.2.	Risse in der CCM	146
D.1.	Impedanzmessungen für das Mäander- und Spiral_Quad-Flowfield für eine Stromdichte von $0.6~\rm A~cm^{-2}$ bei einer Betriebstemperatur von $160~\rm ^{\circ}C$ und einer Stöchio-	
	metrie von 2 auf der Anoden- und Kathodenseite	147
D.2.	Druckverluste für die drei Flowfielddesigns bei 160 ℃ und verschiedenen Volumenströmen	1 40
D 0		140
D.3.	Druckverluste für die drei Flowfielddesigns mit DPS-MEA und einer Betriebstem-	
	peratur von 160 °C und einer Stöchiometrie von 2auf Anoden- und Kathodensei-	150
	te; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion (□), mit Reaktion (■)	150

Tabellenverzeichnis

2.1.	Kombinationen aus Kanalbreite und -tiefe ¹⁶	31
3.1.	Spezifikationen der verwendeten GDL-Materialien	40
3.2.	Verschiebung der zwei Flowfieldplatten; 1 mm Kanal- und Stegbreite	45
3.3.	Einstellungen für die Aufnahmen im Nano-CT für die beiden Kompressionszellen	48
3.4.	Spezifikationen des Potentiostaten PP241 der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH &	
	Co. KG [123]	58
3.5.	Übersicht der Modi der Druckverlustmessung	59
3.6.	Geometriedaten zu den Flowfielddesigns aus Abbildung 3.14 (Allgemeintoleran-	
	zen nach ISO 2768-1 (mittel))	61
4.1.	Vergleich zwischen nicht angepasster und angepasster Kompression in % für	
	die Stempelstege am Beispiel der Vlies-GDL	68
4.2.	Positionen der maximalen Eindringtiefe	85
D.1.	Stromdichten und die daraus resultierenden Volumenströme bei einer Betrieb-	
	stemperatur von 160 $^{\circ}\!\text{C}$ und einer Stöchiometrie von 2 für die Kathodenseite $$	149
E.1.	Messgenauigkeiten der Teststandskomponenten	151

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Advent Technologies SA (Griechenland)

CCM Katalysatorbeschichtete Membran

CFD Computational Fluid Dynamics

CT Computertomograph

DPS Danish Power Systems Ltd.

EIS Elektrochemische Impedanzspektroskopie

GDL Gasdiffusionslage

HT-PEFC Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

IP In-plane

MEA Membran-Elektroden-Einheit

MPL Mikroporöse Schicht

Nano-CT Computertomograph

NT-PEFC Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

PBI Polybenzimidazol

PEEK Polyetheretherketon

PEFC Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

PFA Perfluoralkoxy

PTFE Polytetrafluorethylen

TP Through-plane

Indexverzeichnis

c Kapillar

comp	Komprimiert	
H	Auf die Reaktionsenthalpie bezogen	
H_2	Wasserstoff	
H_2O	Wasser	
O_2	Sauerstoff	
u	Unterer	
u	oberer	
Symbolve	rzeichnis	
ΔG^0	Freie Reaktionsenthalpie	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$
ΔH^0	Reaktionsenthalpie	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
Δp	Differenzdruck	[Pa]
Δp	Statische Druckdifferenz	[Pa]
ϵ	Porosität	[-]
η_{akt}	Aktivierungsüberspannung	[V]
η_{ohm}	Ohm'sche Überspannung	[V]
η_{trans}	Aktivierungsüberspannung	[V]
γ	Oberflächenspannung	$\left[\frac{kg}{s^2}\right]$
λ	Rohreibungszahl	[-]
μ	Dynamische Viskosität	$\left[\frac{kg}{m\!\cdot\!s}\right]$
ϕ	Widerstandsbeiwert Abweichung vom Kreisquerschnitt	[-]
ho	Dichte	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
Θ	Kontaktwinkel	[°]
ξ	Widerstandsbeiwert Krümmer	[-]
A	Querschnittsfläche Kanal	$\left[mm^2\right]$
a_{H_2O}	Relative Aktivität von Wasser	[-]
a_{H_2}	Relative Aktivität von Wasserstoff	[-]
a_{O_2}	Relative Aktivität von Sauerstoff	[-]

d	Hydraulischer Durchmesser	[m]
d	Porendurchmesser	[m]
E_H^0	Zellspannung unter Standardbedingungen	[V]
E_{Nernst}	Nernst-Spannung	[V]
F	Faraday-Konstante	$\begin{bmatrix} \mathbf{C} \\ mol \end{bmatrix}$
h	GDL-Dicke	[m]
H_o	Brennwert	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$
H_u	Heizwert	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
h_{comp}	Komprimierte GDL-Dicke	[m]
K_D	Permeabilität	$\left[m^2 ight]$
l	Kanallänge	[m]
l	Länge des konvektiven Wegs	[m]
p_c	Kapillardruck	[Pa]
Q	Faktor für die Feinheit der entstehenden Regionen	[-]
Q	Volumenstrom	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$
R	Allgemeine Gaskonstante	$\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
Re	Reynolds-Zahl	[-]
T	Temperatur	$[^{\circ}C]$
U	Umfang Kanal	[mm]
v	Geschwindigkeit	$\left[\frac{m}{s}\right]$
w	Kanalbreite	[m]
w_d	Stegbreite	[m]
x	Position entlang des Kanals	[m]
z	Anzahl an Elektronen	[-]
Α	Querschnittsfläche	$\left[m^2\right]$
W	Eindringtiefe der GDL in den Strömungskanal	$[\mu m]$

Literaturverzeichnis

- [1] Q. Li, D. Aili, H. A. Hjuler, und J. O. Jensen. *High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. Springer, Cham, 2016. ISBN 978-3-319-17081-7.
- [2] R. Peters. *Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt*. Springer Vieweg, Berlin, 2015. ISBN 978-3-662-46797-8 978-3-662-46798-5. doi: 10.1007/978-3-662-46798-5.
- [3] U. Reimer, W. Lehnert, Y. Holade, und B. Kokoh. Chapter 2 Irreversible losses in fuel cells, pages 15 – 40. Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-811459-9. doi: 10.1016/ B978-0-12-811459-9.00002-5.
- [4] Y. Rahim, H. Janßen, und W. Lehnert. Characterizing membrane electrode assemblies for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells using design of experiments. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2):1189–1202, 2017. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.040.
- [5] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, J. J. Linares, D. Úbeda, und F. J. Pinar. Study of the Catalytic Layer in Polybenzimidazole-based High Temperature PEMFC: Effect of Platinum Content on the Carbon Support. *Fuel Cells*, 10(2):312–319, 2010. ISSN 16156846 16156854. doi: 10.1002/fuce.200900088.
- [6] S. Martin, Q. Li, und J. O. Jensen. Lowering the platinum loading of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells with acid doped polybenzimidazole membranes. *Journal of Power Sources*, 293:51–56, 2015. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour. 2015.05.031.
- [7] K. Oh und H. Ju. Temperature dependence of CO poisoning in high-temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24):7743–7753, 2015. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.107.
- [8] C. Z. Zhang, W. J. Zhou, M. M. Ehteshami, Y. Y. Wang, und S. H. Chan. Determination of the optimal operating temperature range for high temperature PEM fuel cell considering its performance, CO tolerance and degradation. *Energy Conversion and Management*, 105:433–441, 2015. ISSN 0196-8904. doi: 10.1016/j.enconman.2015.08.011.

- [9] G. Elden, M. Celik, G. Genc, und H. Yapici. The effects of temperature on transport phenomena in phosphoric acid doped polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cell. *Energy*, 103:772–783, 2016. ISSN 0360-5442. doi: 10.1016/j.energy.2016.02. 137.
- [10] H. N. Su, T. C. Jao, O. Barron, B. G. Pollet, und S. Pasupathi. Low platinum loading for high temperature proton exchange membrane fuel cell developed by ultrasonic spray coating technique. *Journal of Power Sources*, 267:155–159, 2014. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.086.
- [11] Y. Rahim. *Characterization of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2018.
- [12] V. Weißbecker. Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Dissertation, RWTH Aachen University, 2016.
- [13] A. Bendzulla. *Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stack der 5kW-Klasse.* Dissertation, RWTH Aachen University, 2010.
- [14] A. Diedrichs und P. Wagner. Performance Analysis of a High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell under Mechanical Compression Control. ECS Transactions, 50(2):1137–1153, 2013. ISSN 1938-6737 1938-5862. doi: 10.1149/05002.1137ecst.
- [15] A. Diedrichs, M. Rastedt, F. J. Pinar, und P. Wagner. Effect of compression on the performance of a HT-PEM fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(11):1079–1099, 2013. ISSN 0021-891x. doi: 10.1007/s10800-013-0597-3.
- [16] A. Ersoz, H. Olgun, und S. Ozdogan. Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 154(1):67–73, 2006. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.092.
- [17] R. C. Samsun, C. Wiethege, J. Pasel, H. Janßen, W. Lehnert, und R. Peters. HT-PEFC systems operating with diesel and kerosene for APU application. *Whec 2012 Conference Proceedings 19th World Hydrogen Energy Conference*, 29:541–551, 2012. ISSN 1876-6102. doi: 10.1016/j.egypro.2012.09.063.
- [18] Lukas Lüke. Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Dissertation, RWTH Aachen University, 2013.
- [19] I. Alaefour, G. Karimi, K. Jiao, S. Al Shakhshir, und X. Li. Experimental study on the effect of reactant flow arrangements on the current distribution in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 56(5):2591–2598, 2011. ISSN 0013-4686. doi: 10.1016/ j.electacta.2010.11.002.

- [20] G. Y. Chen, G. S. Zhang, L. J. Guo, und H. T. Liu. Systematic study on the functions and mechanisms of micro porous layer on water transport in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9):5063–5073, 2016. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.074.
- [21] M. S. Ismail, T. Damjanovic, D. B. Ingham, M. Pourkashanian, und A. Westwood. Effect of polytetrafluoroethylene-treatment and microporous layer-coating on the electrical conductivity of gas diffusion layers used in proton exchange membrane fuel cells. *Journal* of *Power Sources*, 195(9):2700–2708, 2010. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour. 2009.11.069.
- [22] M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, und W. Lehnert. *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technologies and Applications*, volume 3: Fuel Cell Technologies and Applications. Wiley, New York, NY, 2003. ISBN 0-471-49926-9.
- [23] H. Li, Y. H. Tang, Z. W. Wang, Z. Shi, S. H. Wu, D. T. Song, J. L. Zhang, K. Fatih, J. J. Zhang, H. J. Wang, Z. S. Liu, R. Abouatallah, und A. Mazza. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178(1): 103–117, 2008. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.068.
- [24] S. Shimpalee, U. Beuscher, und J. W. Van Zee. Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance. *Electrochimica Acta*, 52(24):6748–6754, 2007. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.115.
- [25] J. Supra. Kühlkonzepte für Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen-Stacks, volume 209 of Energie & Umwelt / Energy & Environment. Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, 2014. ISBN 978-3-89336-946-1.
- [26] A. Arvay, E. Yli-Rantala, C. H. Liu, X. H. Peng, P. Koski, L. Cindrella, P. Kauranen, P. M. Wilde, und A. M. Kannan. Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells A review. *Journal of Power Sources*, 213:317–337, 2012. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.026.
- [27] R. R. Rashapov, J. Unno, und J. T. Gostick. Characterization of PEMFC Gas Diffusion Layer Porosity. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(6):F603–F612, 2015. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/2.0921506jes.
- [28] R. Satija, D. L. Jacobson, M. Arif, und S. A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129(2):238–245, 2004. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.068.

- [29] A. El-Kharouf, T. J. Mason, D. J. L. Brett, und B. G. Pollet. Ex-situ characterisation of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 218:393–404, 2012. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.099.
- [30] D. Cheng, S. Y. Ye, und E. Gyenge. Reactive sensor for investigation of gas diffusion layer hydrophobicity in PEM fuel cells. *Electrochemical and Solid State Letters*, 11(8): B148–B152, 2008. ISSN 1099-0062. doi: 10.1149/1.2932055.
- [31] 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. *Electro-chimica Acta*, 54(2):551–559, 2008. ISSN 0013-4686. doi: 10.1016/j.electacta.2008.07. 034.
- [32] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim, und X. G. Li. Degradation of gas diffusion layers through repetitive freezing. *Applied Energy*, 88(12):5111–5119, 2011. ISSN 0306-2619. doi: 10.1016/j. apenergy.2011.07.011.
- [33] Inc. Toray Industries. Toray Carbon Fiber Paper TGP-H. 2019. URL https://www.fuelcellearth.com/wp-content/uploads/converted_files/pdf/Toray_specs.pdf.
- [34] K. G. Gallagher, R. M. Darling, T. W. Patterson, und M. L. Perry. Capillary pressure saturation relations for PEM fuel cell gas diffusion layers. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(11):B1225–B1231, 2008. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/1.2979145.
- [35] C. Chan, N. Zamel, X. G. Li, und J. Shen. Experimental measurement of effective diffusion coefficient of gas diffusion layer/microporous layer in PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 65:13–21, 2012. ISSN 0013-4686. doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.110.
- [36] I. S. Hussaini und C. Y. Wang. Measurement of relative permeability of fuel cell diffusion media. *Journal of Power Sources*, 195(12):3830–3840, 2010. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.105.
- [37] F. N. Büchi, R. Flückiger, D. Tehlar, F. Marone, und M. Stampanoni. Determination of Liquid Water Distribution in Porous Transport Layers. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2*, 16(2):587–592, 2008. ISSN 1938-5862. doi: 10.1149/1.2981893.
- [38] B. Gao, T. S. Steenhuis, Y. Zevi, J. Y. Parlange, R. N. Carter, und T. A. Trabold. Visualization of unstable water flow in a fuel cell gas diffusion layer. *Journal of Power Sources*, 190(2):493–498, 2009. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.135.
- [39] Z. Fishman, J. Hinebaugh, und A. Bazylak. Microscale Tomography Investigations of Heterogeneous Porosity Distributions of PEMFC GDLs. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(11):B1643–B1650, 2010. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/1.3481443.

- [40] S. Odaya, R. K. Phillips, Y. Sharma, J. Bellerive, A. B. Phillion, und M. Hoorfar. X-ray Tomographic Analysis of Porosity Distributions in Gas Diffusion Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 152:464–472, 2015. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.143.
- [41] R. W. Atkinson, Y. Garsany, B. D. Gould, K. E. Swider-Lyons, und I. V. Zenyuk. The Role of Compressive Stress on Gas Diffusion Media Morphology and Fuel Cell Performance. Acs Applied Energy Materials, 1(1):191–201, 2018. ISSN 2574-0962. doi: 10.1021/acsaem.7b00077.
- [42] I. V. Zenyuk, D. Y. Parkinson, L. G. Connolly, und A. Z. Weber. Gas-diffusion-layer structural properties under compression via X-ray tomography. *Journal of Power Sources*, 328:364–376, 2016. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.020.
- [43] C. Tötzke, I. Manke, G. Gaiselmann, J. Bohner, B. R. Muller, A. Kupsch, M. P. Hentschel, V. Schmidt, J. Banhart, und W. Lehnert. A dedicated compression device for high resolution X-ray tomography of compressed gas diffusion layers. *Rev Sci Instrum*, 86(4): 043702, 2015. ISSN 1089-7623. doi: 10.1063/1.4918291.
- [44] N. Khajeh-Hosseini-Dalasm, T. Sasabe, T. Tokumasu, und U. Pasaogullari. Effects of polytetrafluoroethylene treatment and compression on gas diffusion layer microstructure using high-resolution X-ray computed tomography. *Journal of Power Sources*, 266:213— 221, 2014. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.004.
- [45] C. Tötzke, G. Gaiselmann, M. Osenberg, J. Bohner, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, F. Wieder, A. Kupsch, B. R. Müller, M. P. 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*, 253:123–131, 2014. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.062.
- [46] R. Banerjee, J. Hinebaugh, H. Liu, R. Yip, N. Ge, und A. Bazylak. Heterogeneous porosity distributions of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layer materials with rib-channel compression. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33):14885–14896, 2016. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.147.
- [47] J. Kleemann. Einflüsse der Gasdiffusionslage auf Leistungsdichte und Kosten der PEM-Brennstoffzelle. Mensch & Buch, Berlin, 2012. ISBN 978-3-86387-211-3.
- [48] D. A. Liu, L. F. Peng, und X. M. Lai. Effect of assembly error of bipolar plate on the contact pressure distribution and stress failure of membrane electrode assembly in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(13):4213–4221, 2010. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.113.

- [49] N. Kulkarni, M. D. R. Kok, R. Jervis, F. Iacoviello, Q. Meyer, P. R. Shearing, und D. J. L. Brett. The effect of non-uniform compression and flow-field arrangements on membrane electrode assemblies X-ray computed tomography characterisation and effective parameter determination. *Journal of Power Sources*, 426:97–110, 2019. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.018.
- [50] Danish Power Systems Ltd. Dapozol 100 MEA Manual. 2014.
- [51] Danish Power Systems Ltd. MEA manual. 2013.
- [52] Advent Technologies SA (Griechenland). Advent MEA handling (Ausdruck nach Bestellung). 2014.
- [53] L. M. Pant, S. K. Mitra, und M. Secanell. Absolute permeability and Knudsen diffusivity measurements in PEMFC gas diffusion layers and micro porous layers. *Journal of Power Sources*, 206:153–160, 2012. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.099.
- [54] J. P. Feser, A. K. Prasad, und S. G. Advani. Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 162(2):1226–1231, 2006. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.058.
- [55] M. V. Williams, E. Begg, L. Bonville, H. R. Kunz, und J. M. Fenton. Characterization of gas diffusion layers for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(8):A1173– A1180, 2004. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/1.1764779.
- [56] L. Hao und P. Cheng. Lattice Boltzmann simulations of anisotropic permeabilities in carbon paper gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 186(1):104–114, 2009. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.086.
- [57] A. Nabovati, E. W. Llewellin, und A. C. M. Sousa. A general model for the permeability of fibrous porous media based on fluid flow simulations using the lattice Boltzmann method. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7):860–869, 2009. ISSN 1359-835x. doi: 10.1016/j.compositesa.2009.04.009.
- [58] M. A. Van Doormaal und J. G. Pharoah. Determination of permeability in fibrous porous media using the lattice Boltzmann method with application to PEM fuel cells. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 59(1):75–89, 2009. ISSN 02712091 10970363. doi: 10.1002/fld.1811.
- [59] D. Froning, J. L. Yu, U. Reimer, und W. Lehnert. Stochastic Analysis of the Gas Flow at the Gas Diffusion Layer/Electrode Interface of a High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Transport in Porous Media*, 123(2):403–420, 2018. ISSN 0169-3913. doi: 10.1007/s11242-018-1048-8.

- [60] P. Rama, Y. Liu, R. Chen, H. Ostadi, K. Jiang, X. X. Zhang, R. Fisher, und M. Jeschke. 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*, 7(3), 2010. ISSN 1550-624x. doi: Artn03101510.1115/1.3211096.
- [61] P. Rama, Y. Liu, R. Chen, H. Ostadi, K. Jiang, X. Zhang, Y. Gao, P. Grassini, und D. Brivio. Determination of the anisotropic permeability of a carbon cloth gas diffusion layer through X-ray computer micro-tomography and single-phase lattice Boltzmann simulation. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 67(4):518–530, 2011. ISSN 02712091. doi: 10.1002/fld.2378.
- [62] D. Froning, J. L. Yu, G. Gaiselmann, U. Reimer, I. Manke, V. Schmidt, und W. Lehnert. Impact of compression on gas transport in non-woven gas diffusion layers of high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 318:26–34, 2016. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.102.
- [63] D. Froning, J. Brinkmann, U. Reimer, V. Schmidt, W. Lehnert, und D. Stolten. 3D analysis, modeling and simulation of transport processes in compressed fibrous microstructures, using the Lattice Boltzmann method. *Electrochimica Acta*, 110:325–334, 2013. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.071.
- [64] D. Froning, M. Drakselová, A. Tocháčková, R. Kodým, U. Reimer, W. Lehnert, und K. Bouzek. Anisotropic properties of gas transport in non-woven gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 452, 2020. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227828.
- [65] X. Y. He und L. S. Luo. Theory of the lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, 56(6):6811–6817, 1997. ISSN 1063-651x. doi: DOI10.1103/PhysRevE.56.6811.
- [66] J. H. Chun, K. T. Park, D. H. Jo, J. Y. Lee, S. G. Kim, E. S. Lee, J. Y. Jyoung, und S. H. Kim. Determination of the pore size distribution of micro porous layer in PEMFC using pore forming agents under various drying conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20):11148–11153, 2010. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07. 056.
- [67] J. G. Pharoah. On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 144(1):77–82, 2005. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004. 11.069.
- [68] 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*, 162(1):228–238, 2006. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.096.

- [69] D. Tehlar, R. Flückiger, A. Wokaun, und F. N. Büchi. Investigation of Channel-to-Channel Cross Convection in Serpentine Flow Fields. *Fuel Cells*, 10(6):1040–1049, 2010. ISSN 16156846. doi: 10.1002/fuce.201000034.
- [70] J. Becker, R. Flückiger, M. Reum, F. N. Büchi, F. Marone, und M. Stampanoni. Determination of Material Properties of Gas Diffusion Layers: Experiments and Simulations Using Phase Contrast Tomographic Microscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(10):B1175–B1181, 2009. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/1.3176876.
- [71] V. Radhakrishnan und P. Haridoss. Effect of cyclic compression on structure and properties of a Gas Diffusion Layer used in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20):11107–11118, 2010. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07. 009.
- [72] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, und M. Mikkola. Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer. *Journal of Power Sources*, 171(1):26–36, 2007. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.11.018.
- [73] S. Haase und M. Rauber. Ex-situ gas diffusion layer intrusion effect determination of polymer electrolyte membrane fuel cell flow fields. *Journal of Power Sources*, 291:246–254, 2015. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.035.
- [74] T. Hottinen, O. Himanen, S. Karvonen, und I. Nitta. Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer. *Journal of Power Sources*, 171(1):113–121, 2007. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.076.
- [75] Y. Xu, D. Qiu, P. Yi, S. Lan, und L. Peng. An integrated model of the water transport in nonuniform compressed gas diffusion layers for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(26):13777–13785, 2019. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019. 03.222.
- [76] Y. H. Lai, P. A. Rapaport, C. Ji, und V. Kumar. Channel intrusion of gas diffusion media and the effect on fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 184(1):120–128, 2008. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.065.
- [77] L. K. Saha, Y. Tabe, und N. Oshima. Effect of GDL deformation on the pressure drop of polymer electrolyte fuel cell separator channel. *Journal of Power Sources*, 202:100–107, 2012. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.038.
- [78] P. Chippar, O. Kyeongmin, K. Kang, und H. Ju. A numerical investigation of the effects of GDL compression and intrusion in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7):6326–6338, 2012. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j. ijhydene.2011.04.154.

- [79] P. H. Chi, S. H. Chan, F. B. Weng, A. Su, P. C. Sui, und N. Djilali. On the effects of non-uniform property distribution due to compression in the gas diffusion layer of a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7):2936–2948, 2010. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.066.
- [80] S. G. Kandlikar, Z. Lu, T. Y. Lin, D. Cooke, und M. Daino. Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution. *Journal of Power Sources*, 194(1):328–337, 2009. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.019.
- [81] I. Nitta, S. Karvonen, O. Himanen, und M. Mikkola. Modelling the Effect of Inhomogeneous Compression of GDL on Local Transport Phenomena in a PEM Fuel Cell. Fuel Cells, 8(6):410–421, 2008. ISSN 16156846 16156854. doi:10.1002/fuce.200700058.
- [82] K. D. Baik, B. K. Hong, K. Han, und M. S. Kim. Effects of anisotropic bending stiffness of gas diffusion layers on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with bipolar plates employing different channel depths. *Renewable Energy*, 69:356–364, 2014. ISSN 0960-1481. doi: 10.1016/j.renene.2014.03.060.
- [83] V. Radhakrishnan und P. Haridoss. Effect of GDL compression on pressure drop and pressure distribution in PEMFC flow field. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (22):14823–14828, 2011. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.185.
- [84] H. Dohle, R. Jung, N. Kimiaie, J. Mergel, und M. Müller. Interaction between the diffusion layer and the flow field of polymer electrolyte fuel cells - experiments and simulation studies. *Journal of Power Sources*, 124(2):371–384, 2003. ISSN 03787753. doi: 10. 1016/s0378-7753(03)00800-0.
- [85] S. Basu, J. Li, und C. Y. Wang. Two-phase flow and maldistribution in gas channels of a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 187(2):431–443, 2009. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.039.
- [86] W. R. Chang, J. J. Hwang, F. B. Weng, und S. H. Chan. Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 166(1):149–154, 2007. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.015.
- [87] T. Knöri und M. Schulze. Study of the Mechanical Interactions between the Gas Diffusion Layer and the Flow Field Structure in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs). In European Fuel Cell Forum 2009, 2009.
- [88] C. Y. Wen, Y. S. Lin, und C. H. Lu. Experimental study of clamping effects on the performances of a single proton exchange membrane fuel cell and a 10-cell stack. *Journal of*

- *Power Sources*, 192(2):475–485, 2009. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009. 03.058.
- [89] I. Gatto, F. Urbani, G. Giacoppo, O. Barbera, und E. Passalacqua. Influence of the bolt torque on PEFC performance with different gasket materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20):13043–13050, 2011. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene. 2011.07.066.
- [90] P. Irmscher, D. Qui, H. Janßen, W. Lehnert, und D. Stolten. Impact of gas diffusion layer mechanics on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (41):23406–23415, 2019. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.047.
- [91] N. Guo, M. C. Leu, und U. O. Koylu. Network based optimization model for pin-type flow field of polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(16):6750–6761, 2013. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.066.
- [92] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Pinar, E. Mena, und D. Úbeda. Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11):5510–5520, 2010. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.089.
- [93] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Pinar, und D. Úbeda. Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(9):4209–4217, 2011. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.017.
- [94] R. Taccani und N. Zuliani. Effect of flow field design on performances of high temperature PEM fuel cells: Experimental analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16): 10282–10287, 2011. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.026.
- [95] F. Liu, M. Kvesić, K. Wippermann, U. Reimer, und W. Lehnert. Effect of Spiral Flow Field Design on Performance and Durability of HT-PEFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(8):F892–F897, 2013. ISSN 0013-4651. doi: 10.1149/2.116308jes.
- [96] K.-H. Grote und J. Feldhusen. *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2011. ISBN 978-3-642-17305-9. doi: 10.1007/978-3-642-17306-6.
- [97] T. Arlt, W. Maier, C. Tötzke, C. Wannek, H. Markötter, F. Wieder, J. Banhart, W. Lehnert, und I. Manke. Synchrotron X-ray radioscopic in situ study of high-temperature polymer electrolyte fuel cells Effect of operation conditions on structure of membrane. *Journal of Power Sources*, 246:290–298, 2014. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013. 07.094.

- [98] H. Markötter, I. Manke, P. Krüger, T. Arlt, J. Haussmann, M. Klages, H. Riesemeier, C. Hartnig, J. Scholta, und J. Banhart. Investigation of 3D water transport paths in gas diffusion layers by combined in-situ synchrotron X-ray radiography and tomography. *Electrochemistry Communications*, 13(9):1001–1004, 2011. ISSN 13882481. doi: 10.1016/j.elecom.2011.06.023.
- [99] C. Tötzke, G. Gaiselmann, M. Osenberg, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, A. Kupsch, B. R. Müller, V. Schmidt, W. Lehnert, und I. Manke. Influence of hydrophobic treatment on the structure of compressed gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 324:625–636, 2016. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.118.
- [100] H. Xu. Experimental Measurement of Mass Transport Parameters of gas Diffusion Layer and Catalyst Layer in PEM Fuel Cell. Master thesis, University of Alberta, 2019.
- [101] D. Qiu, H. Janßen, L. F. Peng, P. Irmscher, X. M. Lai, und W. Lehnert. Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression. *Applied Energy*, 231:127–137, 2018. ISSN 0306-2619. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.117.
- [102] Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG. Technical Data sheet. 2018. URL https://fuelcellcomponents.freudenberg-pm.com/-/media/Files/fuelcellcomponents,-d-,freudenbergpm,-d-,com/FPM_technical_data_sheet_gdl_ENG_2018-07-04.pdf.
- [103] AvCarb Material Solutions. AvCarb Datenblatt. 2013. URL https://www.newmetals.co.jp/pdf/612.pdf.
- [104] A. El-Kharouf und R. Steinberger-Wilckens. The Effect of Clamping Pressure on Gas Diffusion Layer Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells*, 15(6):802–812, 2015. ISSN 16156846. doi: 10.1002/fuce.201500088.
- [105] International Association for Hydrogen Energy. Proceedings of the 2019 World Fuel Cell Conference. In 2019 World Fuel Cell Conference.
- [106] polymehr GmbH. Technisches Datenblatt PEEK. 2015. URL https://www.polymehr.com/wp-content/uploads/technisches-datenblatt-peek.pdf.
- [107] Advent Technologies SA (Griechenland). Datenblatt MEA_ABM-25 (Ausdruck nach Bestellung. 2015.
- [108] Advent Technologies SA (Griechenland). Datenblatt MEA_ABM-45 (Ausdruck nach Bestellung). 2017.
- [109] Inc. Carl Zeiss X-Ray Microscopy. Bedienungsanleitung VersaXRM (Ausdruck nach Bestellung). 2014.

- [110] J. Kleemann, F. Finsterwalder, und W. Tillmetz. Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 190(1):92–102, 2009. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.026.
- [111] S. U. Lee und S. Y. Chung. A Comparitive Performance Study of Several Globlal Thresholding Techniques for Segmentation. *Computer Vision, Graphics, and Image Proces*sing, 52:171 – 190, 1990.
- [112] J. Kürbig und M. Sauter. *Seminar: Bildsegmentierung und Computer Vision WS 2005/6.* Seminar, Universität Ulm, 2005.
- [113] R. Nock und F. Nielsen. Statistical region merging. *IEEE Trans Pattern Anal Mach Intell*, 26(11):1452–8, 2004. ISSN 0162-8828 (Print) 0098-5589 (Linking). doi: 10.1109/TPAMI. 2004.110.
- [114] N. Otsu. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE TRANSAC-TIONS ON SYSTEMS, MAN AND CYBERNETICS*, SMC-9, NO. 1:62 66, 1979.
- [115] M. Fazeli, J. Hinebaugh, Z. Fishman, C. Tötzke, W. Lehnert, I. Manke, und A. Bazylak. Pore network modeling to explore the effects of compression on multiphase transport in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 335:162–171, 2016. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.039.
- [116] R. John Felix Kumar, V. Radhakrishnan, und P. Haridoss. Effect of electrochemical aging on the interaction between gas diffusion layers and the flow field in a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12):7207–7211, 2011. ISSN 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.020.
- [117] M. Mortazavi und K. Tajiri. In-Plane Microstructure of Gas Diffusion Layers With Different Properties for PEFC. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 11(2), 2013. ISSN 1550-624X. doi: 10.1115/1.4025930.
- [118] S. G. Kim und S. J. Lee. Quantitative visualization of a gas diffusion layer in a polymer electrolyte fuel cell using synchrotron X-ray imaging techniques. *J Synchrotron Radiat*, 20(Pt 2):286–92, 2013. ISSN 1600-5775 (Electronic) 0909-0495 (Linking). doi: 10.1107/ S0909049513001659.
- [119] S. Hasanpour, M. Hoorfar, und A. B. Phillion. Different methods for determining porosity of gas diffusion layer using x-ray microtomography. *Electrochimica Acta*, 185:34–39, 2015. ISSN 0013-4686. doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.083.

- [120] C. Wannek, I. Konradi, J. Mergel, und W. Lehnert. Redistribution of phosphoric acid in membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(23):9479–9485, 2009. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.076.
- [121] T. Tingelöf und J. K. Ihonen. A rapid break-in procedure for PBI fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15):6452–6456, 2009. ISSN 0360-3199. doi: 10.1016/j. ijhydene.2009.05.003.
- [122] 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*, 159(8): F398–F404, 2012. ISSN 0013-4651 1945-7111. doi: 10.1149/2.024208jes.
- [123] ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG. Power Potentiostas PP-Series. 2012. URL http://zahner.de/pdf/b_pp.pdf.
- [124] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. *VDI-Wärmeatlas*, volume 11. Auflage of *VDI-Buch*. Springer, Berlin; Heidelberg, 2013.
- [125] Linde Gas GmbH. Rechnen Sie mit Wasserstoff. Die Datentabelle. 2013. URL https://www.linde-gas.at/de/images/1007_rechnen_sie_mit_wasserstoff_v110_ tcm550-169419.pdf.
- [126] PCE Deutschland GmbH. Bedienungsanleitung Druckmessgerät PCE-P01/P05.
 2018. URL https://www.pce-instruments.com/deutsch/slot/1/download/19951/ba-druckmessgeraet-pce-p01-pce-p05-de_1174630.pdf.
- [127] P. Irmscher. Persönliche Mitteilung. Report, IEK-14, 2019.
- [128] M. Fritsche. Vergleich von HT-PEM-Brennstoffzellen Flow Fielddesigns und Ermittlung optimaler Betriebsparameter. Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2019.
- [129] D. Froning. Persönliche Mitteilung. Report, IEK-14, 2020.
- [130] 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*, 103(3):469–495, 2014. ISSN 0169-3913 1573-1634. doi: 10.1007/s11242-014-0312-9.
- [131] B. Wienk-Borgert. Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle. Dissertation, RWTH Aachen University, 2018.

- [132] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, und S. Grot. Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 157(2):650–656, 2006. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.027.
- [133] S. Tsushima und S. Hirai. An overview of cracks and interfacial voids in membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Thermal Science and Technology*, 10(1):1–12, 2015. ISSN 1880-5566. doi: 10.1299/jtst.2015jtst0002.
- [134] P. Irmscher. *Mechanische Eigenschaften von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2019.
- [135] I. Nitta, O. Himanen, und M. Mikkola. Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer of PEM fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 10(1):47–51, 2008. ISSN 13882481. doi: 10.1016/j.elecom.2007.10.029.
- [136] T. J. Mason, J. Millichamp, T. P. Neville, A. El-kharouf, B. G. Pollet, und D. J. L. Brett. Effect of clamping pressure on ohmic resistance and compression of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 219:52–59, 2012. ISSN 0378-7753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.021.
- [137] N. Kulkarni, J. I. S. Cho, L. Rasha, R. E. Owen, Y. S. Wu, R. Ziesche, J. Hack, T. Neville, M. Whiteley, N. Kardjilov, H. Markötter, I. Manke, P. R. Shearing, und D. J. L. Brett. Effect of cell compression on the water dynamics of a polymer electrolyte fuel cell using inplane and through-plane in-operando neutron radiography. *Journal of Power Sources*, 439, 2019. ISSN 0378-7753. doi: ARTN22707410.1016/j.jpowsour.2019.227074.
- [138] Höcherl & Hackl GmbH. Datenblatt Mehrbereichslast Serie ZS. 15.06.2017. URL https://www.hoecherl-hackl.de/downloads.
- [139] Bronkhorst HI-TEC. Datenblatt Digitaler Massendurchflussmeter F-201C. 09.03.2017. URL www.bht.nl/bht.
- [140] WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG. WIKA Datenblatt IN 00.23. 18.04.2017. URL https://de-de.wika.de/download_datasheets_thermocouples_de_de.WIKA.

A. Anhang zu Kapitel 3.2

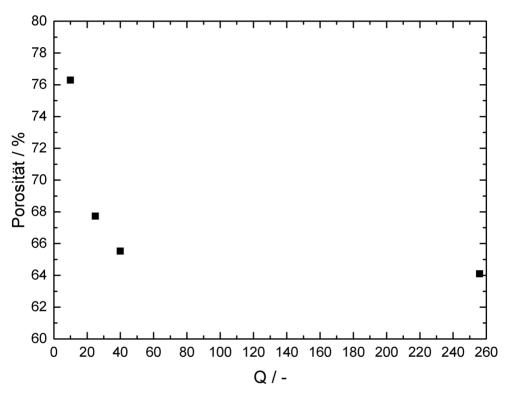


Abbildung A.1.: Porosität bei Variation des Q-Wertes

B. Anhang zu Kapitel 4.1

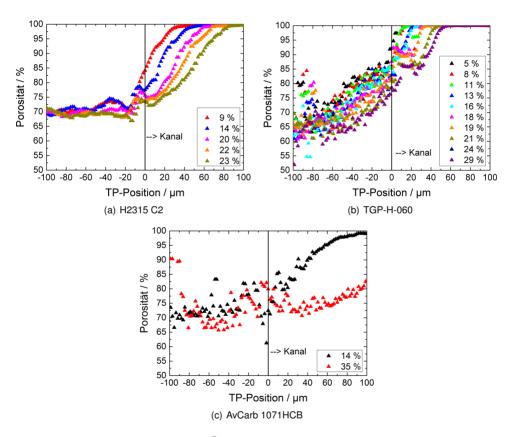


Abbildung B.1.: Porositätsverläufe im Übergangsbereich vom Kanalbereich der kanalseitigen GDL in den Kanal für die drei GDL-Typen bei unterschiedlichen Kompressionen für den 1,0 mm Kanal; gemessen mit der Kompressionszelle 1



Abbildung B.2.: Eine Ebene der komprimierten Vlies-GDL

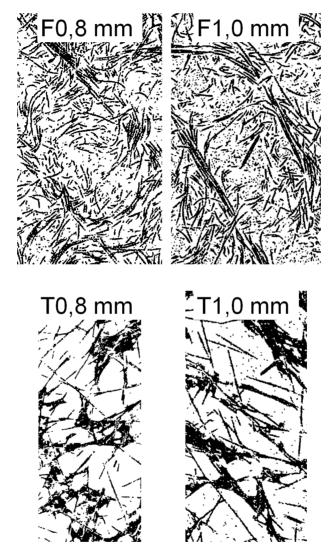
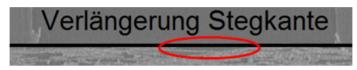


Abbildung B.3.: Vergleich der Schwarz-Weiß-Bilder für den 0,8 und 1,0 mm Kanal; (F): Freudenberg H2315 C2, (T): Toray TGP-H-060



(a) Normale Ansicht



(b) Vergrößerte Ansicht

Abbildung B.4.: 2D-Ansicht der um 7,07 % komprimierten Papier-GDL für den 0,8 mm breiten Kanal

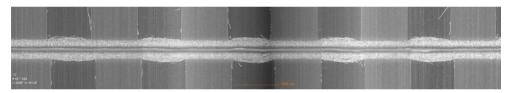


Abbildung B.5.: 2D-Ansicht der um 29,85 % komprimierten MEA für eine Verschiebung von $101\,\mu m$ mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg

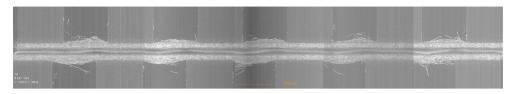


Abbildung B.6.: 2D-Ansicht der um 31,86 % komprimierten MEA für eine Verschiebung von 235 µm mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg

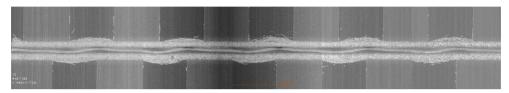
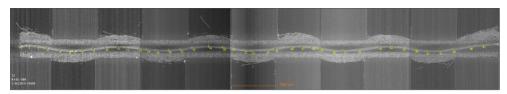
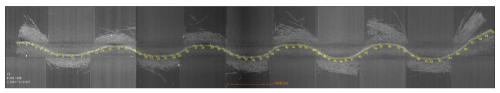


Abbildung B.7.: 2D-Ansicht der um 28,83 % komprimierten MEA für eine Verschiebung von $356\,\mu m$ mit der Vlies-GDL H2315 C2 von Freudenberg

C. Anhang zu Kapitel 4.2

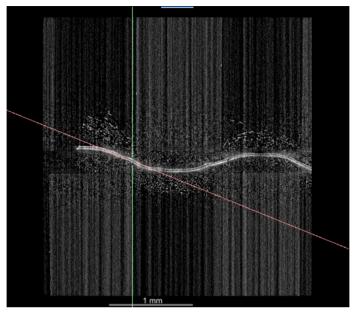


(a) 30 % Kompression

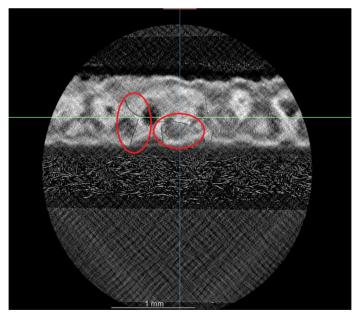


(b) 50 % Kompression

Abbildung C.1.: Stützpunkte zur Berechnung der CCM-Länge für eine Verschiebung von $1000\,\mu m$ für zwei Kompressionsstufen



(a) Seitenansicht (YZ-Ebene)



(b) Schnittansicht (gedrehte XY-Ebene)

Abbildung C.2.: Risse in der CCM

D. Anhang zu Kapitel 4.3

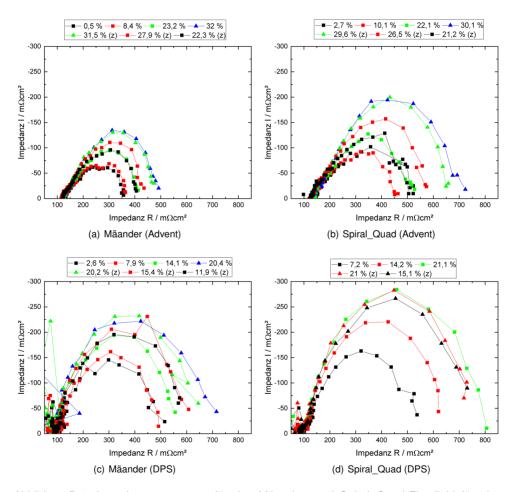


Abbildung D.1.: Impedanzmessungen für das Mäander- und Spiral_Quad-Flowfield für eine Stromdichte von 0,6 A cm⁻² bei einer Betriebstemperatur von 160 ℃ und einer Stöchiometrie von 2 auf der Anoden- und Kathodenseite

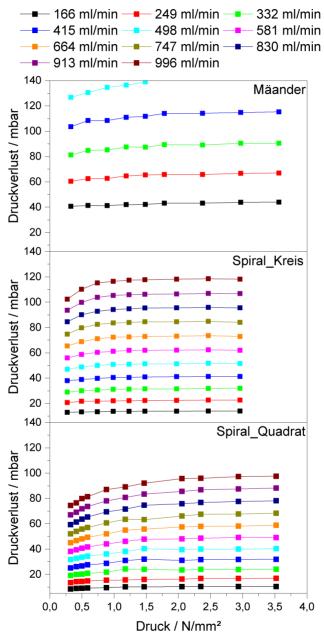


Abbildung D.2.: Druckverluste für die drei Flowfielddesigns bei 160 °C und verschiedenen Volumenströmen

Tabelle D.1.: Stromdichten und die daraus resultierenden Volumenströme bei einer Betriebstemperatur von 160 $^{\circ}$ C und einer Stöchiometrie von 2 für die Kathodenseite

Stromdichte / A cm ⁻²											
Volumenstrom / ml min ⁻¹	166	249	332	415	498	581	664	747	830	913	996

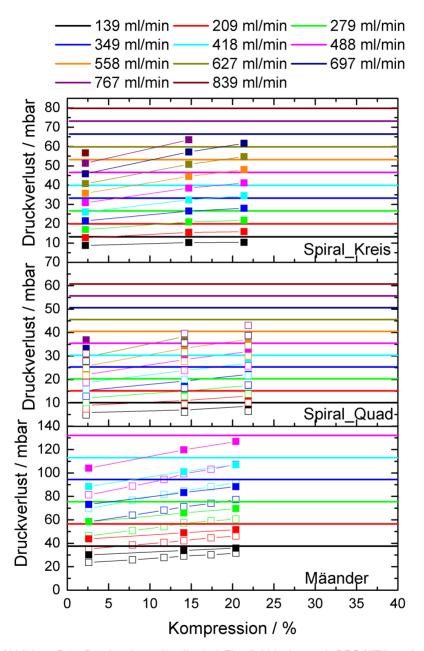


Abbildung D.3.: Druckverluste für die drei Flowfielddesigns mit DPS-MEA und einer Betriebstemperatur von 160 °C und einer Stöchiometrie von 2auf Anoden- und Kathodenseite; mit PFA-Folie (-), ohne Reaktion (□), mit Reaktion (■)

E. Anhang zu Kapitel 4.4

Tabelle E.1.: Messgenauigkeiten der Teststandskomponenten

Hersteller	Komponente	Messgenauigkeit		
Höcherl & Hackl GmbH	Elektronische DC Last ZS 1806NV	± 0,2 % (Spannung und Strom) [138]		
Bronkhorst HI-TEC	EL-Flow F-201C	± 0,5 % [139]		
WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG	Thermoelement Typ K	± 1,5 ℃ [140]		

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Doktorandentätigkeit am Institut für Energieund Klimaforschung (IEK), IEK-14: Elektrochemische Verfahrenstechnik angefertigt. Für die unterschiedlichen Hilfestellungen möchte ich mich hiermit bedanken:

Herrn Prof. Dr. Werner Lehnert gilt mein größter Dank, durch dessen enge Betreuung, die herausragenden Diskussionen und der stetige Input, diese Arbeit erst in der vorliegenden Qualität möglich war.

Bei Herrn Dr. Holger Janßen möchte ich mich besonders bedanken, der mir zu jeder Zeit sowohl fachlich als auch persönlich zur Seite stand und mich bereits seit meiner Masterarbeit am IEK-3 begleitet.

Für die technische und fachliche Unterstützung möchte ich mich darüber hinaus bei Frau Birgit Schumacher, Herrn Dieter Froning, Herrn Richard Wegner, Frau Lucy Schrader, Herrn Dr. Philipp Irmscher, Herrn Dr. Yasser Rahim und Herrn Andreas Everwand bedanken, durch die die Versuche erst im dem Maße möglich waren.

Bei meinen Doktoranden-Kollegen möchte ich mich für die Diskussionen und die gemeinsame Zeit während und abseits meiner Promotion danken.

Meinem Masteranden Herrn Marc Fritsche möchte ich für seine Zuarbeit danken.

Für die Finanzierung aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) 2014-2020 "Investitionen in Wachstum und Beschäftigung" möchte ich mich beim Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium ermöglicht und mich in jeder Phase unterstützt haben. Meinen Brüdern möchte ich dafür danken, dass sie mich auf den Weg des Maschinenbaustudiums gebracht haben.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner liebevollen Frau Anna bedanken, die mir auch in den stressigsten Zeiten meiner Promotion beistand und mir den Rücken stärkte, und bei meinem Sohn Emil, der mir jeden Tag ein Lächeln ins Gesicht zaubert.

Band / Volume 523

A Robust Design of a Renewable European Energy System Encompassing a Hydrogen Infrastructure

D. G. Çağlayan (2020), xxii, 312 pp

ISBN: 978-3-95806-516-1

Band / Volume 524

Control and Optimization of a Lorentz Force Based Actuator System for External Flow

M. F. Seidler (2020), xii, 136 pp ISBN: 978-3-95806-518-5

Band / Volume 525

ETV Online Tagung 2020

Industrielle Groß- und Hochtemperaturwärmepumpen im Energiesystem

D. Stolten, G. Markowz (Hrsg.) (2020), ca. 71 pp

ISBN: 978-3-95806-519-2

Band / Volume 526

Atmospheric Trace Gas Measurements Using Chemical Ionisation Time-of-Flight Mass Spectrometry

Y. Li (2020), xi, 110 pp ISBN: 978-3-95806-520-8

Band / Volume 527

Uranium accumulation in agricultural soils as derived from long-term phosphorus fertilizer applications

Y. Sun (2020), XII, 136 pp ISBN: 978-3-95806-521-5

Band / Volume 528

Entwicklung von Schutzschichten für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe

M. Wolf (2021), VI, 150, 2 pp ISBN: 978-3-95806-524-6

Band / Volume 529

Mechanical reliability and oxygen permeation of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}-FeCo₂O₄ dual phase membranes

F. Zeng (2021), IV, VI, 222 pp ISBN: 978-3-95806-527-7

Band / Volume 530

Capacitance-Based Methods to Study Charge Transport and Recombination in Organic Solar Cells

I. Zonno (2021), vi, 153 pp ISBN: 978-3-95806-528-4 Band / Volume 531

Einflüsse von Klimavariabilität und -wandel auf Ausbau und Erzeugung im Europäischen Stromsystem

F. P. Gotzens (2021), XXIII, 231 pp

ISBN: 978-3-95806-530-7

Band / Volume 532

Weltweite Infrastruktur zur Wasserstoffbereitstellung auf Basis erneuerbarer Energien

P.-M. Heuser (2021), VII, 231 pp ISBN: 978-3-95806-531-4

Band / Volume 533

Mechanische Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen für die Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

E. Borgardt (2021), viii, 181 pp ISBN: 978-3-95806-533-8

Band / Volume 534

Techno-economic Assessment of Hybrid Post-combustion Carbon Capture Systems in Coal-fired Power Plants and Steel Plants

Y. Wang (2021), IV, xx, 230 pp ISBN: 978-3-95806-545-1

Band / Volume 535

Wissenschaftliche Begleitstudie der Wasserstoff Roadmap Nordrhein-Westfalen

S. Cerniauskas, P. Markewitz, J. Linßen, F. Kullmann, T. Groß, P. Lopion, P-M. Heuser, T. Grube, M. Robinius und D. Stolten (2021), IV, 89 pp

ISBN: 978-3-95806-547-5

Band / Volume 536

High-Resolution Photocurrent Mapping of Thin-Film Silicon Solar Cells Using Scanning Near-Field Optical Microscopy

Z. Cao (2021), xiii, 148 pp ISBN: 978-3-95806-548-2

Band / Volume 537

Kompressionseigenschaften der Gasdiffusionslage einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

E. Hoppe (2021), viii, 153 pp ISBN: 978-3-95806-549-9

Weitere Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich unter

http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 537 ISBN 978-3-95806-549-9

