

**Entwicklung und Optimierung von radiographischen und tomographischen
Verfahren zur Charakterisierung von Wassertransportprozessen in
PEM - Brennstoffzellenmaterialien**

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Henning Markötter

aus Ahaus

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Michael Lehmann

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Mario Dähne

Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Christina Roth

Berichter/Gutachter: Dr. Ingo Manke

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18. Februar 2013

Berlin 2013

D83

Kurzfassung

Wasserverteilungen und -transportphänomene in Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) wurden zerstörungsfrei während des Betriebes mit Synchrotronröntgenradiographie und -tomographie untersucht. Der Schwerpunkt der Arbeit befasst sich mit den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der eingesetzten Zellmaterialien.

Die Optimierung von Wasserverteilung und -transport, dem sogenannten Wassermanagement, stellt eine der größten Herausforderungen in der Forschung an PEM-BZs dar. Ist die Brennstoffzelle zu trocken, so verringert sich die Protonenleitfähigkeit der Membran und die Leistung fällt ab. Im schlimmsten Fall wird die Membran dadurch irreversibel geschädigt. Ist allerdings zu viel Wasser in der Zelle, werden die Gasströme stark behindert, was ebenfalls einen Leistungsabfall zur Folge hat. Aus diesen Gründen ist ein effektiver Abtransport des in der Zelle erzeugten flüssigen Produktwassers von entscheidender Bedeutung. Es wurden radiographische und tomographische Messverfahren mit Röntgenstrahlung eingesetzt, um das Innere der Zellen zwei- und dreidimensional mit hoher Ortsauflösung während des Betriebes zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurden erstmals dreidimensionale Wassertransportpfade durch die Gasdiffusionsschicht (GDL) und deren Zusammenhang mit der Struktur der Zellmaterialien aufgedeckt. Es konnte gezeigt werden, dass der Wassertransport über wenige bevorzugte Pfade mit geringem Transportwiderstand erfolgt. Der Effekt wird vermutlich durch die Hydrophobizität der eingesetzten Materialien stark begünstigt. Zudem konnte gezeigt werden, dass der Wassertransport bidirektional ist, dass heißt sowohl durch die GDL in den Kanal aber auch in umgekehrter Richtung stattfindet. Außerdem konnte innerhalb der GDL eine vermehrte Wasseransammlung an den Stegen der Gasversorgungskanäle beobachtet werden, was mit Kondensation aufgrund geringerer Temperatur und der vor dem Gasstrom geschützten Position erklärt wird. Wasser im Kanal befindet sich hauptsächlich an der GDL abgewandten Seite, so dass eine weitere Gasversorgung der Zelle möglich ist. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass zufällig verteilte Rissstrukturen in den MPLs eine wichtige Rolle für die Agglomerationen von Wasser spielen, da sie häufig den Startpunkt von bevorzugten Transportpfaden bilden.

Zusätzlich wurden perforierte GDL / MPL-Materialien untersucht, für die in begleitenden Messungen sowohl Leistungssteigerungen von bis zu 20 % als auch Leistungsabfälle in derselben Größenordnung festgestellt worden sind. Als Ursache wurde der Wassertransport identifiziert, bei dem im optimalen Fall eine Art Drainage-Effekt zu einem sehr effektiven Wasseraustrag führt. In anderen Fällen wiederum wurde ein Auffüllen der Perforationsumgebung in der GDL festgestellt. Dies wird auf eine hydrophile Eigenschaft der GDL an diesen Stellen zurückgeführt, welche durch die Perforationstechnik verursacht wurde. Auch an den Perforationen konnte bidirektionaler Transport festgestellt werden.

Die Untersuchungen an den Brennstoffzellen erforderten die Adaption spezieller Messtechniken. So ist z. B. die Kombination von dynamischen radiographischen Messungen mit dreidimensionalen tomographischen Messungen für das Verständnis von Wassertransportprozessen von unschätzbarem Wert. Darüber hinaus wird eine Methode genutzt die erreichbare Auflösung einer Tomographie zu erhöhen und einen einfachen Wechsel zwischen Radiographie und Tomographie von Brennstoffzellen zu ermöglichen. Durch den Vergleich direkt nach dem Betrieb aufgenommener tomographischer Daten mit dem trockenen Referenzzustand der Zelle, ist es gelungen die Wasserverteilung in den Zellmaterialien zu extrahieren. Dies ermöglicht tiefer gehende Analysen, wie z. B. eine statistische Tropfengrößenverteilung. Darüber hinaus wurde die Wasserverteilung von einer Arbeitsgruppe am ZSW Ulm benutzt, um das Modell einer großkanonischen Monte Carlo Simulation zu validieren.

Abstract

Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) was non-destructively studied during operation with synchrotron X-ray radiography and tomography. The focus was set on the influence of the three-dimensional morphology of the cell materials on the water distribution and transport.

Water management is still one of the mayor issues in PEMFC research. If the fuel cell is too dry, the proton conductivity (of the membrane) decreases leading to a performance loss and, in the worst case, to an irreversible damage of the membrane. On the other hand, the presence of water hinders the gas supply and causes a decrease in the cell performance. For this reason, effective water transport is a prerequisite for successful fuel cell operation.

In this work the three-dimensional water transport through the gas diffusion layer (GDL) and its correlated with the 3D morphology of the cell materials has been revealed for the first time. It was shown that water is transported preferably through only a few larger pores which form transport paths of low resistance. This effect is pronounced because of the hydrophobic properties of the employed materials. In addition, water transport was found to be bidirectional, i. e. at appropriate locations a back and forth transport between GDL and flow field channels was observed. Furthermore, liquid water in the GDL was found to agglomerate preferably at the ribs of the flow field. This can be explained by condensation due to a temperature gradient in the cell and by the position, which is sheltered from the gas flow. Larger water accumulations in the gas supply channels were mainly attached to the channel wall opposing the GDL. The gas flow can bypass these agglomerations allowing a continuous gas supply. Moreover, it was shown that randomly distributed cracks in the micro porous layers (MPL) play an important role for the agglomeration of liquid water as they form preferred low resistance transport paths.

In this work also perforated MPL/GDL-materials were investigated. It had been shown in complementary measurements that depending on process parameters perforated MPL/GDL materials can have either a positive or in other cases a negative impact on the cell performance (gains of up to 20 % vs. losses of same magnitude). The water transport was found to be responsible for the different behavior. At its best, the perforations have a drainage effect which facilitates effective water removal. In other cases a flooding of the whole local pore area around the perforation was observed. This area was obviously heat affected by laser perforation procedure and showed a hydrophilic behavior. The transport through the perforations was also found to be bidirectional.

In this work, specially adapted measuring techniques were applied to analyze various aspects of water management. For example the combination of dynamic radiographic and three-dimensional tomographic measurements has been proven as valuable method to interpret transport phenomena in terms of the underlying cell structure. On top of that a method is applied, which allows for an increased spatial resolution in tomography and the easy switch between radiographic and tomographic measure mode. By comparing the tomographic data of the cell measured subsequent to operation with the dry reference state it was possible to extract the three-dimensional quasi in situ water distribution. This allows for more detailed analyses, for example, statistical water cluster size distributions. The extracted water distribution was also used by a group at the ZSW Ulm for the model validation of a grand canonical Monte Carlo simulation.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG / MOTIVATION	1
2	GRUNDLAGEN BRENNSTOFFZELLEN	3
2.1	PRINZIP EINER POLYMER-ELEKTROLYT-MEMBRAN-BRENNSTOFFZELLE.....	3
2.2	PROBLEMSTELLUNG / 2-PHASENSTRÖMUNG	6
3	GRUNDLAGEN DER GENUTZTEN BILDGEBENDEN VERFAHREN.....	7
3.1	SYNCHROTRONSTRAHLUNG.....	8
3.1.1	<i>Entstehung und Eigenschaften der Strahlung.....</i>	<i>8</i>
3.1.2	<i>Absorption und Streuung.....</i>	<i>8</i>
3.1.3	<i>Refraktion.....</i>	<i>10</i>
3.1.4	<i>Komponenten des Messaufbaus an der BAMline</i>	<i>11</i>
3.2	RADIOGRAPHIE.....	12
3.2.1	<i>Normierung der Radiogramme</i>	<i>14</i>
3.2.2	<i>Bildartefakte.....</i>	<i>17</i>
3.2.3	<i>Bildfilter</i>	<i>17</i>
3.3	TOMOGRAPHIE.....	18
3.3.1	<i>Rekonstruktion</i>	<i>19</i>
4	ZELLAUFBAU.....	21
4.1	DESIGN DER TESTZELLEN	21
4.1.1	<i>Brennstoffzellendesign für die Radiographie (IP-Zelle, TP-Zelle)</i>	<i>22</i>
4.1.2	<i>Brennstoffzellendesign für die Tomographie (Tomo-Zelle I, Tomo-Zelle II)</i>	<i>23</i>
4.2	ZELLMATERIALIEN	26
4.2.1	<i>Eingesetzte Membranen und Gasdiffusionsschichten</i>	<i>26</i>
4.2.2	<i>Perforation.....</i>	<i>28</i>
4.3	ZELLVERSORGUNG	29
5	WASSERVERTEILUNG UND TRANSPORT IN PEM-BRENNSTOFFZELLEN.....	30
5.1	OPTIMIERUNG DER MESSMETHODEN	30
5.1.1	<i>Einzugsbereich der beobachteten Produktwassermenge</i>	<i>31</i>
5.1.2	<i>Detektierbarkeit von Wasser in Brennstoffzellen</i>	<i>32</i>
5.1.3	<i>Einfluss des Röntgenstrahls auf den Zellbetrieb.....</i>	<i>34</i>
5.1.4	<i>Variation des Abstandes und der Energie bei der Radiographie.....</i>	<i>39</i>
5.1.5	<i>Refraktionseffekt an Wassertropfen</i>	<i>41</i>
5.1.6	<i>Variation des Abstandes bei der Tomographie</i>	<i>50</i>
5.1.7	<i>Tomographie mit erweitertem Sichtfeld</i>	<i>52</i>
5.2	WASSERENTSTEHUNG UND -VERTEILUNG.....	57
5.2.1	<i>Zeitliche Entwicklung der Wasserentstehung.....</i>	<i>57</i>
5.2.2	<i>3D-Wasserverteilung in der GDL und im Kanal.....</i>	<i>59</i>
5.2.3	<i>Bidirektionaler Wassertransport zwischen GDL und Kanal.....</i>	<i>69</i>
5.3	ROLLE DER RISSE IN DER MIKROPORÖSEN SCHICHT FÜR DEN WASSERTRANSPORT	73

5.3.1	<i>Transportpfad durch MPL-Riss</i>	73
5.3.2	<i>Wassertransport durch MPL-Risse</i>	76
5.3.3	<i>Transport durch MPL-Riss unter dem Steg</i>	81
5.3.4	<i>Simulation von Wassertransport durch eine Faserverengung</i>	83
5.4	WASSERVERTEILUNG UND -TRANSPORT IN PERFORIERTEN GDLS.....	89
5.4.1	<i>Toray TGP-H-090 mit 210 µm Laserperforation</i>	89
5.4.2	<i>SGL 25BC mit 30 µm Laserperforation</i>	92
5.4.3	<i>Toray TGP-H-090 mit 80 µm Laserperforation</i>	94
5.4.4	<i>SGL 25BC mit 150 µm mechanischer Perforation</i>	96
5.4.5	<i>SGL 25BC mit 60 µm Laserperforation</i>	98
5.4.6	<i>Perforationen unter dem Steg</i>	99
5.4.7	<i>Bidirektionaler Wassertransport zwischen Perforationen und Kanal</i>	102
6	ZUSAMMENFASSUNG	104
7	AUSBLICK	105
8	DANKSAGUNG	110
9	EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN IM RAHMEN DER ARBEIT	111
10	REFERENZEN	114

1 Einleitung / Motivation

Die Energieversorgung in Deutschland befindet sich im Umbruch. Die Verbrennung von fossilen Rohstoffen stellt unter Berücksichtigung der Treibhausproblematik und der Endlichkeit der Ressourcen auf Dauer keine zufriedenstellende Lösung dar. Der Ausbau von Solar- und Windenergie wird derzeit vielerorts politisch gefördert, um den Weg hin zu alternativer Energiebereitstellung zu ebnen. Auch in der Mobilität zeichnet sich ein Wandel ab. Stetig steigende Rohölpreise zwingen Autofahrer zu Sparsamkeit und die für die Zukunft absehbare Rohölknappheit erfordert die Suche nach alternativen Antriebskonzepten. Nach aktuellem Stand der Forschung werden batteriebetriebene Fahrzeuge oder mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellenfahrzeuge als vielversprechende Alternativen zum klassischen Diesel- oder Ottomotor angesehen. Bei Batteriefahrzeugen stellen die limitierte Reichweite und das hohe Eigengewicht das derzeit größte Hindernis für die breite Markteinführung dar. Im Unterschied zu Batterien speichern Brennstoffzellen keine Energie, sondern wandeln mitgeführten Brennstoff emissionsfrei in Energie um. Da nicht wie bei Verbrennungsmotoren der Umweg über thermische Energie nötig ist, wird eine Effizienz der Brennstoffzelle von über 50 % erreicht [1]. Allerdings darf der Energieaufwand für die Bereitstellung von Wasserstoff nicht außer Acht gelassen werden.

Für eine schnelle Verbreitung von Fahrzeugen mit Brennstoffzellen gilt es entsprechend attraktive technische und ökonomische Voraussetzungen zu schaffen, welche die Etablierung dieser Technologie auf dem Massenmarkt ermöglichen. Das betrifft bei den vielversprechenden Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) vor allem den Anschaffungspreis, die Leistung und Langzeitstabilität. Der Einsatz von Platin als Katalysatormaterial erhöht den Preis und wird bei der Serienproduktion ein Problem darstellen, da Platin ein begrenzter Rohstoff ist. Aktuell wird nach alternativen Katalysatormaterialien und nach Möglichkeiten gesucht, den Platingehalt deutlich auf nahezu die Menge eines typischen Abgaskatalysators zu reduzieren [2]. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die begrenzte Lebensdauer der eingesetzten Materialien, die einen stetigen Leistungsverlust zur Folge hat [3, 4].

Diese Arbeit befasst sich mit dem Wassermanagement in PEM-Brennstoffzellen, das eines der Hauptaufgaben in der Entwicklung der PEM-BZs darstellt [5-9]. Hierbei gibt es zwei Extrema, die vermieden werden müssen. Zum einen darf die Zelle nicht zu trocken werden, da die Membran für eine gute Protonenleitfähigkeit eine gewisse Feuchtigkeit benötigt. Darüber hinaus kann sie irreversibel geschädigt werden und die Lebensdauer wird dadurch eingeschränkt. Zum anderen ist zu viel flüssiges Wasser ebenfalls zu vermeiden, weil übermäßige Ansammlungen flüssigen Wassers die Gasversorgung der Zelle beeinträchtigen. Die Gasdiffusionslage (GDL) und mikroporöse Lage (MPL) spielen dabei eine zentrale Rolle. Sie stellen einen effektiven Abtransport flüssigen Wassers und die gleichzeitige Befeuchtung der Membran sicher. Ein Review-Artikel von Li et al. gibt einen Überblick über diese Problematik [10]. Es handelt sich hier um Wassertransport in porösen hydrophoben Materialien, welcher in der Natur selten ist. Es wird quasi ein Sonderfall betrachtet, der auch ein spezielles Verhalten des flüssigen Wassers zur Folge hat. Ein winziger Wassertropfen von z. B. 10 μm Größe in einer solchen Umgebung verhält sich völlig anders als man es von Wasser in Flüssen oder Rohrleitungen kennt.

Das Interesse an den Transportvorgängen in den Zellmaterialien der PEM-BZs wächst dennoch stetig an [11-16]. In Simulationsrechnungen wurde der Einfluss verschiedener Faktoren, wie zum Beispiel der Temperatur auf den Wasserhaushalt der Zelle untersucht [17-20]. Eine besondere Rolle spielt dabei die Zweiphasenströmung des entstehenden

Produktwassers durch Kondensation und Verdunstung [21]. Um ein Verständnis für die komplexen Vorgänge zu entwickeln, wurden zahlreiche Modellierungen zum Wasserhaushalt in der GDL erstellt [22-32]. Dabei wurde auch der Flüssigwassertransport im angrenzenden Kanal simuliert [33, 34]. Diesen Modellierungen stehen experimentelle Messergebnisse gegenüber. Mit verschiedenen Apparaturen wurde *ex situ* der Wassertransport in der GDL nachgestellt [16, 35-38]. Solche Messungen können wichtige Hinweise geben, aber für ein tieferes Verständnis der Transportvorgänge sind *in situ* Messungen mit bildgebenden Verfahren unersetzlich. Die Aussagekraft solcher Messungen hängt im entscheidenden Maße von den genutzten Bildgebungstechniken ab [39, 40]. Einige Forschergruppen nutzen transparente Zellkomponenten, um einen Einblick in einzelne Vorgänge zu erhalten [34, 41, 42]. Feindel et al. nutzten eine Visualisierung des Wasserstoffs mithilfe von Kernspinresonanz [43-46] und untersuchten die Wasserentstehung und -verteilung während des Betriebes. Oft sind für solche Visualisierungsmethoden starke Eingriffe in das Zelldesign nötig, um zum Beispiel in die Zelle hineinschauen zu können, oder um ferromagnetische Zellkomponenten zu vermeiden (bei der Kernspinresonanztomographie stellt allein der Katalysator schon ein Problem dar). Daher bleibt es oft unklar, in wieweit die Ergebnisse auf den realen Zellbetrieb übertragbar sind. Im Gegensatz dazu sind für Messungen mit Neutronenbildgebung kaum Änderungen am Zelldesign nötig. Diese erlaubt somit weniger verfälschte Einblicke in eine Zelle während des Betriebes [47-58]. Allerdings sind Neutronenquellen selten und die erreichbare räumliche und zeitliche Auflösung ist beschränkt, weshalb eher großflächige Untersuchungen damit durchgeführt werden. Eine weitaus bessere räumliche Auflösung ist mit Röntgenstrahlung möglich. Schon mit gewöhnlichen Labor-Anlagen lassen sich Wassertransportprozesse untersuchen [59, 60], wenn auch zumeist nur qualitativ und mit starken Einschränkungen hinsichtlich der eingesetzten Zellen (z. B. geringe Größen). Eine erhebliche Steigerung der erreichbaren räumlichen und zeitlichen Auflösung, als auch eine wesentlich bessere Quantifizierungsmöglichkeit der Wasserverteilung verspricht die Synchrotronröntgenradiographie [61-65]. Diese Methode wurde bereits mit anderen Brennstoffzellentypen (Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)) erfolgreich eingesetzt [64].

Bislang blieb jedoch eine detaillierte Beschreibung des dreidimensionalen Wassertransports während des Zellbetriebs aus. Insbesondere eine Aufklärung über den Einfluss der eingesetzten GDL- und MPL-Struktur auf den Wassertransport ist an dieser Stelle unumgänglich. Über eine Tomographie ist die 3D-Struktur der Zellmaterialien zugänglich, was für die Charakterisierung der Wasserverteilung notwendig ist.

In dieser Arbeit werden radiographische und tomographische Untersuchungen mittels Synchrotronröntgenstrahlen vorgestellt, welche die Wasserentstehung und -verteilung während des Zellbetriebes zerstörungsfrei und nichtinvasiv zeigen (siehe Abschnitt 5.2). In diesen Untersuchungen konnten erstmalig die dreidimensionalen Wassertransportpfade identifiziert und in Zusammenhang mit der 3D-Struktur der eingesetzten Materialien gebracht werden. Zudem wurde gezeigt, dass Risse in der MPL einen erheblichen Einfluss auf Wasserentstehung und -transport haben (siehe Abschnitt 5.3). Motiviert durch diese Erkenntnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit gezielt modifizierte Materialien mit künstlich geschaffenen Perforations-Strukturen untersucht, mit denen der Wassertransport gezielt beeinflusst und optimiert werden kann. In früheren Arbeiten wurden bereits beachtliche Auswirkungen von Perforationen in GDLs auf die Zelleistung beobachtet. Die begleitend zu dieser Arbeit durchgeführten Leistungsmessungen ergaben in Abhängigkeit der Art der Perforation sowohl Leistungssteigerungen von über 20 % als auch entsprechende Leistungsabfälle (Haußmann et al.; eingereicht beim Journal of Power Sources). Die Ursachen

hierfür blieben jedoch verborgen und es konnten lediglich Vermutungen darüber angestellt werden. Diese Problematik wird in Abschnitt 5.4 näher beleuchtet.

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen sollen helfen ein tieferes Verständnis des Wassertransports zu erlangen und evtl. vorhandene Widersprüche zu beseitigen.

2 Grundlagen Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die chemische Energie aus der Reaktion eines Brennstoffes und eines Oxidationsmittels in thermische und elektrische Energie umwandelt. Daher ist sie nicht direkt mit einer Batterie zu vergleichen, welche elektrische Energie speichert. Für den Betrieb einer Brennstoffzelle müssen kontinuierlich Brenngase zugeführt werden, um eine Redoxreaktion aufrecht zu erhalten. Dabei laufen Oxidation und Reduktion räumlich getrennt voneinander auf der Anoden- und der Kathodenseite ab, so dass elektrische Energie externen Verbrauchern zugeführt werden kann.

2.1 Prinzip einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Dieses Prinzip kann in verschiedenen Brennstoffzellentypen auf unterschiedliche Weise genutzt werden. Dabei unterscheiden sich die Typen in der Betriebstemperatur, der Nutzung unterschiedlicher Brenngase und dem Einsatz unterschiedlicher Materialien der Komponenten. Diese Faktoren begrenzen die jeweiligen Einsatzgebiete.

Die gezeigten Arbeiten wurden allesamt mit Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen durchgeführt. Daher wird dieser Typ im Folgenden näher erläutert. Eine PEM-BZ wird mit Wasserstoff und Luftsauerstoff betrieben, für gewöhnlich in einem Temperaturbereich von 20 bis 100 °C. Sie eignet sich daher besonders für mobile Anwendungen, da sie nicht vor jedem Start auf mehrere hundert Grad Celsius aufgeheizt werden muss.

Eine schematische Darstellung ist in Abb. 1 gegeben. Der anodenseitigen Katalysatorschicht wird Wasserstoff durch eine Kanalstruktur, einer GDL und einer MPL zugeführt. Dort werden die Wasserstoffmoleküle (H_2) in Wasserstoffatome aufgespalten und oxidiert, wobei ein Elektron pro H-Atom abgegeben wird. Die Wasserstoffionen, im Grunde Protonen, wandern durch die ionenleitende Polymerelektrolytmembran zur kathodenseitigen Katalysatorschicht. Währenddessen fließen die Elektronen über einen äußeren Stromkreis - inklusive Verbraucher - zur Kathodenseite. Gleichzeitig wird kathodenseitig Sauerstoff bzw. meist Luftsauerstoff zugeführt, der durch die kathodenseitige GDL und MPL bis hin zur Katalysatorschicht auf Kathodenseite diffundiert. Dort werden die Sauerstoffmoleküle (O_2) gespalten und reagieren in einer Redoxreaktion mit den durch die Membran gewanderten Protonen sowie den über den externen Verbraucher geflossenen Elektronen zu Wasser.

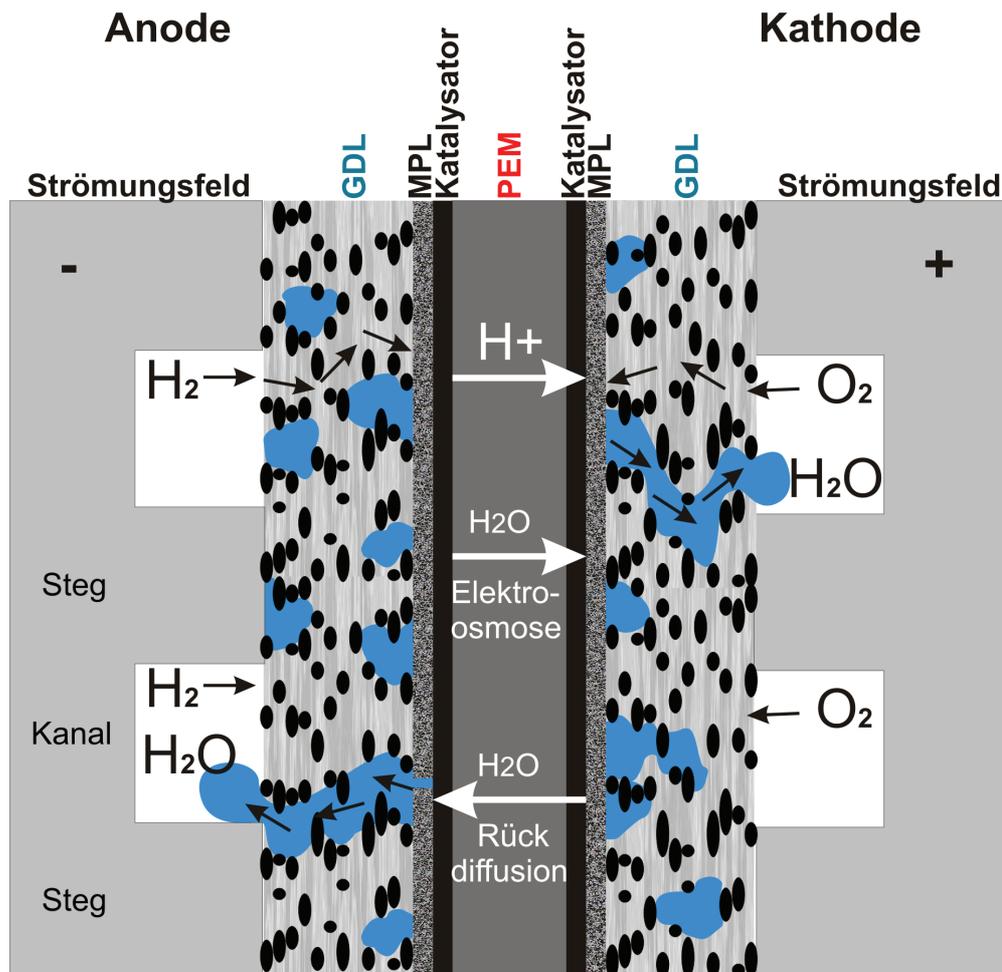


Abb. 1: Aufbau und Transportprozesse in einer Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle

Der Zelle wird mehr Wasserstoff bzw. Sauerstoff zugeführt als für die jeweilige Reaktion gebraucht wird. Das Verhältnis der eingeführten Gasmenge zur verbrauchten Gasmenge wird als stöchiometrisches Verhältnis (oder Stöchiometrie) bezeichnet. Die chemischen Reaktionsgleichungen sind in Tabelle 1 für die Anoden- und Kathodenseite getrennt aufgeführt.

Tabelle 1: Durch die katalytische Reaktion entsteht an der Kathode Wasser.

Anode	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Kathode	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Die einzeln entstehenden Wassermoleküle kondensieren teilweise aus und bilden flüssige Wasseransammlungen. Diese wachsen im laufenden Betrieb weiter an und werden bis in den Kanal transportiert, wo sie vom Gasstrom erfasst und aus der Zelle befördert werden. Das flüssige Wasser befeuchtet die Membran und durchdringt diese. Aufgrund der Rückdiffusion findet sich auch flüssiges Wasser auf Anodenseite. Mit steigendem Strom wächst die Anzahl der transportierten Protonen, welche Wassermoleküle von der Anodenseite auf die Kathodenseite herüberziehen. Dieser Prozess wird als Elektroosmose bezeichnet und wirkt der Rückdiffusion entgegen. In Abb. 1 ist daher in der GDL auf Kathodenseite und Anodenseite Wasser dargestellt.

2 Grundlagen Brennstoffzellen

Die Spannung zwischen den Elektroden der Brennstoffzelle hängt von vielen Faktoren ab. Um die Leistung einer Brennstoffzelle zu charakterisieren wird typischerweise eine U-I-Kennlinie, auch Polarisationskurve genannt, aufgenommen. Darin wird für variierenden Strom die Spannung aufgetragen. In Abb. 2 ist eine solche Polarisationskurve schematisch dargestellt. Die stromabhängigen Verluste setzen sich aus der Durchtrittsüberspannung, den ohmschen Verlusten und der Diffusionsüberspannung zusammen. Weitere Verluste ergeben sich aus einer geringen Elektronenleitfähigkeit sowie einem geringen Wasserstofftransport durch die Membran.

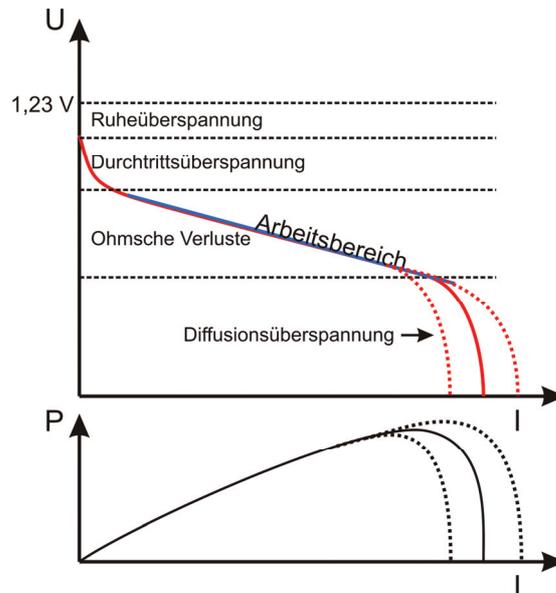


Abb. 2: U-I-Kennlinie sowie die dazu gehörige Leistungskurve $P(I)$.

Üblicherweise wird eine Zelle im Bereich betrieben, der von ohmschen Verlusten dominiert wird. Bei höheren Strömen führt schließlich die begrenzte Diffusionsfähigkeit der Versorgungsgase zu einem starken Spannungsabfall. Durch übermäßige Einlagerung von flüssigem Wasser in der GDL tritt diese Begrenzung jedoch schon bei geringeren Strömen ein. Betroffen ist vor allem die Kathodenseite, wo Gastransportpfade blockiert werden können, weil auf dieser Seite das Wasser entsteht. Eine lokale Unterversorgung ist die Folge und die aktive Zellfläche wird verringert. Wichtig für den ungehinderten Gastransport ist hier also ein effektives Wassermanagement, das größere Wasseragglomerationen minimiert.

Eine weitere Möglichkeit wäre, die Gaskanäle beidseitig mit Überdruck zu versorgen. Dadurch wird die durchschnittliche Teilchenbewegung erhöht und die Versorgungsgase diffundieren schneller zum Katalysator. Ein negativer Einfluss auf die Systemkosten und die Lebensdauer der Zellkomponenten sprechen allerdings gegen diese Methode. Daher wird dieser Gedanke nicht weiter verfolgt und das Augenmerk auf ein effektives Wassermanagement gelegt.

2.2 Problemstellung / 2-Phasenströmung

Für das entstehende Produktwasser gibt es mehrere Möglichkeiten den Kanal zu erreichen und damit die Zelle zu verlassen. Durch Befeuchtung der Membran wird auch ein Transport zur Anodenseite hin stattfinden. Beidseitig wird Wasser gasförmig und flüssig ausgetragen. Dabei wird flüssiges Wasser jeweils vom Katalysator durch MPL und GDL in den Kanal transportiert und bildet dort Wassertropfen, die dort durch den Gasstrom aus der Zelle befördert werden. Je nachdem welche lokale relative Feuchte vorherrscht und welche lokale Temperatur die MPL, GDL und die Wasseragglomerationen besitzen, wird es darüber hinaus zu Verdunstung und Kondensation kommen, wie es in Abb. 3 skizziert ist.

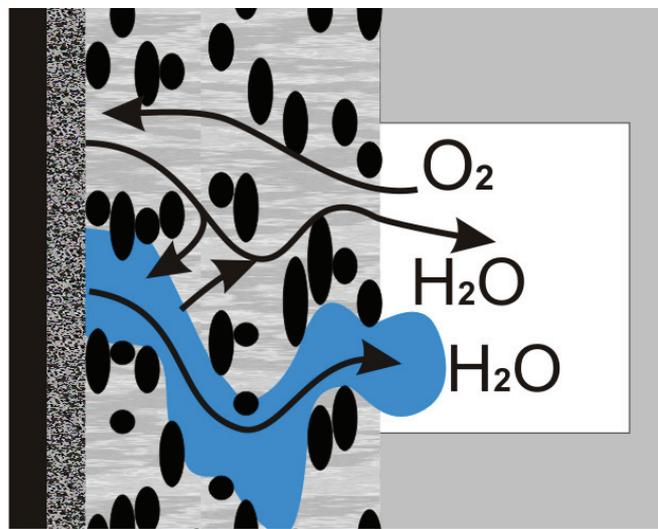


Abb. 3: 2-Phasenströmung vom Katalysator aus durch die MPL und GDL in den Kanal.

Allgemein lautet die Kontinuitätsgleichung für den Wasserdampf:

$$\text{Formel 1:} \quad \nabla(C_g v_g y_{H_2O} - C_g D_{H_2O}^e \nabla y_{H_2O}) + r_{H_2O} = 0$$

Hierbei ist v_g die Gasgeschwindigkeit, y_{H_2O} der molare Anteil des Wasserdampfes. $D_{H_2O}^e$ der Diffusionskoeffizient und C_g die molare Konzentration der Gasphase. Zusätzlich gilt die Massenbilanz des flüssigen Wassers:

$$\text{Formel 2:} \quad \nabla \left(\frac{\varepsilon_0 S \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} v^l \right) - r_{H_2O} + l_{prod} - l_{austr} = 0$$

v^l ist die Oberflächengeschwindigkeit des flüssigen Wassers, ρ_{H_2O} und M_{H_2O} die Dichte und Molmasse von Wasser, l_{prod} und l_{austr} die produzierte und ausgetragene Wassermenge. ε_0 bezeichnet die Porosität des trockenen GDL-Substrates.

In der Kontinuitätsgleichung für Wasserdampf (Formel 1) und der Massenbilanz des flüssigen Wassers (Formel 2) taucht jeweils ein weiterer Summand r_{H_2O} auf. Die „interfacial mass transfer rate“ r_{H_2O} , also der Austauschterm zwischen Flüssig- und Gasphase durch Kondensation (Formel 3) und Verdunstung (Formel 4) ist

3 Grundlagen der genutzten bildgebenden Verfahren

Formel 3:
$$r_{H_2O} = k_c \frac{\varepsilon_g y_{H_2O}}{RT} (y_{H_2O} P - P_{H_2O}^{sat}), \text{ für } P_{H_2O}^{sat} > y_{H_2O} P$$

und

Formel 4:
$$r_{H_2O} = k_v \frac{\varepsilon_0 s \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} (y_{H_2O} P - P_{H_2O}^{sat}), \text{ für } P_{H_2O}^{sat} < y_{H_2O} P .$$

Dabei bezeichnet ε_g die Porosität unter Berücksichtigung des mit flüssigem Wasser besetzten Porenanteils, P den Gasdruck, s den Befüllungsgrad der Poren mit Flüssigwasser, sowie k_c und k_v die Kondensations- und Verdunstungskonstante.

Die absolute Wassermenge, die sich in der GDL befindet, ist also von der Wasserentstehungsrate sowie dem Austrag und dem Austauschterm abhängig. Je nach stationären Betriebsbedingungen stellt sich dabei eine konstante relative Feuchte ein und nach einer gewissen Zeit wird sich eine nahezu konstante Wassermenge in der GDL befinden.

Ist die Wassermenge zu gering, wird die Membran austrocknen und die Protonenleitfähigkeit vermindert. Bei längerem Betrieb in diesem Zustand wird sie zudem irreversibel geschädigt. Kann nicht genügend Wasser (flüssig und/oder gasförmig) ausgetragen werden, steigt die absolute Wassermenge so weit an, dass die GDL übermäßig flüssiges Wasser ansammelt. In diesem Fall werden die Versorgungsgase auf dem Weg zur katalytisch aktiven Schicht behindert und ein Leistungsabfall wird beobachtet. Eckl et al. [66] führten diese beiden Zustände gezielt herbei und stellten aufgrund von Spannungskurven Vermutungen über Flutungseffekte und Wassertransport an. Solche Rückschlüsse sind zum Teil möglich. Um allerdings ein präziseres Bild vom Wasserhaushalt zu bekommen, werden u. a. bildgebende Verfahren genutzt, um *in situ* durch die Visualisierung der Wasserverteilung genauere Rückschlüsse auf Probleme beim Transport zu erhalten.

3 Grundlagen der genutzten bildgebenden Verfahren

Während eine Fotografie zum Beispiel Informationen der Oberfläche bereitstellt, werden in der Medizin mittels Radiographie und Tomographie Informationen aus dem gesamten Volumen erlangt und für die medizinische Diagnostik verwendet. In der Materialprüfung werden die letztgenannten Methoden beispielsweise zur Qualitätssicherung eingesetzt. Ist die innere Struktur eines Untersuchungsgegenstandes von Interesse, so lassen sich mit Radiographie und Tomographie in der Regel zerstörungsfrei orts aufgelöst Informationen gewinnen. Folglich sind diese Methoden auch interessant für die Forschung. An der BAMline (Elektronenspeicherring Bessy II) [67], an welcher die in dieser Arbeit gezeigten Messungen entstanden, sind Nutzer aus vielen verschiedenen Forschungsbereichen tätig [68].

Als bildgebende Verfahren für den Wasserhaushalt in PEM-Brennstoffzellen wurde Radiographie und Tomographie mittels Synchrotron-Röntgenstrahlung genutzt. Im Folgenden wird daher kurz auf die Grundlagen und Eigenschaften dieser Strahlungsart eingegangen.

3.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist elektromagnetische Strahlung, die von geladenen Teilchen emittiert wird, wenn sich diese mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen. Die Bereitstellung von Synchrotronstrahlung ist zwar aufgrund der großen erforderlichen Anlagen teuer, dafür wird allerdings ein sehr intensiver und brillanter Röntgenstrahl erzeugt, der Messungen mit hoher Präzision erlaubt.

3.1.1 Entstehung und Eigenschaften der Strahlung

In einem Elektronenspeicherring werden Elektronenpakete mit Dipolmagneten auf einer Ringbahn gehalten. Diese Umlenkmagnete sorgen für eine Beschleunigung der Elektronen senkrecht zur Bewegungsrichtung. Aufgrund der relativistischen Geschwindigkeit entsteht eine vorwärtsgerichtete Strahlungskeule, d.h. in der Krümmung der Elektronenbahn strahlen die Elektronen tangential zu deren Bahn elektromagnetische Wellen ab [69]. Damit einher geht der Verlust von kinetischer Energie, so dass die Geschwindigkeit der Elektronen abnimmt. Die Elektronen werden daher nachbeschleunigt, um die Energie konstant zu halten.

Gerade in der Forschung sind die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sehr gefragt. Neben der hohen Intensität wird ein sehr breites kontinuierliches Energiespektrum erzeugt. Dieses ist exakt berechenbar [69] und wird unter anderem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) als Referenz verwendet, um andere Strahlungsquellen zu normieren [70]. Die Strahlung ist stark gerichtet und erhält dadurch eine geringe Divergenz und hohe Brillanz. Das heißt die Anzahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel, Wellenlängenbereich und Zeit ist besonders hoch. Dies ermöglicht Messungen mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung.

Für die in dieser Arbeit gezeigten Radiographie- und Tomographiemessungen ist es besonders wichtig, dass ein hoher Fluss also eine hohe Intensität vorhanden ist, so dass mit hoher zeitlicher Auflösung gemessen werden kann. Auch nach einem Monochromator bleibt noch genug Photonenfluss, um Experimente mit monochromatischem Strahl durchzuführen. Die hohe Brillanz ist bei den durchgeführten Experimenten entscheidend, denn so kann eine radiographische Projektion mit einem nahezu parallel verlaufenden Strahlenbündel erfolgen. Des Weiteren sind stabile Strahlbedingungen nötig, was die Lage, Intensität und Energie betrifft.

3.1.2 Absorption und Streuung

Radiographische Untersuchungen mit Synchrotron-Röntgenstrahlung basieren auf der Wechselwirkung der Röntgenphotonen mit der zu untersuchenden Materie. Im Bereich von 10 bis 10000 keV zählen dazu hauptsächlich der Photo-Effekt, der Compton-Effekt sowie die Paarbildung. Rayleigh-Streuung findet bei geringeren Energien, wie im sichtbaren Spektralbereich statt.

Photo-Effekt:

Die Photonenenergie wird komplett an ein Elektron abgegeben, dieses wird dabei freigesetzt. Dabei wird die Photonenenergie in Ionisierungsenergie und kinetische Energie des Elektrons umgewandelt. Im für diese Arbeit relevanten Energiebereich nimmt die Wahrscheinlichkeit dafür mit der 3. Potenz der Photonenenergie ab. Niederenergetische Sekundärstrahlung wird beim Auffüllen des frei gewordenen Zustandes freigesetzt.

Formel 5:
$$hf = \frac{m_e}{2} v^2 + E_a$$

Compton-Effekt:

Das Photon wird gestreut und gibt Energie an ein schwach gebundenes Elektron ab. Dabei wird es langwelliger. Der Energieübertrag ist vom Streuwinkel und der Photonenenergie abhängig. Es handelt sich um inelastische Streuung, da das Elektron dabei ionisiert wird und ein Teil der Energie zur Ionisierung benötigt wird.

Formel 6:
$$hf = hf' + \frac{m_e}{2} v^2 + E_a$$

Paarbildung:

Erst ab einer Energie von 1022 keV tritt Paarbildung auf. Durch Wechselwirkung des Röntgenquants mit dem Atomkern werden ein Elektron und ein Positron frei, dessen Ruheenergien zusammen etwa 1022 keV betragen. Diese Energie liegt außerhalb des Energiebereiches der verwendeten Beamline, so dass dieser Effekt nicht weiter betrachtet wird.

Formel 7:
$$hf = \frac{m_e}{2} v_e^2 + \frac{m_p}{2} v_p^2 + 2m_e c^2$$

Diese Effekte sind von der Elektronenkonfiguration des Materials und von der eingestrahlt Energie abhängig. Die Schwächung durch Wasser ist für den Energiebereich von 10 bis 10000 keV entsprechend den oben aufgeführten Effekten in Abb. 4 aufgetragen.

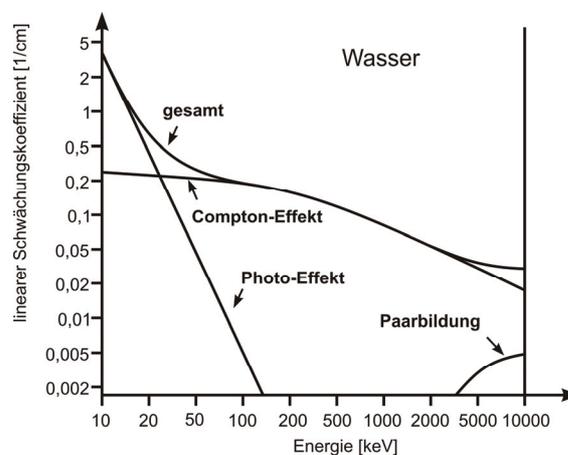


Abb. 4: Energieabhängiger Schwächungskoeffizient für Wasser nach Effekten aufgeteilt (abgeändert von [71])

3 Grundlagen der genutzten bildgebenden Verfahren

Die gezeigten Untersuchungen wurden im Energiebereich von 15 bis 20 keV durchgeführt. Relevante Wechselwirkungsprozesse sind somit hauptsächlich der Photoeffekt und der Comptoneffekt. Der Schwächungskoeffizient setzt sich daher aus diesen beiden Effekten zusammen.

Formel 8:
$$\mu_{ges} = \mu_{photo} + \mu_{compt}$$

Die Abschwächung des Objektes, in diesem Fall die Brennstoffzelle mit Produktwasser, gestaltet sich entsprechend dem Lambert-Beer'schem Abschwächungsgesetz aus Formel 9.

Formel 9:
$$I = I_0 \cdot \exp\left[-\int \mu_{ges} ds\right]$$

Entlang des Strahls sorgen die durchstrahlten Materialien für einen exponentiellen Abfall der Strahlintensität.

Es ist zu beachten, dass ein Teil des gestreuten Anteils auch den Szintillator trifft. Bei kurzen Abständen kann das ein homogenes Untergrundsignal verursachen. Dies ist vor allem bei hohen Energien der Fall.

3.1.3 Refraktion

Neben der Absorption spielt auch der Effekt der Refraktion für die gezeigten Arbeiten eine Rolle, denn neben der Intensität wird auch die Phasenlage der transmittierten Strahlung beeinflusst. Im Bereich der Röntgenstrahlung ist die Brechzahl kleiner und sehr nahe bei eins. In Abb. 5 sind das Dekrement des Realteils δ und der Imaginärteil β des komplexen Brechungsindex (siehe Formel 10) von Wasser (H₂O) und Kohlenstoff (C) von 15 bis 20 keV aufgetragen. Die inneren Zellkomponenten wie die Graphitkompositplatten, in die die Strömungsfelder gefräst sind, sowie die GDLs, die aus Kohlenstofffasern bestehen, und die MPLs besitzen demnach eine ähnliche Schwächung (β) wie Wasser. δ von Kohlenstoff ist dagegen für den relevanten Energiebereich in etwa doppelt so groß wie von Wasser. Refraktionseffekte gestalten sich für die beiden Materialien also unterschiedlich.

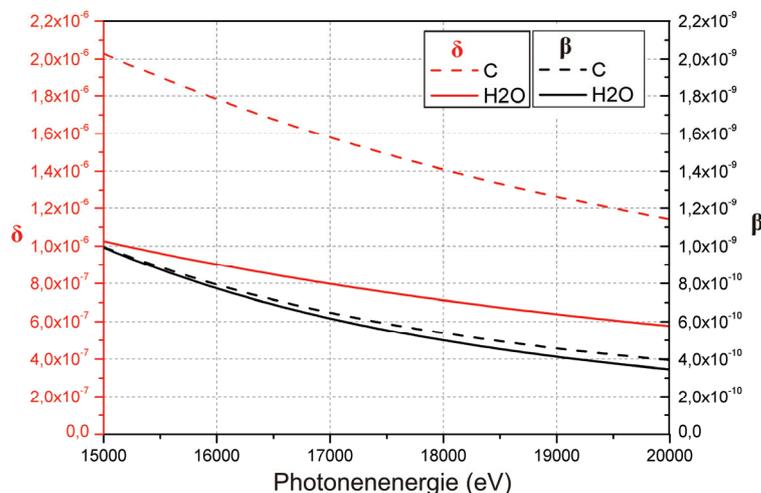


Abb. 5: Die optischen Materialparameter β und δ für Wasser und Kohlenstoff gegen die Energie aufgetragen [72].

Formel 10: $n = 1 - \delta + i\beta$

Der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex hängt dabei direkt mit dem Schwächungskoeffizienten zusammen wie in Formel 11 aufgeführt.

Formel 11: $\beta = \frac{\rho\lambda\mu}{4\pi}$

Hierbei ist λ die Wellenlänge, ρ die Materialdichte und μ der Schwächungskoeffizient.

Absorption und Streuung spielen für die durchgeführten Experimente eine zentrale Rolle. In Abschnitt 3.2.1 wird erläutert, wie anhand der Strahlschwächung eine Untersuchung des Wasserhaushaltes mit radiographischen Messungen durchgeführt wird und eine Quantifizierung der beobachteten Wassermengen möglich ist (Abschnitt 5.1.1). In Abschnitt 5.1.5 wird auf den Einfluss des Refraktionseffektes näher eingegangen und dieser anhand eines konkreten Beispiels an einem Wassertropfen berechnet.

3.1.4 Komponenten des Messaufbaus an der BAMline

Die gezeigten Messungen wurden an der Tomographiestation an der BAMline (Elektronenspeicherring Bessy II des Helmholtz-Zentrum Berlin) durchgeführt [67]. Die Elektronenenergie beträgt am Bessy 1,7 GeV. Ursprung des an der BAMline genutzten Strahls ist ein Wellenlängenschieber mit einer Magnetfeldstärke von 7 Tesla. Die effektive Quellgröße beträgt $164,0 \pm 5,8 \mu\text{m}$ in horizontaler und $40,6 \pm 7,2 \mu\text{m}$ in vertikaler Richtung [68]. In einem Abstand von 19 m zum Wellenlängenschieber befindet sich ein Doppel-Multilayer-Monochromator (DMM), bestehend aus zwei Spiegelflächen aus einer wechselnden W/Si Beschichtung mit einer Periodizität von 2,88 nm [73]. Durch Bragg-Reflexion erzeugt dieser einen nahezu monochromatischen Strahl mit einer spektralen Auflösung von etwa 1,5 %. Ca. 8 m dahinter befindet sich ein Doppel-Kristall-Monochromator (DCM), der sich optional einsetzen lässt, um eine spektrale Auflösung von etwa 2×10^{-4} zu erreichen. Vor und hinter den Monochromatoren befinden sich Schlitzsysteme, um den Strahl zu begrenzen und eine schädliche Hitzeentwicklung der bestrahlten Komponenten und Streustrahlung am Experiment zu vermeiden. Aufgrund des hohen Photonenflusses des Ausgangsstrahls befinden sich vor dem DMM Filter, die nur Teile des Energiespektrums durchlassen. Darüber hinaus ist der erste Spiegel des DMM mit einer Wasserkühlung ausgestattet, um die eingebrachte Wärme abzuleiten.

Erst etwa 35 m vom Wellenlängenschieber entfernt befindet sich der experimentelle Aufbau mit der Probe und dem Detektorsystem. Das Untersuchungsobjekt, in diesem Fall eine Brennstoffzelle, wird dort auf einem Drehtisch befestigt. Dieser kann senkrecht zur Strahlrichtung in der Horizontalen und Vertikalen verfahren werden. Die Drehachse steht aufrecht und kann in beide Richtungen gekippt werden.

Das Detektorsystem besteht aus einem Szintillator, einem Linsensystem und einem CCD-Sensor (pco.4000, pco AG, Kelheim). Im Bereich der harten Röntgenstrahlung werden

Szintillatoren genutzt, um die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht zu konvertieren. Dieses wird dann detektiert. Daher ist die Konversionscharakteristik des Szintillators von entscheidender Bedeutung für die Bildqualität. Können viele Photonen erzeugt werden, deren Spektrum gut von der CCD detektiert und von der Optik transmittiert wird, so kann eine geringe Belichtungszeit erreicht werden. Im Idealfall sollten die Photonen im sichtbaren Bereich auch genau dort entstehen, wo die Röntgenphotonen eingestrahlt wurden. Dies vermeidet eine „Verschmierung“ des Bildes und ermöglicht eine entsprechend hohe erreichbare Auflösung. Für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden CdWO_4 - und $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ -Szintillatoren eingesetzt. CdWO_4 (Cadmiumwolframat) ist ein dünn geschliffener monokliner Einkristall, der bei Röntgenbestrahlung sichtbares Licht ausstrahlt, das bei etwa 480 nm Wellenlänge ein Maximum besitzt. Durch die gerichtete Emission eignet sich dieser Szintillator besonders, um eine hohe Auflösung zu erreichen. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ (Gadoliniumoxisulfid, auch Gadox genannt) wird dagegen in Pulverform auf ein Substrat gebracht und ist daher sehr berührungsempfindlich. Es strahlt für jedes Röntgenphoton weitaus mehr sichtbare Photonen ab und ermöglicht damit kurze Messzeiten. Das spektrale Maximum der emittierten Photonen liegt etwa bei 550 nm. Andererseits wird das emittierte Licht durch die Pulverkörner gestreut, so dass die erreichte Auflösung leidet und in der Größenordnung der genutzten Schichtdicken liegt.

Der Szintillator wird über eine vergrößernde Optik mit Umlenkspiegel auf den CCD-Sensor abgebildet. Das verhindert eine Schädigung der Elektronik durch den Röntgenstrahl. Der CCD-Sensor nimmt Bilder mit einer Grauwertauflösung von 14 bit, also $2^{14} = 16384$ Grauwerten auf. Dies geschieht bei einer Pixelauflösung von 4008×2672 Pixel mit $9 \mu\text{m}$ Pixelgröße. Das heißt, je nach Wahl des eingesetzten Objektivs wird damit eine Fläche von z. B. $8,8 \times 5,9 \text{ mm}$ (eine quadratische Fläche mit $2,17 \mu\text{m}$ Kantenlänge wird auf einen Pixel abgebildet, die effektive Pixelgröße beträgt daher $2,17 \mu\text{m}$) oder z. B. $19,2 \times 12,8 \text{ mm}$ ($4,8 \mu\text{m}$ effektive Pixelgröße) abgebildet, um nur einige von vielen Varianten zu nennen. Die Quanteneffizienz des Sensors liegt bei Wellenlängen von 400 bis 580 nm durchweg zwischen 30 und 40 %, so dass das von den Szintillatoren emittierte Licht effizient detektiert werden kann. Die Anordnung von Brennstoffzelle und Detektorsystem ist in Abschnitt 3.2 skizziert.

Die gezeigten Arbeiten wurden in den beiden oben aufgeführten Auflösungen gemessen ($2,17$ und $4,8 \mu\text{m}$ effektive Pixelgröße). Für die gröbere Auflösung wurde u. a. ein Gadox-Szintillator (Schichtdicke $10 \mu\text{m}$) verwendet, so dass eine tomographische Aufnahme in einer Stunde realisiert werden konnte. Alle anderen Messungen wurden mit CdWO_4 -Szintillatoren (20 bzw. $40 \mu\text{m}$ Dicke) erstellt.

3.2 Radiographie

Ein Großteil der gezeigten Messungen sind Radiographien, die dynamisch Vorgänge in der Zelle erfassen. Diese erfolgen *in situ*, also während des Betriebes, und stellen das entstehende Produktwasser dar.

Der für die Radiographieexperimente genutzte Aufbau ist in Abb. 6 und Abb. 7 skizziert. Es wurden zwei radiographische Ansichten der Zellen realisiert. Ansichten, in denen der Röntgenstrahl senkrecht (TP = through plane) und parallel (IP = in plane) zu den Zellkomponenten verläuft. In beiden Fällen durchläuft der Strahl die Untersuchungszelle und der transmittierte Röntgenstrahl trifft auf den Szintillator.

3 Grundlagen der genutzten bildgebenden Verfahren

In der TP-Ansicht werden, wie in Abb. 6 ersichtlich, die Zellkomponenten senkrecht durchstrahlt. Da die gesamte aktive Schicht größer als der beobachtete Ausschnitt ist, zeigt der komplette Bildausschnitt einen aktiven Teilbereich der Zelle, in dem Wasserproduktion stattfindet. Dabei werden Anode und Kathode überlagert dargestellt.

Radiographie senkrecht zur aktiven Schicht

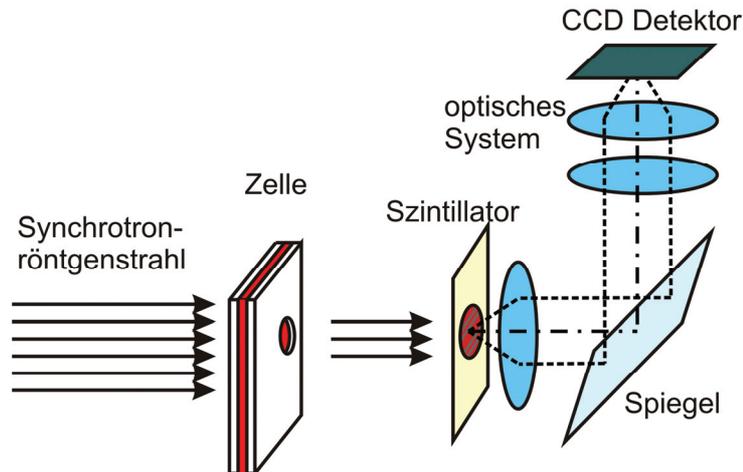


Abb. 6: Radiographie-Setup senkrecht zur aktiven Schicht (TP-Ansicht): Der Strahl durchläuft die Zelle senkrecht zu den Zellkomponenten. Das Bild auf dem Szintillator wird über einen Spiegel auf den CCD-Detektor abgebildet, damit dieser nicht dem Röntgenstrahl ausgesetzt ist.

Die meisten Komponenten der Zelle müssen für diese Ansicht nicht weiter angepasst werden, so dass zum Beispiel ein Strömungsfeld, wie es real zum Einsatz kommt, detailliert untersucht werden kann.

Eine weitere Möglichkeit ist es die Zelle um 90° gedreht zu durchstrahlen. Wie in Abb. 7 skizziert, wird die Zelle dann längs durchstrahlt und bietet die IP-Ansicht (in plane). Anode und Kathode sind dann im Bild eindeutig voneinander trennbar und erscheinen wie in Abb. 1, links und rechts im Bild. Das Strömungsfeld ist für diesen Fall speziell angepasst.

Radiographie parallel zur aktiven Schicht

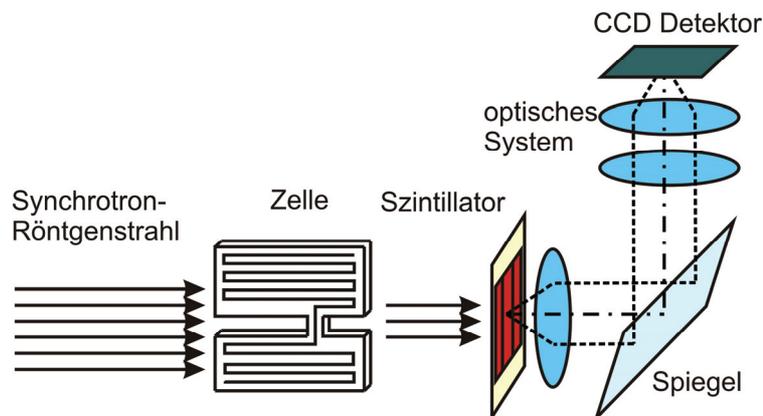


Abb. 7: Radiographie parallel zur aktiven Schicht (IP-Ansicht). Der Strahl durchläuft die Zelle parallel zu den Zellkomponenten. Anoden- und Kathodenprozesse können so getrennt betrachtet werden. Die Brennstoffzellen werden für jede Messmethode speziell angepasst, um die Messbedingungen zu optimieren.

Die Änderungen, die am Zelldesign gemacht wurden, sind in Abschnitt 4.1 näher erläutert. Abb. 8 zeigt das Foto eines Versuchsaufbaus für ein Experiment in der TP-Ansicht (through plane).

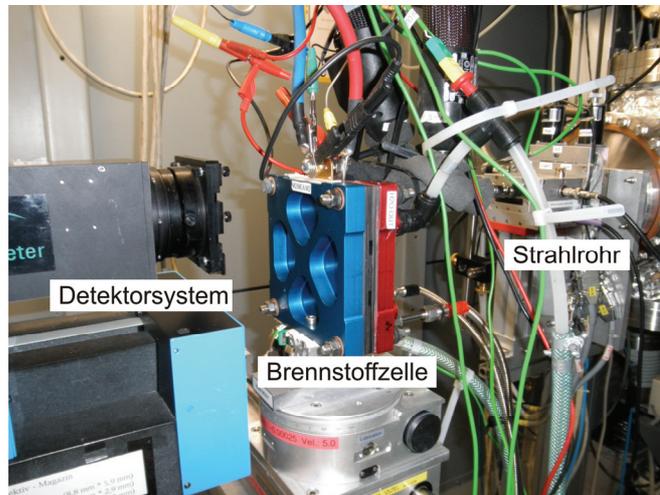


Abb. 8: Foto des Versuchsaufbaus

Der Synchrotron-Röntgenstrahl kommt von rechts aus dem Strahlrohrfenster und durchdringt die Brennstoffzelle senkrecht zu den flächigen Komponenten. Transmittierte Photonen werden vom Detektorsystem erfasst. Die zahlreichen Kabel und Schläuche dienen der Zellversorgung.

3.2.1 Normierung der Radiogramme

Ein typisches gemessenes Radiogramm wird neben dem abschwächenden Objekt durch zahlreiche weitere Faktoren beeinflusst. So ist maßgeblich das Strahlprofil, aber auch der Dunkelstrom des CCD-Sensors für das gemessene Signal verantwortlich. Ziel ist es die Strahlschwächung durch das Objekt quantitativ zu erfassen. In Abb. 9 auf der linken Seite ist ersichtlich, woraus sich die gemessene Zählrate zusammensetzt. Das Radiogramm des CCD-Sensors bzw. das Signal, das auch ohne Lichteinfall detektiert wird, ist das Dunkelfeld. Bei Radiogrammen, die mit Röntgenstrahl aber ohne Objekt aufgenommen wurden, sogenannte Hellfelder, setzt sich die Zählrate aus dem Dunkelstrom und dem Strahlprofil zusammen. Das Objekt bewirkt nur eine Schwächung auf den Anteil der Zählrate, der vom Strahl verursacht wird. Um die reale Strahlschwächung aufgrund des Objektes zu berechnen, werden daher zusätzlich zum eigentlichen Radiogramm Dunkelfelder und Hellfelder aufgenommen und entsprechend Formel 12 miteinander verrechnet.

Formel 12:
$$Transmission = \frac{Radiogramm_{Obj} - Dunkelfeld}{Hellfeld - Dunkelfeld}$$

3 Grundlagen der genutzten bildgebenden Verfahren

Dabei werden die Werte für jedes Pixel berechnet, um orts aufgelöst die Information der Strahlschwächung zu gewinnen.

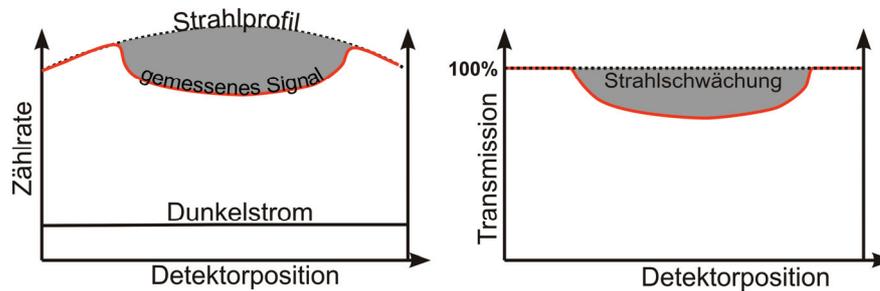


Abb. 9: Das Messsignal wird vom Dunkelstrom, dem Strahlprofil und dem abschwächenden Objekt beeinflusst. Aus dem Radiogramm, dem Hellfeld und dem Dunkelfeld wird die Strahlschwächung berechnet.

Der Dunkelstrom der Kamera entsteht durch die Bildung von freien Ladungsträgern aufgrund der Wärme im CCD-Chip. Es entsteht dabei ein zusätzliches Rauschen, welches durch eine tiefere Temperatur vermindert werden kann. Daher wird der CCD-Sensor (pco.4000) auf -10°C gekühlt.

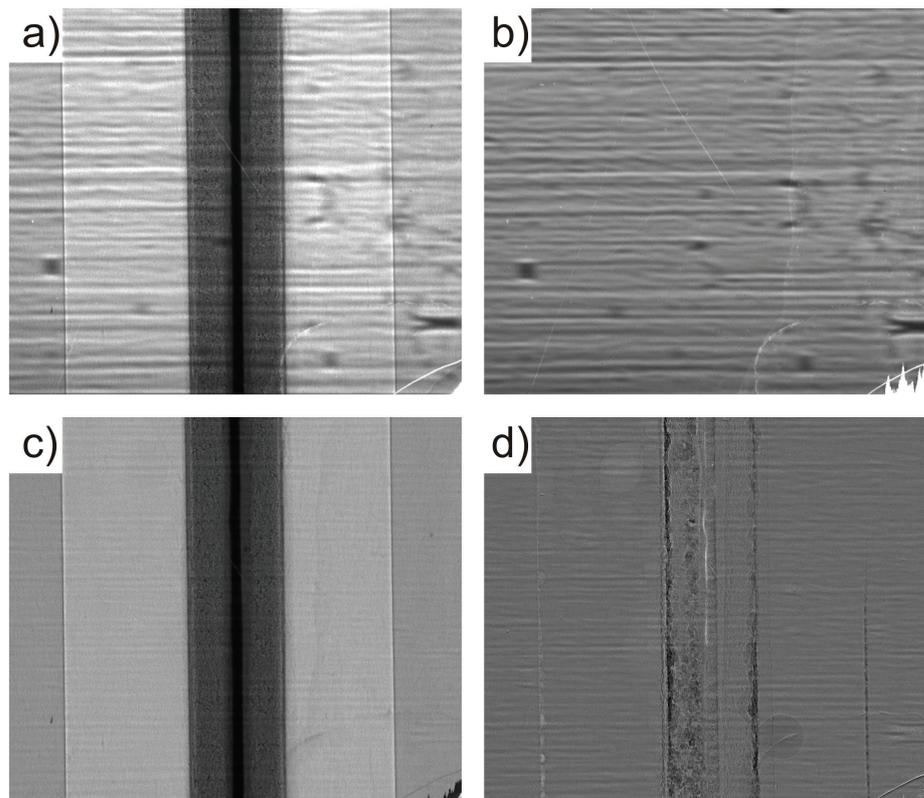


Abb. 10: Beispiel einer In-Plane Messung. Wirkung des Streifenfilters (a-c). Quotientenbild (d) [74]

Die pixelweise Berechnung verlangt allerdings ein hohes Maß an Stabilität, das in der Realität nicht vorgefunden wird. Das betrifft vor allem das Strahlprofil, das zeitlichen Veränderungen unterworfen ist. Aufgrund seiner Struktur erzeugt der Monochromator ein horizontal verlaufendes Streifenmuster im Bild (etwa 30 % Kontrast [74]). Durch minimale

Lageänderungen der Monochromatorspiegel und des Elektronenstromes im Speicherring streckt und verschiebt sich dieses Streifenmuster in vertikaler Richtung. Für eine hochwertige Bildnormierung muss allerdings ein passendes Strahlprofil genutzt werden. Daher werden vor und nach der Messung der Radiogramme Hellfelder aufgenommen. In jedem Radiogramm wird nun das Streifenmuster analysiert und mit dem Streifenmuster der Hellfelder verglichen. Das am besten passende Hellfeld wird für die Normierung verschoben und gestreckt, so dass ein optimales Ergebnis erzielt wird. Da dies für jedes einzelne Radiogramm vorgenommen wird, wurde von Gerard Choinka im Rahmen seiner Bachelor Arbeit am HZB dafür eine Software entwickelt, die es erlaubt, eine große Anzahl an Radiogrammen auf diese Weise automatisch zu normieren [75]. In Abb. 10 a-d ist die Normierung anhand von Bildbeispielen gezeigt. Das Hellfeld (Abb. 10 b) wird so verschoben und gestreckt, dass das Streifenmuster mit dem im Radiogramm (Abb. 10 a) deckungsgleich liegt. Abb. 10 c zeigt dann das normierte Radiogramm.

Die Abschwächung berechnet sich entsprechend Formel 9 für die durchstrahlten Materialien. Ausschlaggebend für eine trockene Zelle sind der Schwächungskoeffizient μ sowie die durchstrahlte Weglänge d .

Formel 13:
$$I_{\text{trockene Zelle}} = I_0 \cdot \exp \left[\sum_x^{\text{Zellkomponenten}} -\mu_x \cdot d_x \right]$$

Wird die Zelle betrieben und es befindet sich darüber hinaus Produktwasser in der Zelle, so kommt zusätzlich die Abschwächung des Wassers dazu.

Formel 14:
$$I_{\text{Zelle im Betrieb}} = I_0 \cdot \exp \left[\left(\sum_x^{\text{Zellkomponenten}} -\mu_x \cdot d_x \right) - \mu_{H_2O} d_{H_2O} \right]$$

Es kann nun mit einem zusätzlichen Radiogramm einer trockenen Zelle, das als Referenzzustand dient, auf die durchstrahlte Wasserdicke d_{H_2O} zurückgerechnet werden. Werden Formel 14 und Formel 13 durch einander dividiert und nach der durchstrahlten Weglänge d_{H_2O} umgestellt, so erhält man Formel 15.

Formel 15:
$$d_{H_2O} = - \frac{\ln [I_{\text{Zelle im Betrieb}} / I_{\text{trockene Zelle}}]}{\mu_{H_2O}}$$

Auch in diesem Fall ist die Stabilität des Probenaufbaus von entscheidender Bedeutung. Wie in Abb. 8 ersichtlich, sind für den Zellbetrieb Versorgungskabel und -schläuche an der Zelle angeschlossen, so dass es durch den Betrieb während der radiographischen Messung zu Lageänderungen der Zelle von bis zu 20 μm kommt. Im hochauflösenden Radiogramm macht sich dies durch eine Verschiebung bemerkbar. Das hat zur Folge, dass die Verschiebung relativ zum Referenzzustand ermittelt und zur erfolgreichen Umrechnung in durchstrahlte Wasserdicken entsprechend translatiert werden muss. Ein selbst entwickeltes IDL-Programm (interactive data language [76]) bestimmt für jedes Radiogramm die Verschiebung zum Referenzbild und ermittelt die durchstrahlte Wasserdicke.

Diese Auswertung erlaubt neben der Quantifizierung durchstrahlter Wasserdicken auch die Bestimmung von Volumen beobachteter Tropfen. Die Beobachtung dynamischer Prozesse, also die zeitliche Abfolge von Bildern, erlaubt nicht nur die Studie von Transportprozessen flüssigen Wassers, sondern auch die Quantifizierung der Wachstumsgeschwindigkeit von beobachteten Wassertropfen im Kanal.

3.2.2 Bildartefakte

Die vielen notwendigen Schritte in der Bildauswertung haben den Nachteil, dass sie Bildartefakte verstärken. Zum einen wird das Streifenmuster bei der Normierung nicht komplett entfernt, sondern lediglich unterdrückt. Nach der Division mit dem Referenzbild sind die Änderungen des Streifenmusters wieder stärker sichtbar. Des Weiteren sorgen Defekte auf der Szintillatoroberfläche für überbelichtete Bereiche im Radiogramm. Im sichtbaren Spektralbereich besitzt z. B. der CdWO_4 -Kristall einen Brechungsindex von 2,2. Intern wird Licht also wie in einer Glasfaser geleitet und tritt an solchen Fehlstellen an der Oberfläche aus. Verschmutzungen blockieren dagegen das sichtbare Licht und erscheinen daher dunkel. Diese Flecken sind sowohl auf den Hellfeldern als auch auf den Radiogrammen der trockenen und betriebenen Zelle vorzufinden. Durch Verschiebung und Division durch ein Hellfeld werden diese Flecken verdoppelt. Durch die Verschiebung und Division im nächsten Schritt durch den Referenzzustand werden sie ein weiteres Mal verdoppelt. Die Verschiebung bei der Hellfeldnormierung findet aufgrund der Monochromatorausrichtung lediglich in vertikaler Richtung statt. Die Verschiebung der betriebenen Zelle zur trockenen Zelle beschränkt sich meist auf die horizontale Richtung, da die Zelle durch Zug und Druck hauptsächlich nur innerhalb der horizontalen Ebene aus der Referenzlage gebracht wird. Eine Verkippung in Strahlrichtung kann nicht ausgeglichen werden, da dies die Projektionen verändert.

Dies hat insgesamt eine Vervierfachung von Szintillatorartefakten zur Folge, womit jeweils Bereiche von bis zu $100\ \mu\text{m}$ nicht auswertbar sind. Deshalb ist es besonders wichtig, für den genutzten Bildausschnitt einen fehlerfreien Bereich auf dem Szintillator zu finden. Sollten bei den gezeigten Messungen Bildartefakte zu eventuellen Fehlinterpretationen führen können, so wird gesondert darauf hingewiesen.

3.2.3 Bildfilter

Gerade bei der Bildauswertung kommt es durch die oben aufgeführten Rechenoperationen zu einer Akkumulation des Rauschanteils in den Bilddaten. Aus diesem Grund werden zur Rauschverminderung Filter eingesetzt. In vielen Fällen genügt oft schon ein einfacher Gaußfilter, bei dem das gemessene Bild mit einem Gaußprofil mit einem Radius von 2 Pixeln gefaltet wird. Das Resultat ist dann eine Vermischung mit den Grauwerten der Nachbarpixel. Dadurch wird das Bild leicht unschärfer, das heißt, die Auflösung nimmt durch Benutzung dieses Filters ab.

Des Weiteren dient ein Medianfilter zur Rauschunterdrückung, bei der Objektkanten weniger stark unschärfer gemacht werden. Der Medianfilter ist ein Rangordnungsfilter. Dieser Filter ist weitaus geeigneter, wenn es um das Herausfiltern von einzelnen extremen Grauwerten geht. Es werden alle Grauwerte im definierten Umkreis des betrachteten Pixels der Helligkeit nach sortiert. Der Grauwert des mittleren Pixels dieser Reihe wird dann für den betrachteten Pixel übernommen. Dies ist nicht notwendigerweise der Durchschnittswert der Pixel im Umkreis. Dieser Filter wurde überwiegend in drei-dimensionalen Datensätzen wie zum

Beispiel Tomographiedaten eingesetzt, während für dynamische Radiographien meist ein Gaußfilter genutzt wurde.

3.3 Tomographie

Eine tomographische Aufnahme erfasst die gesamte dreidimensionale Struktur des untersuchten Objektes. Allerdings sind durch die nötige Messzeit nur unter bestimmten Bedingungen dynamische Messungen möglich. Im Grunde ist der Aufbau zu dem radiographischen Aufbau unverändert. Die Zelle wird schrittweise gedreht und nach jedem Winkelschritt radiographiert. Die aufgenommenen Radiogramme erlauben eine Rekonstruktion der dreidimensionalen Verteilung der Schwächungskoeffizienten μ .

Für eine erfolgreiche Tomographie sind bestimmte Anforderungen zu beachten. Zunächst einmal sollte sich der beobachtete horizontale Zellbereich in jedem Winkel komplett im Bild befinden, es sollten sich also keine Zellteile durch die Drehung bei der Tomographie aus dem Bildausschnitt herausdrehen. Abgesehen von der Rotation sollte sich die Zelle während der Messung nicht bewegen, so dass die Rotationsachse unverändert bleibt. Des Weiteren sind jegliche dynamische Prozesse, wie Wasserentstehung und -bewegung hinderlich, da sie zu Artefakten in der Rekonstruktion führen. Aus diesem Grund werden der elektrische Strom gestoppt und die Gasströme angehalten. Da die umfangreiche Verkabelung und Verschlauchung Lageänderungen der Zelle zur Folge hätten (siehe Abschnitt 3.2.2), werden diese für die tomographische Messung entfernt. Ein Abdichten der Gasanschlüsse verhindert Verdunstung und konserviert auf diese Weise die Wasserverteilung. Das Wasser bleibt dann annähernd unverändert in der Zelle. Im Anschluss wird die Zelle somit quasi *in situ* tomographiert.

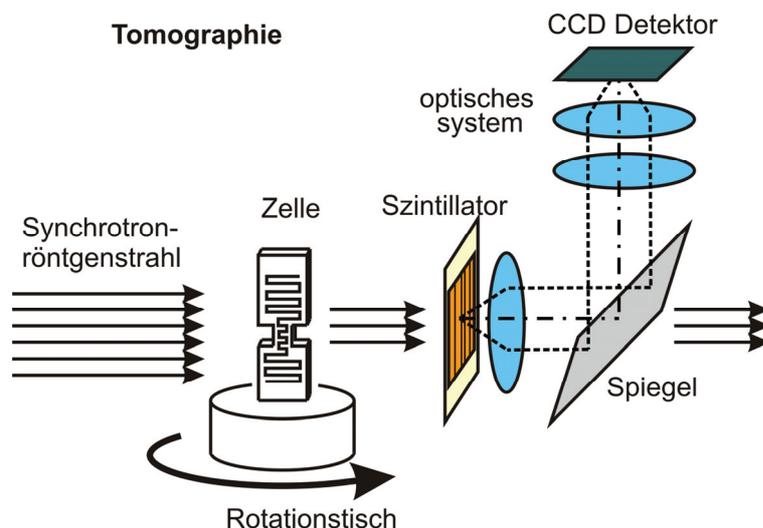


Abb. 11: Bei einer Tomographie wird die Brennstoffzelle schrittweise gedreht und dabei radiographiert.

3.3.1 Rekonstruktion

Für eine erfolgreiche Rekonstruktion muss der Aufbau entsprechend justiert werden. Dazu wird der Drehtisch so gekippt, dass die Drehachse senkrecht zum Strahl steht und ein Punkt der Zelle in allen Projektionsansichten auf der gleichen Detektorzeile abgebildet wird. Damit ist das Problem auf eine zweidimensionale Schicht reduziert worden, denn eine einzelne Detektorzeile beinhaltet alle Informationen einer Schicht der Zelle. Für diesen ersten Schritt der Auswertung wird immer dieselbe normierte Detektorzeile aus allen Projektionswinkeln in eine Bilddatei, Sinogramm genannt, eingetragen.

Inverse Radontransformation

Das Prinzip hinter dieser Rekonstruktionsmethode einer Schicht ist in Abb. 12 bildlich erläutert. Es wird dabei genutzt, dass das Objekt von einem parallel verlaufenden Strahl radiographiert wird. Durch das Experiment wird die einzelne Schicht der Brennstoffzelle unter einem bestimmten Winkel θ auf eine Zeile des Detektors projiziert. Daraus erhält man das Linienprofil der Abschwächung in der Projektion an der Position dieser Detektorzeile. Mathematisch entspricht das einer Radontransformation (Formel 16).

$$\text{Formel 16: } p_{\theta}(t) = -\ln\left(\frac{I(t)}{I_0(t)}\right) = \int \mu(x, y) ds = \int \mu(t \cos \theta + s \sin \theta, t \sin \theta - s \cos \theta) ds$$

Hierbei ist s der Weg eines Strahls und θ und t sind die Polarkoordinaten. t bezeichnet die Position auf der Detektorzeile.

Wird nun auf der anderen Seite die einzelne Schicht aus dem Ortsraum in den Fourierraum transformiert, so entspricht das der Transformation von Formel 17 zu Formel 18.

$$\text{Formel 17: } \mu(x, y) = \iint F(u, v) e^{2\pi i(ux+vy)} du dv$$

$$\text{Formel 18: } F(u, v) = \iint \mu(x, y) e^{(-2\pi i(ux+vy))} dx dy$$

μ ist dabei der Schwächungskoeffizient in der Schicht, x und y die kartesischen Koordinaten im Ortsraum, u und v im reziproken Raum.

Die Fourier transformierte Abschwächung aus Formel 16 entspricht einem Linienprofil unter dem Winkel θ durch die 2D Fouriertransformierte des Schwächungskoeffizienten aus Formel 18. Diese ist in Polarkoordinaten gegeben:

$$\text{Formel 19: } P_{\theta}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} p_{\theta}(t) e^{-2\pi i \omega t} dt$$

Um nun die Schicht zu rekonstruieren wird, die Fouriertransformierte der Abschwächung als Linie in den 2D-Fourierraum eingetragen. Dies wird für jeden Winkelschritt gemacht, um die 2D-Information zu vervollständigen. Im Anschluss wird das Bild aus dem Frequenzraum in den Ortsraum transformiert und in kartesische Koordinaten umgewandelt.

Dabei sollte die Anzahl der Projektionen dem Abtasttheorem von Nyquist und Shannon entsprechen. Bei einer Drehung um 180° (π R) muss mit der doppelten Auflösungsfrequenz ($2 v_M$) abgetastet werden. Das heißt, dass die Anzahl der Projektionen n_{Proj} nach der Anzahl der Pixel n_{Px} , die horizontal vom Objekt abgedeckt werden, gewählt werden sollten. Des

3 Grundlagen der genutzten bildgebenden Verfahren

Weiteren sind R_{Obj} und D_{Obj} der Radius bzw. Durchmesser des interessanten Objektbereiches, v_M die gewünschte Auflösungsfrequenz und P_x die Pixelgröße.

Formel 20:
$$n_{Proj} = 2\pi \cdot R_{Obj} \cdot v_M = \pi \cdot D_{Obj} \cdot v_M = \pi \cdot D_{Obj} \cdot \frac{1}{2P_x} = \frac{\pi}{2} \cdot n_{Px}$$

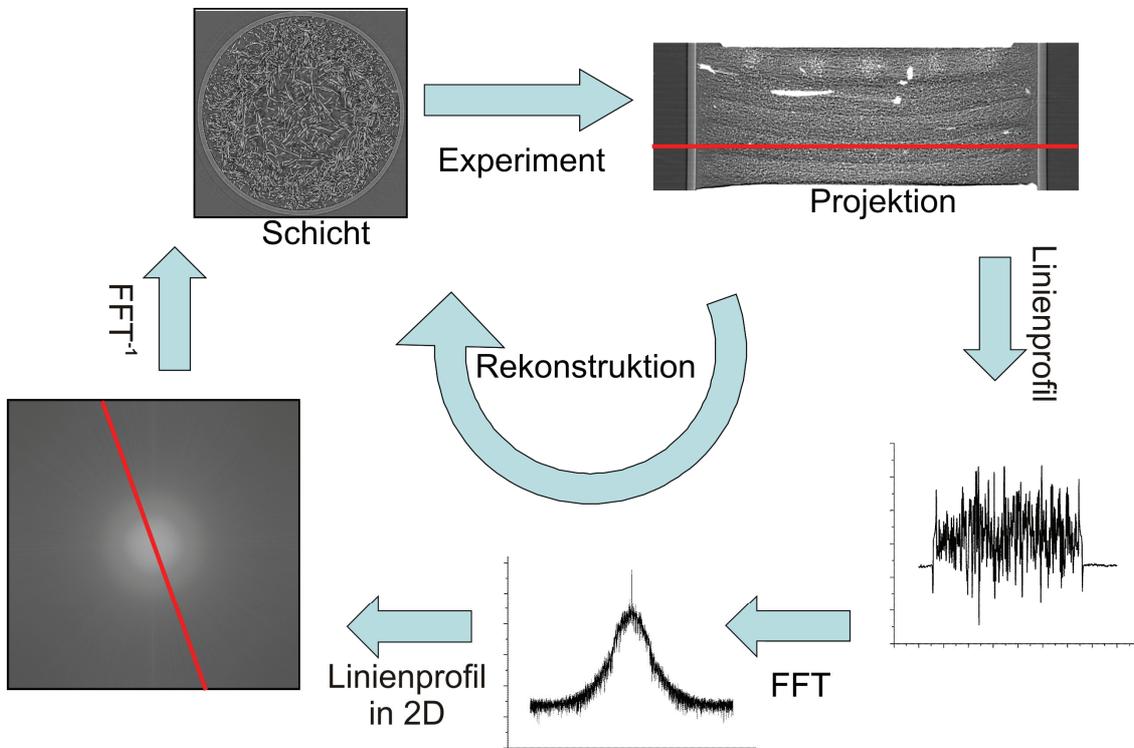


Abb. 12: Tomographisches Prinzip bildlich dargestellt

Auf diese Weise erhält man aus Projektionen unter verschiedenen Winkeln die Verteilung der Schwächungskoeffizienten in einer Schicht der Brennstoffzelle. Um das gesamte Volumen der Zelle zu rekonstruieren, wird dieser Vorgang für alle Detektorzeilen durchgeführt.

Gefilterte Rückprojektion

Derart aufwändige Berechnungen werden mit automatisierter Software durchgeführt. Für die gezeigten Arbeiten wurde die kommerziell erhältliche Software Octopus [77] eingesetzt. Die Rekonstruktion dieser Software nutzt das Prinzip der gefilterten Rückprojektion.

Dafür wird die Projektion auf die gesamte Schicht zurück projiziert, sie erstreckt sich dann also in Strahlrichtung über die gesamte Schicht. Dies wird für alle Winkelschritte durchgeführt. Das hätte zur Folge, dass das Objekt entsprechend der Punktspreizfunktion unscharf wird bzw. mit dem Filterkern $1/\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}$ gefaltet wird. Aus diesem Grund wird jede Projektion entsprechend gefiltert, bevor sie zurückprojiziert wird. Dies ist im Hinblick auf benötigte Rechenzeit im Vergleich zur inversen Radontransformation effizienter und spart Rechenkapazitäten. Nähere Informationen dazu sind in [78] zu finden.

4 Zellaufbau

Es wurden drei Untersuchungsmethoden in dieser Arbeit angewandt, radiographische Untersuchungen mit dem Strahl senkrecht zur Zellebene in der TP-Ansicht (aus dem englischen: TP = through plane), mit dem Strahl parallel zur Zellebene in der IP-Ansicht (IP = in plane) sowie tomographische Untersuchungen. Die verwendeten Zelldesigns, die bei den Untersuchungen zum Einsatz kommen, stellen einen Kompromiss zwischen Anwendung und Untersuchbarkeit dar. Auf der einen Seite sollte das Design nicht zu weit entfernt sein von den Brennstoffzellen, wie sie in technischen Anwendungen zum Einsatz kommen, damit die Messergebnisse noch praktische Relevanz haben. Auf der anderen Seite sollten neue Möglichkeiten zur Untersuchung erschlossen werden. Daher wurden die Zellen je nach Messmethode entsprechend angepasst. Dies betrifft vor allem das Zelldesign und die verwendeten Materialien.

4.1 Design der Testzellen

In der Anwendung werden kommerzielle Zellen häufig als Stack eingesetzt. In Reihe geschaltet addieren sich die Spannungen der Einzelzellen, so dass der Schichtaufbau eine kompakte, leistungsstarke Bauweise ermöglicht. Die hier untersuchten Zellen sind einzelne Zellen, die lediglich aus einer Membran und beidseitig aus MPL/GDLs, Bipolarplatten und Endplatten bestehen.

Als Membran und MPL/GDL wurden unterschiedliche Materialien eingesetzt. Diese sind kommerziell erhältlich und lassen sich für jedes Design entsprechend zuschneiden und werden in Abschnitt 4.2.1 aufgeführt. Das Katalysatormaterial, bestehend aus Platinpartikeln auf Kohlenstoffträger, wird vor dem Zusammenbau auf die Membran aufgetragen.

Das Zelldesign wurde zusammen mit dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm entworfen und die Zellen dort gefertigt. Für jede Untersuchungsmethode wurde das Design der Bipolarplatten und der Endplatten entsprechend angepasst. Die Bipolarplatten bestehen aus Graphitkompositmaterial. Auf der Innenseite sind Strömungsfelder für die Gasversorgung und Produktabtransport eingefräst. Auf den Außenseiten ist jeweils ein weiteres Strömungsfeld zur Temperaturkontrolle eingebracht, durch das temperiertes Wasser fließt, um die Zelle auf die gewünschte Temperatur zu bringen und zu halten. Die Endplatten dienen der Verpressung der innen liegenden Komponenten.

Für die Untersuchungen gibt es ein Zelldesign, das sich nur in der TP-Ansicht untersuchen lässt. Dieses wird in dieser Arbeit mit TP-Zelle bezeichnet. Ein weiteres Design lässt sich sowohl in der TP-Ansicht als auch der IP-Ansicht untersuchen. Dieses wird als IP-Zelle bezeichnet. Hinzu kommt eine weitaus kleinere Zelle für tomographische Untersuchungen (Tomo-Zelle I), die im Laufe der Zeit modifiziert wurde (Tomo-Zelle II). Im Folgenden werden die Designs im Einzelnen vorgestellt.

4.1.1 Brennstoffzellendesign für die Radiographie (IP-Zelle, TP-Zelle)

Für die TP-Zelle für die Ansicht senkrecht zur Zellebene wird ein Standardzellendesign mit 100 cm^2 aktiver Zellfläche modifiziert, wie es auf dem Foto in Abb. 13 zu sehen ist. Dieser Zelltyp misst insgesamt $140 \times 140 \text{ mm}$. Um die Sensitivität auf Wasser zu optimieren sind die massiven Stahlendplatten an bestimmten Stellen ausgespart. In den Bereichen, die visualisiert werden sollen, erhöhen Bohrlöcher die Transmission der Röntgenstrahlen. Für die angestrebte Auflösung von $2,17 \mu\text{m}$ pro Pixel und den entsprechenden Bildausschnitt von $8,8 \times 5,9 \text{ mm}$ wurde ein Lochdurchmesser von 10 mm gewählt. Die in Abb. 13 beispielhaft abgebildete TP-Zelle ist mit sechs solcher Löcher ausgestattet. Das Strömungsfeld für die Temperaturregelung ist den Lochpositionen angepasst, d.h. das Strömungsfeld dafür umläuft die beobachteten Bereiche, um die radiographischen Aufnahmen möglichst nicht zu beeinträchtigen.

Als Strömungsfelder für die Gasversorgung wurde meist ein mäanderförmiges Mehrkanaldesign eingesetzt, wie es neben dem Foto in Abb. 13 beispielhaft skizziert ist. In diesem Fall verlaufen die beobachteten Kanäle horizontal im Bildbereich. In Abb. 77 auf Seite 90 ist z. B. eine solche Messung zu sehen. In dieser Ansicht liegen Anoden- und Kathodenseite hintereinander, werden also beide durchstrahlt und in der Projektion überlagert dargestellt. Eine Lokalisierung der beobachteten Wassermengen (ob Anoden- oder Kathodenseite) ist oft nur bedingt durch die Geometrie der Strömungsfelder möglich.

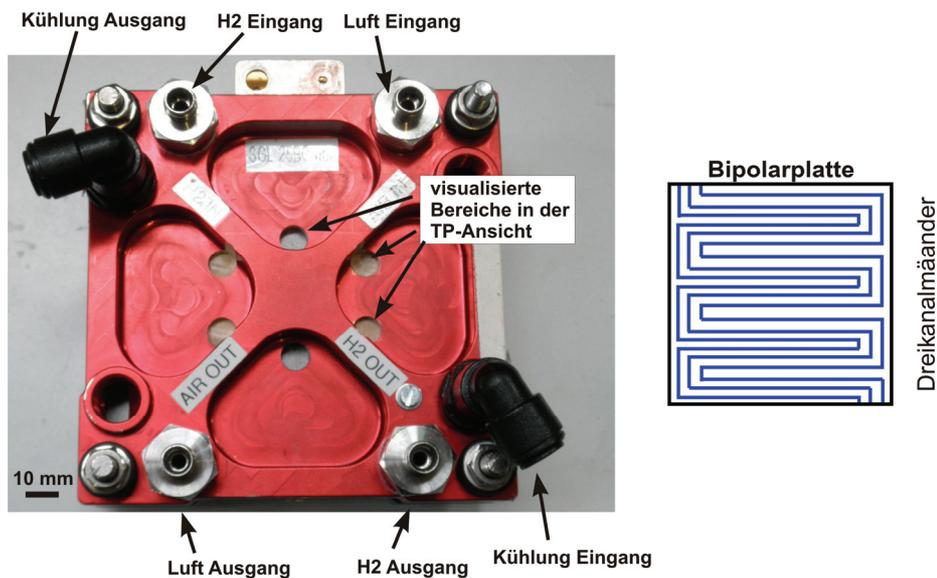


Abb. 13: TP-Zelle: Testzelle für Radiographiemessungen senkrecht zu den Zellkomponenten in der TP-Ansicht (TP = through plane) (ZSW)

Die Ein- und Ausgänge für Wasserstoff, Luft und Kühlwasser liegen sich jeweils gegenüber und sind so angeordnet, dass die Versorgungsgase von oben nach unten strömen und das Kühlwasser von unten nach oben fließt. Die Versorgungsanschlüsse der Zelle sind einseitig ausgelegt, so dass alle Kabel und Schläuche von einer Seite an die Zelle herangeführt werden. So ist es möglich, das Detektorsystem möglichst nah an die andere Seite der Zelle heranzuführen, was Refraktionsartefakte vermindert (mehr dazu in Abschnitt 5.1.5).

In Abb. 14 ist eine IP-Zelle für die Seitenansicht abgebildet und bietet eine Ansicht wie in der Skizze aus Abb. 1. Also die Anode zum Beispiel auf der linken und die Kathode auf der rechten Seite.

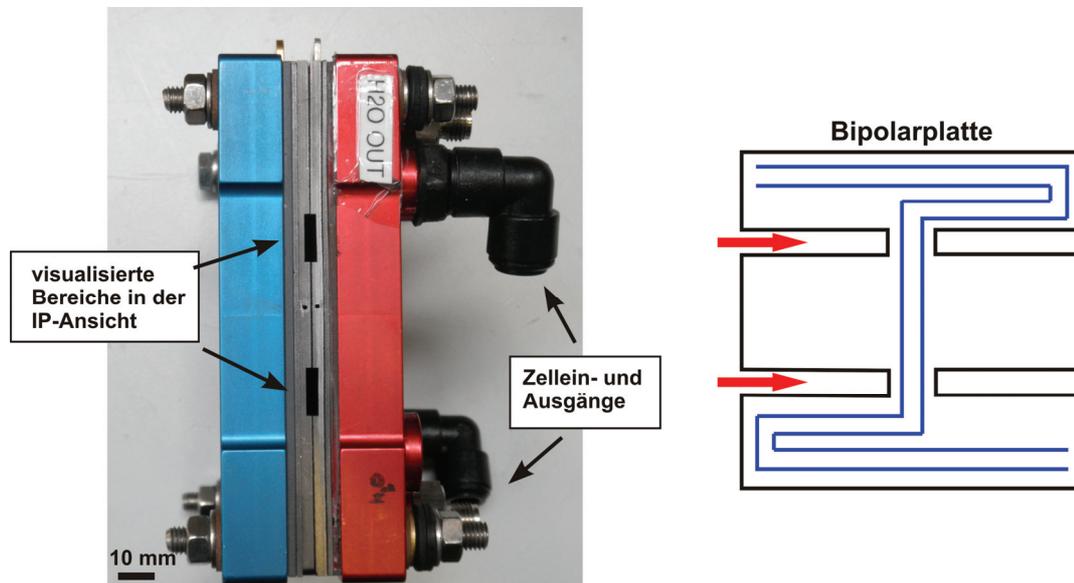


Abb. 14: IP-Zelle für Radiographiemessungen mit dem Strahl parallel zu den Zellkomponenten in der IP-Ansicht (IP = in plane) (ZSW). Schematisches Design des Strömungsfeldes.

Um das zu erreichen, sind die Bipolarplatten tailliert, so dass der Röntgenstrahl die Zelle entlang des entstehenden Freiraums durchläuft und nur ein schmales Zellstück in der Mitte quer durchstrahlt wird, siehe dazu auch die Skizze in Abb. 14. Im visualisierten Bereich verlaufen die Kanäle dann vertikal. Da alle Kanäle und die dazwischen liegenden Stege quer durchstrahlt werden müssen, werden nicht mehr als vier Kanäle parallel geführt, um die durchstrahlte Materialstärke gering zu halten. Dabei verläuft der Strahl parallel entlang der stark absorbierenden Katalysatorschichten. Vor und hinter den Kanälen liegen in dieser Ansicht außerdem noch die Dichtungen, die das Strömungsfeld der Gasversorgung mit der Membran abdichten. Darüber hinaus sind die Endplatten an den flachen Seiten an diesen Stellen wie in Abb. 13 durchbohrt, um zusätzlich eine Visualisierung dieser Bereiche in der TP-Ansicht zu ermöglichen. Dabei ist in den Radiogrammen von der Kanalrückwand der Anodenseite bis zur Rückwand der Kathodenseite alles sichtbar. Die Bildhöhe von 5,9 mm, wie sie aus einer Pixelgröße von 2,17 μm resultiert, wird von diesen Zellen voll ausgenutzt. In Abb. 45 auf Seite 57 sind z. B. Messungen in dieser Ansicht zu sehen.

4.1.2 Brennstoffzellendesign für die Tomographie (Tomo-Zelle I, Tomo-Zelle II)

Das Design der Brennstoffzellen, das für die tomographischen Untersuchungen gefertigt wurde, steht wohl vor der größten Herausforderung, einen geeigneten Kompromiss zwischen Anwendung und Untersuchbarkeit zu bieten. Die schwerwiegendste Limitierung betrifft zweifelsohne die Zellgröße im visualisierten Bereich. Da für eine optimale tomographische Rekonstruktion das gesamte Untersuchungsobjekt stets komplett im Bildausschnitt zu sehen

4 Zellaufbau

sein sollte, steht nur eine kleine Bauform zur Auswahl. Eine Möglichkeit, diese Limitierung zu umgehen bzw. um den Faktor zwei zu erweitern, ist in Abschnitt 5.1.7 näher beschrieben. Sie benötigt allerdings eine längere Messzeit. An der verwendeten Beamline stehen für das genutzte optische Setup mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Die Kamera mit der höchsten Anzahl an Pixeln besitzt 4008×2672 Pixel. Je nach verwendeten Objektiven wird zum Beispiel ein Szintillatorbereich von $14,0 \times 9,3$ mm² mit einer Pixelgröße von $3,5$ μm oder ein Bereich von $19,2 \times 12,8$ mm² mit einer Pixelgröße von $4,8$ μm abgebildet. Das Design der Tomo-Zelle I und Tomo-Zelle II ist auf den größeren Bildausschnitt mit $19,2$ mm Bildbreite abgestimmt. Der Querschnitt der Zellen passt mit etwa 18 mm maximale Breite im visualisierten Bereich immer ins Bild. Um eine möglichst kompakte Bauweise zu ermöglichen, wurde auf eine externe Temperaturregulierung zurückgegriffen. Die Zellen werden mit außen angebrachten Heizelementen erwärmt und mit einem externen Lüfter gekühlt.

Nicht nur der Bildausschnitt begrenzt die Zellgröße. Auch die Transmission des Röntgenstrahls sollte ausreichend groß sein. Die durchstrahlte Distanz schwächt den Strahl und beeinflusst die Nachweisbarkeit von Wasser. Daher sollten die verwendeten Materialien eine möglichst geringe Abschwächung verursachen. Die Wahl der Energie wirkt sich auf die Abschwächung und damit auch auf die Nachweisbarkeit von Wasser aus. Wie die Materialien, Materialdicken und Photonenenergie die Nachweisbarkeit quantitativ beeinflussen wird in Abschnitt 5.1.2 für die TP-Zelle und die Tomo-Zelle II näher betrachtet.

Die Verpressung, die bei Standardzellen durch metallische Endplatten gewährleistet ist, wird bei der Tomo-Zelle I bzw. II im visualisierten Bereich mit Plexiglas bzw. Polycarbonat realisiert. Diese Materialien besitzen jeweils eine geringe Strahlschwächung im relevanten Energiebereich. Da die Endplatten immer im Bild sichtbar sind, spielt das eine wichtige Rolle.

Ein Radiogramm- sowie ein Tomogrammausschnitt der Tomo-Zelle I ist in Abb. 15a und b zu sehen. Die aktive Zellfläche beträgt bei dieser Zelle etwa 12 cm². In der Zelle wurde eine GDL mit 420 μm Dicke (SGL 10BC) der Firma SGL Group verbaut.

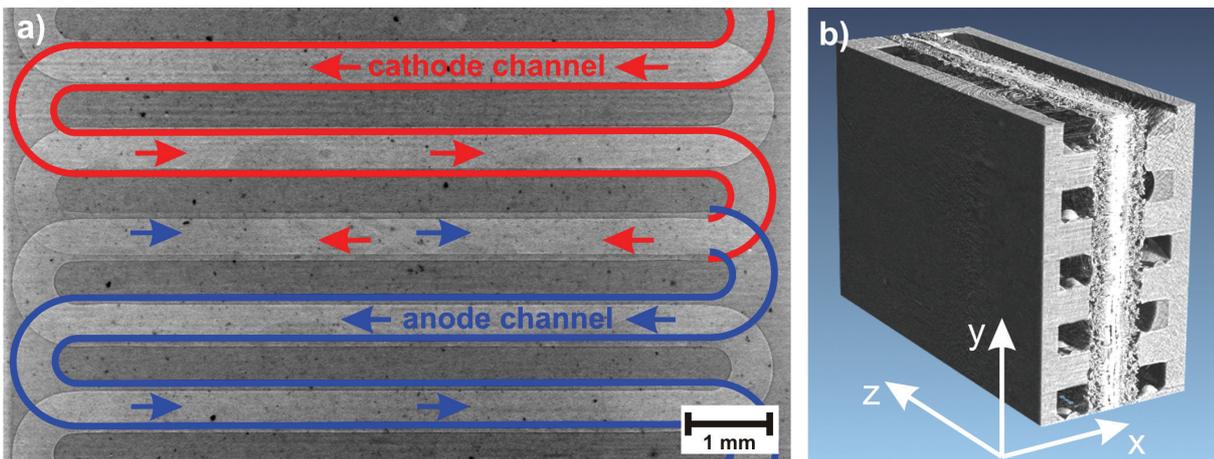


Abb. 15 Tomo-Zelle I: a: Radiogramm mit markierten Kanälen der Anode und Kathode mit eingezeichneter Gasflußrichtung. b: Ausschnitt der rekonstruierten 3D Struktur der Tomo-Zelle I vom ZSW. (Mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlages [79])

Die Strömungsfelder auf Anoden- und Kathodenseite für die Gasversorgung bestehen aus einem mäanderförmigen Einfachkanal mit 500 μm Tiefe und Breite, getrennt von 500 μm breiten Stegen, siehe dazu Abb. 15a. Zwischen Anode und Kathode befindet sich eine Membran mit einer Dicke von 50 μm des Typs Nafion 112 der Firma DuPont. In dieser Zelle

4 Zellaufbau

wurde für eine bessere Visualisierbarkeit eine möglichst dicke Membran eingesetzt. Ergebnisse zu dieser Zelle sind bereits in [79-83] veröffentlicht. Die Verpressung wurde mit länglichen Plexiglasblöcken realisiert. Eine detaillierte Beschreibung des Zelldesigns ist in [80] zu finden.

Die Tomo-Zelle II (Abb. 16) entstand unter wenigen Änderungen aufbauend auf dem Design der Tomo-Zelle I. Unter anderem wurde die Verpressung mithilfe von Halbzylindern aus Polycarbonat bewerkstelligt. Der nahezu kreisförmige Querschnitt der Zelle im visualisierten Bereich ist für Tomographien optimal, da er gut in den Bildausschnitt passt. Polycarbonat hat sich im Bereich der Röntgenbildgebung als widerstandsfähiges Material mit geringer Strahlschwächung im relevanten Energiebereich erwiesen. Die aktive Zellfläche dieses Designs wurde auf $5,4 \text{ cm}^2$ reduziert. Es kam eine Gore Membran des Typs 5761 mit $18 \mu\text{m}$ Dicke zum Einsatz. Durch die geringere Dicke wird die Membran im Betrieb schneller befeuchtet, erhält schneller die gewünschte Leistung und hat generell eine höhere Protonenleitfähigkeit.

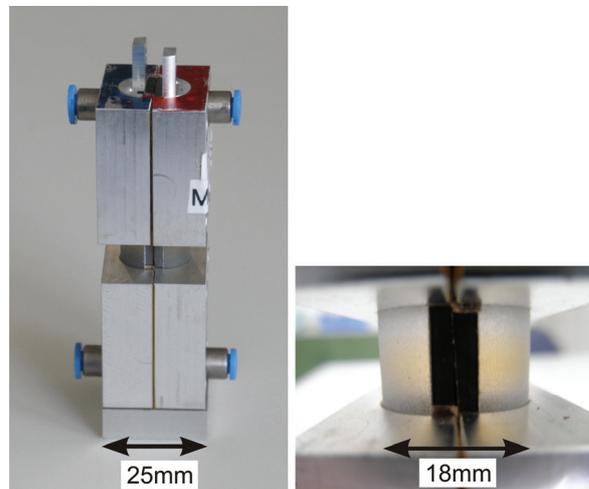


Abb. 16: Fotos der Tomo-Zelle II; nur der mittlere Bereich wird tomographisch erfasst. (ZSW)

Von der Tomo-Zelle II existieren Varianten mit unterschiedlichen GDLs und Strömungsfeldern. Auch in dieser Zelle kamen hauptsächlich Strömungsfelder bestehend aus einfach mäanderförmigen Kanälen mit Breiten und Tiefen von $500 \mu\text{m}$, getrennt von $500 \mu\text{m}$ breiten Stegen, zum Einsatz. Teilweise wurden auch dreifach mäanderförmige Kanalstrukturen eingesetzt, da dies eher dem Strömungsfeld einer großen Zelle entspricht, bei dem viele Kanäle parallel geführt werden. In Abb. 17 ist ein Querschnitt der Tomo-Zelle II zu sehen.

4 Zellaufbau

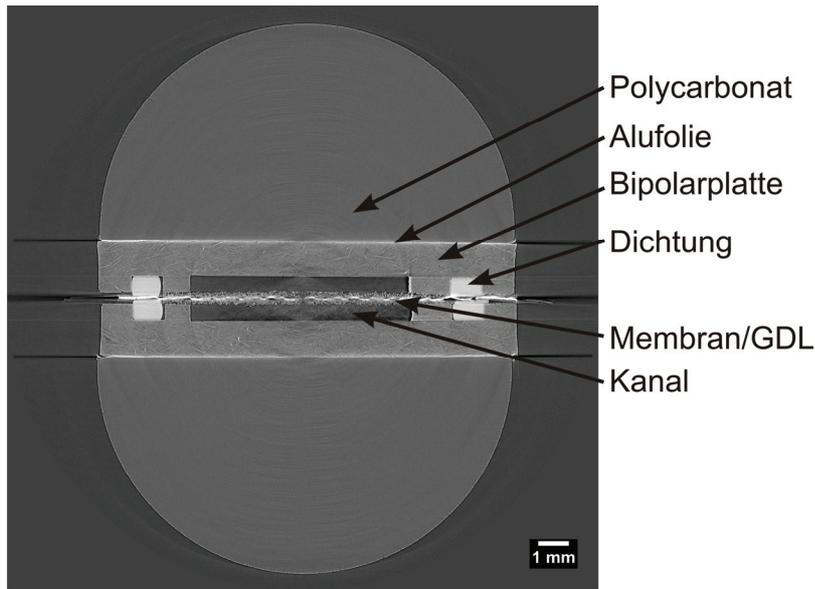


Abb. 17: Rekonstruierter Querschnitt durch die Materialien der Tomo-Zelle II.

In diesem Design wurden zwischen den Bipolarplatten und der Verpressung 100 μm dicke Alufolien eingefügt, um einen widerstandsärmeren Stromfluss zu gewährleisten. Im direkten Vergleich zeigt sich die Tomo-Zelle II als leistungsfähiger gegenüber der Tomo-Zelle I. Bautechnisch bedingt wurden die Gasanschlüsse jeweils von Anoden- und Kathodenseite an die Zelle geführt. Die herausstehenden Schläuche führen während der Radiographie zu einem minimalen Abstand des Zellmittelpunktes zum Detektor von etwa 110 mm. Bei Tomographien werden die Schläuche entfernt und ein Abstand vom Mittelpunkt zum Detektor von 40 mm ist möglich.

4.2 Zellmaterialien

Die Zellen wurden mit unterschiedlichen GDL-Materialien eingesetzt. Darüber hinaus wurden GDLs perforiert und der Einfluss auf die Wasserverteilung untersucht. Die Materialien und Perforationstechniken werden in diesem Kapitel vorgestellt.

4.2.1 Eingesetzte Membranen und Gasdiffusionsschichten

Membranen

Es wurden zwei verschiedene Typen von Membranen in den Zellen genutzt. Zum einen eine Nafion 112 mit 51 μm Dicke. Diese Membran wurde in der Tomo-Zelle I mit einer GDL von 420 μm Dicke kombiniert, um die Brennstoffzellenkomponenten wegen ihrer Größe klarer voneinander trennen zu können. Später zeigte sich, dass eine Ausdehnung der Membran im Betrieb die Auswertung erschweren kann (Abschnitt 5.2.2). In der Tomo-Zelle II und in den TP- und IP-Zellen wurde daher auf eine Gore Primea 5761 Membran zurückgegriffen. Mit

18 µm Dicke ist diese weitaus dünner und generell eher auf eine hohe Leistungsfähigkeit ausgelegt. Durch die geringere Dicke ist die Protonenleitfähigkeit höher und die Membran wird durch den Zellbetrieb schneller befeuchtet. Dadurch wird schneller nach dem Start die optimale Leistung erreicht und die Zelle reagiert flexibler auf Änderungen der Betriebsbedingungen.

Gasdiffusionslagen

Die Gasdiffusionslage (GDL) stellt eine Schlüsselkomponente der Zelle dar. Sie muss zahlreiche Aufgaben parallel erfüllen. Neben der Bereitstellung mechanischer Stabilität werden durch sie die elektrische Kontaktierung sowie das Wassermanagement sichergestellt. Eine Übersicht der Materialparameter der eingesetzten GDLs der gezeigten Messungen ist in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2: Eigenschaften der eingesetzten Gasdiffusionslagen [84-87].

Hersteller GDL-Bezeichnung	SGL 10BC	SGL 25BC	Toray TGP-H 090	Freudenberg H2315 Substrat mit MPL
Typ	Papier	Papier	Papier	Vlies
Dicke	420 µm	235 µm	280 µm	250 µm
MPL	ja	ja	nein	ja
Porosität des Fasersubstrats	82 %	80 %	78 %	76,5 %
PTFE-Anteil des Fasersubstrats	5 Gew.-%	5 Gew.-%	0	k.A.

Die einzelnen Fasern, aus denen die GDLs bestehen, sind in etwa 10 µm im Durchmesser und unterschiedlich dicht angeordnet. Bindermaterialien verkleben die Fasern miteinander. Die Porosität gibt den Volumenanteil des Zwischenraums an. GDLs vom Papier-Typ besitzen gerade verlaufende Fasern und unterscheiden sich damit von Vlies-Typ GDLs (zum Beispiel Freudenberg GDLs), deren Fasern gekrümmt sind. Des Weiteren sind einige GDLs mit Teflon (PTFE) behandelt, um die Faserflächen hydrophober zu machen. Dadurch werden gerade kleinere Porenräume von flüssigem Wasser freigehalten. Auswirkungen dieser Oberflächenbehandlung sind in Abschnitt 5.3.4 zu lesen. Der Gewichtsanteil des PTFEs wird als Durchschnittswert über die gesamte GDL angegeben.

Alle Zellen wurden am ZSW Ulm gefertigt, zusammengebaut und nach den ersten Betriebsstunden, der Konditionierung, Leistungstests unterzogen, bevor sie am Bessy II radiographisch und tomographisch untersucht wurden.

4.2.2 Perforation

Vor ein paar Jahren fand die Gruppe um Gerteisen vom Fraunhofer ISE heraus, dass Perforationslöcher in der kathodenseitigen GDL bei bestimmten Betriebsbedingungen zu einer Leistungssteigerung führen können [88]. Diese Perforationen wurden mit einem Laser in eine GDL vom Typ Toray TGP-H-090 geschnitten. In einer weiteren Publikation wurde vermutet, dass ein parallel zur Membran gerichteter Transport Wasser in diese Perforation leitet, welches von dort einfacher in den Kanal gelangt [89]. Synchrotronradiographie eignet sich hervorragend, um solche Wassertransportprozesse zu visualisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zellen mit unterschiedlich hergestellten Perforationen untersucht, zum Einen mechanisch erzeugte Löcher, zum Anderen Löcher, die mit einem Laser geschnitten wurden.

Mechanische Perforation

SGL 25BC Gasdiffusionslagen wurden mit einem Mikrobohrer bearbeitet, indem in einem quadratischen Muster mit 1 mm Abstand zueinander Löcher gebohrt wurden. Dabei wurde die GDL inklusive der MPL durchbohrt, bevor sie kathodenseitig in der Zelle verbaut wurde. Der Durchmesser des Bohrkopfes betrug 100 μm , die resultierenden Löcher maßen in etwa 150 μm . Dies lässt eine Beeinträchtigung der umliegenden Fasern vermuten. Durch Zugkräfte an den Fasern wurden vermutlich weitere umliegende Fasern zum Bohrkopf hingezogen und ebenfalls entfernt, so dass resultierende Löcher größer als der Bohrkopf sind. Darüber hinaus können Teile des entfernten Materials undefiniert in der Umgebung angelagert werden. In Abb. 81 sind Messungen mit diesem Perforationstyp abgebildet.

Laserperforation

Verschiedene GDLs wurden mittels Laserbehandlung perforiert. Dabei kam ein Nd:YAG Laser der „Rofin Sinar Laser GmbH“ zum Einsatz. Dieser Laser arbeitet im nahen Infrarotbereich bei einer Wellenlänge von 1064 nm.

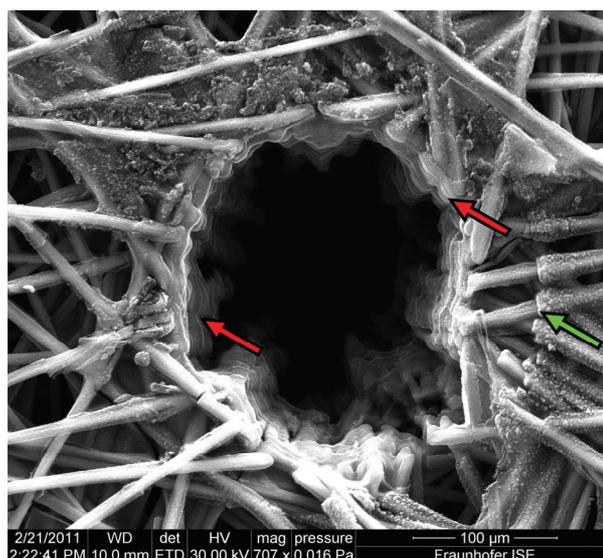


Abb. 18: REM Aufnahme eines Perforationsloches, das mit einem Laser in eine Toray GDL geschnitten wurde. Die Fasern im Randbereich des Loches (rote Pfeile) und die Faserbeschichtung (grüner Pfeil) wurden beeinträchtigt. [Aufnahme freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Jan Haußmann (ZSW) und Robert Alink (Fraunhofer ISE)]

Um die Löcher in die GDL zu bringen, wird diese in kreisenden Bewegungen relativ zum fokussierten Laserstrahl bewegt. Dabei wird das GDL Material sehr stark erhitzt und verdampft, im besten Fall ohne Rückstände zu hinterlassen. Während des Schneidens wurde das Inertgas Argon auf die betreffende Stelle geblasen. Dies soll eine Reaktion mit Luftsauerstoff verhindern und eine Oxidation vermeiden. Dies war höchstwahrscheinlich nur bedingt erfolgreich, wie es in Abschnitt 5.4.1 und 5.4.3 anhand von experimentellen Daten vermutet werden kann. Aus Abb. 18 ist ersichtlich, dass sich am Rand der Perforationslöcher Restmaterial abgelagert haben könnte (rote Pfeile). Dies wird die Porenräume der umliegenden GDL vom Perforationsloch abtrennen. Auch eine Beeinträchtigung der Faserbeschichtung ist erkennbar (grüne Pfeile). In Tabelle 3 sind zusammenfassend die Vor- und Nachteile der mechanischen Perforation und der Laserperforation gegenübergestellt.

Tabelle 3: Vor- und Nachteile mechanischer Perforation und Perforation mittels Laser

Methode:	mechanisch	thermisch
Werkzeug:	Bohrer	Laser
Vorteile:		
	Einfache Methode	Beliebige Formen schneidbar
Nachteile:		
	Fasern werden gezogen/gerissen und wahrscheinlich verzerrt (100 µm Bohrer -> 150 µm Löcher)	Hitzeinwirkung in die Umgebung
	Ablagerungen des entfernten Materials in der GDL möglich	Rand des Loches wird zum Teil verschlossen

Um den Einfluss auf die Wasserverteilung im laufenden Zellbetrieb zu studieren, wurden beide Methoden und unterschiedliche Lochgrößen untersucht. Ergebnisse von

- einer mechanisch perforierten SGL 25BC mit 150 µm Löchern,
 - einer laserperforierten Toray TGP-H-090 mit 80 µm Löchern,
 - einer laserperforierten Toray TGP-H-090 mit 210 µm Löchern,
 - einer laserperforierten SGL 25BC mit 30 µm und
 - einer laserperforierten SGL 25BC mit 60 µm Lochgröße
- werden in dieser Arbeit in Abschnitt 5.4 vorgestellt.

4.3 Zellversorgung

Neben den in der Zelle verbauten Materialien ist eine verlässliche Zellversorgung essentiell. Ein flexibler Teststand des ZSW gewährleistet durch stabile Versorgung der Zellen definierte Zustände und Betriebsparameter. Ein LabView-Programm steuert mit der nötigen Hardware die Stromstärke, die Zelltemperatur sowie, für die Anoden- und Kathodenseite unabhängig, den Volumenstrom, die Befeuchtung und die Temperatur der Versorgungsgase. Die Luft und

der Wasserstoff durchlaufen vor der Zelle jeweils beheizte Befeuchtergefäße, in denen die Gase bei einer definierten Temperatur auf 100% Vorbefeuchtung gebracht werden. Sie können dann mit unbefeuchteten Gasen gemischt und/oder auf eine andere Temperatur gebracht werden, um die gewünschte relative Endbefeuchtung zu erreichen. Gasdurchflussregler stellen dabei jeweils den gewünschten Gasstrom ein. Die Zelltemperatur wird über einen Wasserkreislauf geregelt. Das Wasser darin durchläuft in der Zelle ein Strömungsfeld und im Teststand einen Thermostat, der das Wasser auf die gewünschte Temperatur bringt.

Mit einem anodenseitigen Wechsel der Zuführung von Wasserstoff auf trockenen Stickstoff werden jegliche elektrochemischen Prozesse gestoppt und diese Zellseite getrocknet. Auf der Kathodenseite wird dann trockene Luft in die Zelle geleitet. So kann für einen definierten trockenen Referenzzustand gesorgt werden. Dies ist für die Bildauswertung von zentraler Bedeutung.

Mit dem LabView-Programm lassen sich verschiedene selbst definierte Betriebszustände automatisiert durchlaufen. Neben der Stromstärke und Spannung werden die Drücke und Feuchtigkeiten am Einlass bzw. Auslass der Anode und Kathode sowie die Temperaturen der Versorgungsgase, Befeuchtergefäße, Zelle und dem Thermostat aufgezeichnet. Sollte die Zellspannung unter gewissen Betriebsparametern zu stark abfallen, wird der Zellstrom automatisch unterbrochen, um eine Zellschädigung zu verhindern.

Darüber hinaus ist der Teststand mit einem Sicherheitssystem ausgestattet, das an die Erfordernisse des Zellbetriebes und Gegebenheiten der Beamline angepasst ist. Mehrere Wasserstoff-Sensoren in und an dem Teststand selbst sowie mobile Detektoren sorgen für die Sicherheit beim Umgang mit Wasserstoff. Sollte einer der Sensoren eine erhöhte Wasserstoffkonzentration detektieren, wird der Teststand stromlos geschaltet, die Gasversorgung gestoppt und die Zelle mit Stickstoff gespült.

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

Die Untersuchung von Wasserverteilungen in den feinen Poren der GDL stellt eine der größten Herausforderungen an die eingesetzten Untersuchungsmethoden dar. Der Einblick in die Verteilung ist wichtig, um den Wasserhaushalt der Zelle kontrollieren zu können. Akkumuliert zu viel Wasser in der GDL, so wird der Zugang zur Katalysatorschicht für die Versorgungsgase blockiert. Ist die Zelle dagegen zu trocken, so verliert die Membran ihre Protonenleitfähigkeit und eine Membranschädigung droht. Diese Rahmenbedingungen für einen stabilen Zellbetrieb gilt es einzuhalten und daher ist es wichtig zu wissen, wie flüssiges Wasser aus der Zelle abtransportiert wird. Dieser Frage wird in diesem Kapitel nachgegangen.

5.1 Optimierung der Messmethoden

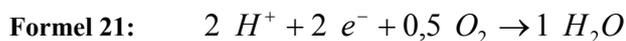
Für erfolgreiche Untersuchungen gilt es die optimalen Betriebsparameter der Messmethode zu finden. Dies betrifft nicht nur die bildgebende Seite, sondern auch das Zusammenspiel mit den untersuchten Brennstoffzellen. Dahingehend sind bestimmte Vorüberlegungen essentiell.

Neben den Zelleigenschaften haben die Photonenenergie und der Abstand der Zelle zum Detektor direkten Einfluss auf das aufgenommene Radiogramm. Dies macht sich in der Detektierbarkeit von flüssigem Wasser bemerkbar. Darüber hinaus treten Refraktionseffekte auf, die bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

Aus den Bilddaten lässt sich die entstehende flüssige Wassermenge ermitteln und mit theoretisch berechneten Werten vergleichen. Des Weiteren wird die Erwärmung der Zellkomponenten durch den Röntgenstrahl abgeschätzt. Schließlich wird die angepasste tomographische Messmethode erläutert, die die mögliche Auflösung der Tomographien verdoppelt und einen flexiblen Wechsel zwischen Radiographien und Tomographien erlaubt.

5.1.1 Einzugsbereich der beobachteten Produktwassermenge

Um die beobachteten Wassermengen einordnen zu können, ist es wichtig einen Anhaltspunkt über die durch den Zellbetrieb entstehenden Mengen zu haben. Wie viel Wasser genau erzeugt wird, soll im Folgenden betrachtet werden. Die Wasserentstehung ist linear von der Stromdichte abhängig. In Tabelle 1 auf Seite 4 sind die Reaktionsgleichungen für Anoden- und Kathodenseite getrennt aufgeführt. Für die entstehende Wassermenge sind die transportierten Wasserstoffionen und damit auch die Anzahl der transportierten Elektronen ausschlaggebend. Für 2 transportierte Elektronen mit einer Ladung von $2 \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ entsteht bei der Reaktion jeweils ein H_2O -Molekül mit 18,015 g/mol, wie es in der Reaktionsgleichung in Formel 21 aufgeführt ist. Aus diesem Zusammenhang lässt sich die Wasserproduktionsdichte $\mathbf{W}_{\text{H}_2\text{O theor}}$ ableiten, also wie viel Wasservolumen pro Zeit und Zellfläche produziert wird. Formel 22 und Formel 23 geben den Zusammenhang mit der Stromdichte \mathbf{j} wieder.



Formel 22:
$$W_{\text{H}_2\text{O theor}} [\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2] = \frac{\eta_{\text{H}_2\text{O}} [\text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^2] \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} [\text{g}/\text{mol}]}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} [\text{g}/\text{cm}^3]}$$

Formel 23:
$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} [\text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^2] = \frac{j [\text{A}/\text{cm}^2]}{2e [\text{As}] \cdot N_A [1/\text{mol}]}$$

Hierbei ist $\mathbf{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ die Molekülmasse, $\mathbf{\rho}_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wasserdichte, \mathbf{e} die Ladung eines Elektrons, die Stoffmengenproduktionsdichte wird als $\mathbf{\eta}_{\text{H}_2\text{O}}$ bezeichnet und \mathbf{N}_A ist die Avogadro-Konstante. Dementsprechend entstehen theoretisch bei einer Stromdichte von 1 A/cm² in einer Sekunde auf einer Fläche von einem mm² 937,5 Pikoliter ($\text{pl} = (10 \mu\text{m})^3$) Wasser.

Um die Wachstumsgeschwindigkeit $\mathbf{V}_{\text{H}_2\text{O exp}}$ eines individuellen Tropfens experimentell zu bestimmen, wird ein Bildbereich ausgewählt, der den Tropfen komplett bedeckt. Die durchschnittliche Abschwächung in diesem Bereich wird mittels des Lambert Beer'schen Gesetzes in eine durchschnittliche longitudinale Wassertiefe umgerechnet (Formel 15). Zusammen mit der lateralen Größe des Bereiches wird daraus das Wasservolumen berechnet. Die zeitliche Abhängigkeit in dynamischen Messungen ergibt die gesuchte Wachstumsgeschwindigkeit.

In Abschnitt 5.1.5 wird der Einfluss der Refraktion an Wassertropfen studiert. Es erfolgt eine Ablenkung der transmittierten Strahlung. Die Information der Strahlschwächung ist noch

immer darin enthalten. Somit ist es wichtig, dass der analysierte Bereich groß genug gewählt wird. Andererseits soll verhindert werden, dass Einflüsse aus der direkten Umgebung mit in die Quantifizierung einfließen, also sollte der Bereich auch nicht zu groß gewählt werden, um evtl. vorhandene Nachbartropfen außen vor zu lassen.

Mit der theoretischen Wasserproduktionsdichte W_{H_2O} lassen sich experimentell beobachtete Tropfenwachstumsgeschwindigkeiten V_{H_2O} bei bekannter Stromdichte einer theoretisch dafür nötigen aktiven Zellfläche zuordnen.

Dabei müssen die Annahmen gemacht werden, dass Wasser nur flüssig (und damit beobachtbar) ausgetragen wird, also keine Verdunstung stattfindet und gleichzeitig keine Feuchtigkeit an vorhandenen Wassertropfen auskondensiert bzw. sich diese Effekte die Waage halten. Bei Beobachtung eines bestimmten Tropfens wird davon ausgegangen, dass auf der jeweils anderen Zellhälfte die Wassermenge mehr oder weniger konstant bleibt. Aus dem Verhältnis der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeit und der theoretischen Produktionsratendichte ergibt sich die Produktionsfläche A_{prod} wie in Formel 24 aufgeführt.

Formel 24:
$$A_{prod} = \frac{V_{H_2O \text{ exp}} [cm^3/s]}{W_{H_2O \text{ theor}} [cm^3/s \cdot cm^2]}$$

Der berechnete Wert kann einen groben Anhaltspunkt bieten, wie groß die Fläche ist, aus der flüssiges Wasser in den beobachteten Tropfen fließt. Praktisch sind jedoch die Einflussfaktoren Kondensation und Verdunstung nur schwer einzuschätzen. In-situ Messungen mit feuchtigkeitssensitiven Fasersensoren einer Gruppe um David [90] haben gezeigt, dass die relative Feuchtigkeit von trocken eingeführter Luft bei einer Stromdichte von 0,5 A/cm² innerhalb der Zelle auf über 90% ansteigt. Nach ihren Ergebnissen hängt das sowohl von der Stromdichte als auch von der Position innerhalb der Zelle ab, also wie weit das Gas schon durch die Zelle geleitet wurde. Man kann also von einer schnellen Sättigung der Luftfeuchtigkeit ausgehen, so dass die berechnete Produktionsfläche A_{prod} einen guten Anhaltspunkt bietet.

5.1.2 Detektierbarkeit von Wasser in Brennstoffzellen

Einer der wichtigsten Parameter für Radiographien mit Röntgenstrahlen ist die Photonenenergie, denn für die Messungen ist nur ein bestimmter Energiebereich geeignet. Die Strahlschwächung der Zellmaterialien sinkt mit steigender Photonenenergie. Somit steigt die Transmission des Strahls. Auf der anderen Seite sinkt auch die Strahlschwächung durch die Wassermengen, die detektiert werden sollen. Entscheidend ist hier, wie viel das Wasser den transmittierten Strahl zusätzlich abschwächt. Die stärksten Absorber in der TP-Zelle sind dabei ca. 0,6 µm Platin, 5 mm Graphit und im Falle der Tomo-Zelle II sind in der TP-Ansicht zusätzlich noch bis zu 14 mm Polycarbonat enthalten. In Abb. 19 sind die Transmission durch die Zellmaterialien und die Absorption durch 100 µm Wasser gegen die Photonenenergie aufgetragen.

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

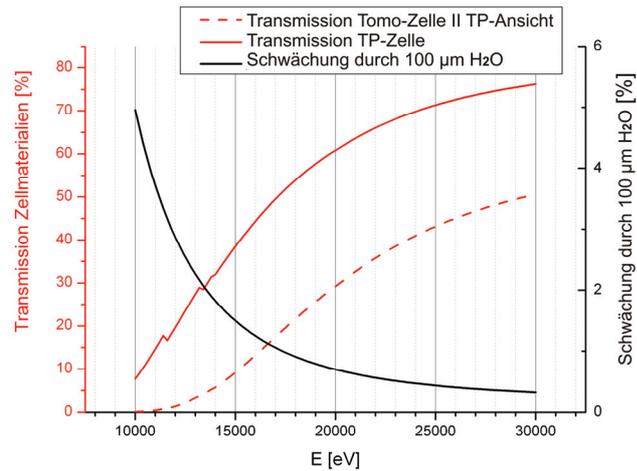


Abb. 19: Transmission durch die Zellmaterialien sowie Schwächung durch 100 µm Wasser. Als Materialien der Tomo-Zelle II wurden 14 mm Polycarbonat (PC) für die Verpressung, 5 mm Graphit (C) für die Bipolarplatten und 0,6 µm Platin gerechnet, die TP-Zelle benötigt keine Verpressung im visualisierten Bereich.

Entscheidend ist die Zählratendifferenz $\text{diff}_{\text{H}_2\text{O}}$, die durch Wasser in der Zelle bewirkt wird. Sie hängt zusätzlich zur Transmission durch die Zelle Tr_{Zelle} von der energieabhängigen Absorption des Wassers $\text{Abs}_{\text{H}_2\text{O}}$ ab. Der Zusammenhang ist in folgender Formel dargestellt:

Formel 25:
$$\text{diff}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{Tr}_{\text{Zelle}} \cdot \text{ZR}_{\text{HF}} \cdot \text{Abs}_{\text{H}_2\text{O}}$$

ZR_{HF} ist hier die Zählrate, die ohne Zelle im Radiogramm erreicht wird. Nimmt man zum Beispiel eine Zählrate im Hellfeld von 10000 an (bei 16384 = 2^{14} ist die Sättigung erreicht), so ergeben sich die Zählratendifferenzen wie in Abb. 20. Bei geringerer Belichtungszeit fällt dementsprechend die Auswirkung kleiner aus.

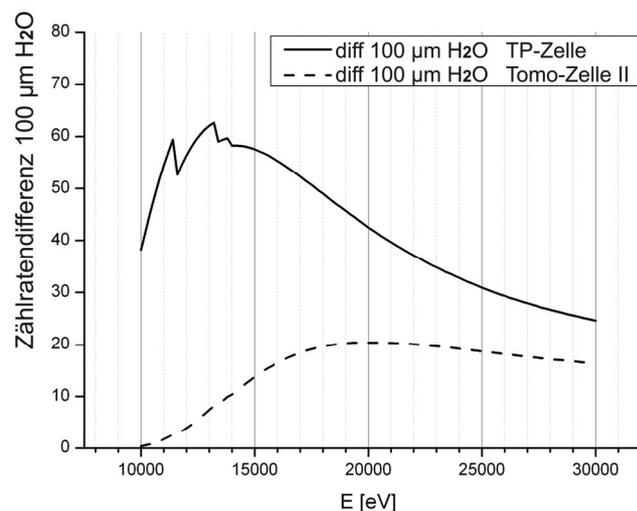


Abb. 20: Berechnete Zählratendifferenz durch 100 µm Wasser in der TP-Zelle und der Tomo-Zelle II

Für ein einzelnes Bild wäre die höchste Zählratendifferenz für die Tomo-Zelle II bei etwa 20 keV Strahlenergie bzw. 13 keV für die TP-Zelle, siehe Abb. 20. Ist die Energie zu hoch, so schwindet die Absorption des Wassers und es ist schwerer nachzuweisen. Ist die Energie zu gering, so bleibt zu wenig Intensität und der Einfluss des Wassers ist ebenfalls nur klein.

Selbst die Absorptionskanten von Platin, wie zum Beispiel (Pt L3) bei 11,5 keV, wirken diesem generellen Trend bei der Tomo-Zelle II nicht entgegen.

Auch der Rauschanteil im Bildsignal ist in diesem Zusammenhang zu betrachten. Neben dem statistischen Rauschen, das durch die endliche Anzahl der Photonen entsteht, kommt beim Auslesen des CCD-Sensors noch ein Anteil hinzu, der von der Auslesegeschwindigkeit abhängt. Hinzu kommt der Dunkelstrom, der von der Temperatur des CCD-Sensors abhängt. Eine verlässliche quantitative Aussage über den Rauschanteil kann wegen der vielen Einflüsse nicht gegeben werden. Der absolute Rauschanteil jedoch steigt mit höherer Zählrate, also höherer Photonenenergie an. Daher wird der Energiebereich ab 20 keV gemieden.

Auf der anderen Seite liegt das Maximum der Flussdichte der Beamline in diesem Energiebereich etwa zwischen 20 und 25 keV [67], was die Belichtungszeiten für die gleiche Zählrate verringert. Es gibt zusätzliche Gründe, die gegen den Einsatz geringer Energien sprechen. Hauptsächlich hängen diese mit den optischen Komponenten der Beamline zusammen. Bis kurz vor dem Experiment verläuft der Röntgenstrahl im Vakuum und durchläuft zahlreiche Komponenten (siehe Abschnitt 3.1.4) darunter auch Kapton-Fenster, durch die der Strahl austritt. Durch kleine Verschmutzungen und Staub auf den Komponenten, insbesondere den Kapton-Fenstern entstehen Bildartefakte, die nachträglich nur schlecht reduziert werden können. Da der Einfluss von z. B. Staub bei niedrigen Energien unter 10 keV besonders stark ist, wird dieser Energiebereich auch aus diesem Grund gemieden. Daher wird, je nach Dynamik der Prozesse, die im Mittelpunkt stehen, bei Strahlenergien von 15-20 keV gemessen.

5.1.3 Einfluss des Röntgenstrahls auf den Zellbetrieb

An einer Synchrotronstrahlungsquelle wird ein intensiver Strahl im Röntgenbereich emittiert. Die Frage lautet, ob sich Messungen durchführen lassen, ohne eine Zellschädigung hervorzurufen. Bei radiographischen Untersuchungen von Brennstoffzellen wird oft eine Erwärmung der Zellkomponenten durch die Röntgenstrahlen vermutet [91, 92]. Besonders kritisch sind hier die Katalysatorschichten zu betrachten, da sie nur schlecht vom Kühlsystem gekühlt werden können, aber einen großen Teil der Strahlung absorbieren. Welchen Einfluss das haben kann, wird hier quantitativ abgeschätzt.

Beispielhaft wird hierzu der Betrieb einer TP-Zelle bei 50°C mit einer Toray-Paper GDL angenommen. Einfachheitshalber wird als Temperaturtransport lediglich die Wärmeleitung durch die GDL-Fasern angenommen. Wärmestrahlung und Kühlung der GDL-Fasern durch die Gasversorgung werden vernachlässigt. Wie in Abb. 21 skizziert, wird ein Teil der Röntgenstrahlung absorbiert und die entstehende Wärme über die GDL abgeleitet. Das Problem wird auf eine Zellhälfte reduziert. Die Vorgänge finden analog auch auf der anderen Seite statt.

Es wird nun ein Gleichgewichtszustand angenommen, in dem genau so viel Wärme über die GDL abgeleitet wird, wie sie durch Absorption von Röntgenstrahlung am Katalysator eingebracht wird. Dabei stellt sich ein konstanter Temperaturgradient über die GDL ein. Während des Betriebes der Zelle wird temperiertes Wasser durch Kanäle auf der Rückseite der Bipolarplatte geleitet (siehe Abb. 21).

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

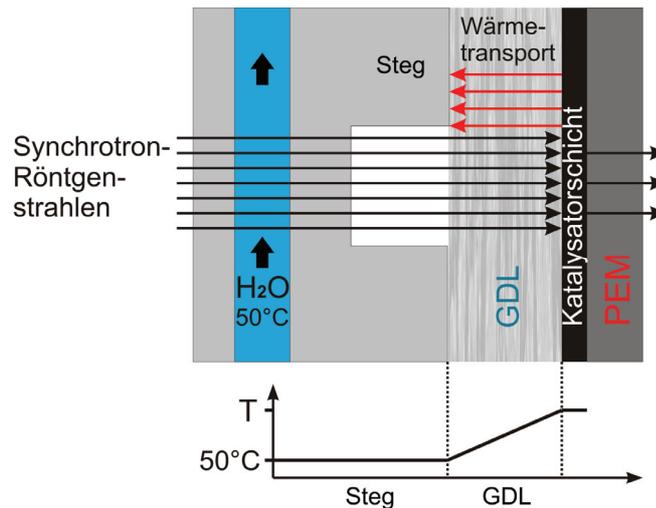


Abb. 21: Der absorbierte Photonenstrom bringt einen kontinuierlichen Leistungseintrag in die Katalysatorschicht ein. Die entstehende Wärme wird über die GDL-Fasern abgeleitet.

Bei den TP-Zellen ist das Strömungsfeld für die Temperierung im beobachteten Bereich zwar ausgespart, aber die Leitfähigkeit der kompakten Bipolarplatte ist groß gegenüber den GDL-Fasern. Daher wird eine konstante Temperatur der gesamten Bipolarplatte angenommen. Bei einem Großteil der Messungen wurden die Bipolarplatten der Zelle auf 50 °C gehalten wie es auch in Abb. 21 angegeben ist. Es wird sich also eine konstante Katalysatortemperatur oberhalb von 50 °C einstellen. Beispielhaft ist aus dem Datenblatt eines Herstellers (Toray) die thermische Leitfähigkeit einer GDL angegeben (siehe Tabelle 4). Für „through plane“ und „in plane“, also senkrecht und parallel zu den Zellkomponenten gibt es unterschiedliche Werte, da die thermische Leitfähigkeit, ebenso wie der elektrische Widerstand, von der Faserorientierung abhängt. Aus den Werten ergibt sich für 1 cm² GDL der Dicke 280 µm ein Wärmeleitwert von $4,76 \cdot 10^{-4} \text{ W/K}$. Hier muss nun angemerkt werden, dass sich dieser Wert durch die Kompression im verbauten Zustand in der Zelle vermutlich erhöhen wird. Dieser Wert stellt damit eine konservative Abschätzung dar.

Tabelle 4: Auszug aus dem Datenblatt zum Toray TGP-H-090 [85].

Aus Toray Industries Inc.		
Eigenschaft	Einheit	TGP-H-090
Dicke	µm	280
Dichte	g/cm ³	0,44
Porosität	%	78
El. Widerstand	mOhm cm	
through plane		80
in plane		5,6
Therm. Leitfähigkeit	W/(m K)	
through plane		1,7
in plane		21
Anm. im Datenblatt: Experimentelle, nicht garantierte Werte.		

Wie auch in Abb. 21 erkennbar, nimmt die Bipolarplatte die Wärme der GDL nur im Bereich des Steges direkt auf. Bei den verwendeten Strömungsfeldern beträgt der Flächenanteil in etwa 50 % der Gesamtfläche. Daher kann auch nur ein Wärmeabtransport auf der Hälfte der Fläche passieren. Der Wärmeleitwert wird hier auf die Hälfte abgeschätzt. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit parallel zu den Zellkomponenten ist das eine konservative Abschätzung. Im Gleichgewichtszustand gilt:

Formel 26:
$$I_{th} = \Delta T \cdot G_{th}$$

Wobei I_{th} der Wärmestrom (in W), ΔT die resultierende Temperaturdifferenz und G_{th} der Wärmeleitwert ist. Dies lässt sich auf die Wärmestromdichte P_{ges} (in W/cm²) und Wärmeleitwertdichte Gd_{th} (in W/(cm² K)) übertragen.

Neben der Absorption von Röntgenstrahlung bringt natürlich auch der Zellbetrieb selbst einen Leistungseintrag in die Katalysator-Schichten. Dies sind die Leistungsdichte, eingebracht durch absorbierte Röntgenphotonen P_{ph} , sowie durch Verluste bei den elektrochemischen Prozessen P_{ch} .

Formel 27:
$$P_{ph} + P_{ch} = P_{ges}$$

Im Gleichgewichtszustand ergibt sich dann die konstante Temperaturdifferenz ΔT :

Formel 28:
$$\Delta T = \frac{I_{th}}{G_{th}} = \frac{P_{ges}}{Gd_{th}} = \frac{(P_{ph} + P_{ch})}{Gd_{th}} = \frac{(P_{ph} + P_{ch})}{4,76 \cdot 10^{-4} \text{ W / (cm}^2 \text{ K)}}$$

Betrachten wir zuerst die Leistungsdichte P_{ph} , die durch die Röntgenphotonen eingebracht wird. Absorption wandelt die komplette Photonenenergie in Wärme um. Bei Streuung wird zumindest ein Teil der Energie in Wärme gewandelt. Das hängt von der Photonenflussdichte N , der Photonenenergie E_{ph} und dem absorbierten Anteil Abs_{pl} ab. Konservativ wird abgeschätzt, dass nur absorbiert wird, also die komplette Schwächung des Strahls auch eine Erwärmung des Katalysatormaterials zur Folge hat.

Formel 29:
$$P_{ph} = N \cdot E_{ph} \cdot Abs_{pl}$$

Die Photonenflussdichte ist von den Komponenten der verwendeten Beamline abhängig. Exemplarisch wird hier mit dem Fluss an der BAMline gerechnet. Der unfokussierte Strahl nach dem DMM und den beiden Filtern wird nach [67] bei zum Beispiel 15 keV auf etwa $5 \cdot 10^{12} \text{ Photonen/s} \cdot \text{cm}^2$ geschätzt. Somit treffen bei 15 keV in etwa 10 mW/cm² auf die Zelle. Bei 15 keV werden ca. 18 % in Wärme umgewandelt [72]. Vernachlässigt man die Strahlschwächung durch die erste Zellhälfte (der Weg des Strahls bis zu den beiden Katalysatorschichten), dann werden bei 15 keV 1,8 mW/cm² Leistungsdichte in beide Katalysator-Schichten eingebracht. Für eine Katalysatorschicht entsprechend die Hälfte.

Die bereitgestellte Strahlleistung an der BAMline sowie die Absorption von 0,6 µm durchstrahltem Platin sind energieabhängig. In Abb. 22 ist die Strahlungsleistungsdichte gegen die Photonenenergie aufgetragen.

Die vom Katalysatormaterial absorbierte Strahlungsleistungsdichte lässt sich in Abb. 23 an der linken Achse ablesen. Wenn diese Leistung nur durch Wärmeleitung über die GDL-Fasern abgegeben wird, so ist die dabei entstehende Temperaturdifferenz auf der rechten Achse abzulesen.

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

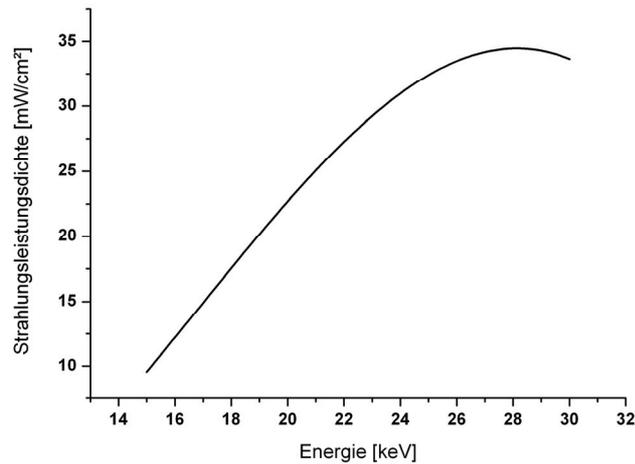


Abb. 22: Strahlungsleistungsdichte an der BAMline nach dem DMM in Abhängigkeit der Photonenergie (abgeleitet aus [67]).

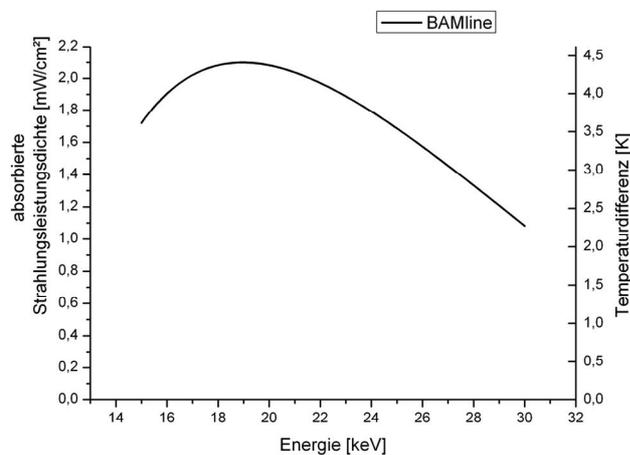


Abb. 23: Von den Katalysatorschichten absorbierte Strahlungsleistungsdichte sowie konservativ abgeschätzte Temperaturdifferenz zwischen Katalysatorschicht und Bipolarplatte, wenn nur die GDL die entstehende Wärme ableitet. (Berechnet für die Flussdichte an der BAMline ohne Wärmeeintrag durch Betrieb der Zelle)

Durch die weitere Betrachtung mit Einbeziehung der Verlustleistungsdichte P_{Ch} , die durch den Zellbetrieb entsteht, muss die Temperaturdifferenz als noch viel kleiner eingeschätzt werden. Die Aktivierungspolarisation verursacht Verluste, die direkt am Katalysator auftreten und ihn somit erwärmen. Diese Verluste werden im Normalbetrieb bei z. B. 1 A/cm^2 auf ein Volt abgeschätzt. So werden also etwa 1 W/cm^2 Abwärme entstehen, was im Vergleich zu den bis zu $2,2 \text{ mW/cm}^2$ also ein weitaus höherer Wert ist. Daher liegt der Schluss nahe, dass andere Prozesse zum Wärmetransport einen viel größeren Beitrag haben müssen. Darunter wären zum Beispiel die Wärmeabgabe ans Produktwasser, Wärmeabstrahlung und die Wärmeaufnahme vom Gas, das die GDL durchströmt und somit die GDL-Fasern und den Katalysator direkt mitkühlt. Es wurden zahlreiche konservative Abschätzungen bezüglich der Temperaturdifferenz gemacht, so dass die Angaben in Abb. 23 eine absolute Obergrenze darstellen und die tatsächliche Differenz weitaus geringer ist.

Im Normalbetrieb wird auch flüssiges Wasser direkt am Katalysator beobachtet [74]. Die übrigen Wärmetransportprozesse müssen demnach dominieren und man kann davon ausgehen, dass die Temperaturdifferenz aufgrund des Beitrags der Röntgenstrahlung sehr viel

geringer ist als 4,5 K. Ein Vergleich der eingebrachten Leistungsdichten, welche die Katalysatorschicht erwärmen, erscheint daher sinnvoller. Dabei sieht man recht schnell, dass die bis zu $2,2 \text{ mW/cm}^2$, die durch den Strahl eingebracht werden, gegenüber den grob geschätzten 1 W/cm^2 , die vom Normalbetrieb der Zelle verursacht werden, vernachlässigt werden können.

Auch wenn in diesen Rahmenbedingungen (Photonenfluss an der BAMline) die Erwärmung des Katalysators durch Absorption unbedeutend ist, sind weitere Abschätzungen sinnvoll. Es gibt durchaus Bestrebungen, die gezeigten Experimente mit einer besseren zeitlichen Auflösung zu messen. Die Belichtungszeiten können dabei mit höherem Photonfluss verkürzt werden. Im Vergleich zu anderen Beamlines für bildgebende Verfahren, wie der TOMCAT Beamline an der Swiss Light Source (SLS) oder zum Beispiel der ID 19 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), ist der Photonfluss der BAMline relativ klein. Dementsprechend ist bei diesen die vom Katalysator absorbierte Strahlungsleistungsdichte viel größer und schon in der Größenordnung vergleichbar mit der durch den Zellbetrieb entstehenden Abwärme. Abb. 24 kann man die absorbierte Leistungsdichte der BAMline und TOMCAT (abgeschätzt aus [93]) entnehmen.

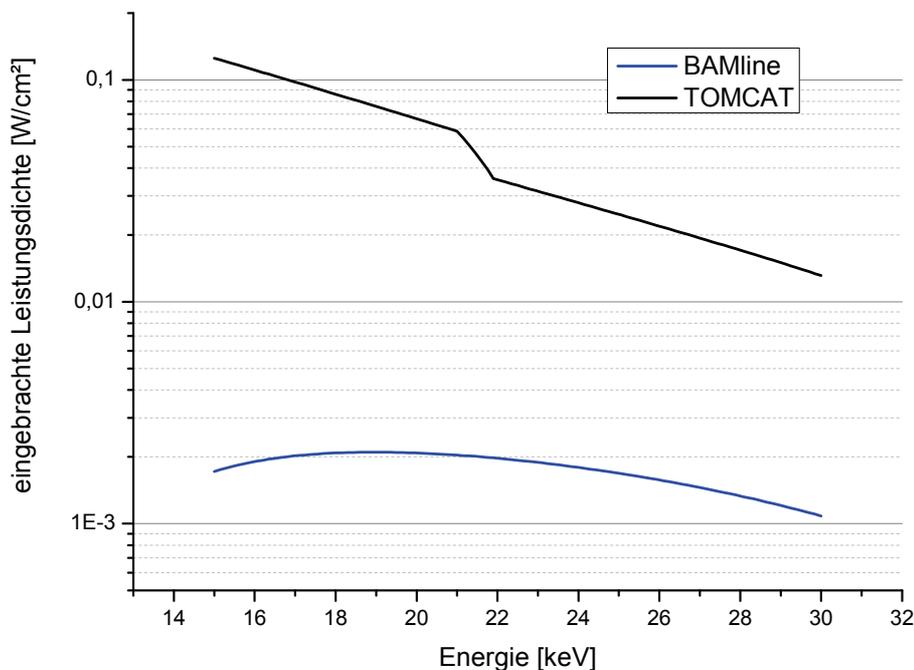


Abb. 24: Vom Katalysator absorbierte Strahlungsleistungsdichte an der BAMline (Bessy II) und TOMCAT (SLS).

Je nach Energie würde die absorbierte Strahlungsleistungsdichte am TOMCAT ein bis zwei Größenordnungen über dem Wert der BAMline liegen. Bei entsprechenden Messungen an dieser Beamline muss daher verstärkt auf eine Limitierung des Strahlflusses geachtet werden.

Wenn der Photonfluss über die Photonenenergie konstant gehalten wird, so lässt sich als generelle Tendenz eine Abnahme der absorbierten Strahlungsleistung mit steigender Photonenenergie beobachten. Die Abnahme der Absorption wirkt sich also stärker aus als der Anstieg der Photonenenergie. Die Absorption durch den Photoeffekt fällt mit der 3. Potenz ab (siehe Kapitel 3.1.2), während die Photonenenergie nur linear zunimmt.

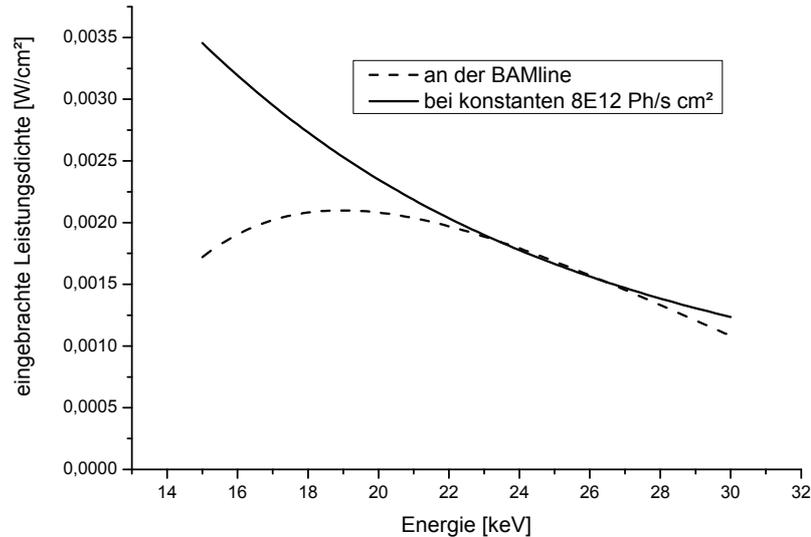


Abb. 25: Vom Katalysator absorbierte Strahlungsleistungsdichte für den Photonenfluss der BAMline sowie für einen konstanten Photonenfluss von $8 \cdot 10^{12} \text{ Ph/s} \cdot \text{cm}^2$.

Bei geringen Photonenenergien steigt also der Anteil der absorbierten Photonen und erhitzt das Platin. Bei höheren Energien nimmt aber auch die Abschwächung durch Wasser ab und die Detektierbarkeit schwindet (siehe Abschnitt 5.1.2).

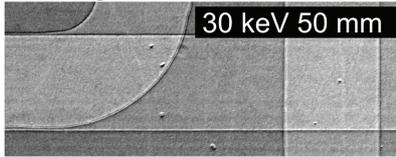
Es lässt sich festhalten, dass für den an der BAMline genutzten Röntgenstrahl keine Gefahr besteht die untersuchte Brennstoffzelle übermäßig zu erhitzen.

5.1.4 Variation des Abstandes und der Energie bei der Radiographie

Eine weitere Frage ist, wie sich die gewählte Photonenenergie auf die Projektion auswirkt. Neben der Absorption verändert sich auch die Form der Projektionen der Objekte. Dieser Einfluss nimmt mit höherem Abstand des Objektes zum Detektor zu. Die bestmögliche Detektierbarkeit von Wasser ist von den verwendeten Zellmaterialien abhängig. Für das Design der Tomo-Zelle II ist in Abschnitt 5.1.1 die erreichte Zählratendifferenz berechnet worden und in Abb. 20 auf Seite 33 aufgetragen. Je geringer die genutzte Photonenenergie ist, umso stärker ist zwar die Absorption durch das Wasser, aber auch durch die Zellkomponenten, was die Detektierbarkeit von Wasser absenkt. Bei höheren Photonenenergien schwindet die Absorption durch Wasser und es ist ebenfalls schlechter sichtbar. Allerdings lassen sich, bei ausreichendem Abstand der Brennstoffzelle zum Detektor, Refraktionseffekte ausnutzen, die zumindest die Sichtbarkeit qualitativ erhöhen.

Abb. 26 zeigt den Einfluss der Photonenenergie sowie des Abstandes der Zelle vom Detektor. Die Absorption nimmt mit steigender Energie ab. Refraktionseffekte hingegen werden mit dem Abstand größer.

Radiogramm



Divisionsbilder

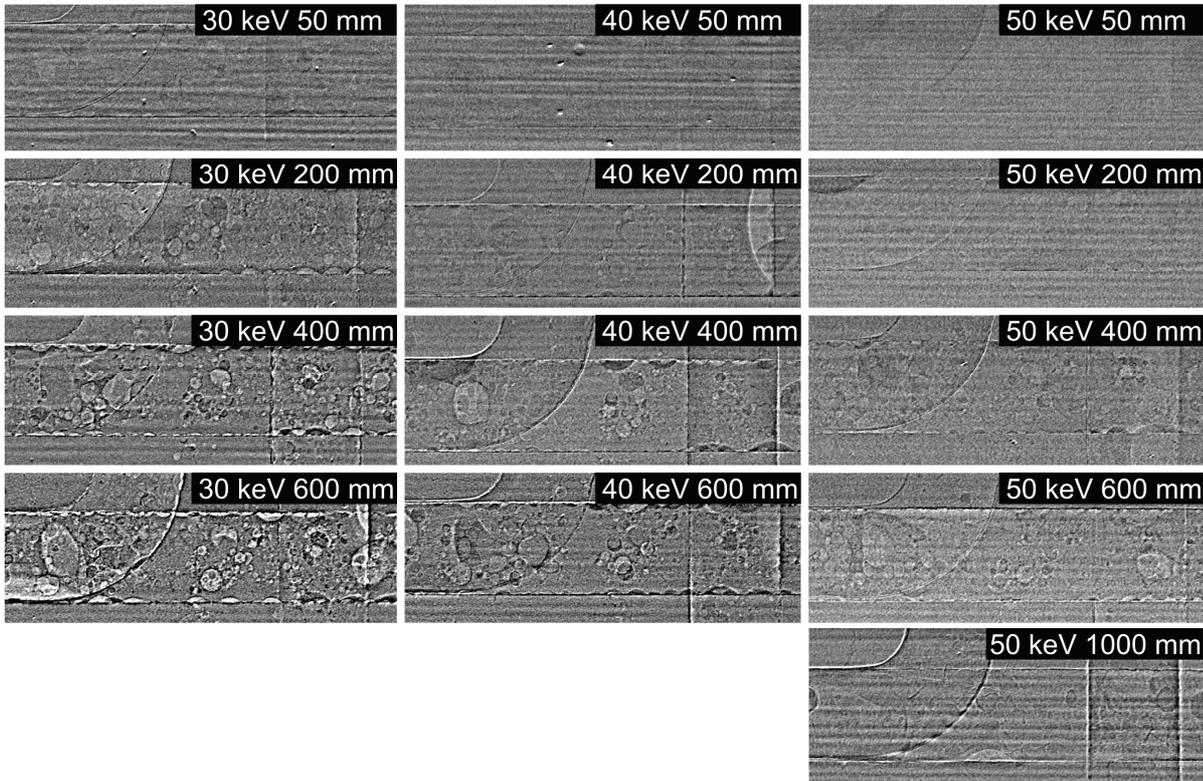


Abb. 26: Beispielradiogramm eines Ausschnittes; Divisionsbilder (fünf Minuten Zeitabstand) bei Abständen von 50 bis 1000 mm zwischen Zelle und Szintillator mit 30 bis 50 keV Strahlenergie.

Während des Betriebes wurden mit einem Zeitabstand von fünf Minuten zwei Bilder aufgenommen und durcheinander dividiert. Das bei 30, 40 und 50 keV jeweils bei 50, 200, 400 und 600 mm, sowie mit 50 keV bei 1000 mm Abstand. Der Bereich im Kanal wurde dann näher analysiert.

Der Betrieb der Zelle wurde konstant gehalten, so dass angenommen werden kann, dass jeweils eine ähnliche Dynamik vorherrscht. Veränderungen im Wasserhaushalt erzeugen im dividierten Bild dann einen Grauwert größer oder kleiner als eins. Der Wert dieser Abweichung ist energieabhängig, da die Strahlschwächung energieabhängig ist. Eine Verschiebung des Streifenmusters vom Monochromator bewirkt ebenfalls eine Abweichung vom mittleren Grauwert. Daher wurde jeweils ein Divisionsbild ausgesucht, bei dem die Streifen möglichst schwach ausgeprägt sind. Die Veränderungen im Wasserhaushalt sowie der Einfluss der Streifen im Bild werden als konstant angenommen. Darüber hinaus resultieren Refraktionseffekte ebenfalls in Grauwerten größer und kleiner als eins. Diese Abweichung ist abhängig von der Photonenenergie und dem Detektorabstand. Im Kanalbereich wurde dann die Standardabweichung im Divisionsbild ermittelt. Sie ist also ein Indikator für die Sichtbarkeit der Absorption und Refraktionseffekte des Wassers im Bild. In Abb. 27 sind die Werte der Standardabweichung aufgetragen.

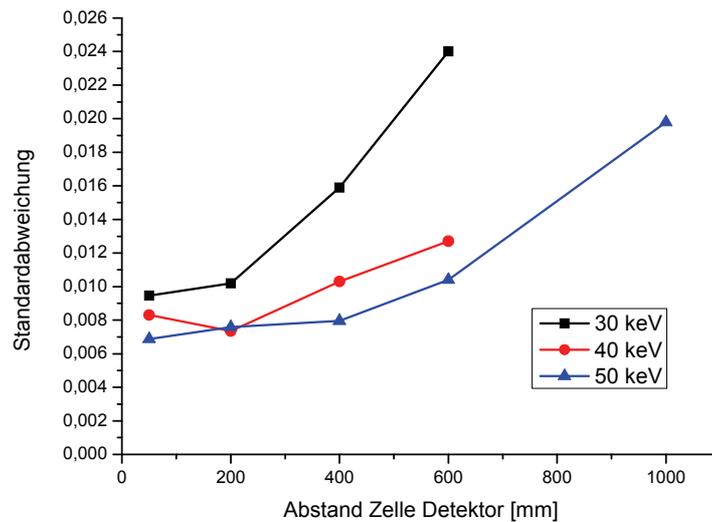


Abb. 27: Anstieg der Standardabweichung mit größerem Abstand des Detektors zur Zelle und geringerer Energie.

Mit größerem Abstand des Detektors zur Zelle steigt der Kontrast der Ränder der Wassertropfen im Bild. Höhere Energien haben einen geringeren Kontrast zur Folge. Weil die Strahlschwächung mit höheren Energien abnimmt, macht sich das auch weniger im Divisionsbild bemerkbar. Aufgrund von Abweichungen durch die zufällig auftretende Dynamik im Wasserhaushalt und unterschiedlich stark verbliebener Streifenmuster, kommt es bei den ermittelten Werten zu Abweichungen und hohen relativen Fehlern. Diesem Graphen sind demnach nur Tendenzen zu entnehmen.

Kontrast bedeutet hier in erster Linie Identifizierbarkeit und nicht Quantifizierbarkeit. Zwar hat eine stärkere Absorption eine höhere Standardabweichung zur Folge, aber eine gleichzeitige Randüberhöhung durch Refraktionseffekte erhöht die Standardabweichung ebenfalls. Und gerade mit starker Randüberhöhung, wie zum Beispiel bei 30 keV und 600 mm Abstand, lassen sich sogar kleinste Wassertropfen sehr gut erkennen. Allerdings lassen sich die Tropfenvolumen nicht über die Absorption quantifizieren. Um eine gültige Quantifizierung der visualisierten Wassermengen zu erreichen, wird die Brennstoffzelle daher möglichst nah am Szintillator positioniert und eine geringe Photonenenergie gewählt.

Die Abhängigkeit dieser Randüberhöhung von der Photonenenergie und dem Detektorabstand wird im folgenden Abschnitt theoretisch betrachtet.

5.1.5 Refraktionseffekt an Wassertropfen

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, wie stark der Einfluss des Abstandes der Brennstoffzelle zum Detektor auf das Radiogramm ist. Generell sind verschiedene Ursachen für die beobachteten Effekte an den Wasseransammlungen möglich. Neben der Absorption findet offenbar Refraktion statt. Ebenso könnte eine Reflexion an den Tropfen möglich sein. Es ist wichtig, die Einflüsse quantitativ abzuschätzen, um daraus folgende Fehlinterpretationen zu vermeiden.

In diesem Abschnitt wird der Refraktionseffekt näher betrachtet und anhand eines Beispiels simuliert. Bei der Transmission durch die Brennstoffzelle werden die Röntgenstrahlen an Materialübergängen und Phasengrenzen abgelenkt. Das hat zur Folge, dass der Szintillator abgesehen von der Strahlschwächung unterschiedlich stark ausgeleuchtet wird. Auch durch die Wasseroberfläche können die Röntgenstrahlen abgelenkt werden. Und genau diese zusätzliche Ablenkung ist später in den Divisionsbildern der dynamischen Messungen und damit auch in den zurückgerechneten Wasserdicken erkennbar. Es wird angenommen, dass die Strahlablenkung aufgrund der Zellmaterialien stationär ist und dadurch in den dividierten Bildern nur Strahlablenkung durch das Wasser vorhanden ist, was eine einfache Simulation ermöglicht. Diese Annahme ist bei sehr kleinen Winkelauslenkungen legitim.

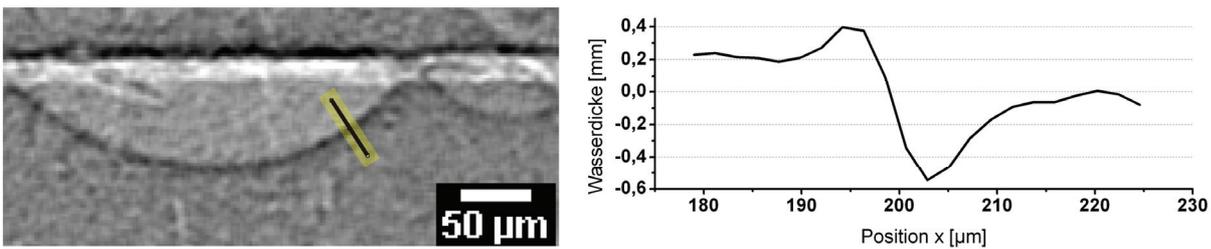


Abb. 28: Ausschnitt einer Radiographie, aufgenommen bei 90 mm Abstand der Zelle zum Szintillator. Das Bild ist auf Wasserdicken zurückgerechnet. Eine dunkle Umrandung des Wassertropfens ist deutlich sichtbar, welche einer scheinbar negativen Wasserdicke entspricht.

Beispielhaft ist in Abb. 28 ein auf Wasserdicken zurückgerechnetes Bild zu sehen. Darin befindet sich ein Tropfen an der Kanalwand. Durch Ablenkung der Röntgenstrahlen kommt es zu einer dunklen Umrandung. Im Folgenden wird dieser Effekt näher betrachtet.

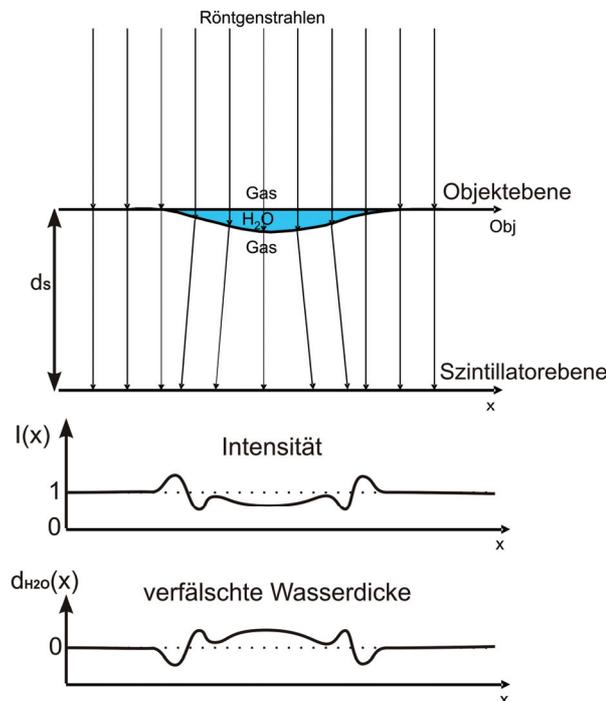


Abb. 29: Röntgenstrahlen werden beim Transmittieren eines Wassertropfens gebrochen. Bei größerem Abstand wirkt sich das auf die Helligkeitsverteilung aus. Die daraus berechnete Wasserdicke wird in Randbereichen eines Tropfens verfälscht.

Der Sachverhalt kann auf eine Dimension reduziert werden und somit wird lediglich die Helligkeit entlang einer geraden Linie betrachtet (z. B. gelbe Linie in Abb. 28). In Abb. 29 ist der Strahlengang einer Schar von Röntgenstrahlen stark übertrieben dargestellt. Da Wasser im Energiebereich der Röntgenstrahlung einen Brechungsindex von knapp unter eins besitzt, werden die Strahlen durch einen Tropfen leicht nach außen gelenkt. Das hat eine höhere Intensität direkt neben dem Tropfen zur Folge. In der zurückgerechneten Wasserdicke ist daher ein dunkler Rand um den Tropfen sichtbar, in dem scheinbar negative Wasserdicken festgestellt werden. Die Betrachtungen gehen im Folgenden von einer Strahlenergie von 15 keV aus, da viele der Messungen bei dieser Energie gemacht wurden.

Analytische Lösung

Je nachdem wie die Strahlenbündel auf dem Weg zur Szintillatorebene abgelenkt werden, ist die Strahlintensität auf dem Szintillator unterschiedlich stark.

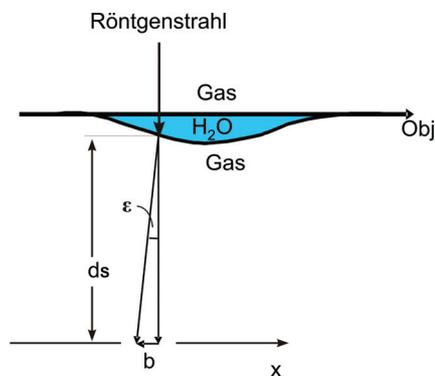


Abb. 30: Je nach Winkel, in dem die Wasseroberfläche durchstrahlt wird und dem Abstand d_s zum Szintillator, wird der Strahl um b auf der Szintillatorebene ausgelenkt.

Eine Transferfunktion verknüpft die Position eines Strahls auf der Objektoebene **Obj** mit der Auftreffposition des Strahls auf der Szintillatorebene x . Die Auslenkung des Strahls auf der Szintillatorebene wird mit b bezeichnet und ist vom Ablenkwinkel ε abhängig (siehe Formel 30 und Formel 31).

Formel 30: Transferfunktion:
$$x(\text{Obj}) = \text{Obj} + b(\text{Obj})$$

Ohne ablenkenden Wassertropfen ist aufgrund der parallel verlaufenden Strahlen die Position x auf dem Szintillator gleich der Position **Obj** auf der Objektoebene. Durch die Präsenz eines Wassertropfens wird der Strahl aus der Ausgangslage um $b(\text{Obj})$ verschoben. In Abb. 30 und Formel 31 ist die Auslenkung b in Zusammenhang mit dem Szintillatorabstand d_s und dem Ablenkwinkel ε gebracht.

Formel 31:
$$b(\text{Obj}) = d_s \cdot \tan(\varepsilon(\text{Obj}))$$

Wird die Abschwächung der Strahlen durch Absorption komplett vernachlässigt, so ist die Helligkeit über die Ableitung der Umkehrfunktion (Formel 32) der Transferfunktion gegeben.

Formel 32: Umkehrfunktion: $Obj(x)$

Für die Helligkeit ist es entscheidend, wie groß der Bereich ist, aus dem von der Objektebene Röntgenstrahlen auf einen bestimmten Bereich der Detektorebene treffen. Ist der Bereich in der Objektebene z. B. doppelt so groß wie der entsprechende Bereich in der Detektorebene, so verdoppelt sich dort die Intensität (unter Vernachlässigung der Absorption). Mathematisch entspricht die Helligkeit der Ableitung der Umkehrfunktion. Damit ist die Helligkeit direkt bestimmbar.

Formel 33: Helligkeit: $\frac{dObj(x)}{dx}$

In Abb. 31 wird der Zusammenhang vom Ablenkwinkel ε und dem Winkel γ , in dem der Strahl die Tropfenoberfläche durchtritt, erläutert. Die Form der Oberfläche wird durch die Funktion $H_2O(Obj)$ beschrieben. Röntgenstrahlen treten durch eine planare Oberfläche in den Tropfen ein und treten durch eine gekrümmte Oberfläche wieder heraus. Bei dieser Konstellation werden die Strahlen nur an einer Grenzfläche abgelenkt, was die Berechnung vereinfacht. Die resultierenden Ablenkwinkel sind so klein, dass keine nennenswerten Abweichungen von einer gespiegelten Anordnung zu erwarten sind. Also ob ein Tropfen von der flachen oder der gekrümmten Oberfläche durchstrahlt wird.

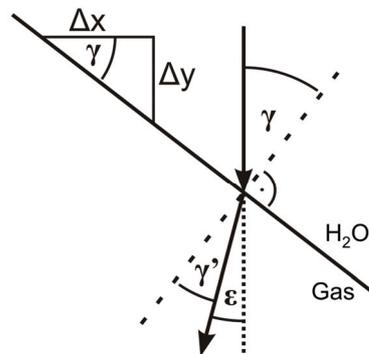


Abb. 31: Die Ablenkung des Röntgenstrahls ε hängt von dem Winkel γ ab, in dem die Wasseroberfläche durchstrahlt wird.

Formel 34 bis Formel 37 zeigen die Abhängigkeit des Ablenkwinkels ε von der Parameterfunktion der Wasseroberfläche $H_2O(Obj)$ auf.

Formel 34: $\varepsilon = \gamma - \gamma'$

Formel 35: $\frac{\sin(\gamma)}{\sin(\gamma')} = n = 1 - \delta$ mit $n_{Gas} = 1$

Formel 36: $\tan(\gamma) = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dH_2O(Obj)}{dObj}$

Formel 37:
$$\varepsilon(Obj) = \arctan\left(\frac{dH_2O(Obj)}{dObj}\right) - \arcsin\left(\frac{\sin(\arctan(\frac{dH_2O(Obj)}{dObj}))}{1 - \delta}\right)$$

Hierbei ist γ der Winkel zur Oberflächennormalen, welcher durch die lokale Steigung ($\Delta y/\Delta x$) der Oberflächenform $H_2O(Obj)$ gegeben ist. Anhand des Brechungsgesetzes (Formel 35) ergibt sich der Winkel des austretenden Strahls zur Oberflächennormalen γ' und damit auch der Ablenkwinkel ε .

Rechenbeispiel

Beispielhaft wird ein halbkugelförmiger Wassertropfen angenommen, der sich an der Kanalrückwand befindet.

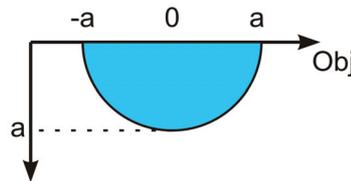


Abb. 32: Es wird ein Wassertropfen an der Kanalwand angenommen und mit einer Halbkreisform parametrisiert.

Die beispielhafte Tropfenparametrisierung wie in Abb. 32 wäre in diesem Fall:

Formel 38:
$$H_2O(Obj) = \sqrt{a^2 - (Obj)^2}$$

Formel 39:
$$\frac{dH_2O(Obj)}{dObj} = \frac{-Obj}{\sqrt{a^2 - (Obj)^2}}$$

Aus der Ableitung folgt der Ablenkwinkel:

Formel 40:
$$\varepsilon(Obj) = \arctan\left(\frac{-Obj}{\sqrt{a^2 - (Obj)^2}}\right) - \arcsin\left(\frac{\sin(\arctan(\frac{-Obj}{\sqrt{a^2 - (Obj)^2}}))}{1 - \delta}\right)$$

Schnell wird klar, dass es für dieses Beispiel schwierig wird, die Umkehrfunktion zu finden. Die Transferfunktion und deren Umkehrfunktion sind in Abb. 33 für dieses Beispiel schematisch dargestellt. Die abgelenkten Strahlen im äußeren Tropfenbereich überlagern sich mit den daneben verlaufenden Strahlen. Durch die endliche Größe des Tropfens und der unstetigen Ableitung ist keine eindeutige Lösung der Umkehrfunktion gegeben.

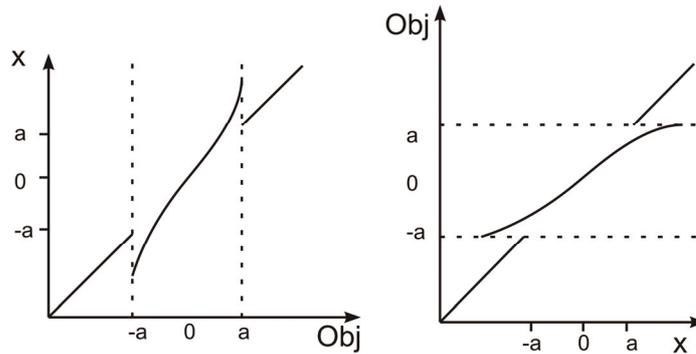


Abb. 33: Schematische Darstellung der Transferfunktion des Beispiels und deren Umkehrfunktion.

Eine analytische Lösung wird es nur für eine sehr eingeschränkte Zahl an Tropfenformen geben. Aus diesen Gründen wird das Beispiel im Folgenden simuliert.

Beispielrechnung

Über die Parameterfunktion $\mathbf{H_2O(Obj)}$ lässt sich jeder Strahlengang mit Formel 37 ausrechnen. Ausgangspunkt ist eine gleichmäßig verteilte, eindimensionale Schar von Strahlen deren Ablenkung berechnet wird. Die Dichte der Strahlen, welche auf die Szintillatorebene treffen, entspricht der Helligkeit an dieser Stelle.

Nun wird mittels eines selbstgeschriebenen IDL-Programms [76] der Verlauf von 10^7 äquidistanten (0,0062 nm Abstand) Strahlen berechnet und die Strahldichte in der Szintillatorebene ermittelt. Auch Absorption wird in den Rechnungen berücksichtigt und jedem Strahl eine individuelle Intensität zugeordnet. In den Berechnungen wird der Sachverhalt ebenfalls auf eine Dimension reduziert, ist aber ohne weiteres mit ausreichend Rechenkapazität auch in zwei Dimensionen berechenbar. Aufgrund der rotationssymmetrischen Form der simulierten Tropfen wurde davon allerdings Abstand genommen.

Im Folgenden wird wieder ein perfekt kugelförmiger Tropfen mit Radius \mathbf{a} angenommen. In Abb. 34 ist ein solcher Tropfen, wie er häufig z. B. an den Kanalwänden zu finden ist, skizziert. Darunter ist dazu beispielhaft eine entsprechende simulierte Helligkeitsverteilung zu sehen, welche ohne Absorption berechnet wurde, um den Effekt der Ablenkung zu verdeutlichen. Die Ablenkwinkel werden, wie oben beschrieben, für einen halben Tropfen ermittelt, der von der planaren Seite her durchstrahlt wird. Die berechneten Winkel werden dann verdoppelt. Bei kleinen Auslenkwinkeln, wie hier von durchgehend unter $0,01^\circ$, ist das eine legitime Vereinfachung.

Auf dem Szintillator werden die Strahlen im Bereich des Tropfens zum Rand hin immer stärker nach außen abgelenkt und treffen auch in den Bereich, der nicht direkt vom Tropfen abgeschattet wird, auf den Szintillator. Am Tropfen vorbeilaufende Strahlen treffen dort ohne Ablenkung auf den Szintillator. Dieser wird dort stärker beleuchtet. Daher kommt es am Rand des Tropfens zu einem charakteristischen Helligkeitsprofil. In Abb. 34 unten lässt sich erkennen, dass es im Randbereich des Tropfens innen zu einer Intensitätserniedrigung und außen zu einer Intensitätserhöhung kommt.

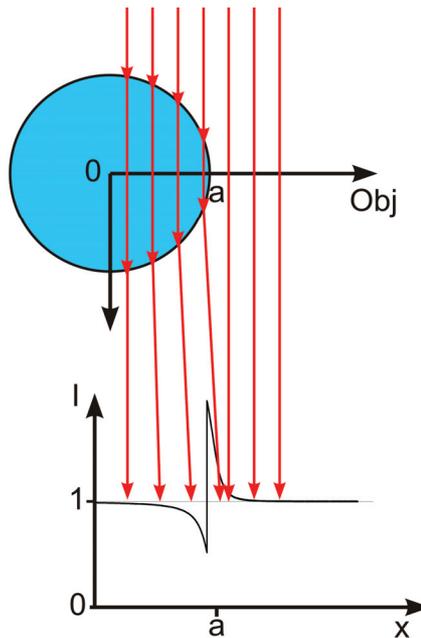


Abb. 34: Beim kugelförmigen Tropfen werden Röntgenstrahlen (rote Pfeile) zum Rand hin stärker ausgelenkt und bewirken eine Helligkeitsverschiebung. (Berechnung ohne Absorption)

Wird nun mittels der Abschwächung auf Wasserdicken zurückgerechnet, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, dann befindet sich am Rand scheinbar mehr Wasser als in der Mitte des Tropfens. Auch findet man direkt neben dem Tropfen scheinbar negative Wasserdicken vor. Will man das Tropfenvolumen mittels Absorption ermitteln, so muss das bedacht werden.

Abschätzung der Reflexion

Bei kompletten Tropfen, welche sich zum Beispiel an einer Kanalwand befinden, könnte unter Umständen auch Reflexion bzw. Totalreflexion eine Rolle spielen. Dies soll nun näher betrachtet werden. Das Phänomen Totalreflexion tritt bei Übergängen vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium auf, was beim Eintritt des Strahls in den Tropfen der Fall ist. Gerade im Randbereich des Tropfens treten quasi unendlich flache Winkel auf, unter denen Röntgenstrahlen auf die Wasseroberfläche treffen.

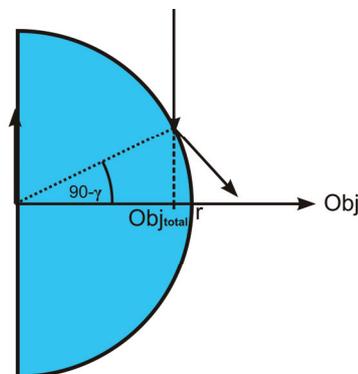


Abb. 35: Auch eine Totalreflexion an der Tropfenoberfläche könnte zu der beobachteten Umrandung der Wassertropfen beitragen.

Wenn der auftreffende Strahl im kritischen Winkel auf den Tropfen trifft, würden die transmittierten Strahlen parallel zur Oberfläche verlaufen. In diesem Fall ist $\sin(\gamma')=1$. Gleichzeitig gilt:

Formel 41:
$$\frac{\sin(\gamma)}{\sin(\gamma')} = \frac{n}{1}$$

Wobei γ der Winkel ist, in dem der Röntgenstrahl auf die Tropfenoberfläche trifft und γ' des transmittierten Strahles. Aus dem geometrischen Zusammenhang aus Abb. 35 ergibt sich damit:

Formel 42:
$$1 - \delta = n = \sin(\gamma) = \cos(90 - \gamma) = \frac{Obj_{total}}{r}$$

Formel 43:
$$\delta = \frac{r - Obj_{total}}{r}$$

Wobei \mathbf{x}_{total} die Position bezeichnet, ab der Totalreflexion auftritt, der kritische Winkel also erreicht ist. Bei Strahlenergien von 15-20 keV ist δ allerdings so klein, dass selbst bei einem Tropfen mit 200 μm Radius in der Projektionsansicht nur die letzten 0,0002 μm vom Rand ($\mathbf{r} - \mathbf{x}_{total}$) total reflektiert würden.

Auch wenn der Strahl nur zum Teil reflektiert wird, könnte es zumindest in abgeschwächter Form zu einem ähnlichen Effekt kommen.

Formel 44:
$$r_s = \frac{\cos(\gamma) - n \cos(\gamma')}{\cos(\gamma) + n \cos(\gamma')}$$

Formel 45:
$$r_p = \frac{n \cos(\gamma) - \cos(\gamma')}{n \cos(\gamma) + \cos(\gamma')}$$

Allerdings wird nach den Reflexionsformeln (Formel 44 und Formel 45, für den reflektierten Anteil an senkrecht \mathbf{r}_s und parallel \mathbf{r}_p polarisierten Röntgenphotonen) selbst bis zu den letzten 0,05 μm zum Rand des Tropfens hin nicht einmal 1% reflektiert. Bei Pixelgrößen von etwa 2 μm spielt dieser Effekt folglich keine Rolle und wird vernachlässigt. Somit ist Refraktion der dominierende Effekt.

Vergleich mit experimentellen Werten

Es wird nun der Helligkeitsverlauf aus real gemessenen Daten mit der Beispielrechnung gegenüber gestellt. Bei radiographischen Messungen ist allerdings die Krümmung eines Tropfens entlang der Strahlrichtung nur abschätzbar. Unter der Annahme, dass der Tropfen aus Abb. 28 (auf Seite 42) eine ähnliche Krümmung entlang der Strahlrichtung aufweist wie es in der Bildebene erkennbar ist, kann man von einem Oberflächenkrümmungsradius von

etwa $200\ \mu\text{m}$ ausgehen. In Abb. 36 ist ein Verlauf im Randbereich zu sehen, der entsteht wenn entlang der gelben Linie in Abb. 28 die ermittelte Wasserdicke aufgetragen wird. Ein so abrupter Übergang vom dunklen zum hellen Rand wie in Abb. 34 auf Seite 47 ist in den Bilddaten nicht zu finden, da das optische System eine gewisse Unschärfe entsprechend der Qualität der optischen Abbildung und Pixelgröße aufweist. Um Experiment und Simulation besser miteinander vergleichen zu können, werden die simulierten Daten mit einer Gaußkurve mit $4\ \mu\text{m}$ Halbwertsbreite (entspricht in etwa 2 Pixeln) gefiltert.

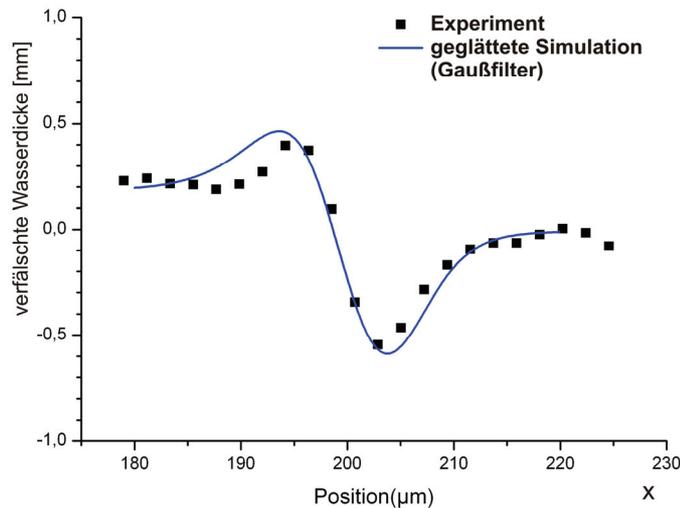


Abb. 36: Die Randüberhöhung für einen Tropfenradius von $200\ \mu\text{m}$ bei einer Distanz zum Detektor von $90\ \text{mm}$ stimmt mit der gefilterten Simulation überein.

Der simulierte Verlauf stimmt gut mit den experimentellen Daten für diesen Parametersatz überein.

Abstandsvariationen

Je nach Zelldesign und Anschluss der Versorgungsleitungen sind teilweise nur recht große Abstände zum Szintillator möglich, die bis zu $110\ \text{mm}$ betragen können.

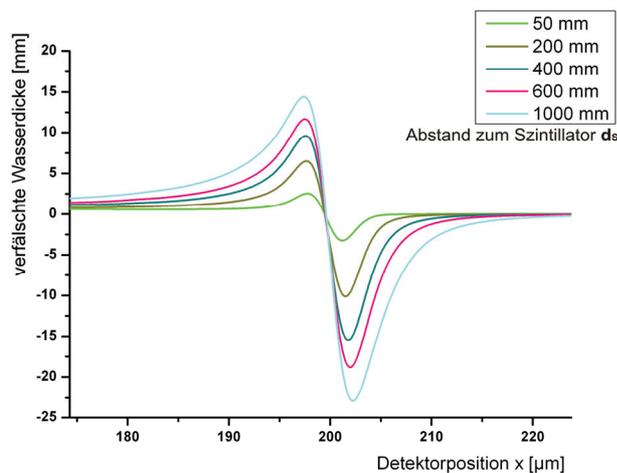


Abb. 37: Tropfenrand für mehrere Abstände zum Szintillator bei einem Tropfenradius von $200\ \mu\text{m}$ und einer Energie von $30\ \text{keV}$.

In Abb. 37 sind simulierte Verläufe exemplarisch für 5 verschiedene Abstände von 50 bis 1000 mm bei 30 keV aufgetragen. Dabei fällt auf, dass sowohl der Bereich der Randüberhöhung mit größerem Abstand anwächst aber auch, dass der quantifizierte Wert der Wasserdicke auf der inneren Seite des Tropfenrandes abweicht. Dies hängt damit zusammen, dass sich durch die Strahlablenkung ein Intensitätsanteil vom Innern des Tropfens nach außen verlagert, was einer scheinbar stärkeren Absorption und damit einer entsprechend höheren Wassermenge entspräche. Die höhere Energie hat zur Folge, dass bei einem geringeren Abschwächungskoeffizient und die damit verbundene geringer erwartete Abschwächung eine Strahlablenkung weitaus höheren Einfluss auf die berechnete Wasserdicke hat (15 keV: $1,51 \text{ cm}^{-1}$; 30 keV: $0,384 \text{ cm}^{-1}$). Die Amplitude des Randeffektes nimmt also mit steigender Energie zu.

Bei den Graphen in Abb. 37 fällt auf, dass am Randbereich die negative Wassermenge außerhalb größer ist als die positive Menge innerhalb des Tropfens. Dies hat mit dem Logarithmus in der Umrechnung in Wasserdicken zu tun (siehe Formel 15 auf Seite 16). Die Information über die Absorption ist in den dividierten Bildern aber immer noch enthalten. Wenn z. B. die Wassermenge eines Tropfens quantifiziert werden soll, muss in den dividierten Bildern über einen Bereich das Grauwertmittel bestimmt werden. Dieser Bereich muss groß genug gewählt werden, um auch die abgelenkten Strahlen einzufangen. Erst dann wird die Wassermenge über die Größe des Bereiches und dem Grauwertmittel mit dem inversen Lambert-Beer Gesetz ermittelt. Wichtig ist also, die Durchschnittswerte in dem entsprechenden Bereich zu bestimmen, bevor Formel 15 angewendet wird.

5.1.6 Variation des Abstandes bei der Tomographie

Der Effekt der Refraktion, wie er in Radiogrammen vorgefunden wird, hat ebenfalls Einfluss auf tomographische Messungen. Die oben beobachtete Randüberhöhung in den Projektionen überträgt sich durch die Rekonstruktion in den 3D-Datensatz und verfälscht die Verteilung der Abschwächungskoeffizienten $\mu(x,y,z)$. In Abb. 38 ist ein tomographischer Ausschnitt und ein vergrößertes Detail der Tomo-Zelle II jeweils bei Szintillatorabständen von 40, 110, 180 und 250 mm gezeigt. Je größer der Abstand der Zelle zum Szintillator, desto kontrastreicher wirkt das Bild. Bei größeren Abständen werden einzelne GDL-Fasern heller und erhalten eine dunkle Umrandung. Bei dem geringsten Abstand von 40 mm hebt sich die Struktur der GDL auf den ersten Blick scheinbar kaum von der Umgebung ab.

Das Entscheidende ist allerdings das Profil der Übergänge vom Material zum Freiraum. Denn die Umrandung erhöht zwar die Sichtbarkeit in der subjektiven Wahrnehmung, es ist aber wichtig zu wissen, wie genau die Bildinformation verändert wird. In Abb. 39 sind exemplarisch zwei markante Stellen ausgewählt. Linienprofile eines Übergangs vom Graphit zum Kanal (Abb. 39b) sowie über eine herausstehende GDL-Faser (Abb. 39c).

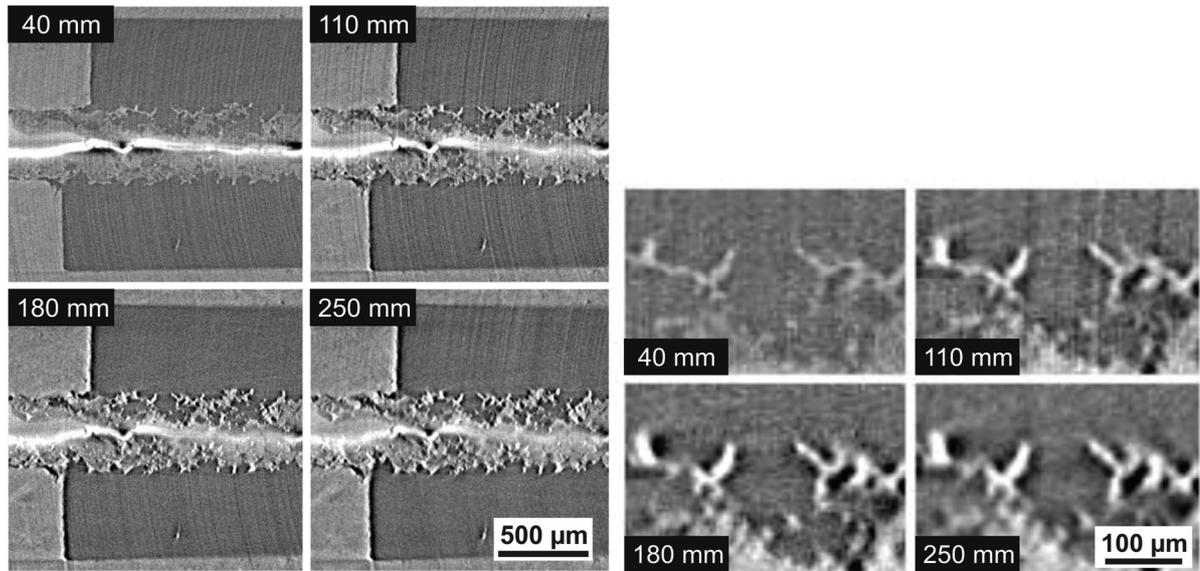


Abb. 38: Links: Tomographieausschnitt der Tomo-Zelle II bei verschiedenen Abständen. Rechts: vergrößerte Detailansicht.

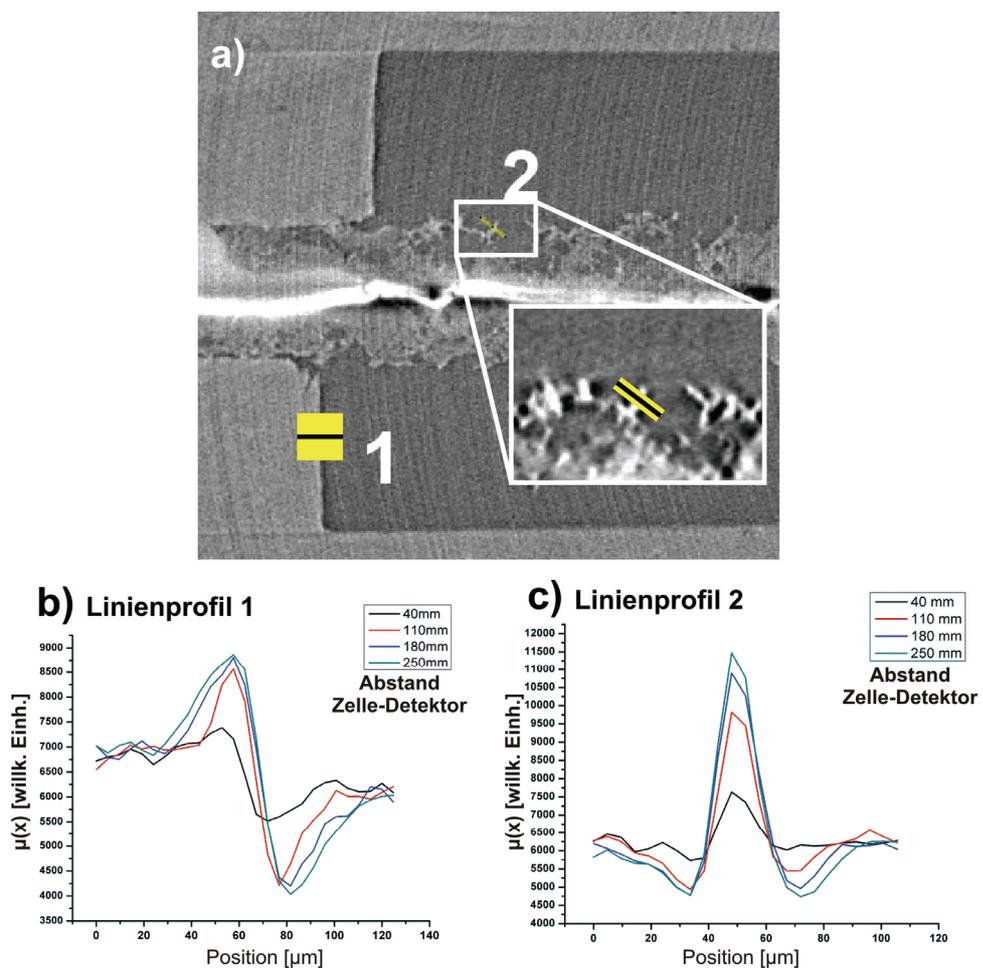


Abb. 39: Profile entlang zweier ausgewählter Linien zeigen diesen Effekt quantitativ. Die Fasern sind zwar besser erkennbar, allerdings wächst auch die scheinbare Dicke der Fasern.

Das Linienprofil 1 (Abb. 39b) zeigt für die Abstände ab 110 mm Szintillatorabstand eine nahezu gleiche Amplitude der Randüberhöhung, lediglich die betroffene Breite des verfälschten Bereiches wächst noch mit steigendem Abstand an. Es ist aber auch eine Verschiebung erkennbar, die einer scheinbaren Ausdehnung des Graphitbereiches entspricht. Dieser Effekt lässt sich auch bei dem Schnitt durch eine einzelne Faser beobachten (Abb. 39c). Der Grauwert innerhalb des Materials wächst mit steigendem Abstand der Zelle zum Detektor an, während die Grauwerte in der Umgebung unterhalb des Niveaus des Freiraums absinken. Hier lässt sich die Gefahr der Fehlinterpretation von strukturellen Details gut erkennen. Soll nun ein Materialvolumen anhand eines Schwellwertes bestimmt werden, so ist zu beachten, dass es durch größere Detektorabstände zu einem scheinbaren Anwachsen des Materialanteils kommt.

Die in dieser Arbeit gezeigten tomographischen Messungen wurden alle mit einem mittleren Abstand von 40 mm zum Detektor durchgeführt. Dadurch, dass die Kabel und Schläuche von der Zelle entfernt werden, ist diese kurze Distanz möglich. Bei radiographischen Messungen während des Betriebes benötigen die Kabel und Schläuche allerdings mehr Platz an der Zelle, so dass der Abstand zum Detektor meist auf 70 mm (TP-Zelle, IP-Zelle) bzw. 110 mm (Tomo-Zelle I und II) vergrößert werden musste. Daher ist dieser Effekt bei Tomographien weitaus unkritischer und wirkt sich dort kaum auf Quantifizierungen aus.

5.1.7 Tomographie mit erweitertem Sichtfeld

Bei der Planung des Zelldesigns für tomographische Untersuchungen sind immer Restriktionen zu beachten und es müssen Kompromisse eingegangen werden. Einer der größten Kompromisse ist die Größe der tomographierbaren Zellen, da diese aus Gründen der Rekonstruierbarkeit immer komplett ins Sichtfeld passen sollten. In der realen Anwendung im stationären Bereich oder im Automobilsektor werden jedoch ganze Brennstoffzellenstacks mit jeweils $100 \times 100 \text{ mm}^2$ aktiver Einzelzellfläche oder größer eingesetzt. Ein solcher Stack lässt sich aufgrund seiner Größe und ungenügenden Durchstrahlbarkeit nicht tomographieren. Stattdessen kommt bei den Untersuchungen eine Miniaturbrennstoffzelle (Tomo-Zelle I und II) zum Einsatz, die im visualisierten Bereich mit 18 mm Querschnitt bei einer Pixelgröße von $4,8 \mu\text{m}$ komplett ins Sichtfeld passt. Für die maximal mögliche Qualität der Tomogramme sind somit die Zellgröße sowie die Pixelanzahl des verwendeten Detektors ausschlaggebend. Radiographische Messungen dieser Zellen können sich auf einen Ausschnitt konzentrieren und somit auch mit feinerer Pixelauflösung erstellt werden.

Genauer betrachtet lässt sich allerdings die Größenbeschränkung bei einer Tomographie mit Parallelstrahl um den Faktor zwei erweitern. Wenn nur die zum Beispiel linke Hälfte der Zelle im Bildausschnitt abgebildet wird, dafür die Zelle aber bei der Tomographie um 360° gedreht wird, werden genauso viele Informationen gesammelt, als wenn die komplette Zelle im Bild zu sehen ist und lediglich um 180° rotiert. So lässt sich also die Zelle mit 18 mm Querschnitt mit einem $8,8 \times 5,9 \text{ mm}^2$ Bildausschnitt bei einer Pixelgröße von $2,17 \mu\text{m}$ untersuchen, ohne dass große Teile der Zelle am linken Rand des Bildausschnitts herausdrehen.

Dafür wird die Brennstoffzelle mittig auf die Drehachse positioniert und die Drehachse samt Zelle an den rechten Rand des Sichtfeldes gefahren. Wird nun die Zelle auf dem Drehtisch rotiert, bleibt die Zellmitte stets am rechten Bildrand wie in Abb. 40 für zwei Projektionen dargestellt. Hier wird ausgenutzt, dass bei einer kompletten Drehung um 360° jeder Zellteil zumindest einmal im Bild zu sehen ist.

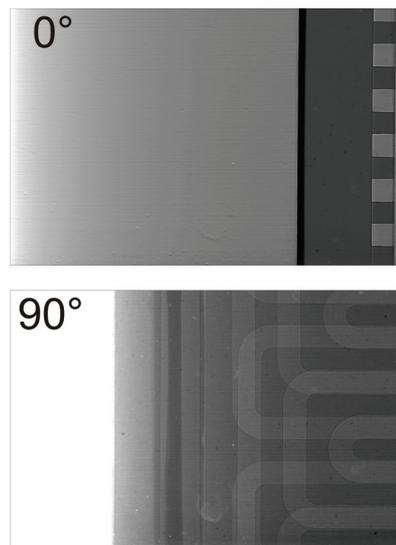


Abb. 40: Auch mit einer nur zur Hälfte im Bild befindlichen Brennstoffzelle lässt sich eine tomographische Rekonstruktion realisieren.

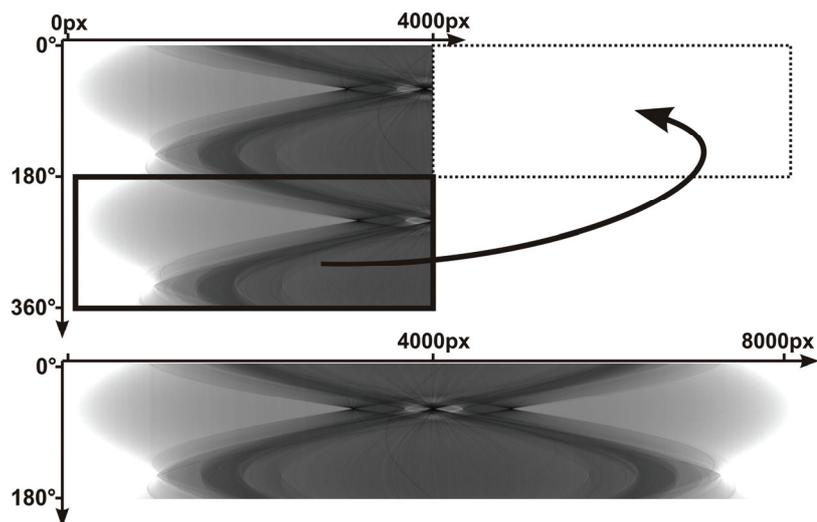


Abb. 41: Die Sinogramme müssen zuerst bearbeitet werden und können anschließend mit dem Rekonstruktionsprogramm Octopus als 180°-Messung der gesamten Zelle zur Rekonstruktion genutzt werden.

Bei einer solchen Messung besitzen die Sinogramme eine abweichende Form von den üblichen 180°-Messungen. Wie in Abb. 41 skizziert, müssen die 360°-Sinogramme der Form der 180°-Sinogramme angepasst werden, um korrekt mit dem Rekonstruktionsprogramm Octopus verarbeitet werden zu können. Die untere Hälfte eines Sinogramms wird gespiegelt an die obere angesetzt. Dies entspricht einem Sinogramm einer 180°-Messung mit quasi verdoppelter Detektorbreite, bei der die Zelle komplett ins Bild passt. Auf diese Weise wurde mit dem 4008 Pixel breiten Detektor und einer Pixelgröße von $2,17 \mu\text{m}$ ein 7700 Pixel breites Sinogramm erzeugt, mit dem eine Schicht mit einer Auflösung von 7700×7700 Pixeln, also über 50 Megapixel, rekonstruiert wurde. Abb. 42 a-e zeigen die enormen Ausmaße auf. Die Zelle hat allerdings einen maximalen Querschnitt von 18 mm, während das virtuelle Sichtfeld lediglich etwa 17 mm misst. Daher dreht die Zelle unter einem gewissen Winkelbereich aus dem Bild heraus, was auch lokale Tomographie genannt wird. Das hat eine Abdunklung zum

Rand der rekonstruierten Schicht zur Folge. Wie in Abb. 42b-e ersichtlich, hat das auf die inneren Bereiche keinen signifikanten Einfluss. Da sich der interessante Bereich auf die Schichtmitte beschränkt, stellt das hier kein großes Problem dar.

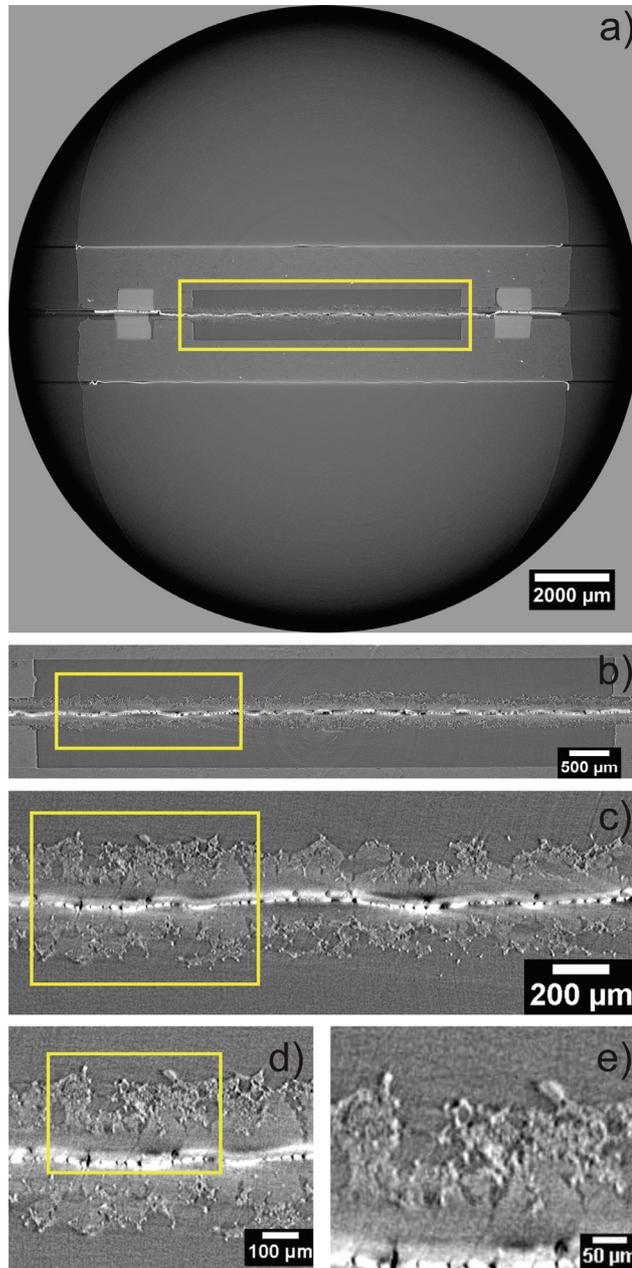


Abb. 42a: Einzelne komplett rekonstruierte Schicht der Tomo-Zelle II mit $7700 \times 7700 \text{ Pixel}^2$ bei $2,17 \mu\text{m}/\text{Pixel}$. Diese Schicht hat eine Auflösung von über 50 Megapixel. Ein Rausdrehen der äußeren Zellkomponenten aus dem Sichtfeld hat eine Randabschattung zur Folge. Gelb markiert ist der Ausschnitt der im jeweils nächsten Bild gezeigt ist. **b:** Der aktive Bereich in dem während des Betriebes Wasser auftritt. **c:** Ausschnitt des aktiven Bereichs. **d:** Besonders MPL und GDL sind gut darstellbar. **e:** Selbst einzelne GDL-Fasern sind gut aufgelöst.

Für die Auswertungen ist nicht der komplette Zellquerschnitt relevant. Der Ausschnitt aus Abb. 42b zeigt den interessanten Bereich, der komplett über 1500 Schichten rekonstruiert wurde. Obwohl nur dieser relativ kleine Teil der Zelle studiert wird, muss dennoch die gesamte Zelle tomographiert werden. Das kompakte Zelldesign ist eine der größten Herausforderungen im Design. Dennoch wird ein großer Teil der Zelle für Dichtungen und

die Verpressung benötigt. Und hier liegt einer der größten Vorteile der hier vorgestellten Messmethode. Die Zelle lässt sich mit einer Pixelgröße von $2,17 \mu\text{m}$ relativ hochauflösend radiographieren und direkt im Anschluss tomographieren, ohne zwischendurch die Auflösung ändern zu müssen, ein Schritt, der jedes Mal viel Messzeit kostet. Nachteilig ist, dass das rekonstruierte Volumen in der Höhe unverändert bleibt, also bei 7700×7700 Pixeln bei einer Messung maximal lediglich 2672 Schichten erreicht werden, was mit der erwähnten Pixelgröße einem Volumen von $17,6 \times 17,6 \times 5,9 \text{ mm}^3$ entspricht. Somit wird eher eine flache Scheibe aus dem Objekt tomographiert, was je nach Fragestellung meist völlig ausreichend ist.

Nachteil bei der Methode ist die relativ lange Messzeit. Der Bildbereich, in dem sich der interessante Zellbereich befindet, und die Projektionsanzahl sollte dem Abtasttheorem von Nyquist und Shannon (Formel 20) entsprechen. Zum Beispiel sollten für den inneren, interessanten Teil der Zelle (Abb. 42b), der etwa 4000 Pixel breit ist, theoretisch mindestens 6000 Projektionen aufgenommen werden. Dieses Kriterium würde extrem lange Messzeiten zur Folge haben, weswegen die Projektionsanzahl auf Kosten der Bildqualität in den Randbereichen der Zelle reduziert wurde. Zu lange Messzeiten würden zu einem erhöhten Risiko von Wassertropfenbewegungen in der Zelle während dieser Zeit führen. Eine verminderte Qualität des rekonstruierten Volumens wäre die Folge.

Wie stark sich die Bildqualität bei Reduktion der Projektionsanzahl verringert, wird im Folgenden betrachtet. Die Messung, die in Abb. 42 zu sehen ist, wurde mit 2880 Projektionen aufgenommen und hat 4h 8min gedauert. In der Forschung an Großgeräten ist immer auch das Zeitmanagement zu beachten, was die Frage aufwirft, wie viel Messzeit man mindestens für das gewünschte Ergebnis investieren muss. Abb. 43 zeigt die Bildqualität in einem äußeren Ausschnitt des interessanten Bereiches, die man bei einer Reduzierung der genutzten Projektionsanzahl erhält. Somit lässt sich die Bildqualität bei geringerer Messzeit abschätzen. Bei Nutzung jeder zweiten Projektion zum Beispiel hätte diese Messung entsprechend 2h 4m gedauert, wie der Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Durch Reduktion der für die Rekonstruktion genutzten Projektionen wird eine kürzere Messzeit simuliert.

Zeit	Projektionen	
4h 08min	2880	real gemessen
2h 04min	1440	Simulation
1h 23min	960	Simulation
1h 02min	720	Simulation

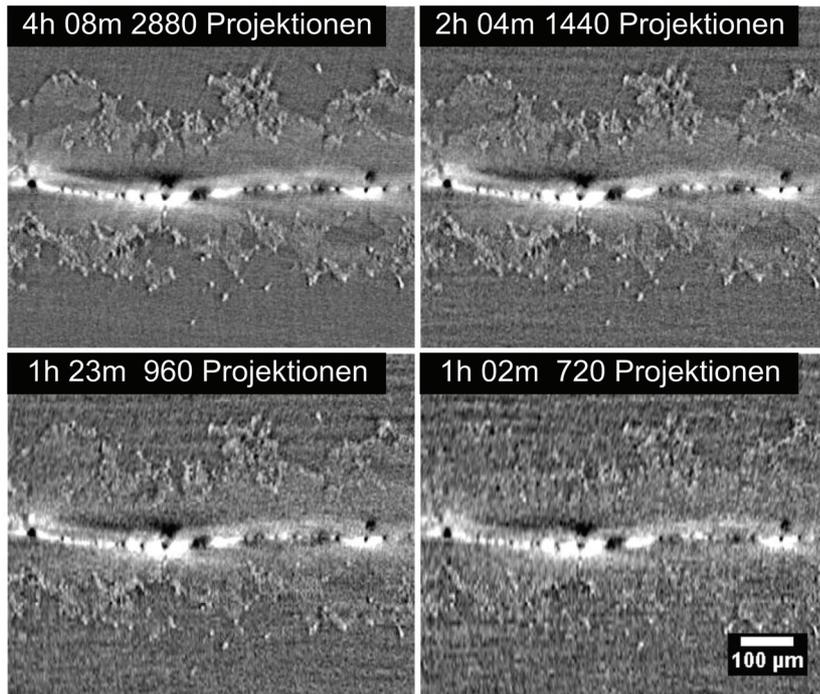


Abb. 43: Mit einer künstlichen Reduktion der zur Rekonstruktion genutzten Projektionen kann die Qualität bei weniger Messzeit abgeschätzt werden, denn lange Messzeiten sind in der Großgeräteforschung unerwünscht.

Die Qualität unterhalb von 1440 Projektionen (ca. 2h Messzeit) ist in dieser Auflösung nicht zu empfehlen. Wenn für die Tomographie die Auflösungsanforderungen moderater sind, können dafür auch 2×2 Pixel in der Projektion zu einem zusammengefasst werden. In diesem Fall würde sich die nötige Messzeit darüber hinaus nochmals reduzieren, da der CCD-Detektor schneller ausgelesen wird. Diese zusätzliche Zeiteinsparung wurde hier nicht weiter untersucht. Abb. 44 zeigt die Bildqualität für die simulierten Messzeiten von 2 h 4 min und 1 h 2 min, wobei jeweils 4 Pixel zu einem zusammengefasst wurden.

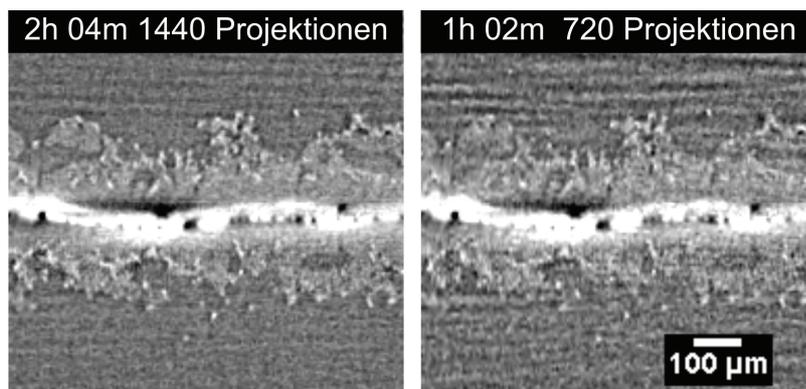


Abb. 44: Werden jeweils vier Pixel zusammengefasst, sinkt zwar die Auflösung, jedoch kommt man mit weniger Messzeit in einen rauschfreieren Zustand.

Ein Teil der in dieser Arbeit gezeigten Brennstoffzellen wurde halbseitig mit $2,17 \mu\text{m}$ tomographiert, wobei jeweils 2×2 Pixel zusammengefasst wurden. Dies verringert nicht nur die Auslesezeit, sondern senkt darüber hinaus die nötige Belichtungszeit einer Projektion. Der

schnellere Wechsel zu radiographischen Messungen, bei denen mit 2,17 μm Pixelgröße genau der mittlere interessante Bereich ins Bild passt, ist dafür das Hauptargument.

5.2 Wasserentstehung und -verteilung

Die genauere Kenntnis über die reale Entstehung und Verteilung des Wassers in den Zellmaterialien ist nötig, um Transporteigenschaften zu charakterisieren. Dies ermöglicht darauf aufbauende Optimierungen der Zellmaterialien. In diesem Abschnitt werden radiographische und tomographische Messungen vorgestellt. Es werden dynamische *in situ* Beobachtungen der Wasserentstehung in einer IP-Zelle vorgestellt. Zusätzlich werden quasi *in situ* Tomographien gezeigt, welche die 3D-Verteilung des Wassers in der Tomo-Zelle I und II aufdecken. Durch die Kombination mit dynamischen radiographischen Messungen werden Transportprozesse detailliert untersucht.

5.2.1 Zeitliche Entwicklung der Wasserentstehung

Betrachtet man eine Zelle radiographisch während des Betriebsstarts, so lassen sich die Transportprozesse in der IP-Ansicht am besten erklären. In Abb. 45 sind Messungen einer IP-Zelle gezeigt, bei der im visualisierten Bereich 4 senkrecht angeordnete Kanäle verlaufen. Der Strahl durchläuft die Zelle horizontal und parallel zur aktiven Schicht. Das Foto in Abb. 14 auf Seite 23 zeigt eine solche Zelle. Im visualisierten Ausschnitt befinden sich im Bereich der Strömungsfelder vier Kanäle und mehrere Stege hintereinander, die im Mittel etwa einen Abstand von 70 μm zum Detektor hatten. Die aktive Zellfläche betrug lediglich 3,9 cm^2 .

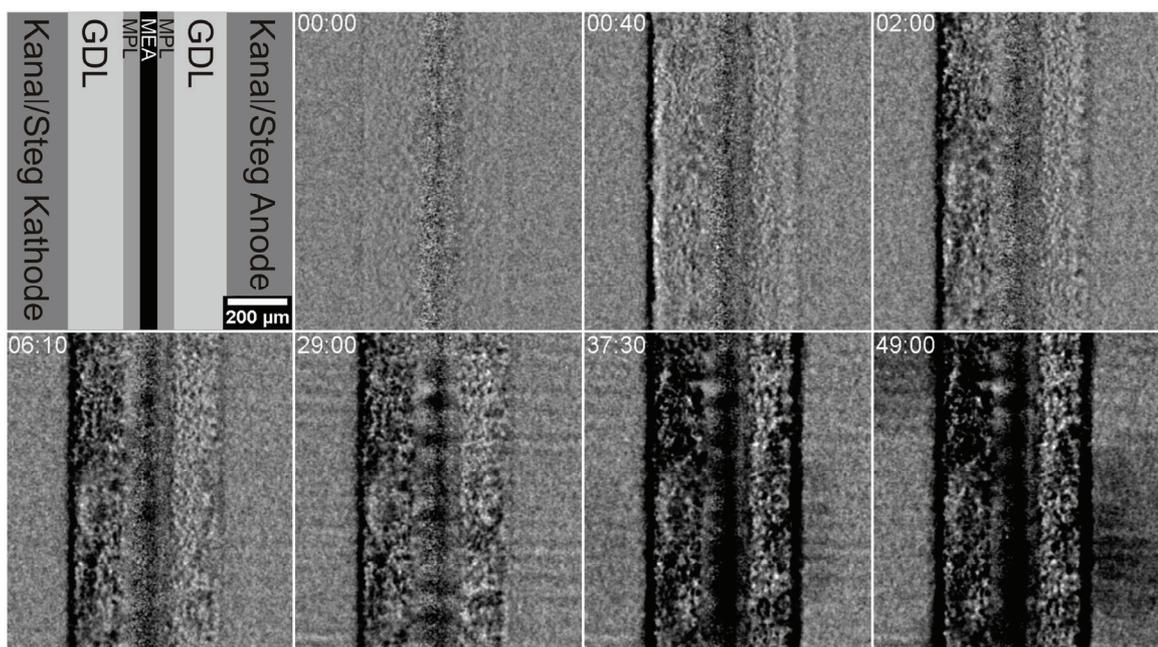


Abb. 45: (Kathode links, Anode rechts) Startprozess einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle

Abb. 45 zeigt den visualisierten Ausschnitt der Zelle zu verschiedenen Zeiten des Betriebsstarts, nachdem die Stromstärke von 0 auf 1 A/cm^2 erhöht wurde. Die Versorgungsgase wurden mit Volumenströmen von 0,6 slm (Liter pro Minute; Volumenstrom bezogen auf 1 bar Druck) Wasserstoff und 1,5 slm Luft in die Zelle geleitet. Die Radiogramme während des Betriebes wurden durch ein Radiogramm der Zelle im trockenen (Referenz-) Zustand dividiert, so dass die Abschwächung des entstehenden Produktwassers entsprechende Bildbereiche abdunkelt. Eine Skizze ist der Bilderreihe vorangestellt, welche die Positionen und Dimensionen der einzelnen Zellkomponenten aufzeigt. In der Testzelle wurde eine Membran der Firma Gore vom Typ 5761 und GDLs der Firma Freudenberg (Typ H2315) eingesetzt, die mit einer MPL ausgestattet waren und im unverpressten Zustand eine Dicke von jeweils $250 \mu\text{m}$ aufweisen.

Zunächst einmal ist schon vor dem Zellbetrieb ein leichtes Rauschen im Bild im Bereich der MEA zu erkennen. Aufgrund hoher Strahlabschwächung durch die platinhaltige Katalysatorschicht haben die Radiogramme dort eine geringe Zählrate. Nach der Division erhält man zwar einen Durchschnittswert von 1, allerdings mit einem geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was sich im Bild bemerkbar macht.

Gestartet wurde der Betrieb mit Versorgungsgasen einer relativen Feuchte von 50 %. Nach 40s Zellbetrieb ist erstes Produktwasser in der Kathoden GDL erkennbar. Ein Großteil davon befindet sich an der Grenze zum Strömungsfeld mit der Bipolarplatte. Im restlichen Volumen der GDL ist zu diesem Zeitpunkt wenig Wasser auszumachen. Am Katalysator entstehendes Produktwasser liegt sowohl flüssig als auch gasförmig vor. Die Zelle wird über die Rückseite des Strömungsfeldes temperiert, so dass die Stegstruktur eine etwas geringere Temperatur [28] aufweist. Sie bietet damit eine Fläche, an der gasförmiges Wasser auskondensieren kann. Mit zunehmender Zeitdauer steigt die Feuchtigkeit in der Kathoden GDL und es sind vermehrte Wasservorkommen zu beobachten. Auch die Membran wird ausgiebig befeuchtet und es findet Diffusion zur Anodenseite statt. Etwa 2 min nach Betriebsstart sind neben den Wasseragglomerationen in der Kathoden GDL auch in der Anoden GDL am Übergang zum Strömungsfeld erste Anzeichen von Wasser erkennbar. 6min 10s nach Betriebsstart ist der Wasseranteil beidseitig weiter angestiegen, wobei auf der Kathodenseite immer noch deutlich mehr Wasser vorhanden ist. Bis zu 29 min nähert sich die Wassermenge der Anodenseite langsam der Kathodenseite an und befindet sich in einem temporären Gleichgewichtszustand, in dem die (flüssig und gasförmig) ausgetragene Wassermenge der produzierten entspricht. Die absolute Wassermenge stagniert nun. Bei 30 min wird die Gasbefeuchtung beidseitig auf 100 % gestellt. Da die Versorgungsgase dadurch schon voll gesättigt sind, wird kein Wasser mehr verdunstet. Das Gleichgewicht verschiebt sich gemäß des veränderten Austauschterms aus Formel 3 und Formel 4 (Seite 7) zu weitaus größeren absoluten Wassermengen. So ist bei 37min 30s schon ein deutlicher Anstieg in der Wassermenge erkennbar. 49 min nach Betriebsstart bilden sich größere Tropfen in den Kanälen auf Anoden- und Kathodenseite, die vom hohen Gasstrom ausgetragen werden.

Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt, lässt sich anhand der Strahlabschwächung die durchstrahlte Wasserdicke berechnen. In Abb. 46 kann man so dem rechten Bild die Wasserverteilung quantitativ entnehmen. In komplett weißen Bereichen (z. B. direkt am Steg) wird mehr als 1,8 mm Wasser durchstrahlt. In den Bereichen der GDL sieht man lokale Inhomogenitäten, die auf die zufällige Füllung einzelner Porenräume schließen lassen.

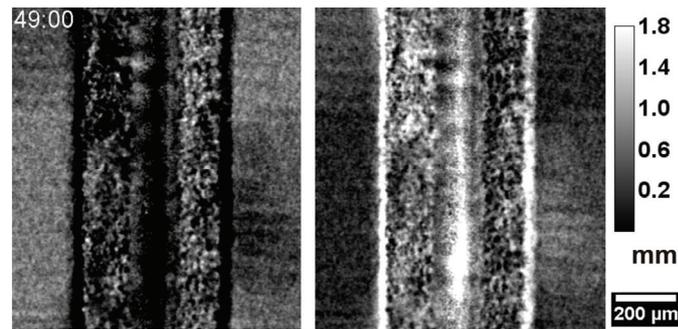


Abb. 46: links: Quotientenbild, rechts: Die inverse Funktion zum Lambert-Beer Gesetz (Formel 15) bietet Zugang zur durchstrahlten Wasserdicke.

Nach Pasaogullari und Wang [32] entsteht durch Kondensation ein verzweigtes Netz, das Wasser in den GDL-Poren miteinander verbindet und in den Kanal leitet, in dem sich Wassertropfen bilden. Durch den Kapillardruck im Innern der hydrophoben GDL wird ein kontinuierlicher Wasserstrom zur GDL-Oberfläche in den Kanal aufrechterhalten. Litster et al. [16] stellen sich den Transport in die GDL fingerartig vor, wodurch viele Wege entstehen, die irgendwo in der GDL enden. Sobald an einer Stelle ein Durchbruch zur Oberfläche stattfindet, ziehen sich die anderen zurück. Bazylak et al. [94] finden in *ex situ* Experimenten mit GDLs wechselnde Durchbruchpositionen zur Oberfläche und führen das auf ein dynamisch untereinander verbundenes Netzwerk aus Wasseragglomerationen innerhalb der GDL zurück. Dagegen wurde 2007 von Manke et al. [65] ein diskreter eruptiver Transport von GDL-Porenräumen in den Kanal *in situ* nachgewiesen.

5.2.2 3D-Wasserverteilung in der GDL und im Kanal

Die Bilderreihe in Abb. 45 zeigt die Prozesse in einer projizierten Ansicht. Das heißt die Abschwächung wird entlang der Röntgenstrahlen aufsummiert dargestellt. Der genaue Verlauf von Transportpfaden sowie die Porengeometrie der GDL und die Wasserverteilung darin sind damit nicht zugänglich. Tomographisch lässt sich allerdings die gesamte 3D-Struktur erfassen.

Im Folgenden werden Messungen der Tomo-Zelle I mit einer SGL 10BC GDL und einer Nafion 112 Membran vorgestellt, siehe auch Abschnitt 4.1.2. Die Zelle wurde zunächst während des Betriebes mit 160 mA/cm^2 und trockenen Versorgungsgasen radiographisch in einem Abstand von 70 mm zum Detektor untersucht. Das beobachtete Wasser ist dann in jedem Fall in der Zelle entstanden. Danach folgte eine quasi *in situ* Tomographie. Dafür wurde der Zellbetrieb eingestellt, indem die elektrische Last und die Gaszufuhr abgeschaltet wurden. Des Weiteren wurden die Schläuche für die Versorgungsgase abgenommen und die Anschlüsse abgedichtet. Dies verhinderte ein Austrocknen der Zelle durch Verdunstung. Die aktuell vorherrschende Wasserverteilung wurde so konserviert und konnte tomographisch im Abstand von 40 mm zum Detektor untersucht werden. Im Laufe von $15\text{-}20 \text{ min}$ kühlte die Zelle von 50° C auf Umgebungstemperatur ($20\text{-}25^\circ \text{ C}$) ab. Dadurch kommt es zur Kondensation der Feuchtigkeit. Da es sich nach dem Verschließen der Anschlüsse allerdings um ein geschlossenes System handelt, konnte nur die in der Zelle verbliebene Feuchtigkeit kondensieren. Beim Herabsenken der Temperatur von 50° C (82 g/m^3 absolute Luftfeuchte) auf 25° C (23 g/m^3) kann vom vorhandenen Freiraum nur etwa ein Volumenanteil von unter

0,006 % zu flüssigem Wasser auskondensieren. Da dieser Anteil unterhalb der Nachweisgrenze liegt, kann dieser Effekt vernachlässigt werden. Für die Rekonstruktion wurden 1800 Projektionen mit einer Pixelgröße von $4,8 \mu\text{m}$ mit jeweils 1 s Belichtungszeit aufgenommen.

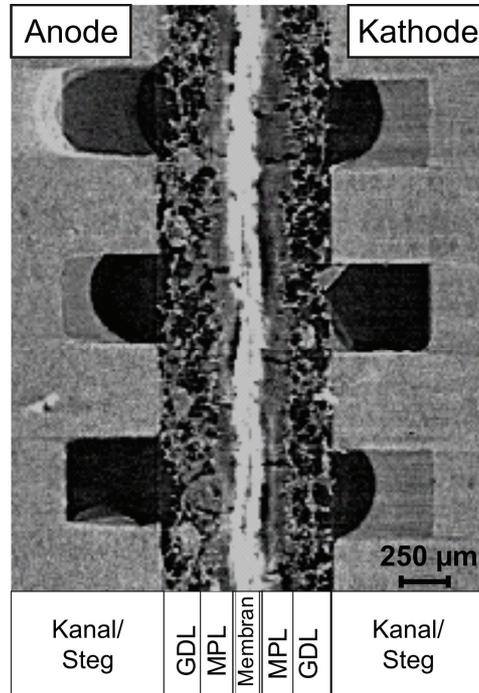


Abb. 47: Senkrechter Querschnitt durch die Tomo-Zelle I zeigt Wasseransammlungen im Kanal. Größere Mengen befinden sich auf der GDL abgewandten Seite.

Abb. 47 zeigt einen senkrechten Querschnitt durch die Zelle. In dieser Ansicht sind alle Komponenten sichtbar. Neben größeren Agglomerationen in den Kanälen sind auch vereinzelte Porenräume der GDLs mit flüssigem Wasser besetzt. Bei den Ansammlungen in den Kanälen ist auffällig, dass sich diese meniskusförmig auf den GDL abgewandten Seiten befinden. Damit können die zugeführten Gase über die GDL strömen und die Zelle weiterhin versorgen. Dynamische Messungen zeigen, dass solche Ansammlungen meist vom Gasstrom durch die Kanäle ausgetragen werden.

In Abb. 48 sind 10 Schnitte durch die Zelle gezeigt, die parallel zu den Zellkomponenten verlaufen. Auf Kathoden- und Anodenseite sind jeweils Schnitte durch die Kanalstruktur des Strömungsfeldes, die GDL direkt neben dem Strömungsfeld, das Innere der GDL, die MPL und die Katalysatorschicht gezeigt. Es kommt Wasser sowohl auf Kathoden- als auch Anodenseite vor. Nach ausreichend langem Betrieb wird Wasser durch Rückdiffusion auf die Anodenseite transportiert. Der Gasstrom auf der Anodenseite ist geringer, da dort fast reiner Wasserstoff eingeführt wird, während auf der Kathodenseite Luft mit lediglich 21% Sauerstoff eingeleitet wird. Es werden zwar doppelt so viele Wasserstoff- wie Sauerstoff-Moleküle umgesetzt, dennoch ist bei gleichen Stöchiometrien auf der Kathodenseite ein mehr als doppelt so hoher Volumenstrom nötig wie auf der Anodenseite. Durch den geringeren Gasstrom werden Wassertropfen im Anodenkanal daher sogar langsamer ausgetragen.

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

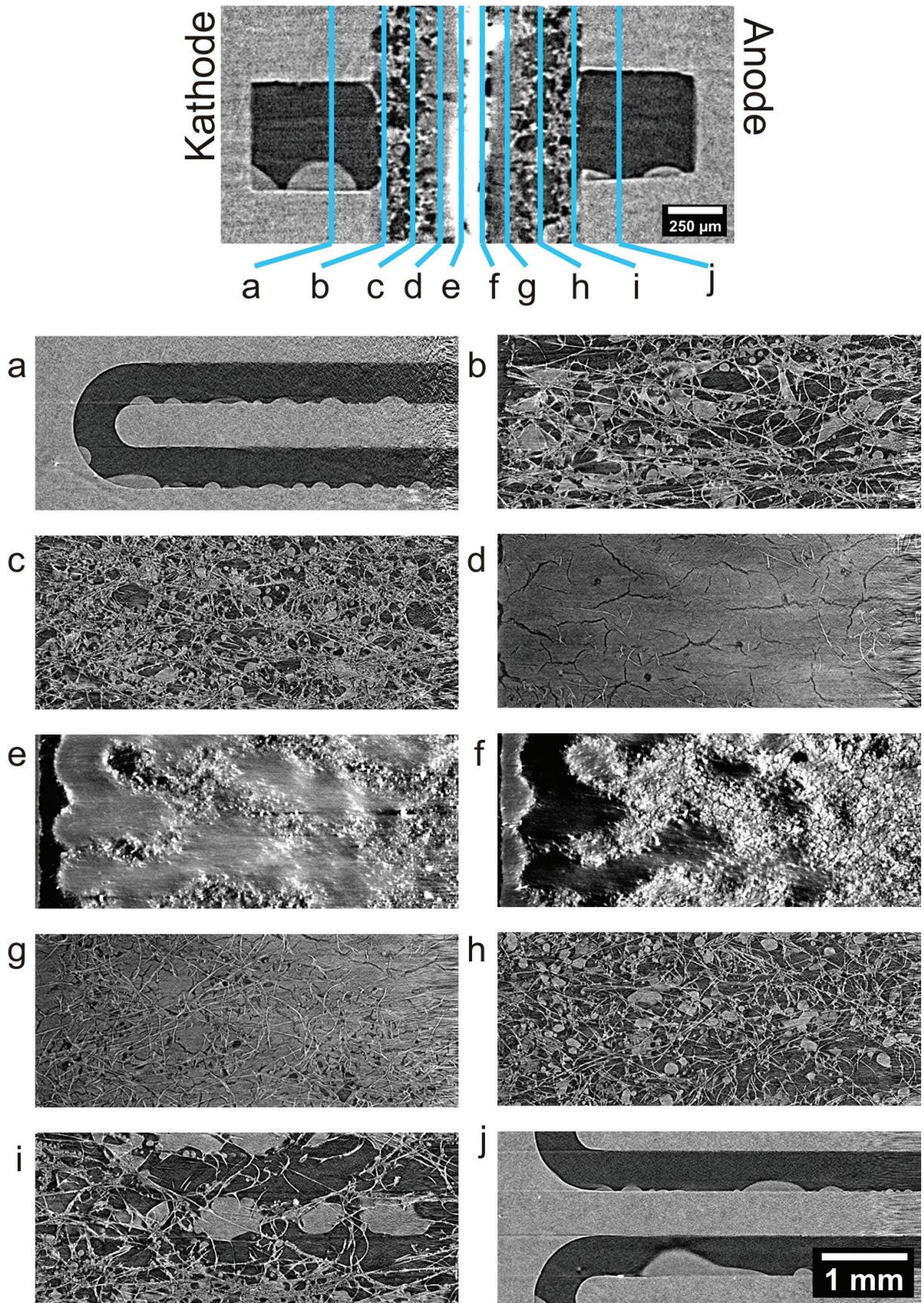


Abb. 48: 10 Detailschnitte durch eine tomographierte Brennstoffzelle an markanten Positionen:
a) Kathodenströmungsfeld, b) GDL am Strömungsfeld, c) GDL, d) MPL, e) Kathodenkatalysatorschicht,
f) Anodenkatalysatorschicht, g) MPL, h) GDL, i) GDL am Strömungsfeld, j) Anodenströmungsfeld

Die Wassertropfen in den Kanälen zeigen deutlichen Gravitationseinfluss und befinden sich jeweils auf der Unterseite des Kanals (Abb. 48a und j). In den Schnitten in der GDL direkt am Strömungsfeld (Abb. 48b und i) sind sehr große zusammenhängende Wasseragglomerationen sichtbar. Insbesondere äußere Bereiche der Zelle abseits der Kanalstruktur (Abb. 48b, rechte Seite) sind zu großen Teilen geflutet. Im Inneren der GDL (Abb. 48c und h) sind nur vereinzelte Porenräume komplett gefüllt. Die Wassertropfen werden meist von GDL-Fasern begrenzt und besitzen eine rundliche Form unterschiedlicher Größe (Eine Größenverteilung des Wassers in der GDL einer Tomo-Zelle II ist in Abb. 54 auf Seite 67 abgebildet). Die Schnitte durch die mikroporöse Lage (Abb. 48d und g) zeigen neben einzelnen GDL-Fasern, welche die MPL durchsetzen, auch willkürlich verteilte Risse mit Längen im Bereich von 1 mm. Etwas seltener sind dagegen runde Löcher in der MPL mit etwa 100 μm Durchmesser. Die Risse spielen für den Wassertransport eine besondere Rolle wie später im Abschnitt 5.3 näher gezeigt wird. Die Schnitte durch die Katalysatorschichten (Abb. 48e und f) werden von Bildartefakten dominiert. Das Platin auf dem Kohlenstoffträger schwächt den Strahl stark ab, so dass die Region um den Katalysator verfälscht rekonstruiert wird und stark überstrahlt. Außerdem sind die Platinteilchen mit einer Größenordnung im Nanometerbereich zu klein um räumlich aufgelöst werden zu können. Daher ist die genaue Morphologie schlecht zu erfassen. Grothausmann untersuchte bis 2011 Platinpartikel auf Kohlenstoffträgern in seiner Dissertation mit dem Titel „Untersuchung von Werkstoffen für die Katalyse mit Elektronentomographie“ [2]. Bei genauerer Betrachtung der Schnitte durch die GDL nahe dem Strömungsfeld (Abb. 48b und i) fällt der Einfluss der Stegstruktur auf. Unter den Stegen agglomeriert mehr Wasser als unter den Kanälen. Im direkten Vergleich des Strömungsfeldes und der Wasseragglomerationen in der angrenzenden GDL wird dies besonders deutlich (Abb. 49).

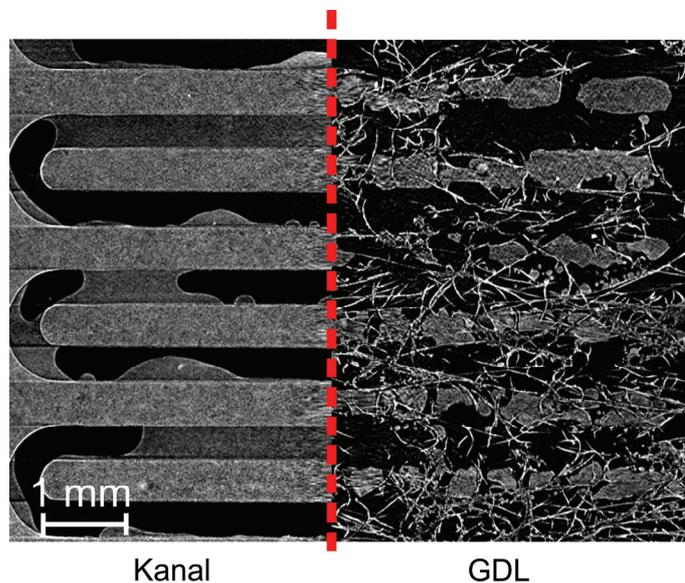


Abb. 49: Direkter Vergleich der Wasserverteilung in der GDL nahe dem Strömungsfeld mit der Kanalstruktur des Strömungsfeldes. Wasser agglomeriert bevorzugt an der Stegstruktur.

Dies lässt sich durch den Einfluss der Gasströmung im Kanalbereich erklären. Wasser wird dort vom Gasstrom erfasst und ausgetragen. Am Steg dagegen hält sich das Wasser und kondensiert dort wegen der geringeren Temperatur aus und ist vom Gasstrom eher geschützt.

Wie schon im Graph in Abb. 5 auf Seite 10 abzulesen, besitzen Graphit und Wasser im für uns relevanten Energiebereich eine nahezu identische Absorption. Das erschwert die

Identifikation gerade bei kleineren Wasseragglomerationen. Bei einigen GDL-Typen hat das eingesetzte Bindermaterial eine ähnliche Form bzw. Struktur, wie es auch bei den Wasseransammlungen beobachtet wird. Eine Unterscheidung der Materialien ist aber essentiell, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Um die Wasserverteilung aus den Zellmaterialien zu extrahieren wird zusätzlich ein Tomogramm der trockenen Zelle aufgenommen. Durch einen Vergleich beider Datensätze wird das Wasser extrahiert. Um das zu erreichen, werden die beiden Tomogramme durch Rotation und Verschiebung in allen drei Raumdimensionen deckungsgleich zueinander ausgerichtet. Dann werden die Datensätze voneinander abgezogen, da die Differenz der Tomogramme der Wasserverteilung entspricht. Allerdings, und das haben frühere Messungen [80] schon gezeigt, dehnt sich im Betrieb die Zellmembran aus. Je nach Betriebszustand kann sie sich um bis zu 60 % relativ zum trockenen Zustand ausdehnen. Dadurch werden die GDLs im festen Gefüge der Zelle zusammengedrückt und vom Strömungsfeld verformt. Diese strukturelle Änderung macht ein großflächiges Ausrichten der Tomographiedatensätze unmöglich. Lediglich Teilabschnitte können zueinander ausgerichtet werden. Um die Ausdehnung zu verringern, werden, bevor das Tomogramm der trockenen Zelle gemessen wird, befeuchtete Gase durch die Zelle geleitet. Somit findet eine Vorbefeuchtung der Membran statt und die darauf folgende Ausdehnung durch den eigentlichen Zellbetrieb wird reduziert.

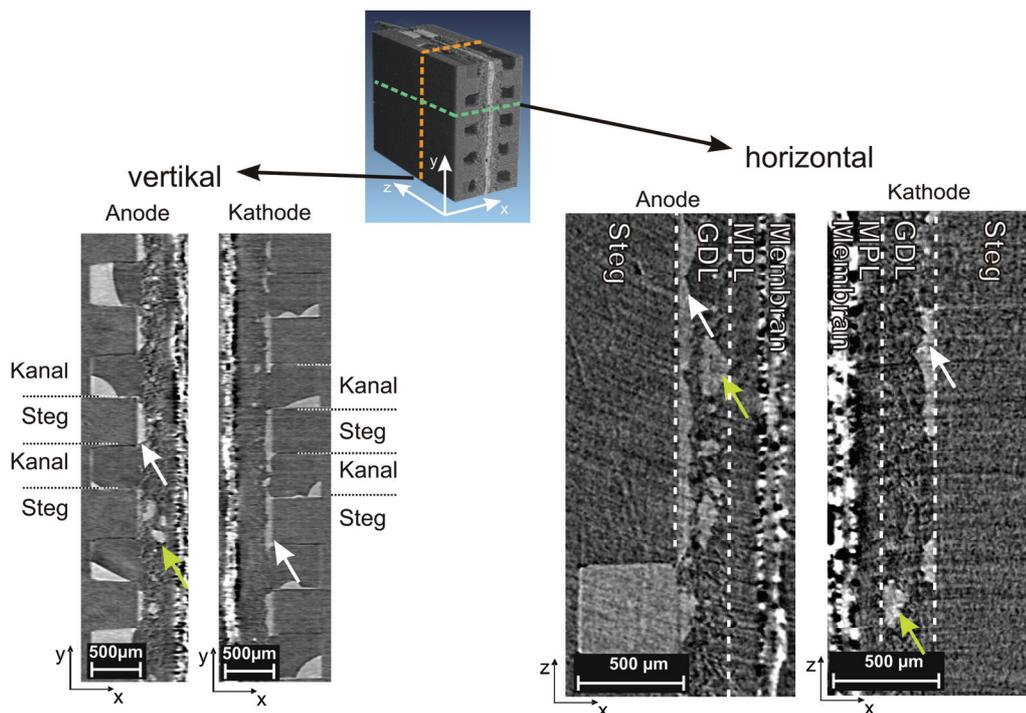


Abb. 50: Extrahierte Wasserverteilung der in Abb. 48 dargestellten Zelle.

Auf diese Art und Weise sind die Schnittbilder aus Abb. 50 entstanden. Die Tomo-Zelle I wurde mit SGL 10BC GDLs und einer Nafion 112 Membran ausgestattet. Diese relativ dicken Komponenten (420 µm GDL/MPL und 50 µm Membran) wurden verwendet, um eine Visualisierung zu vereinfachen. Es ist die Wasserverteilung nach dem Betrieb mit 160 mA/cm² dargestellt. Beispielhaft sind auf Anoden- und Kathodenseite jeweils ein horizontal und ein vertikal verlaufender Schnitt jeweils senkrecht zur aktiven Schicht abgebildet. Zur Orientierung sind in den horizontalen Schnitten die Bereiche der GDL und der MPL durch gestrichelte Linien voneinander abgegrenzt. Durch die Ausdehnung der Membran

durch den Betrieb lassen sich die Datensätze nicht für die komplette Zelle deckungsgleich ausrichten, so dass Anoden- und Kathodenseite getrennt behandelt wurden.

Wasser ist im gesamten Volumen der GDL einfach zu identifizieren (Abb. 50; grüne und weiße Pfeile), während die MPL in den hier gezeigten Schnitten frei von Wasser ist. Auch hier zeigt sich der Effekt, dass sich Wasser in der GDL bevorzugt direkt am Strömungsfeld befindet. Das ist in Abb. 50 mit weißen Pfeilen hervorgehoben.

Durch die Kombination des Datensatzes der trockenen Zelle mit der extrahierten und blau eingefärbten Wasserverteilung im 3D Visualisierungsprogramm VG-Studio Max [95] lässt sich eine sehr anschauliche Darstellung der dreidimensionalen Wasserverteilung in der Zelle erzeugen (Abb. 51). Die Bilder in Abb. 51 entstanden mit der Tomo-Zelle II in Kombination mit einer SGL 25BC GDL/MPL (235 μm Dicke) und Gore Primea 5761 Membran (18 μm) nach dem Betrieb mit 1 A/cm² und zu 100 % befeuchteten Versorgungsgasen. Der Betrieb mit diesen Parametern ist praxisnaher als der Gebrauch von Trockengasen, da die Zelle weniger anfällig für Membranschädigungen ist, die durch Austrocknung hervorgerufen werden. Für die beiden Tomogramme wurden jeweils innerhalb von 1,5 h 1800 Projektionen mit einer Pixelgröße von 4,8 μm aufgenommen. Die Wasseragglomerationen im Kathodenkanal und auch im Bereich der GDL lassen sich bei dieser Vorgehensweise sehr deutlich ausmachen.

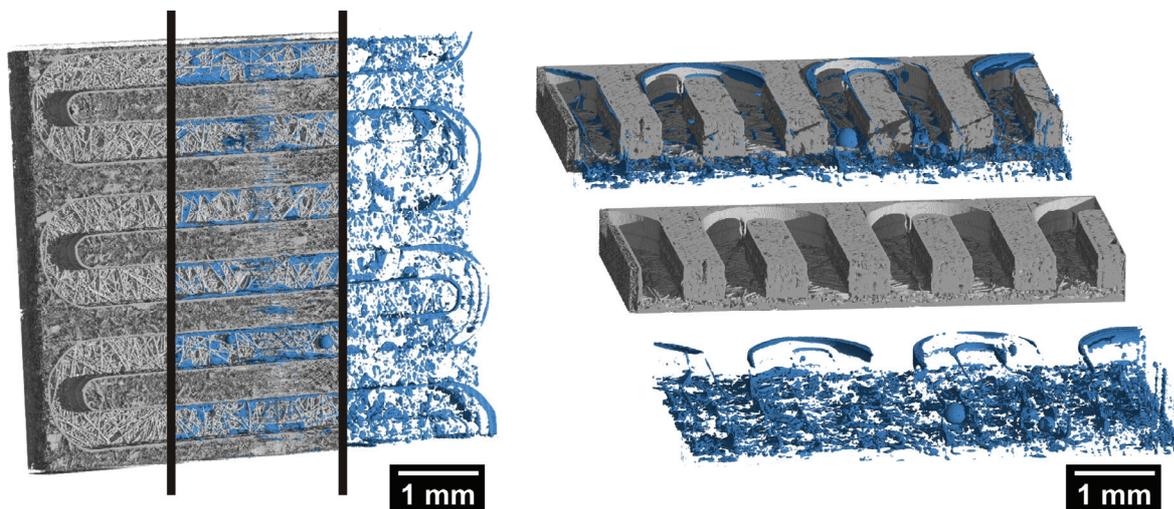


Abb. 51: Die 3D-Wasserverteilung und die Zellstruktur kann separiert betrachtet werden und erlaubt tiefer gehende Untersuchungen.

Die Betrachtung der separierten Wasseransammlungen vermittelt ein gutes Verständnis dafür, wie das Wasser in der Zelle verteilt ist (Abb. 51, rechts unten). Im Kanal schmiegt es sich an die Wände und macht so die Form des Strömungsfeldes erkennbar. Darin befinden sich vereinzelt große runde Tropfen. Im Volumen der GDL ist die Verteilung durch die GDL-Struktur vorgegeben. Das Wasser verteilt sich weiträumig, ist jedoch in seiner lokalen Ausdehnung auf die Porengrößen limitiert.

Die Wassermengen lassen sich nun auch quantitativ auswerten, da jeder Voxel entweder Zellmaterial, Gas oder Wasser zugeordnet werden kann. Dabei zeigt sich, wie schon oben beschrieben, ein starker Einfluss des Strömungsfeldes. In Abb. 52 wurden daher die Wassermengen in 10 Stegbereichen und in 10 Kanalbereichen getrennt voneinander betrachtet. Es ist der Volumenanteil ermittelt, der in einer Ebene von Voxeln parallel zur aktiven Schicht, von Wasser belegt wird. Dieser Volumenanteil wird über den Abstand zur Katalysatorschicht aufgetragen, wie es durch die Grafik auf der rechten Seite angedeutet wird.

Der betrachtete Bereich erstreckt sich von dem Katalysator / MPL-Übergang bis hin zur Rückwand des Strömungskanals.

Der rote Graph bezieht sich auf Bereiche mit Kanal. Es fällt auf, dass mit 30% Volumenanteil die größte Wassermenge am GDL/Kanal-Übergang zu finden ist (Position im Graphen: 140 μm). Weiter tiefer in der GDL fällt der Wasseranteil auf ein lokales Minimum (86 μm) von 13% ab und steigt am Übergang der MPL/GDL leicht um 1,5% auf ein lokales Maximum an, bevor er im Bereich der MPL zum Katalysator hin (Position 0 μm) ganz abfällt. Wie in Abschnitt 5.3.3 näher aufgeführt, befinden sich in der MPL Risse, von denen einige mit Wasser gefüllt sind. Die vereinzelt Tropfen im Bereich des Kanalvolumens (200 - 600 μm) fallen nicht weiter ins Gewicht. Lediglich an der Kanalrückwand (580 μm) nehmen Wasseragglomerationen einen Anteil von 5 % ein.

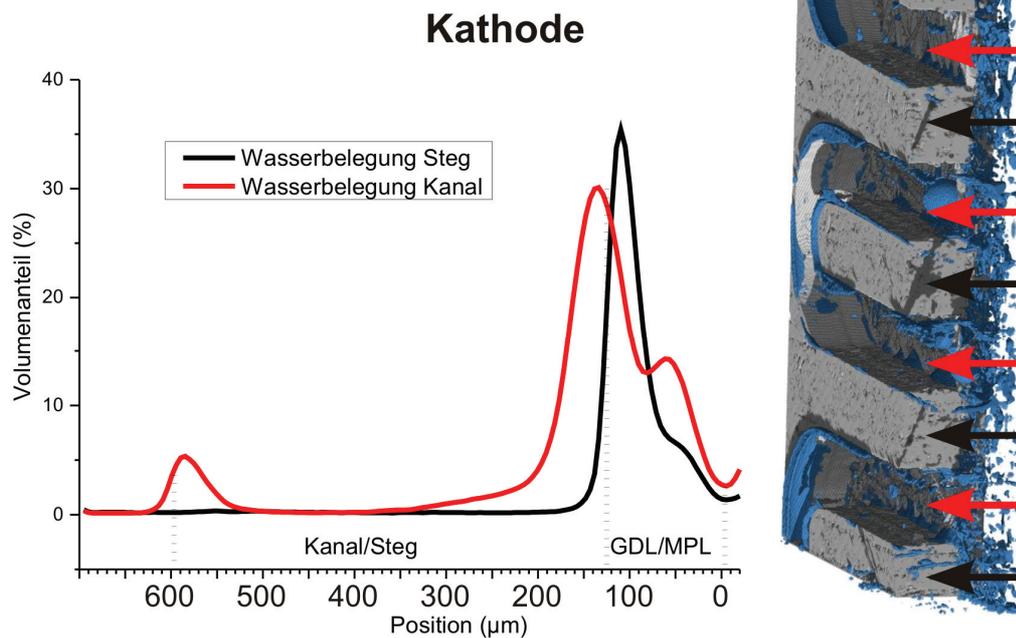


Abb. 52: Wasserverteilung in der GDL in Abhängigkeit des Abstandes von der Katalysatorschicht. Steg- und Kanalbereich werden getrennt voneinander analysiert. Es ist der Anteil an einer gesamten rekonstruierten Schicht angegeben.

Die schwarze Kurve gibt die Wasserverteilung in Bereichen der Stege wieder. Hier ist eine sehr ausgeprägte und vorher schon beobachtete Konzentrationsspitze im grenznahen Bereich der GDL zum Steg auszumachen. Über 35% des Gesamtvolumens sind dort (Position 110 μm) von Wasser eingenommen. Zur MPL hin sinkt der Anteil stetig. Beim Übergang von der GDL zum Steg ist auffällig, dass der Volumenanteil des Wassers nicht abrupt, wie es der Materialwechsel suggerieren würde, sondern relativ langsam auf 0 % abfällt. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen begrenzt die Auflösung der Tomogramme von ca. 10 μm auch die Auflösung der hier betrachteten Messpunkte. Zum anderen liegt es aber auch an der Struktur des Steges. Die Kanäle des Strömungsfeldes sind in Graphitplatten gefräst. Dieses Graphitkompositmaterial erweist sich im Zuge der tomographischen Auswertungen als zum Teil poröses Material, das, wenn es mit einem Fräskopf bearbeitet wird, ausfranst und Hohlräume freigibt. So sind Teile des Stegvolumens im Randbereich (bei 125 μm) tatsächlich mit Wasser gefüllt.

Um Artefakte, die durch Verschiebungen im Subpixelbereich der Tomogrammdatensätze zueinander entstehen, zu beseitigen, wurde ein 3D-Median Filter genutzt. Dabei werden die Wassertropfen abgerundet. Kleinste Tropfen mit wenigen Voxeln Größe werden durch den Filter entfernt. Daher sollte man im Graph in Abb. 52 einen relativen Fehler von 10 % berücksichtigen.

Kulikovsky hat die Wassersättigung in der Katalysatorschicht modelliert [96]. Mit dem semi-analytischen quasi-3D Modell einer PEM-FC kommt er zu dem Ergebnis, dass der Wasseraustrag in der GDL an den Stegen geringer ist und sich flüssiges Wasser daher dort ansammelt. So ist auch die simulierte Sättigung in der Katalysatorschicht zu erklären, die in Abb. 53 abgebildet ist. Die Wassersättigung der Katalysatorschicht an den Stegen beträgt in dem Modell über 20 %. Als Zellparameter wurde eine Temperatur von 60° C, ein stöchiometrisches Verhältnis von zwei, eine GDL-Dicke von 150 μm , einer Membrandicke von 35 μm und eine Katalysatordicke von 10 μm angenommen.

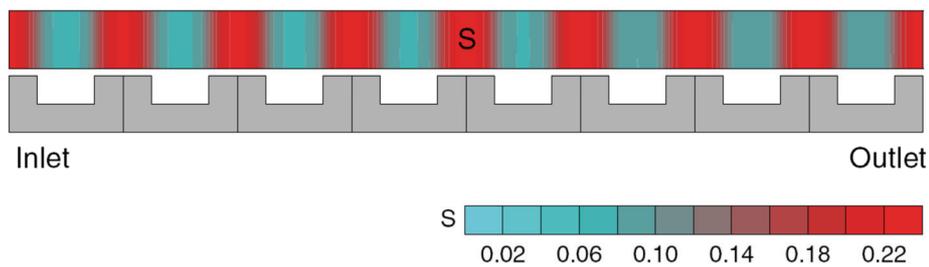


Abb. 53: Modellierte Sättigung S der kathodenseitigen Katalysatorschicht mit flüssigem Wasser nach Kulikovsky et al. aus [20] (mit freundlicher Genehmigung des Elsevier-Verlages)

Auch bei leicht abweichenden Parametern ist es verständlich, dass bei einer solchen Wassersättigungsverteilung des Katalysators in den oben vorgestellten Messungen jeweils eine vermehrte Wasseransammlung in der GDL direkt an den Stegen vorgefunden wurde.

Tropfengrößenverteilung

Neben der absoluten Wassermenge wurden auch die Form und Größe der Wasseragglomerationen, die sich im GDL-Volumen befinden, betrachtet. In Abb. 54 wurde die Wassermenge der Wassertropfen statistisch untersucht. Die Grafik zeigt an, wie viel Wasser sich in wie großen Wasseransammlungen befindet. Die Größen wurden dabei in Kugeldurchmessern mit gleichem Volumen eingeteilt und die relative Häufigkeit über den Durchmesser in 10 μm Schritten aufgetragen.

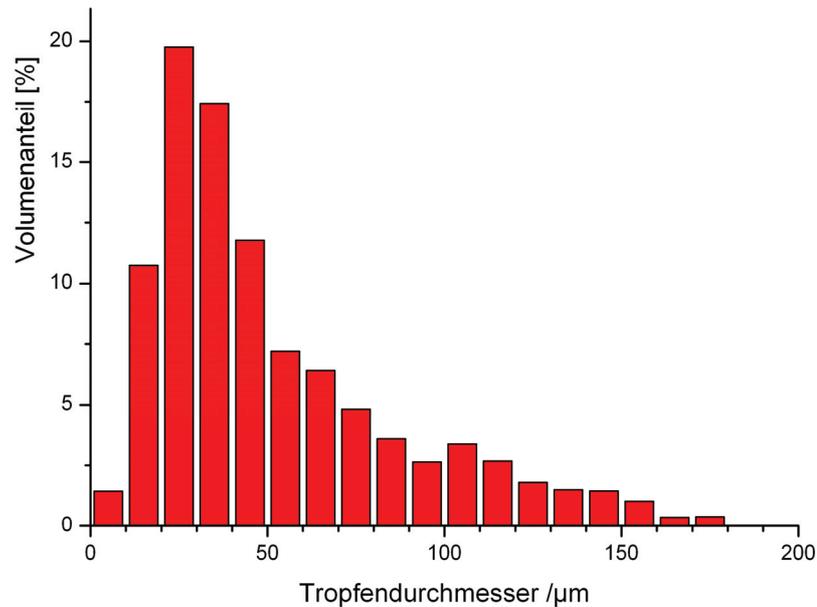


Abb. 54: Tropfengrößenverteilung des Wassers in der Kathoden GDL

Dabei muss angemerkt werden, dass besonders kleine Tropfengrößen nur ungenau klassifiziert werden, da sie vom eingesetzten Median-Filter am stärksten beeinflusst werden. Bei Ansammlungen bis zu einem Durchmesser von 20 µm spielt die Voxelgröße von 4,8 µm schon eine nicht unbedeutende Rolle. Daher ist die Größeneinteilung unterhalb 20 µm zu ungenau, um verlässliche Aussagen in diesem Bereich machen zu können.

Das meiste Wasser befindet sich in den Tropfen mit einer Größe von bis zu 50 µm. Darüber fällt der Anteil stetig ab und nur sehr geringe Mengen (unter 2 %) sind in Agglomerationen oberhalb von 150 µm zu finden. Das bedeutet, dass stark vernetzte, miteinander verbundene Wasserverteilungen innerhalb der GDL, wie sie von Pasaogullari et al. in [32] illustriert wurden, eher selten vorkommen. Auch lassen die Porengrößen typischer GDLs keine so fein verzweigten Agglomerationen zu, wie sie in ihrer Arbeit illustriert werden. Zumindest nach Beendigung des Betriebs, kommt Wasser hauptsächlich in kleineren Tropfen vor. Das deutet darauf hin, dass der Transport flüssigen Wassers eher diskret und tropfenweise abläuft, wie es schon von Manke et al. gezeigt wurde [65]. Das heißt, dass einzelne Tropfen langsam anwachsen, bis sie groß genug sind, um benachbarte Poren zu füllen, wobei andere Poren dafür geleert werden. Oder dass einzelne Tropfen anwachsen, bis sie Tropfen in benachbarten Poren oder im Kanal berühren, wodurch eine Umverteilung initiiert wird.

Vergleich zur Monte Carlo Simulation

Eine Gruppe am ZSW entwickelt ein Monte Carlo Modell, um auf stochastischem Wege die Wasserverteilung in der GDL und in Teilen des Kanals zu simulieren. Das Modell umfasst eine Erweiterung ins großkanonische Ensemble und erlaubt somit den Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase und umgekehrt [97]. Die Wasserverteilung im GDL-Volumen unter dem Steg und unter dem Kanal wurde simuliert. Die Struktur der trocken gemessenen GDL aus Abb. 51 diente dabei als Grundlage für die Simulationen. Für die Simulation wird ein Quader am Kanal-Steg Übergang mit Kantenlängen von $240 \times 240 \mu\text{m}^2$ und einer Höhe von 245 µm gewählt. Etwa 2/3 des Volumens wird dabei von der GDL eingenommen, der darüber liegende Bereich wird mittig vom Kanal-Steg-Übergang getrennt. In dem Modell wurde mit einer Temperatur von 323,15 K, einem Wasserdampf-Partialdruck von 121,9 hPa, einer relativen Feuchte von 99 % sowie einem Kontaktwinkel von Wasser zur

Stegstruktur der Bipolarplatte von 55° simuliert. Für die Kontaktwinkel im GDL-Fasermaterial kam eine Kombination aus zwei Materialparametern zum Einsatz, welche berücksichtigt, dass mikroskopisch hydrophile und hydrophobe Bereiche auf der GDL-Oberfläche existieren. Zur Wiedergabe der hydrophilen Eigenschaften wurden 18 % der Oberfläche ein Kontaktwinkel von 55° zugewiesen, die hydrophoben Eigenschaften wurden durch einen Kontaktwinkel von 100° auf 82 % der Fläche repräsentiert. Die Verteilung der beiden Eigenschaften erfolgte zufällig, somit ergibt sich insgesamt ein mittlerer Kontaktwinkel von 92° . Nach Erreichen eines stationären Zustandes wurden weitere 500 000 Iterationsschritte simuliert und für die Berechnung der mittleren Wasserverteilung benutzt. Eine solche Simulation benötigt auf einer derzeit aktuellen Workstation in etwa eine Woche Rechenzeit.

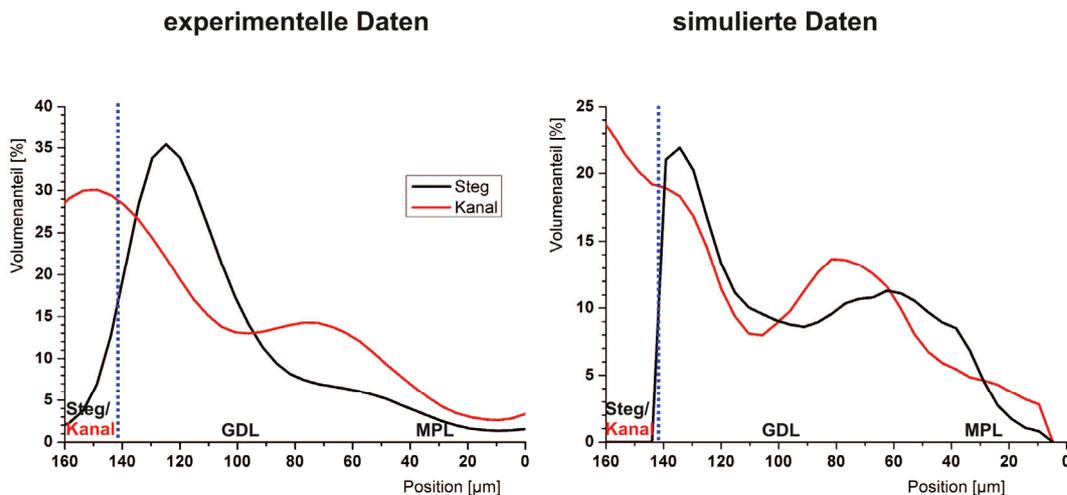


Abb. 55: Vergleich der Wassermenge in der GDL auf der Kathodenseite mit simulierten Daten einer großkanonischen Monte Carlo Studie, die auf der tomographisch erfassten GDL-Struktur basiert [Seidenberger, Wilhelm, Haußmann, Markötter, Manke, Scholta; eingereicht beim Journal of Power Sources].

In Abb. 55 sind die Wasserverteilungen des Experiments und der Simulation gegenübergestellt. Wie in Abb. 52 wird der Wasseranteil in einer Ebene parallel zur aktiven Schicht angegeben. Auf der linken Seite der beiden Graphen befindet sich der Übergang von der GDL zum Strömungsfeld. Auf der rechten Seite der Übergang von der MPL zur Katalysatorschicht. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Wasserverteilungen. Auch bei der Monte Carlo Simulation ist die generelle Tendenz zu vermehrten Agglomerationen am GDL/Kanal Übergang zu sehen. Auch das lokale Minimum innerhalb des GDL-Volumens ist vorhanden, allerdings in noch stärker ausgeprägter Form. Der deutliche Unterschied in den gemessenen Werten nahe der Struktur des Strömungsfeldes ist in den Simulationsdaten weniger ersichtlich. Auch ist die absolute Wassermenge der Simulation generell niedriger. Hier ist zu vermuten, dass eine Variation des Parametersatzes einen höheren Wasseranteil bewirkt. Weiterhin besteht ein Unterschied zum Experiment darin, dass die gezeigte simulierte Wasserverteilung über sechs kleine Ausschnitte gemittelt wurde, die alle wie oben beschrieben gewählt wurden, während die experimentelle Verteilung über die gesamte gemessene Fläche gemittelt ist.

5.2.3 Bidirektionaler Wassertransport zwischen GDL und Kanal

Die oben gezeigten radiographischen sowie tomographischen Messungen offenbaren die Wasserentstehung sowie -verteilung. Durch Kombination dieser beiden Methoden können dynamisch beobachtete Prozesse mit der 3D-Struktur der Zellkomponenten abgeglichen werden und ermöglichen tiefer gehende Analysen. Im Folgenden werden Messungen mit der Tomo-Zelle I mit einer GDL vom Typ SGL 10BC und einer Gore Primea 5761 Membran vorgestellt. Die Messungen wurden bei 160 mA/cm^2 mit trockenen Versorgungsgasen bei einer Photonenenergie von 15 keV erstellt. Die tomographischen Rekonstruktionen wurden jeweils mit 1800 Projektionen mit je 1s Belichtungszeit realisiert. Die radiographischen Messungen wurden ebenfalls mit 1s Belichtungszeit durchgeführt. Für beide Methoden wurde eine Pixelgröße von $4,8 \mu\text{m}$ gewählt. Der Abstand des Zellmittelpunktes zum Detektor betrug während der Radiographien 110 mm und während der Tomographien 40 mm. Der Zellbetrieb mit trockenen Gasen wurde bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit stöchiometrischen Verhältnissen von 2,5 auf der Anodenseite und 2 auf der Kathodenseite aufrechterhalten.

Abb. 56a-d zeigt eine radiographische Sequenz eines ausgewählten Zelldetails am Rand des Strömungsfeldes an einer Kurve des Kathodenkanals. Die Radiogramme sind auf durchstrahlte Wasserdicken zurückgerechnet. In den Bildern sind auch negative Wasserdicken zu finden. Das ist immer dann der Fall, wenn das Referenzbild, auf das normiert wurde, schon Wasser enthielt. Wenn sich dieses Wasser während des Betriebes weg bewegt hat, die Transmission durch die Zelle an dieser Stelle also zunimmt, dann scheint dieser Bereich negative Wasserdicken zu haben. In manchen Fällen lässt sich kein trockenes Referenzbild realisieren, so dass dies vorkommen kann.

Zuerst ist ein Tropfen an der Kanalwand zu sehen (Abb. 56a und b; roter Pfeil), der in regelmäßigen Abständen ausgetragen wird. Auch bei 81s in der Sequenz verschwindet dieser Tropfen, höchstwahrscheinlich ausgetragen durch schnell vorbei fließendes Wasser. Bei Gasgeschwindigkeiten von über 10 m/s werden Tropfen mit einer zu hohen Geschwindigkeit ausgetragen, als dass dieser Vorgang zeitlich aufgelöst werden könnte. Zur gleichen Zeit erscheint neben dem Kanal im Stegbereich eine Wasserakkumulation (Abb. 56c und d, schwarzer Pfeil), die auf die Existenz eines größeren Porenraums schließen lässt.

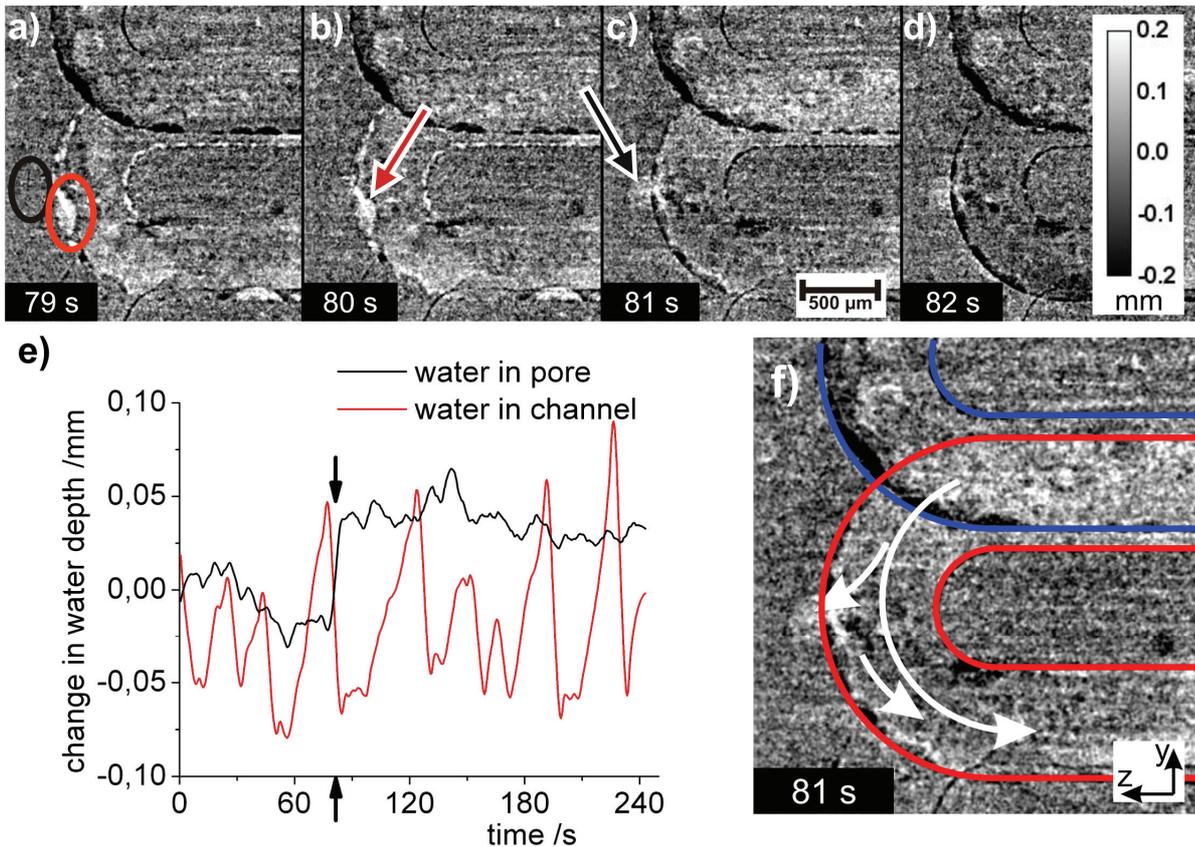


Abb. 56 a-d: Radiographische Serie bei 160 mA/cm^2 , bei der die Änderung der durchstrahlten Wasserdicke in den Grauwerten kodiert ist. Ein großer Porenraum neben dem Kathodenkanal wird durch Wasser aus dem Kanal gefüllt. e: Wasserdicken der zwei Positionen, die in a) markiert sind. f: Skizze dieses Prozesses. (Mit freundlicher Genehmigung der Institution of Engineering and Technology [83])

Die Dynamik der lokalen Wasseransammlungen an diesen beiden Positionen, die in Abb. 56a schwarz und rot markiert sind, wurde in Abb. 56e weiter untersucht. Der Wassertropfen im Kanal (rote Kurve in Abb. 56e) zeigt ein nahezu periodisches Verhalten auf. Er wächst langsam bis zu einer Größe von $\sim 100 \mu\text{m}$ Tiefe, bis er plötzlich verschwindet, wie beim Übergang von Abb. 56b zu c. Daraufhin ist ein erneutes Anwachsen zu beobachten. Auf der anderen Seite zeigt die schwarze Kurve bis auf einen Fall nur wenig Veränderungen. Bei 81s allerdings steigt die Wassermenge plötzlich an. Das impliziert, dass der Porenraum zur gleichen Zeit gefüllt wurde, zu der der Tropfen ausgetragen wurde. Es wird angenommen, dass vorbei fließendes Wasser einerseits den Wassertropfen ausgetragen hat und zur gleichen Zeit den Porenraum unter dem Steg gefüllt hat.

Ausgehend von diesen zweidimensionalen radiographischen Untersuchungen des inversen Wassertransports vom Kanal in die GDL wird der betroffene Bereich im dreidimensionalen tomographischen Datensatz betrachtet. Die ausgewählte Region aus Abb. 56 wurde im Tomogramm identifiziert und im Detail näher untersucht. Die Abb. 57a bis d zeigen Schnittdarstellungen der entsprechenden Stelle in allen drei Raumrichtungen (x,y,z). Einkreist in Abb. 57b und d ist ein großer Porenraum unter dem Steg nahe dem Kanal zu erkennen. Die Pore bietet eine große Öffnung zum Kanal mit schätzungsweise über $\sim 100 \mu\text{m}$ Durchmesser. Diese große Öffnung resultiert in einem reduzierten Transportwiderstand für Flüssigwasser, der einen einfachen Transport vom Kanal in die GDL und umgekehrt ermöglicht.

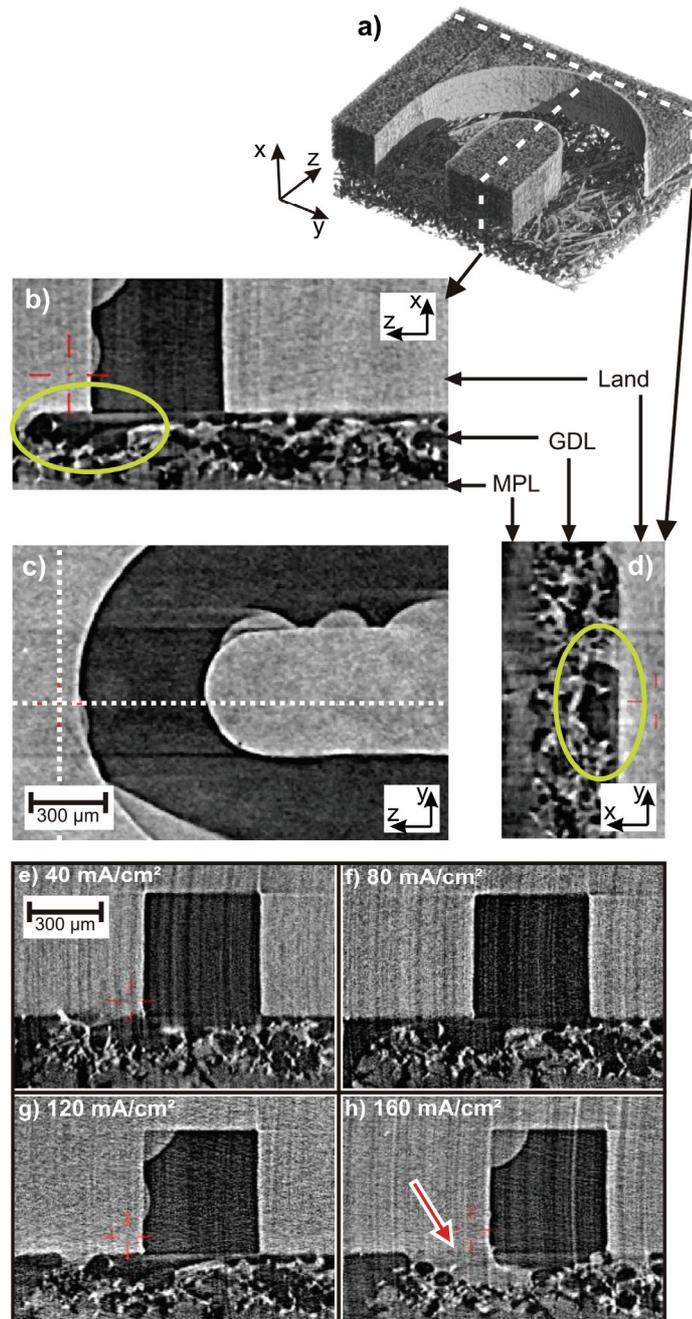


Abb. 57 a: Ausschnitt aus dem Tomogramm b-d: Schnitte durch das Tomogramm an der Position des großen Porenraums mit Orientierung in allen drei Raumrichtungen. e-h: Schnitte durch Tomogramme nach dem Betrieb bei verschiedenen Stromdichten. (Mit freundlicher Genehmigung der Institution of Engineering and Technology [83])

Die Pore misst in etwa $100 \times 200 \times 250 \mu\text{m}^3$ (x, y, z). Die Änderung der durchstrahlten Wasserdicke aus Abb. 56e beläuft sich auf etwa $40\text{-}50 \mu\text{m}$, was impliziert, dass der Porenraum nur zum Teil durch die Vorgänge, die in Abb. 56f skizziert sind, aufgefüllt wurde. Ob sich nur ein Teil des Porenraums gefüllt hat oder ob vorher schon Wasser vorhanden war und die Pore danach komplett gefüllt war, lässt sich nicht sagen.

Des Weiteren wurde der entsprechende Porenraum in Tomogrammen untersucht, die nach Betrieb mit verschiedenen Stromstärken angefertigt wurden. In Abb. 57e-h sind Schnittbilder in der Ansicht wie in Abb. 57b für die Zustände $40, 80, 120$ und 160 mA/cm^2 abgebildet. Bei

geringeren Stromdichten sind kleinere Wasseransammlungen zu erkennen. Bei 160 mA/cm^2 ist die Pore dagegen komplett gefüllt (Abb. 57h).

Große Porenräume, die eine Verbindung zum Kanal des Strömungsfeldes besitzen, könnten ein Reservoir für Produktwasser darstellen, welches von der Katalysatorschicht durch die GDL zum Kanal transportiert wird. Für den Fall, dass der Porenraum frei von Wasser ist und größere Tropfen den Kanal passieren, kann dieser Freiraum auch vom Kanal aus aufgefüllt werden. So kann man behaupten, dass Wasser auch vom Kanal in größere GDL Poren eindringen kann. Der Druck, der nötig ist, um Wasser durch eine Faserverengung zu transportieren, wird durch einen Ansatz von Zhou und Wu in [98] erläutert und in Abschnitt 5.3.4 berechnet. Für Öffnungen von $100 \mu\text{m}$ Durchmesser zum Kanal ist lediglich ein Druck von 2 kPa nötig, um Wasser in den Porenraum zu drücken. Auf der anderen Seite erklärt der Ansatz, warum eine Füllung kleinerer Porenräume nicht beobachtet wird. Durch diese Bilder und Erkenntnisse zum Wassertransportverhalten muss der unidirektionale Transport, von dem vorher ausgegangen wurde, aus einem neuen Blickwinkel betrachtet werden und als bidirektionaler Transport aufgefasst werden. Leider kann von den aufgenommenen Bildern nicht gesagt werden, was im weiteren Verlauf mit dem in die Pore transportierten Wasser passiert ist. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass ein Tropfen am Übergang zum Kanal entsteht, der schließlich die Pore leert. Dies wird geschehen, sobald der Druck in der Pore groß genug ist.

5.3 Rolle der Risse in der mikroporösen Schicht für den Wassertransport

Neben der GDL spielt auch die MPL eine wichtige Rolle für den Wassertransport, sofern die GDL mit einer MPL ausgestattet ist. Die Bedeutung wurde schon in vorhergehenden Untersuchungen dargelegt (Gostick [99], Sasabe [60]). Die besondere Rolle der MPL wird in diesem Abschnitt durch Messungen herausgearbeitet. Es wird der Wassertransport durch MPL-Risse aufgezeigt sowie eine Erklärung dazu geliefert.

5.3.1 Transportpfad durch MPL-Riss

In der Tomo-Zelle I, die im obigen Abschnitt 5.2.3 beschrieben wird, wurde während des Betriebes ein auffällig schnell anwachsender Tropfen im Kanal entdeckt. In Abb. 58 zeigt eine radiographische Bilderreihe das Anwachsen eines großen Wassertropfens. Die Kanalstruktur der Anoden- und Kathodenseite liegt nicht passgenau übereinander, so dass dieser Tropfen in der TP-Ansicht aufgrund des Versatzes der Kathodenseite zugeordnet werden kann (Abb. 58, rot eingezeichnet: Kathodenkanal, blau eingezeichnet: Anodenkanal).

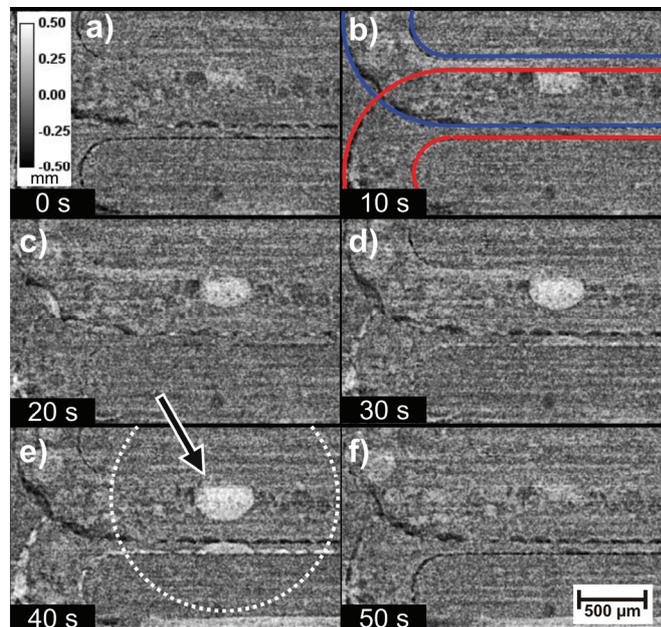


Abb. 58: Entwicklung eines Tropfens (markiert durch einen Pfeil) im Kanal bei 160 mA/cm^2 . Ein leichter Versatz der Anoden- und Kathoden Kanäle ermöglicht eine Lokalisierung des Tropfens auf Kathodenseite (rot markiert). Die Radiographien wurden auf die durchstrahlten Wasserdicken zurückgerechnet. (Mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlages [79])

Der Tropfen wächst mit einer Geschwindigkeit von $345 \pm 15 \text{ pl/s}$ (STD aus Fitfunktion) bis zu einem Volumen von etwa 20 nl an. Dann wird der Tropfen durch die Gasströmung oder andere, sich durch den Kanal bewegendes Wassertropfen ausgetragen, was zeitlich nicht

aufgelöst wird. Um die beobachtete Wassermenge des Tropfens elektrochemisch zu produzieren, ist bei der vorliegenden Stromdichte von 160 mA/cm^2 eine aktive Kreisfläche mit einem Durchmesser von etwa $1,7 \text{ mm}$ notwendig. Dieser Wert entspricht, wie in Abb. 58 e gezeigt, einem Großteil des Bildausschnitts und ist sehr viel größer als die korrespondierenden Werte für alle anderen beobachteten Tropfenwachstumsgeschwindigkeiten.

Die Kurven im Strömungsfeld gelten als Bereiche mit besonders hoher Kondensationsrate gasförmigen Wassers [100]. Der beobachtete Tropfen liegt an einem geraden Kanalstück, dennoch ist dieses Tropfenwachstum außergewöhnlich hoch, so dass Kondensation höchstwahrscheinlich einen Beitrag leisten wird. Die Versorgungsgase sind zwar unbefeuchtet, aber nach nur wenigen cm im aktiven Bereich der Zelle werden die Gase durch Produktwasser weiter oben in der Zelle (auf dem Weg bis zur beobachteten Stelle) befeuchtet und es stellt sich eine Sättigung der Gase ein [90], die den beobachteten Ausschnitt passieren. So ist es trotz unbefeuchteter Eingangsgase möglich, dass Wasser am kälteren Tropfen und an der Bipolarplatte kondensiert und zum Wachstum beiträgt. Darüber hinaus wird auch die lokale Struktur der GDL eine Rolle spielen.

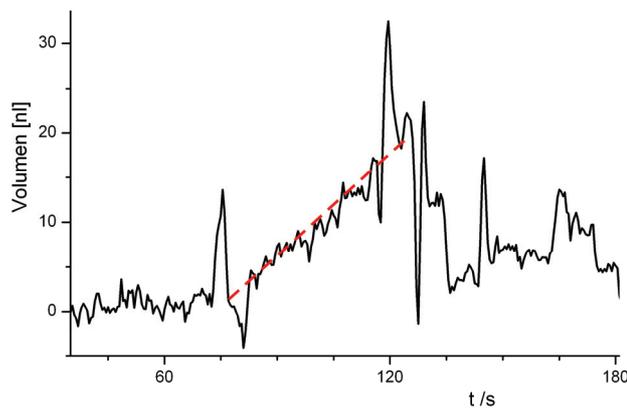


Abb. 59: Tropfengröße aufgetragen über die Zeit. Das Wachstum beträgt in etwa $345 \pm 15 \text{ pl/s}$. Der Kurvenverlauf wird durch Wasser, das durch den Anodenkanal transportiert wird, gestört.

Die beobachtete Stelle wurde daher wiederum im Tomogramm identifiziert und weiter untersucht. Die Schnittbilder, die in Abb. 60c und d zu sehen sind, zeigen einen Riss in der MPL-Schicht, der direkt an einer großen GDL-Pore liegt. Man kann sehen, dass der Riss und die Pore verbunden sind und einen direkten Transportpfad für flüssiges Wasser darstellen. Durch den größeren Porendurchmesser sind kleinere Druckdifferenzen nötig, um Wasser durch die GDL zu transportieren [98] (siehe auch Abschnitt 5.3.4). Flüssiges Wasser wird demnach auf dem Weg in den Kanal bevorzugt durch große aneinanderhängende GDL Poren transportiert. Diese Vermutung wird durch weitere Tomogramme unterstützt, die nach dem Zellbetrieb bei verschiedenen Stromdichten angefertigt wurden. Die Abb. 60e-j zeigt Schnitte entlang der y-z (Abb. 60e-g) und x-y Ebene (Abb. 60h-j) an den Stellen, die in Abb. 60c und d mit gelben Rechtecken markiert sind. Die drei Tomogramme wurden im trockenen Zustand sowie nach dem Betrieb mit Stromdichten von 80 und 160 mA/cm^2 aufgenommen. Schon bei 80 mA/cm^2 sind kleine Wassertropfen im MPL-Riss zu finden (Abb. 60f und i, rote Pfeile). Noch mehr Wasser ist nach dem Betrieb mit 160 mA/cm^2 zu sehen (Abb. 60g und j, rote Pfeile). Wasser befindet sich auch in den GDL-Poren, die einen möglichen Transportpfad vom MPL-Riss in den Kanal bilden (Abb. 60j, schwarzer Pfeil). Es wird vermutet, dass das

meiste Wasser, das den beobachteten Tropfen speist, in der näheren Umgebung produziert wird und den in Abb. 60h skizzierten Transportpfad nehmen könnte.

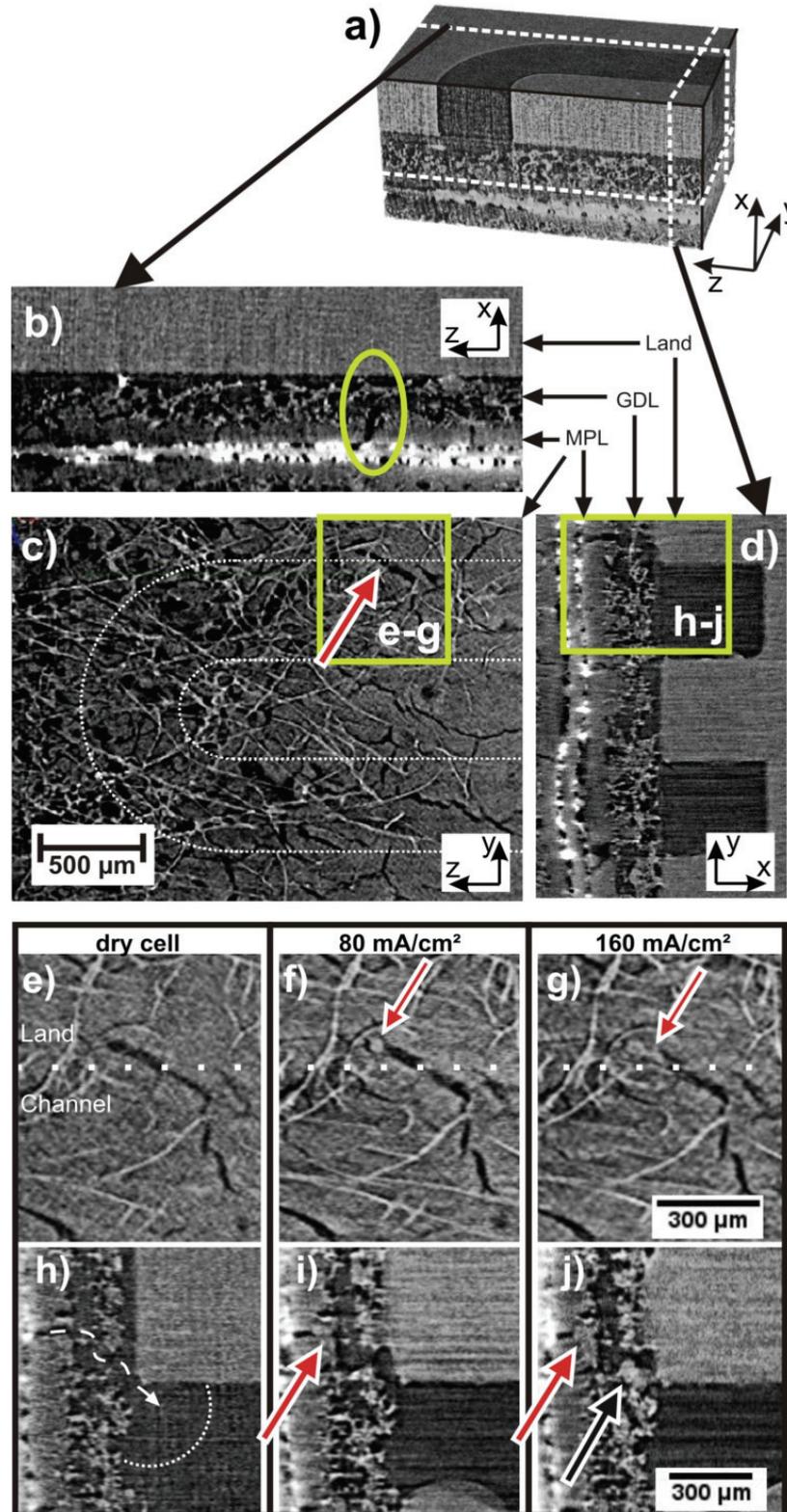


Abb. 60: Die Stelle aus Abb. 58 im Tomogramm identifiziert. a: verschiedene Schnittebenen sind in einem Zellausschnitt markiert. b-d: Schnitte durch das Tomogramm in verschiedenen Richtungen an der Stelle des Tropfens aus Abb. 58. e: Ein Riss in der MPL (roter Pfeil in c) und eine GDL-Pore liegen so nebeneinander, dass sie einen Transportpfad bilden. e-j: Vergleich der Regionen, die in c und d mit einem gelben Rechteck markiert sind, jeweils im trockenen Zustand und nach dem Betrieb mit 80 bzw. 160 mA/cm². (Mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlages [79])

Diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass der Riss in der MPL und die große Pore in der GDL einen bevorzugten Transportpfad in den Kanal des Strömungsfeldes formen. Die MPL-Risse bieten bevorzugte Stellen, an denen anfänglich Wasserkondensation stattfinden kann. Die Struktur erlaubt einen einfacheren Wassertransport in den Kanal und könnte die Wassersättigung in der Umgebung herabsetzen, was die Gasversorgung der Katalysatorschicht verbessert [38].

5.3.2 Wassertransport durch MPL-Risse

Die oben gemachte Entdeckung war keineswegs ein Einzelfall, sondern sie konnte an vielen solcher Risse beobachtet werden. Dieser Abschnitt zeigt Messungen mit einer TP-Zelle mit 44 cm² aktiver Fläche. Auf der Anodenseite wie auch auf der Kathodenseite wurde eine SGL 25BC GDL eingesetzt. Bei 50°C wurden Gase mit 100 % Feuchte mit Stöchiometrien von 1,63 auf der Anode und 2,74 auf der Kathode zugeführt. Die Zelle wurde lediglich radiographisch untersucht mit einer Pixelgröße von 2,17 µm und einem Bildausschnitt von 8,8 × 5,9 mm². Die Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 15 keV mit 5 s Belichtungszeit durchgeführt. Der Abstand der Zelle zum Detektor betrug etwa 40 mm. Der visualisierte Zellkanal verläuft im Bildausschnitt vertikal mit 1 mm Breite.

Die Bilderreihe in Abb. 61 zeigt die Zelle bei dem Wechsel der Stromdichte von 0 auf 1 A/cm². Wasser ist in kleineren Mengen präsent in der kompletten GDL, in Poren sowie an den Kanalwänden in größeren Tropfen. Aber Risse in der MPL (Abb. 61, rote Pfeile) füllen sich kurz nach dem Betriebsstart auf. Wenig später sind Tropfen im Kanal auf der GDL (Abb. 61, schwarze Pfeile) vorzufinden. In Abb. 62 werden die Positionen der Tropfen in dem Kanal und in der GDL skizziert. Durch die Belichtungszeit von 5s wird Wasser, das sich durch den Kanal bewegt, zeitlich nicht aufgelöst und ist als diffus heller Bereich erkennbar (Abb. 61d, rechte Kanalseite). Der Wassertransport von der Katalysatorschicht in den Kanal findet hauptsächlich durch die Risse in der MPL statt. Nach dem Start des Zellbetriebes, der in Abb. 61a-d dargestellt ist, kann man deutlich erkennen, wie sich die Risse mit flüssigem Wasser auffüllen (Abb. 61b und c, rote Pfeile). Wie frühere Untersuchungen zeigen [60, 79], befinden sich die Risse in der MPL und spielen eine wichtige Rolle in den Transportprozessen flüssigen Wassers. Nachdem sich die Risse gefüllt haben, entstehen Tropfen an diesen Rissen (Abb. 61, schwarze Pfeile). Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Tropfen auf der GDL Oberfläche direkt über den Rissen lokalisiert sind, wie es in Abb. 62 skizziert ist. In diesem Fall wären die Risse in der MPL und die Tropfen im Kanal Ursprung und Ende von Transportpfaden flüssigen Wassers durch die GDL.

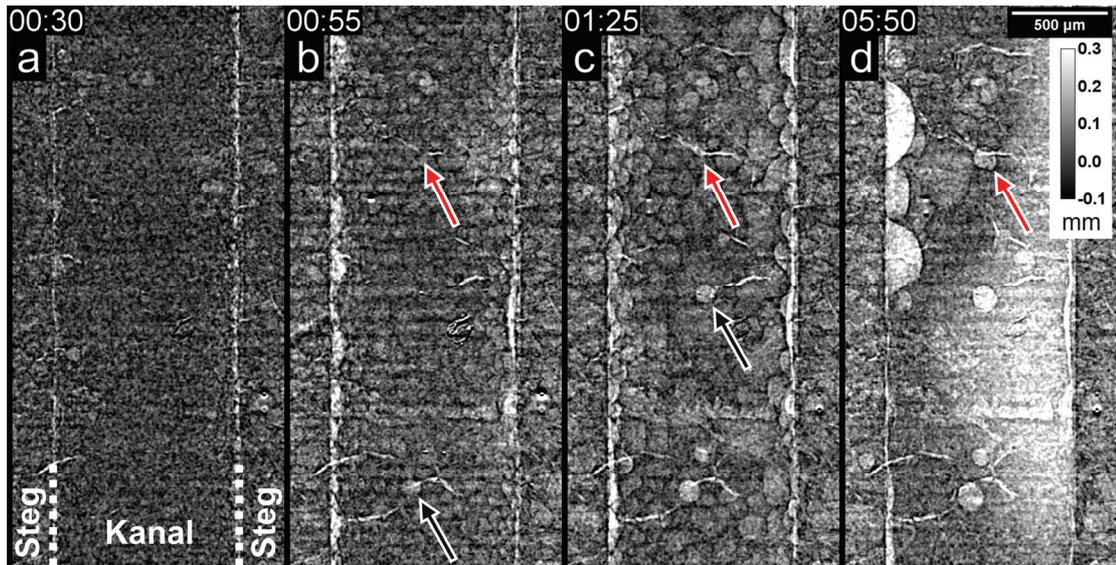


Abb. 61: Risse im MPL füllen sich bei Betriebstart mit Wasser (rote Pfeile). Wenig später entstehen Tropfen an diesen Stellen im Kanal (schwarze Pfeile).

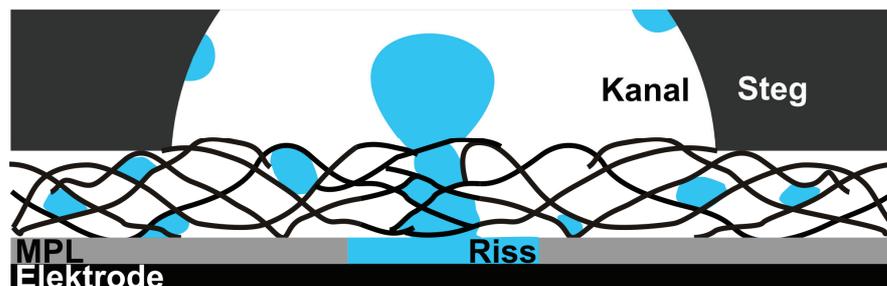


Abb. 62: Skizze im Querschnitt. Gefüllte Risse im MPL sind Ausgangspunkt von Flüssigwassertransportpfaden.

Im Anschluss wachsen die Tropfen immer weiter an, bis sie eine kritische Größe erreichen und vom Gasstrom oder anderen Wassertropfen, die sich durch den Kanal bewegen, ausgetragen werden. Die Tropfen entstehen dann wieder von neuem. Dieses zyklische Verhalten ist für den obersten Tropfen aus Abb. 61 (roter Pfeil) in Abb. 63 in einer Bilderreihe von 71 Bildern mit 5 s Bildabstand dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Tropfen nicht immer komplett verschwindet, sondern nur plötzlich kleiner wird. Auf dieses Verhalten wird weiter unten näher eingegangen.

Des Weiteren wurde die Wachstumsgeschwindigkeit dynamisch anhand der Tropfengröße berechnet. Dazu wurde das Tropfenvolumen über die Zeit aufgetragen und während des Anwachsens die Steigung ermittelt. Die durchschnittlich beobachtete Volumenzunahme beträgt in etwa 57 ± 6 pl/s. Somit lässt sich der ungefähre Wasserfluss durch die GDL beziffern.

Allerdings sind in Abb. 61c im Kanal Wassertropfen erkennbar, die vermutlich durch Kondensation an der Kanalwand entstanden sind. Das lässt vermuten, dass der Tropfen nicht ausschließlich durch Produktwasser genährt wird, sondern auch durch Kondenswasser.

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

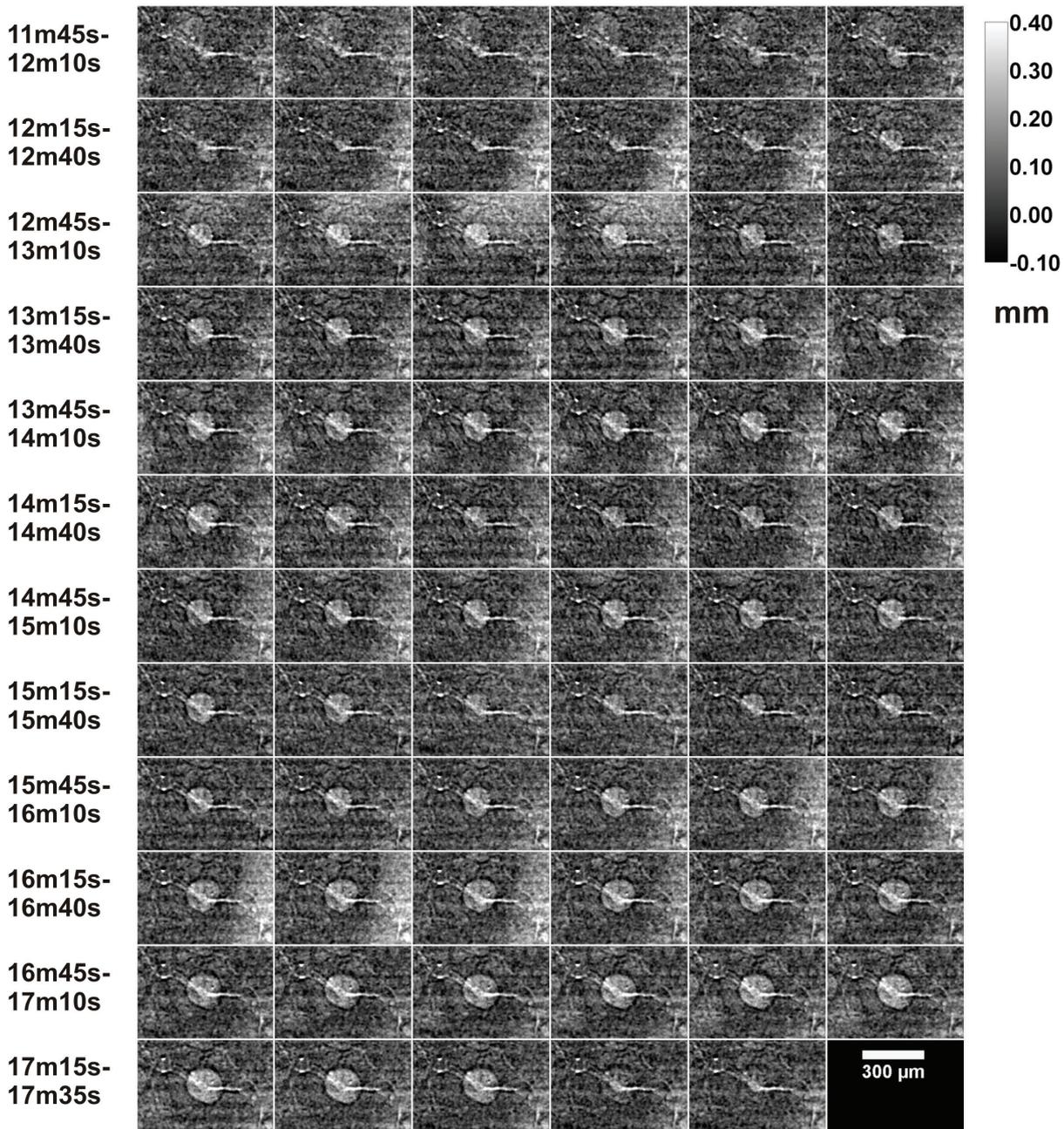


Abb. 63: Bilderreihe, die nur den in Abb. 61 rot markierten Tropfen im Kanal im Abstand von 5s im Zeitraum von 11m 45s (705s) bis 17m 35s (1055s) zeigt.

Mit der Annahme, dass lediglich flüssiges Wasser durch die GDL transportiert wird, lässt sich auch hier die Größe der aktiven Fläche berechnen, die nötig ist, um die beobachtete Wassermenge elektrochemisch zu erzeugen. In diesem Fall würde eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 280 µm dem Wasserfluss in den Tropfen entsprechen. Das ist unerwartet wenig, wenn man vermutet, dass Wasser durch den kompletten MPL-Riss in diesen Tropfen transportiert wird. Der Einzugsbereich wird größer vermutet. Somit bleibt noch gasförmiger Wassertransport als Erklärung, der für einen geringeren Transport flüssigen Wassers sorgt.

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

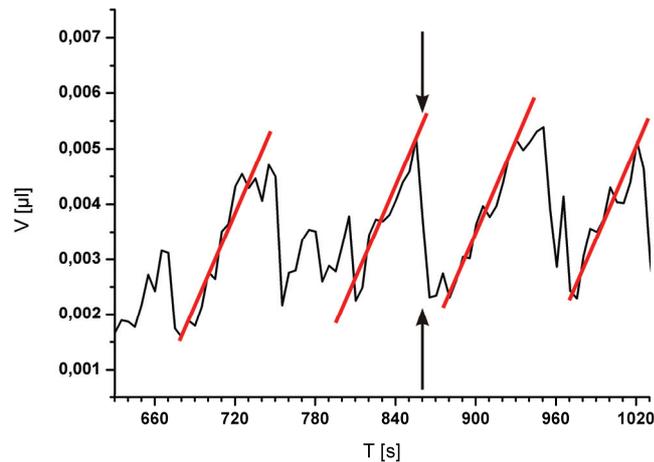


Abb. 64: Quantifizierung des Tropfenvolumens über den in Abb. 63 dargestellten Zeitraum.

Zu einem Zeitpunkt, der in Abb. 64 mit zwei schwarzen Pfeilen markiert ist, reißt der Tropfen ab. Dieser ist in Abb. 65 näher untersucht. Dieses Bild zeigt die Änderungen, die sich im Vergleich zweier aufeinanderfolgender Radiogramme ergeben. Das Wasser, welches abtransportiert wurde, ist dunkel dargestellt.

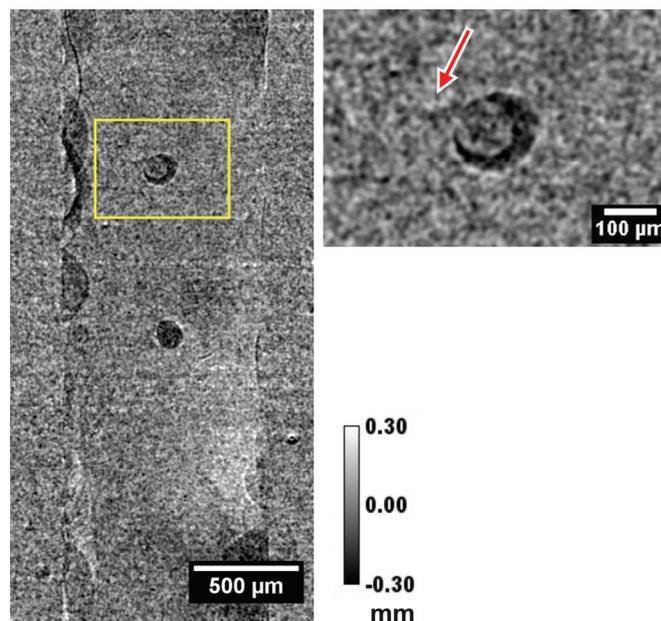


Abb. 65: Wasserabnahme im Vergleich zweier direkt aufeinander folgender Bilder zu dem Zeitpunkt, der in Abb. 64 mit zwei schwarzen Pfeilen markiert ist. Zwei der Tropfen sowie ein darunterliegender MPL Riss (roter Pfeil) verlieren Wasser.

Dabei fällt auf, dass der analysierte Tropfen nicht gänzlich verschwindet, sondern nur plötzlich kleiner wird, wie es in Abb. 63 schon erkennbar ist. Gleichzeitig verliert auch der dazugehörige Riss an Wasser. Das impliziert, dass zu diesem Zeitpunkt das Wasser im Riss und im Tropfen zusammenhängt. In Abb. 66 ist der Vorgang skizziert. Der Riss ist gefüllt und der Tropfen im Kanal hat sich zu einer bestimmten Größe ausgebildet (Abb. 66 a). Der Tropfen im Kanal reißt ab und wird ausgetragen (Abb. 66 b). Durch Abtrag des Tropfens bietet dieser keinen Gegendruck mehr. Der MPL Riss gibt nun Wasser ab und es bildet sich

direkt ein neuer kleinerer Tropfen (Abb. 66 c). Der Vorgang spielt sich innerhalb der Belichtungszeit von 5 s ab, so dass man nicht diesen Vorgang mit Sicherheit bestätigen kann.

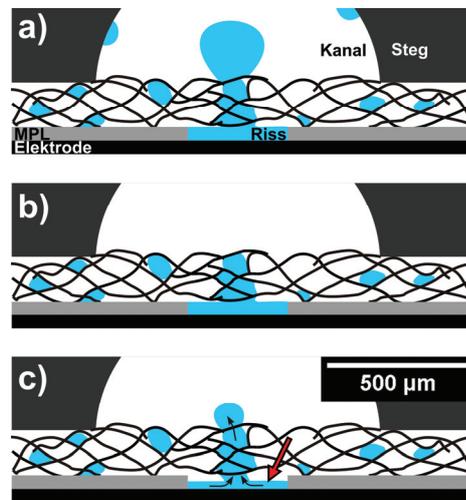


Abb. 66: Prozessskizze: a) Ein Tropfen wird vom MPL-Riss mit flüssigem Wasser genährt. b) Der Tropfen wird durch Kanalwasser ausgetragen. c) Direkt im Anschluss wird Wasser aus dem Riss (roter Pfeil) in einen neu entstandenen (noch) kleineren Tropfen transportiert.

Dies gilt als Hinweis auf fingerartige zusammenhängende Wasseransammlungen innerhalb der Porenräume der GDL beginnend an einem MPL-Riss. Dies würde dem Bild von Litster, Sinton und Djilali [16] entsprechen. In diesem Bild dienen gefüllte Porenräume als Reservoir, das bei nachlassendem Druck an anderer Stelle wieder geleert wird.

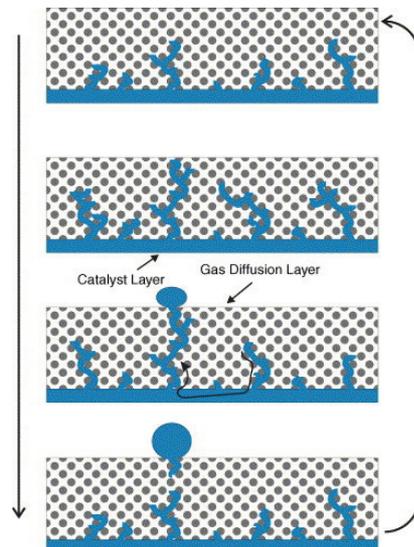


Abb. 67: Wassertransport nach Litster, Sinton und Djilali aus [16]; (mit freundlicher Genehmigung des Elsevier-Verlages)

Darüber hinaus ist erkennbar, dass auch der zweite Tropfen weiter unten im Bild verschwunden ist. Man kann vermuten, dass entweder der erste Tropfen vom Gasstrom abgetragen wurde und diesen mitgenommen hat oder dass ein anderer Tropfen gleich beide mitgerissen hat.

Aus diesen Messungen wird einmal mehr deutlich, dass die Risse in der MPL beim Transport flüssigen Wassers eine zentrale Rolle spielen. Allerdings, und das wird auch durch die Schnittbilder aus Abb. 48d und g auf Seite 61 klar, sind diese Risse willkürlich verteilt. Dass wie hier ein direkter Transport senkrecht durch die GDL in den Kanal hinein möglich ist, kann nicht immer gewährleistet werden.

5.3.3 Transport durch MPL-Riss unter dem Steg

Ein Riss in der MPL stellt häufig den Ursprung eines Transportpfades flüssigen Wassers dar. Das ist auch der Fall, wenn dieser Riss ungünstig unter dem Steg gelegen ist. Das folgende Beispiel zeigt den Wassertransport durch einen Riss unterhalb eines Steges. Die Messung wurde mit einer Tomo-Zelle II bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ Stromdichte und 100 % befeuchteten Versorgungsgasen durchgeführt. Als GDL wurde wieder eine SGL 25BC verwendet. Das Strömungsfeld wurde mit einem Einfachmäander mit einem $500 \text{ }\mu\text{m}$ breiten und tiefen Kanal, getrennt von $500 \text{ }\mu\text{m}$ breiten Stegen, realisiert. Gemessen wurde bei 17 keV mit einer Belichtungszeit von $0,65 \text{ s}$ und einer Pixelgröße von $4,8 \text{ }\mu\text{m}$. Der Abstand zum Detektor betrug für die Radiographien 110 mm und für die Tomographien 40 mm . In dem Kathodenkanal wurde in der Höhe des Risses ein mehrmaliges Anwachsen eines Tropfens beobachtet und anhand des Graphen in Abb. 68 quantifiziert. Das Bildrauschen, verursacht durch die kurze Belichtungszeit je Radiogramm, ist in der Abbildung wiederzufinden. Dennoch sind die Auswirkungen der Tropfenbildung auf die Transmission deutlich erkennbar.

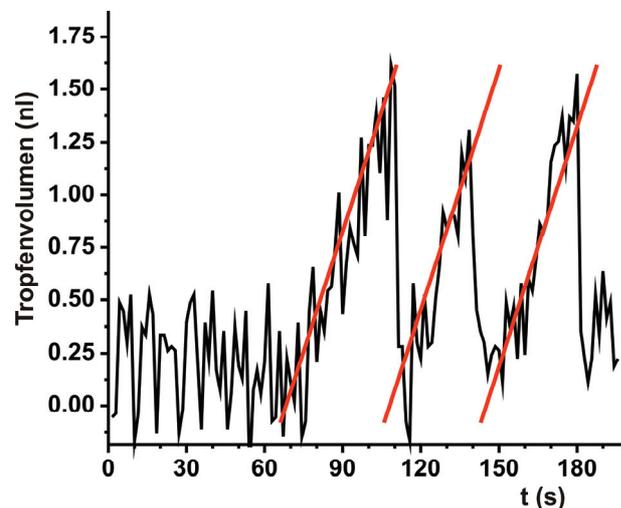


Abb. 68: Tropfengröße über die Zeit. Mehrmaliges Anwachsen auf über einen Nanoliter Volumen.

Zu bestimmten Zeiten wächst der Tropfen mit $47 \pm 6 \text{ pl/s}$ an. Bei $0,5 \text{ A/cm}^2$ entspricht das der Produktionsrate einer Fläche von $0,08 \text{ mm}^2$ bzw. einer Kreisfläche mit einem Durchmesser von ca. $360 \text{ }\mu\text{m}$.

Direkt nach dem Betrieb wurde die Zelle tomographiert. Der Betrieb der Zelle wurde so gestoppt, dass der Tropfen in nahezu voller Größe im Tomogramm zu sehen ist. Abb. 69 a zeigt Schnittansichten des Tropfens im Kanal aus allen drei Richtungen. Die

Schnittpositionen in der y-z und x-z Ebene sind in dem x-y Schnitt gestrichelt markiert. Der Tropfen sitzt nahezu mittig im Kanal (Abb. 69, x-y Ebene) auf wenigen GDL-Fasern gestützt.

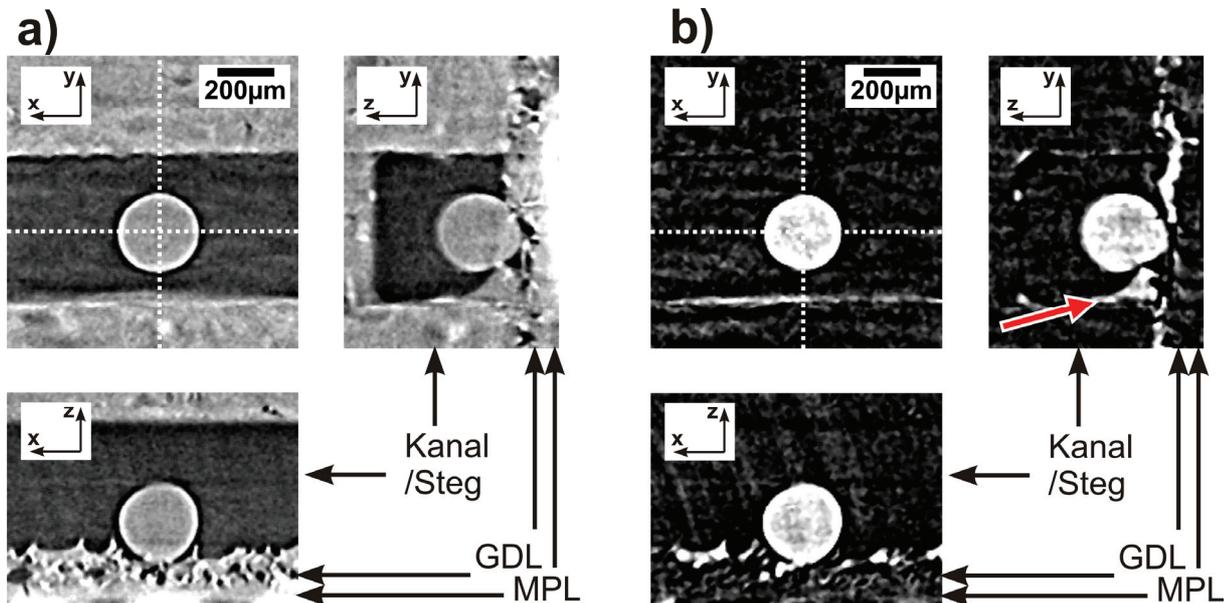


Abb. 69: a) Einer der im Kathodenkanal gut sichtbaren Tropfen im Tomogramm aus allen drei Richtungen durchschnitten. b) In Kombination mit einem Tomogramm einer trockenen Zelle wurde die Wasserverteilung extrahiert.

Die GDL-Poren sind zum Teil mit flüssigem Wasser gefüllt. Auch in einer Ecke des Kanals ist in der y-z Ebene Wasser zu finden (siehe Abb. 69 b, roter Pfeil).

Die genaue Verteilung innerhalb der GDL allerdings ist nicht klar erkennbar. Der ähnliche Schwächungskoeffizient von Graphit und Wasser macht eine Unterscheidung von GDL-Fasermaterial und Wasser rein über den Schwächungskoeffizienten unmöglich. Aus diesem Grund wurde die Brennstoffzelle anschließend im trockenen Zustand noch einmal tomographiert und die Wasserverteilung extrahiert.

In Abb. 69 b wurden die GDL-Faserstruktur und das Strömungsfeld entfernt und es ist lediglich das extrahierte Wasser zu sehen. In der x-z Ebene sind mehrere kleine Ansammlungen auf der GDL zu erkennen. In der y-z Ebene sieht man kleinste Wasserreste an der Kanalwand sowie größere Ansammlungen innerhalb der GDL. Es handelt sich dabei um eine zusammenhängende Struktur innerhalb der GDL. Betrachtet man die y-z Schnittebene genauer so fällt auf, dass ein Teil des Wassers im Bereich der MPL liegt. Man kann also davon ausgehen, dass der Wassertropfen auch aus dem MPL-Riss genährt wird. In Abb. 70 ist auf der linken Seite der Schnitt vergrößert dargestellt. Es wurden zusätzlich die Positionen des Strömungsfeldes, der GDL und der MPL eingezeichnet. In der GDL ist der mögliche Wassertransportpfad mit roten Pfeilen markiert. Eine Kondensation gasförmigen Wassers könnte die Wasseransammlungen zusätzlich speisen, wie mit roten gestrichelten Pfeilen angedeutet.

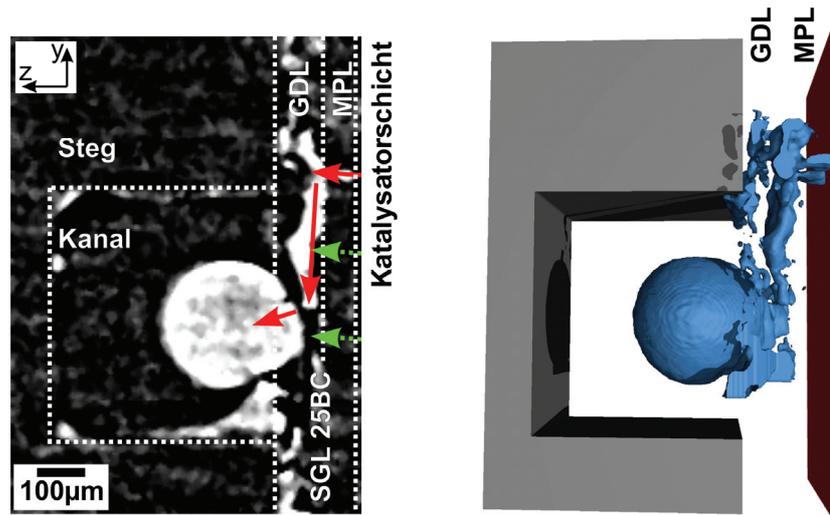


Abb. 70: Schnittansicht in der y-z Ebene sowie eine mit VG-Studio generierte 3D-Ansicht der Verteilung flüssigen Wassers.

Auf der rechten Seite der Abb. 70 ist eben dieser Ausschnitt in einer 3D-Ansicht zu sehen. Mit Hilfe des 3D-Visualisierungsprogramms VG-Studio Max [95] ist die zusammenhängende 3D-Struktur dargestellt. Die Katalysatorschicht ist als rote Fläche und das Strömungsfeld in grau künstlich zur besseren Orientierung gerendert. Um die Sicht auf das Wesentliche zu fokussieren, wurden Wasseransammlungen um diese Stelle herum ausgeblendet. Ein Transport flüssigen Wassers vom Riss in der MPL bis hin zum radiographisch beobachteten Tropfen durch die zusammenhängende Wasserstruktur gilt als wahrscheinlich. Dies ist ein einzelner Pfad ohne ausgeprägte Verzweigungen, so wie er auch von Litster et al. [16] in einer Toray GDL (TGP-H-090) vorgefunden wurde.

Dieses Beispiel zeigt, wie verwinkelt die Transportpfade mitunter verlaufen können. Wenn die lokale GDL-Struktur keinen direkten Weg in den Kanal eröffnet, wird ein nicht unerheblicher Teil der GDL-Porenräume mit Flüssigwasser gefüllt. Die Folge ist eine Blockade der Versorgungsgase sowie eine, zumindest lokale, Absenkung der Strom- und damit auch der Leistungsdichte.

Im anschließenden Abschnitt 5.3.4 wird mit einem theoretischen Modell der Zusammenhang von Materialparametern und Wassertransport hergestellt. Im Anschluss wird in Abschnitt 5.4 ein möglicher Ansatz zur Verbesserung eingehend untersucht.

5.3.4 Simulation von Wassertransport durch eine Faserverengung

In den obigen Abschnitten wurde der bevorzugte Transport flüssigen Wassers durch Risse in der MPL sowie größere Porenräume der GDL herausgestellt. Interessant ist die Frage, welchen Weg das Wasser nimmt und wie der Transport durch die GDL geschieht, in einem Geflecht von hydrophobierten Fasern. Im Folgenden wird der Frage nachgegangen, wie viel Druck nötig ist, um flüssiges Wasser durch eine Verengung, beispielsweise zwischen GDL-Fasern, hindurchzudrücken. In anderen Arbeiten wird oft mit dem Kapillardruck gerechnet [5]. Das ist eine sehr vereinfachte Annahme. Der Kapillardruck entspricht dem Wasserdruck in einem engen Röhrchen. Bei hydrophiler Oberfläche würde sich die GDL ohne äußeren

Druck vollsaugen. Experimentelle Beobachtungen [36-38, 99] zeigen allerdings, dass immer ein positiver Druck ausgeübt werden muss, damit Wasser in die Porenräume der GDL gelangt und durch die GDL transportiert wird. Es wird nun eine Situation wie in Abb. 71 näher betrachtet. Mehrere Fasern (mit z. B. 10 - 50 μm Abstand) begrenzen die Oberfläche von einer Wasseransammlung, die kontinuierlich anwächst.

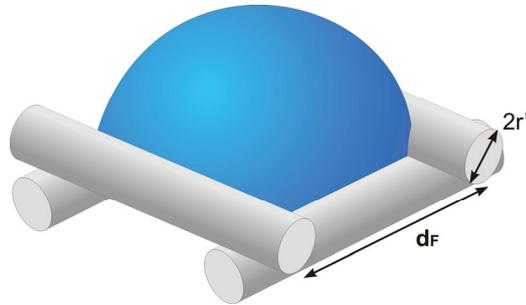


Abb. 71: Wasserdurchgang durch Faserverengung. Die Oberflächenkrümmung entspricht einer Druckdifferenz zwischen der Flüssig- und Gasphase.

Dieser zweidimensionale Ansatz, nach Zhou und Wu [98], beschreibt die Wasseroberfläche zwischen zwei Fasern. Die Situation ist auf drei Raumdimensionen übertragbar. Das Prinzip ist in Abb. 72 skizziert. Wasser wird kontinuierlich zwischen zwei Fasern transportiert. Zunächst ist die Wasseroberfläche noch flach. Wird nun Wasser durch die Verengung gedrückt, so entsteht erst ein kleiner Tropfen, der im weiteren Verlauf weiter anwächst. Faserabstände benachbarter Zwischenräume werden als klein gegenüber dem betrachteten Zwischenraum angenommen, so dass benachbarte Tropfen nicht kollidieren. Die Gravitationskraft wird als klein gegenüber den übrigen Kräften abgeschätzt und nicht mit einbezogen.

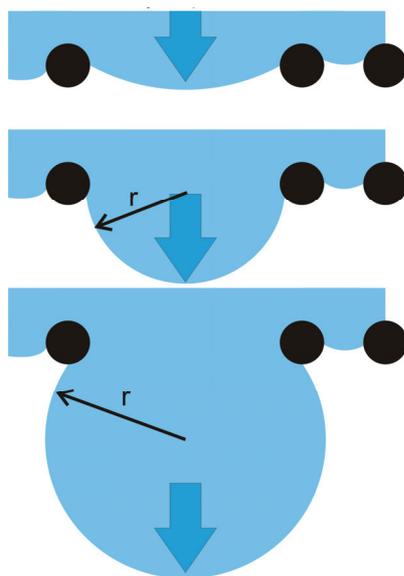


Abb. 72: Verhalten der Wasseroberfläche beim Durchgang durch die Verengung. Die Fragestellung wird in zwei Dimensionen behandelt.

Es ist ersichtlich, dass der Radius der Oberflächenkrümmung zwischen den Fasern bei flacher Oberfläche zunächst sehr groß ist, bei der Bildung des Tropfens dann kleiner wird, und zum Schluss beim Anwachsen des Tropfens wieder zunimmt. Mit der Annahme, dass sich die Kräfte zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befinden, lässt sich ein Druckgleichgewicht innerhalb des Wassers annehmen, das zu einer gleichmäßigen Oberflächenkrümmung führt. Über die Young-Laplace Gleichung hängt die Oberflächenkrümmung mit der Druckdifferenz Δp zwischen Wassertropfen und Umgebungsgas zusammen. Es herrscht bei der Situation aus Abb. 72 ein höherer Druck im Tropfen als in dem darunter befindlichen Gas.

Formel 46: Young-Laplace Gleichung:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Hier bezeichnet σ die temperaturabhängige Oberflächenspannung von Wasser. Diese beträgt zum Beispiel bei 60°C etwa 65 mN/m. Die Radien r_1 und r_2 geben die Krümmung unabhängig für beide Richtungen an. Im vereinfachten 2D-Modell (Abb. 72) wird eine Symmetrie angenommen und daher $r_1 = r_2$ gesetzt. Somit vereinfacht sich Formel 46 zu Formel 47.

Formel 47: Vereinfachtes 2D-Modell:

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

Je nach Fortschritt herrscht also ein variierender Druck im Tropfen, der von der Oberflächenkrümmung des Wassers abhängt. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass neben dem Abstand der Fasern auch der Kontaktwinkel des Wassers an den Fasern Einfluss auf den Krümmungsradius hat. Abb. 73 macht den Unterschied durch die Materialoberflächenbeschaffenheit deutlich. Bei hydrophilerer Oberfläche sind die Krümmungsradien größer und der nötige Druck damit kleiner.

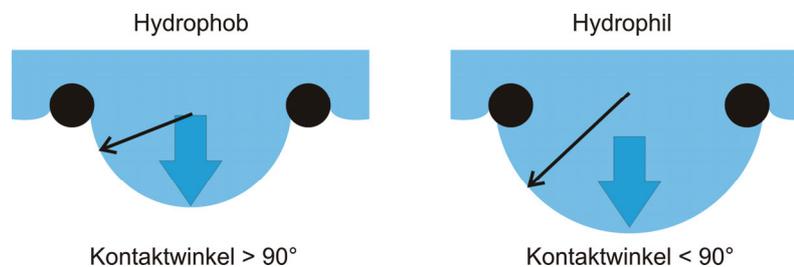


Abb. 73: Bei gleichem Faserabstand sind bei hydrophoberen Fasern höhere Drücke nötig das Wasser hindurchzudrücken, da kleinere Krümmungsradien erreicht werden müssen.

Abb. 74 zeigt die relevanten geometrischen Größen des 2D-Modells. Beim Durchgang von Wasser zwischen zwei Fasern wird sich der Kontaktwinkel des Fasermaterials an der Faseroberfläche einstellen. D.h. die Tangente des Wassertropfens und die Tangente der Faseroberfläche werden im Kontaktwinkel zueinander stehen.

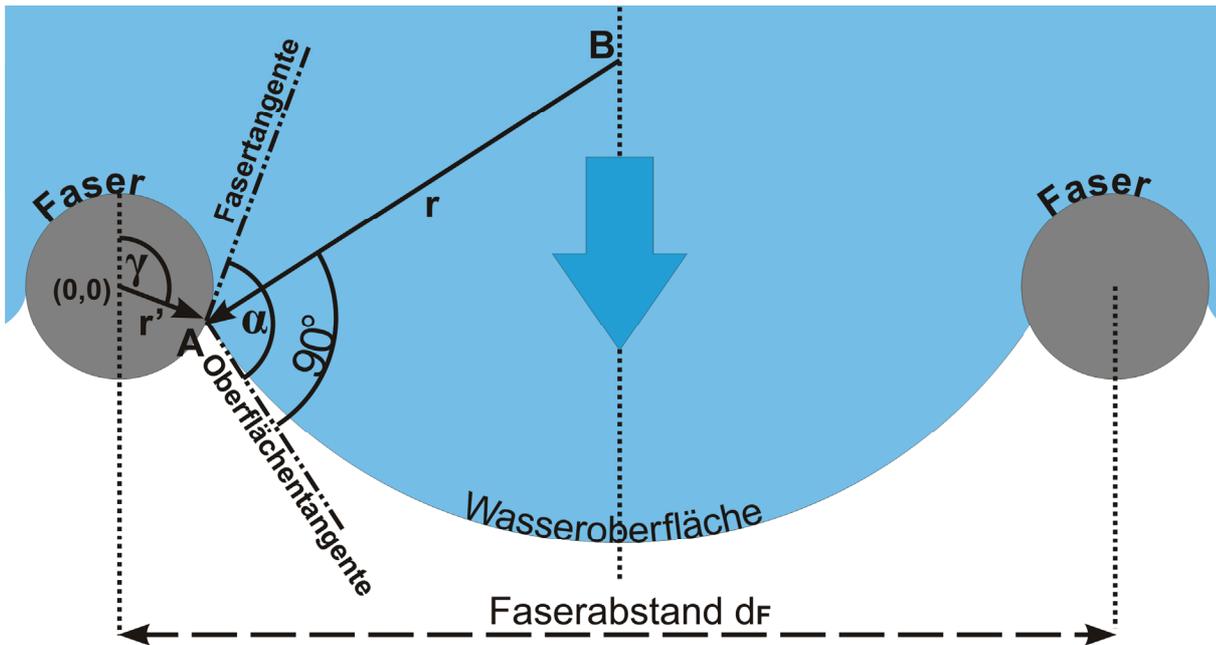


Abb. 74: Es wird angenommen, dass der Kontakt des Wassers an der Faser immer den gleichen Winkel einnimmt.

Je nach Fortschritt der Wasserfront wandert **A**, der Kontaktpunkt an dem Wasser die Faseroberfläche berührt, um die Faser herum und wird durch den Winkel γ definiert. Aus dem Abstand zur nächsten Faser d_F und den Tangenten der Wasseroberfläche an den Fasern ergibt sich ein (homogener) Krümmungsradius des hindurch tretenden Wassertropfens. Interessant ist nun der Krümmungsradius, da mit ihm die Druckdifferenz verknüpft ist. Der Koordinatenursprung wird in den Mittelpunkt der linken Faser gelegt. Somit ergibt sich für die Positionen der Punkte **A** und **B**:

Formel 48: $A_x = r' * \sin \gamma$

Formel 49: $A_y = r' * \cos \gamma$

Formel 50: $B_x = d_F / 2$

Formel 51: $B_y = A_x + (B_x - A_y) * \cot(\gamma + \alpha - 180^\circ)$

Aus den Positionen resultieren der Abstand bzw. der Oberflächenkrümmungsradius r :

Formel 52: $r = \sqrt{(B_y - A_y)^2 + (B_x - A_x)^2}$

Formel 53: $r = \sqrt{\left[(r' * \sin \gamma + \left(\frac{d_F}{2} - r' * \cos \gamma\right) * \cot(\gamma + \alpha - 180^\circ) - r' * \cos \gamma \right]^2 + \left[\frac{d_F}{2} - r' * \sin \gamma \right]^2}$

Nach Umformung erhält man:

Formel 54: $r = \frac{r' \sin \gamma - (d_F / 2)}{\sin(\gamma + \alpha)}$

Formel 55: $\Delta p = \frac{2\sigma \sin(\gamma + \alpha)}{r' \sin \gamma - (d_F / 2)}$

Wie in **Formel 54** zu sehen, hängt der Krümmungsradius einerseits vom Fortschritt des Wassers repräsentiert durch den Winkel γ , aber andererseits auch vom Kontaktwinkel α , dem Faserabstand d_F und dem Faserradius r' ab. Je nach Fortschritt gibt es einen minimalen Krümmungsradius, der sich einstellt, wenn Punkt B (Mittelpunkt der Oberflächenkrümmung) und Punkt A einen minimalen Abstand zueinander haben. Entsprechend der Young-Laplace-Gleichung ergibt sich somit der Durchbruchsdruck für die Wasserfront zwischen den Fasern. Bei kleineren Kontaktwinkeln bzw. hydrophilerem Fasermaterial ist der nötige Druck geringer. In **Abb. 75** ist der Krümmungsradius und der entsprechende Druck in Abhängigkeit des Kontaktpunktes des Wassers an der Faser aufgetragen. Z. B. bei 90° Kontaktwinkel, $20 \mu\text{m}$ Faserabstand und $5 \mu\text{m}$ Faserdurchmesser sind das $15\,000 \text{ N/m}^2 = 0,15 \text{ bar}$. Dieser Druck muss also aufgewendet werden, um Wasser durch eine so große Öffnung zu drücken. Somit ist die Vernachlässigung der Gravitationskraft durchaus legitim. Für die gezeigten Kontaktwinkel liegen die minimalen Krümmungsradien jeweils bei unterschiedlichen Winkeln für γ . Wie schon in **Abb. 73** qualitativ erörtert, sind die minimalen Radien unterschiedlich und resultieren in höheren Drücken für hydrophobere Materialien.

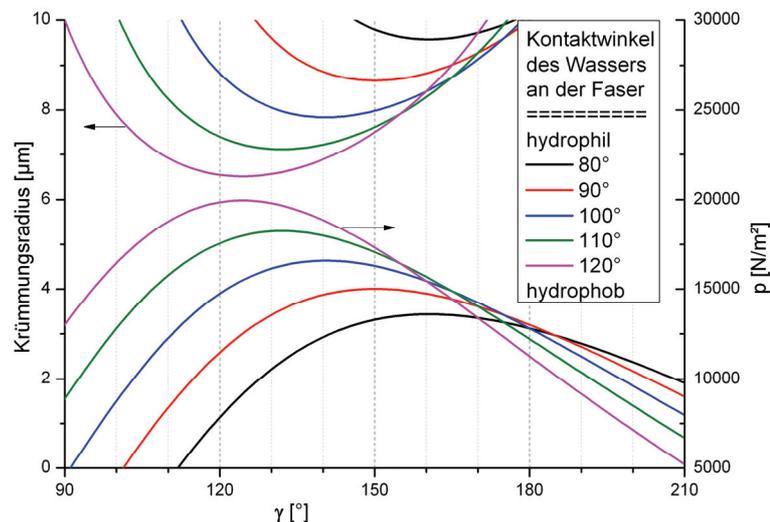


Abb. 75: Mit einem Faserradius von $5 \mu\text{m}$ und einem Abstand der Fasermittelpunkte von $20 \mu\text{m}$ ergibt sich je nach Kontaktstelle des Wassers an der Faser (Winkel γ) ein Radius der Oberflächenkrümmung. Mit **Formel 47** und **Formel 54** lässt sich damit ein Druck berechnen, der in dieser Situation vorherrscht. (Kontaktwinkel von 80 bis 120° , Faserradius = $5 \mu\text{m}$, Abstand der Fasermittelpunkte = $20 \mu\text{m}$)

Der nötige Druck für den Wasserdurchbruch lässt sich als Maximum der Druckkurven in **Abb. 75** ablesen und ist in den Graphen in **Abb. 76** für Kontaktwinkel von 90 bis 150° und mehrere Faserabstände ($12, 15, 20, 30, 40$ u $50 \mu\text{m}$) aufgetragen.

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

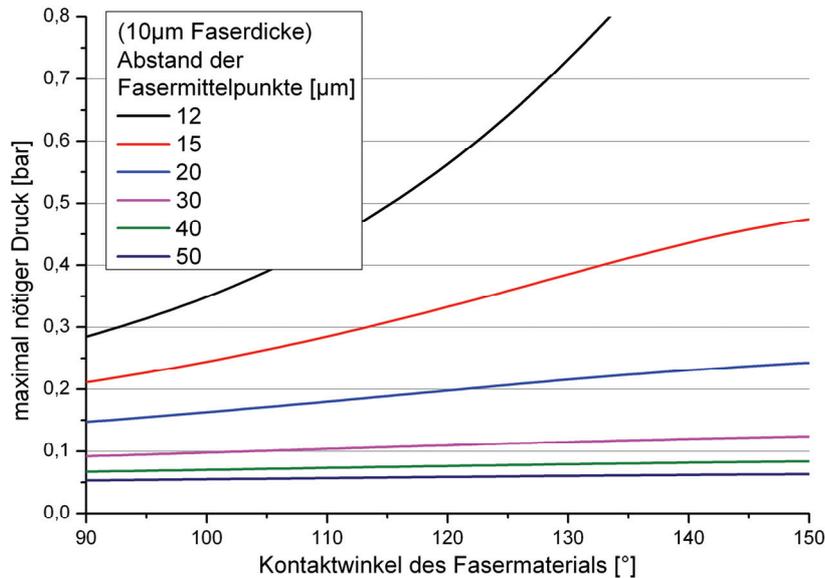


Abb. 76: Durchbruchdruck der Wasserfront in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel des Fasermaterials für mehrere Faserabstände

Durch einen geringeren Faserabstand als auch durch eine hydrophobere Oberfläche steigt der zum Transport nötige Wasserdruck. Interessant ist jedoch, dass gerade bei kleinen Faserabständen die Materialeigenschaft der Faseroberfläche eine weitaus größere Rolle spielt, als es bei größeren Abständen der Fall ist. Eine Hydrophobierung des Fasermaterials wirkt sich also besonders bei kleinen Poren aus. Bei größeren Porenräumen in der GDL, sind Transportprozesse weniger von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Der Wassertransport vom Kanal in die GDL, wie er in Abschnitt 5.2.3 beobachtet wurde, hätte auch durch ein hydrophoberes Material nicht verhindert werden können.

Dieses Modell geht von einer homogenen Oberflächenbeschaffenheit des Fasermaterials aus. Die meisten GDLs werden mit PTFE überzogen, um sie hydrophober zu machen. Bei den SGL 20BC und 10BC sind das zum Beispiel 5 Gew.-% PTFE Gehalt. Es gibt aber auch Substrate, wie das 25EC, das 30 Gew.-% PTFE besitzt. Man muss allerdings davon ausgehen, dass der Gehalt inhomogen auf den Faseroberflächen verteilt ist und sich nicht an jeder Stelle einer Faser der gleiche Kontaktwinkel einstellt.

Auch wird in diesem Modell angenommen, dass jede Faser einen exakt kreisrunden Querschnitt besitzt. Das ist eine Vereinfachung, die Berechnungen mit diesem Modell erst ermöglicht. Generell führen raue Oberflächen zu höheren Kontaktwinkeln, so dass die erhaltenen Werte, wie im Graph in Abb. 76 abgebildet, zu größeren Werten hin abgeschätzt werden müssen. Die Tendenzen und Rückschlüsse bleiben aber erhalten.

Ein weiterer Punkt ist die Übertragbarkeit auf das 3D-Modell wie in Abb. 71 dargestellt. Es wird eine quadratische Faserverengung angenommen, bei der jeweils zwei Fasern in x und z-Richtung liegen. Die y-Position der Fasern kann hier nicht identisch sein wie es im Modell angenommen wird. Praktisch wird sich dann zum einen ein unterschiedlicher Krümmungsradius in x und z-Richtung einstellen und zum anderen ist nicht ganz geklärt wie sich die Wasseroberfläche an der Kontaktstelle der senkrecht zueinander liegenden Fasern verhält.

Litster et al. diskutieren in einer Veröffentlichung [16] experimentelle Ergebnisse mit dem Kapillardruck. Sie übertragen die Druckverhältnisse von einem Röhrchen auf die in der GDL vorliegenden Poren. Der resultierende Druck ist Formel 56 zu entnehmen.

Formel 56:
$$P_c = \frac{2\sigma \cos \alpha}{d_F - 2r'}$$

Auch mit diesem Ansatz zeigt sich zumindest qualitativ das gleiche Verhalten. Mit kleineren Faserabständen d_F und höheren Kontaktwinkeln α wird ein höherer Druck für den Transport notwendig. Allerdings fällt dieser Druck bei Kontaktwinkeln von 90° auf Null ab. Bei dem oben vorgestellten Ansatz ist das nicht der Fall. Es wird theoretisch sogar bei Kontaktwinkeln unter 90° (Abb. 73) für den Transport noch ein positiver Druck nötig sein. In diesem Fall allerdings ist die Übertragung von dem dreidimensionalen auf das zweidimensionale Modell eventuell nicht ohne weiteres gültig. Wasser könnte entlang einer Faser kriechen und würde nicht von Faser-Kreuzungspunkten zurückgehalten.

Eine höhere Hydrophobizität als auch kleinere Faserabstände führen zu höheren Drücken, die aufgewendet werden müssen, um Wasser durch eine Faserverengung zu transportieren. Bei kleineren Faserabständen zeigt sich eine stärkere Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit des Fasermaterials, als es bei größeren Faserverengungen der Fall ist. Das heißt, dass bei einer GDL-Struktur, wie sie in Abschnitt 5.2.3 vorgefunden wurde, die Füllung einer Pore mit großer Öffnung vom Kanal aus auch mit einer höheren Hydrophobierung nicht hätte verhindert werden können.

5.4 Wasserverteilung und -transport in perforierten GDLs

Es gibt einen Ansatz den geringeren Transportwiderstand bei großen Öffnungen für den Wassertransport gezielt auszunutzen. Dafür soll der Transport von flüssigem Wasser durch die GDL kanalisiert werden, um übermäßige Agglomerationen zu vermeiden. Dies geschieht durch künstlich eingebrachte Perforationslöcher, die senkrecht von der Katalysatorschicht durch die MPL und GDL bis zum Kanal verlaufen und so einen Abtransport flüssigen Wassers gewährleisten sollen. Da eine Leistungssteigerung mit perforierten GDLs bei bestimmten Parametern schon nachgewiesen wurde [88, 101-103], könnte ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden Wassertransportmechanismen zu weiteren Leistungssteigerungen beitragen und eine gezielte Optimierung der Materialien erlauben. In diesem Kapitel werden verschiedene Perforationen in unterschiedlichen GDL-Materialien sowohl radiographisch als auch tomographisch untersucht

5.4.1 Toray TGP-H-090 mit 210 μ m Laserperforation

Eine TP-Zelle mit einer aktiven Fläche von 100 cm^2 mit einem mäanderförmigen Dreikanal-Strömungsfeld wurde eingesetzt, um den Einfluss von Perforationslöchern auf den Wasserhaushalt in einer betriebenen Zelle zu untersuchen. Während die gesamte aktive Zellfläche $100 \times 100 \text{ mm}^2$ misst, wurden ca. $8,8 \times 5,9 \text{ mm}^2$ davon mit $2,17 \mu\text{m}$ Pixelgröße radiographisch in einem Abstand von etwa 40 mm zum Detektor abgebildet. Es wurde mit einer Photonenenergie von 15 keV und einer Belichtungszeit von 7 s gearbeitet. Auf der Kathodenseite wurde eine perforierte GDL der Firma Toray vom Typ TGP-H-090 eingesetzt. Auf der Anodenseite befand sich eine unbehandelte SGL Sigracet GDL 25BC. Die Zelle

wurde bei einer Temperatur von 55 °C und einer Stromdichte von 0,5 A/cm² betrieben. Die Versorgungsgase wurden zu 75 % befeuchtet. Um die Kanäle möglichst frei von Wasser zu halten und einen möglichst ungestörten Blick auf die Wasserverteilung in der GDL zu erhalten, wurden relativ schnelle Gasströme eingestellt, die einem stöchiometrischen Verhältnis von 4,8 auf der Kathodenseite und 2,8 auf der Anodenseite entsprechen. Das ist in etwa ein Luftstrom von 17 m/s in den Kathodenkanälen und 4 m/s Wasserstoffstrom in den Anodenkanälen.

Die Löcher hatten einen Durchmesser von etwa 210 µm und waren in einem Schachbrettmuster mit einem Abstand von 1 mm angeordnet. 27 Löcher wurden im Bildausschnitt untersucht. In Abb. 77 werden 4 davon beispielhaft gezeigt.

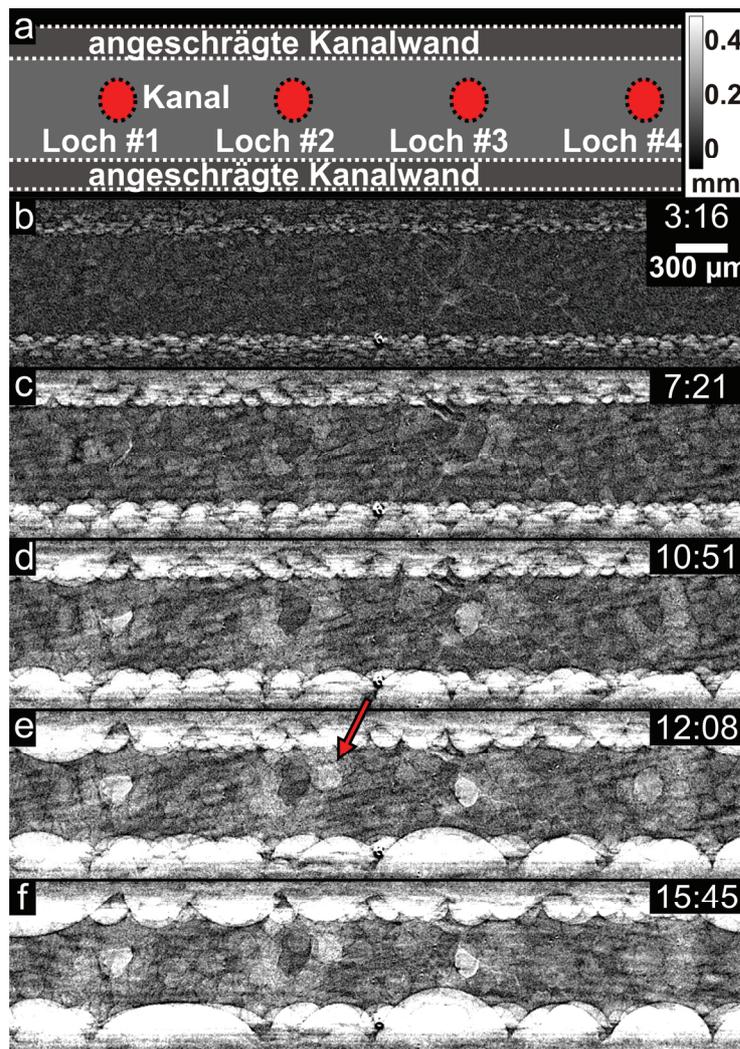


Abb. 77 a: Eingezeichnete Position des Kathodenkanals sowie der Perforationslöcher. Der Kathodengasstrom zeigt nach rechts. b-f: Wasserverteilung an den Löchern einer perforierten GDL nach Betriebsstart mit 0,5 A/cm². Die Bereiche um die Löcher füllen sich mit Wasser wie auch die meisten Löcher. (Mit freundlicher Genehmigung des Pergamon-Verlages [104])

Eine radiographische Bilderserie einer mit einer perforierten GDL versehenen Brennstoffzelle ist in Abb. 77 zu sehen. Exemplarisch wird hier die Wasserverteilung eines Kanalbereichs mit vier Löchern in der GDL zu fünf verschiedenen Zeitpunkten gezeigt. In Abb. 77a sind die Lochpositionen sowie die angeschrägte Kanalwand skizziert. Nach einem Stromsprung von 0 auf 0,5 A/cm² wird Wasser produziert, was sich in den hellen Bereichen im Bild bemerkbar

macht. Flüssiges Produktwasser agglomeriert in der GDL und die Entstehung von Wassertropfen an den Kanalwänden ist erkennbar. Innerhalb von 10min 51s füllt sich die GDL in den Bereichen um die Löcher herum konstant bis zu einer Dicke von 200 μm auf (siehe auch die schematische Skizze in Abb. 78a). Mit der Annahme, dass das Fasermaterial selbst inkompressibel ist, kann die Tiefe des Porenraums V_p mit Formel 57 berechnet werden

Formel 57:
$$V_p = d_{GDL}(\Phi - C)$$

wobei die GDL-Porosität Φ 78 % die ursprüngliche Dicke der Toray GDL d_{GDL} etwa 280 μm beträgt sowie die GDL Kompression durch die Verpressung C auf etwa 20 % geschätzt wird. Daraus resultiert die maximale Wasserdicke von 162 μm , die im Porenraum der Kathoden-GDL aufgenommen werden kann. Zieht man noch ein wenig Wasser in der Anoden-GDL durch Rückdiffusion in Betracht, so kann man davon ausgehen, dass die Kathoden-GDL um die Perforationslöcher komplett mit flüssigem Wasser gefüllt ist und bis zum Ende der Messesequenz geflutet bleibt (30 min nach Betriebsstart).

Der Füllprozess der Löcher selbst zeigt unterschiedliches Verhalten. Unter den 27 beobachteten Löchern bleiben 8 (30%) während der Betriebszeit frei von Wasser. Die übrigen füllen sich mit Wasser und bleiben bis zum Ende der Sequenz geflutet (14 bzw. ca. 50%) oder füllen sich und werden anschließend zumindest einmal geleert (5 bzw. ca. 20%).

Beispiele für dieses Verhalten werden mit den 4 Löchern in Abb. 77 gegeben. Nach 7min 21s Zellbetrieb fängt Loch #1 an am Rand Wasser an der Begrenzung zu sammeln und nach 12min 08s ist schließlich das Loch selbst komplett gefüllt. Zur gleichen Zeit wurde auch die Umgebung in der GDL komplett mit Wasser gesättigt. In nahezu gleicher Weise wurde auch die Umgebung von Loch #3 gleichzeitig mit dem Loch mit Wasser aufgefüllt. Beide, Loch #1 und #3 bleiben bis zum Ende der Sequenz gefüllt.

Loch #2 gehört zu der Gruppe von Perforationen, die während der Sequenz frei von Wasser bleiben. Trotzdem agglomeriert Wasser in einem ringförmigen Bereich um das Loch herum bis zur vollständigen Füllung der GDL-Poren. Direkt neben dem Loch dringt Wasser bis zum Kanal durch. Die Durchbruchposition ist in Abb. 77e mit einem roten Pfeil markiert. Dieser Wasserdurchbruch kann von der Wasserdicke hergeleitet werden, die mit $\sim 270 \mu\text{m}$ an dieser Stelle die maximale Aufnahmekapazität der GDL überschreitet. Demnach reicht ein Wassertropfen in den Kanal hinein und wird später (in der Sequenz nicht abgebildet) durch vorbeiströmende Wassermengen ausgetragen, wonach sich die Wasserdicke neben der Perforation auf $\sim 180 \mu\text{m}$ reduziert.

Am Loch #4 füllt sich die Perforationsumgebung innerhalb der ersten 10min 51s. Danach füllt sich auch das Loch selbst und leert sich nach 5min wieder. Dieses Loch könnte als Wasserreservoir dienen, das mit einem aktiven Transportpfad verbunden ist, weshalb sich das Loch zeitweise füllt.

Nach Abb. 77f sind die Wasserdicken der Löcher (durchschnittlich 300 μm) höher als die der umgebenden GDL (durchschnittlich 200 μm). Es gibt verschiedene Gründe dafür. Erst einmal befindet sich das Wasser in der GDL in deren Porenräumen. Beachtet man die Kompression der porösen GDL, kann Wasser etwa 72 % (162 μm) des Volumens füllen, während das Loch selbst natürlich komplett gefüllt wird. Darüber hinaus kann sich das Wasser im Perforationsloch soweit ansammeln, dass sich ein Meniskus ausbildet, der in den Kanal hineinragt, wie es in Abb. 78 skizziert ist.

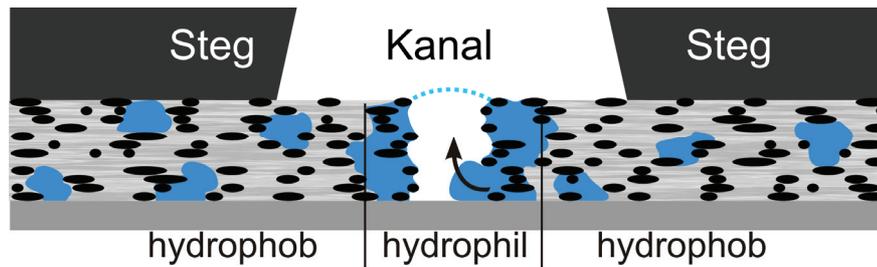


Abb. 78: Skizze eines Schnittes durch eine perforierte GDL. Die Bereiche um die Perforationslöcher füllen sich mit Wasser, während die Löcher selbst nicht notwendigerweise aufgefüllt werden. (Mit freundlicher Genehmigung des Pergamon-Verlages [104])

Die GDL in der direkten Umgebung der Perforationslöcher verhält sich wie ein Schwamm, da sich Wasser in diesen Bereichen während des Betriebsstarts akkumuliert und die Bereiche durchweg gefüllt bleiben. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit den Ergebnissen von Manahan et al. [103]. Es wird angenommen, dass diese GDL-Bereiche ihre ursprüngliche hydrophobe Charakteristik durch den Laserperforationsprozess verloren haben. Da die genutzte GDL nicht mit Teflon behandelt ist, kommt eine Veränderung des Teflons nicht als Ursache dafür in Betracht. Trotz der Zuführung von Argon während des Laserperforationsprozesses könnten bei den hohen Temperaturen Reste von Sauerstoff die Faser Oberfläche oxidiert haben und zu einer Produktion von Carboxylgruppen (Graphitoxid) geführt haben, wie es schon von Alink [89] vermutet wurde. Darüber hinaus könnte der Randbereich des Loches zum Teil verschlossen sein, so dass eine Füllung der Perforation von den umliegenden GDL-Poren aus nicht möglich ist.

In manchen Fällen füllen große Mengen Wasser die komplette lokale GDL-Struktur. Das wird den Gastransport zur Katalysatorschicht in diesen Bereichen behindern. Manahan und Mench fanden in SGL 10BB mit 300 μm großen Löchern bereits eine Leistungsabnahme bei höheren Strömen, die auf starke Massentransportverluste bei geringer Feuchte zurückzuführen sind [102, 103]. Auch wurden drastische Leistungsabnahmen bei überfeuchten Bedingungen festgestellt.

Betrachtet man alle 27 visualisierten Perforationslöcher, so wurden stark unterschiedliche Wasserverteilungen in und um die Löcher vorgefunden. Die unterschiedliche Flutungstendenz der Löcher zeigt die Variabilität des Transportverhaltens an den perforierten Bereichen. Kleine Unterschiede in der MPL und der Porengeometrie der GDL resultieren in unterschiedlichen lokalen Bedingungen, welche die Wasserverteilung und dadurch auch im Mittel die Zelleistung stark beeinflussen. Daher hängt die Leistung perforierter GDLs, die in in-situ Experimenten beobachtet wurde, auch stark von den Betriebsbedingungen ab. Darüber hinaus wird die Leistung durch die Bedingungen bei dem Laserperforationsprozess beeinflusst [88, 89].

5.4.2 SGL 25BC mit 30 μm Laserperforation

Wie in Abb. 77 und Abb. 78 erkennbar, lässt sich in vielen Fällen anhand von dynamischen radiographischen Messungen über die durchstrahlte Wasserdicke auf die Anordnung der Wassermengen zurückschließen. Um die wirkliche dreidimensionale Verteilung detailliert untersuchen zu können, sind zusätzlich tomographische Messungen nötig. Für diesen Zweck wurden unterschiedliche Perforationen in verschiedenen GDL-Materialien in das Zelldesign

Tomo-Zelle II eingesetzt. Diese wurde während des Betriebsstarts bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ und Versorgung mit 100 % befeuchteten Gasen radiographiert. Anschließend wurde der Betrieb gestoppt und die aktuell vorherrschende Wasserverteilung tomographisch erfasst. Nur auf der Kathodenseite kamen perforierte Materialien zum Einsatz, während auf der Anodenseite jeweils eine SGL 25BC verbaut war. Es sind für vier Zellen jeweils radiographische Bilderserien mit tomographischen Schnittbildern kombiniert. Die radiographischen Bilderserien zeigen einen Ausschnitt mit vier Perforationslöchern. Ihnen ist eine Skizze vorangestellt, in der die Positionen der Kathoden- und Anodenkanäle sowie der Perforationslöcher eingezeichnet sind. Darüber hinaus ist ein tomographischer Schnitt von zwei repräsentativen Perforationen gezeigt, von denen eine im Ausschnitt vergrößert dargestellt ist.

In der Tomo-Zelle II wurde beidseitig eine GDL vom Typ SGL 25BC mit MPL eingesetzt. Auf der Kathodenseite wurden die GDL und die MPL mit $30 \mu\text{m}$ großen Löchern mittels eines Lasers perforiert. Die Bipolarplatten mit den eingefrästen Strömungsfeldern haben einen geringen vertikalen Versatz zueinander, so dass Anoden- und Kathodenkanal in der Projektion nicht deckungsgleich sind. Durch einen Vergleich mit den Tomographiedaten lässt sich bestimmen, dass der Kathodenkanal etwa $100 \mu\text{m}$ höher positioniert ist als der Anodenkanal.

Die Positionen der Kanäle sowie Perforationslöcher sind in Abb. 79a eingezeichnet. Die Lochpositionen liegen etwa $50 \mu\text{m}$ vom oberen Kanalrand entfernt. Ca. 1min 6s (Abb. 79b) nach Betriebsstart sind nur vereinzelt kleinere Wassermengen zu finden. Nach etwa 1min 51s (Abb. 79c) sind neben ersten größeren Wasseransammlungen auch die Löcher erkennbar, die mit flüssigem Wasser aufgefüllt werden (rote Pfeile). Auch Risse in der MPL werden zu diesem Zeitpunkt mit Wasser gefüllt. Durch Refraktion sind die Perforationslöcher dunkel umrandet und dadurch gut sichtbar. Nach ca. 3min 0s sind nun auch größere Mengen im Kanal zu sehen, die bis 5min 0s weiter anwachsen (grüne Pfeile, Abb. 79d und e). Dabei ist auffällig, dass die Tropfenpositionen mit den Positionen der Perforationslöcher korrelieren. Durch die Lochpositionen nahe der Kanalwand hängen die Tropfen am oberen Kanalrand. Es kann vermutet werden, dass die Löcher in der MPL/GDL flüssiges Wasser von der Katalysatorschicht direkt bis in den Kanal leiten.

Die Zelle wurde anschließend mit 1800 Projektionen bei 20 keV innerhalb von etwa 90 min tomographiert. Die $30 \mu\text{m}$ großen Perforationen sind in den Tomographien (Abb. 79f zeigt zwei ausgewählte Perforationslöcher) schwer erkennbar, da die Perforationen (rote Pfeile) ähnlich groß wie die Porenräume der GDL sind. Auch wird die GDL vor dem Einbau perforiert, so dass die Fasern durch die Kompression beim Einbau ihre Lage leicht verändern und die Form und Größe der Perforationslöcher dadurch variiert wird.

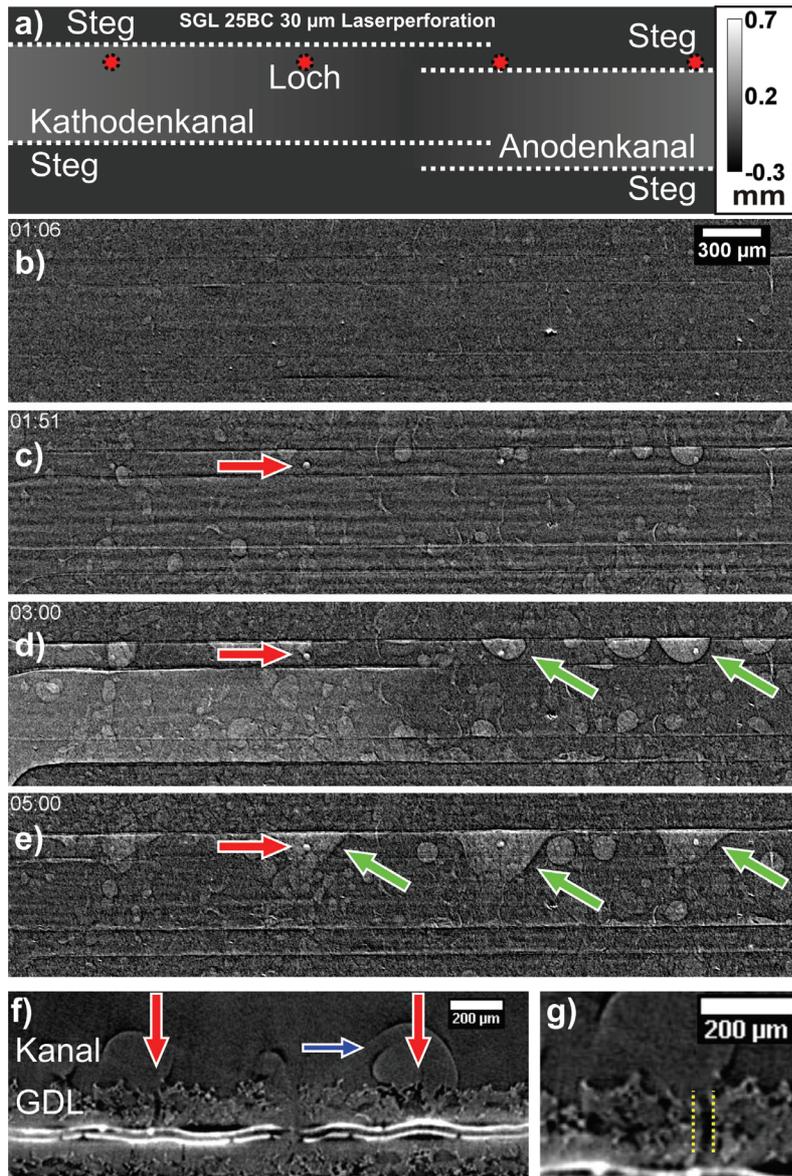


Abb. 79: SGL 25BC mit 30 µm Laserperforation: a) Skizze der Kanalanordnung, b)-e) Radiographische Bildserie, f) Tomographischer Schnitt durch zwei Perforationslöcher und g) Vergrößerung eines der Löcher

In vielen Fällen in der tomographischen Aufnahme befinden sich Tropfen im Kanal an den Perforationen. Daran ist ein Bewegungsartefakt erkennbar, welches in der Abbildung mit einem blauen Pfeil markiert ist. Wasser im Kanal scheint hier besonders anfällig zu sein, denn im Kanal hat das Wasser weitaus mehr Bewegungsmöglichkeiten als in der GDL, wo größere Kräfte wirken müssen, um es zu bewegen.

5.4.3 Toray TGP-H-090 mit 80 µm Laserperforation

Abb. 80 zeigt Messungen einer Tomo-Zelle II mit einer Toray TGP-H-090 auf der Kathodenseite, in die mit einem Laser Perforationslöcher geschnitten wurden. Im Gegensatz zu den oben gezeigten Messungen mit dem gleichen GDL-Typ beträgt die Größe der Löcher

nicht 210, sondern lediglich 80 μm . Auf Anodenseite kam eine SGL 25BC mit MPL zum Einsatz.

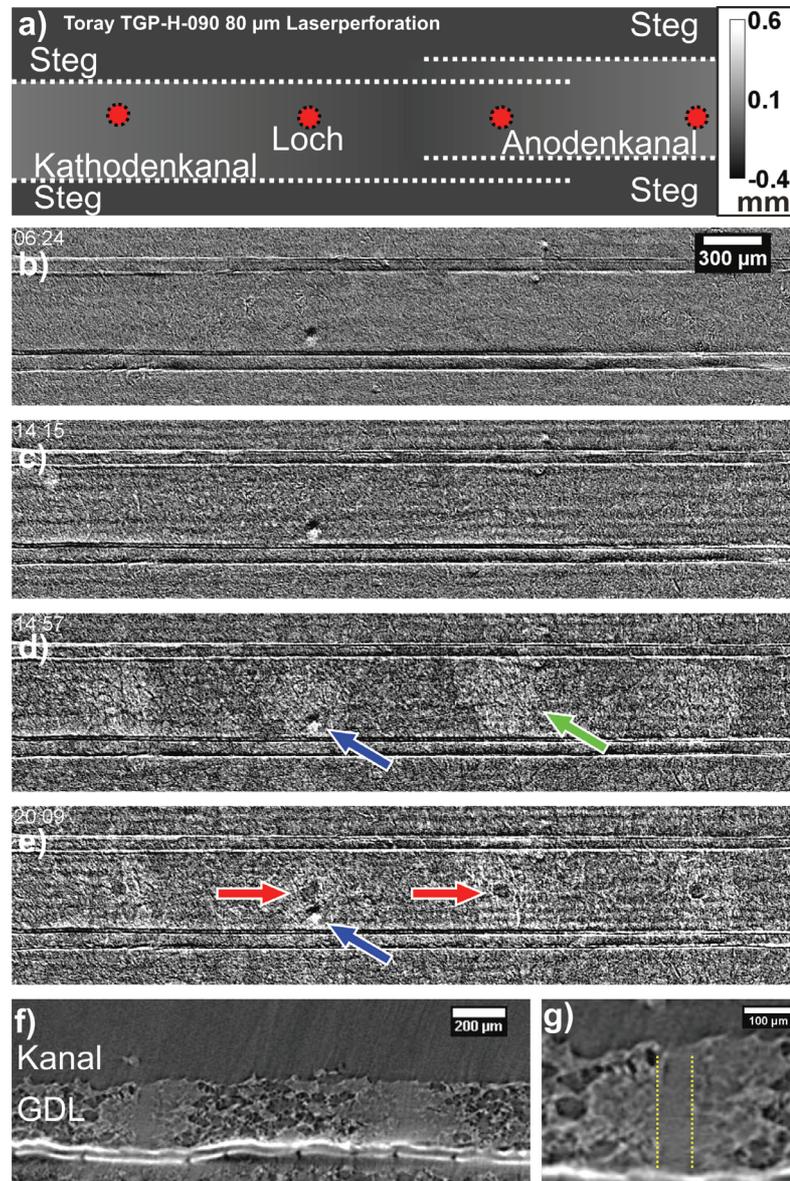


Abb. 80: Toray TGP-H-090 mit 80 μm Laserperforation; a) Skizze der Kanalanordnung, b-e) Wasserdicken während des Betriebsstarts; f-g) Tomographieschnitt. Umgebungen und Löcher füllen sich im Betrieb mit Wasser; anschließend werden die Löcher wieder geleert.

In dieser Zelle haben Anoden- und Kathodenkanal ebenfalls einen vertikalen Versatz von etwa 100 μm , wobei die Anodenseite in der Projektion über der Kathodenseite liegt (Abb. 80a und b). Die Positionen der Kanäle sowie die Lochpositionen sind in Abb. 80a skizziert. In dem gezeigten Ausschnitt befindet sich ein Artefakt, das auf eine Verunreinigung auf dem Szintillator zurückzuführen ist. Durch Verschiebung des Hellfeldes für die Normierung entsteht dadurch dicht aneinander ein heller und dunkler Fleck (markiert mit blauem Pfeil in Abb. 80d bis e). Nach 14m 15s (grüner Pfeil in Abb. 80d) sind vereinzelte Wassermengen sichtbar. Nur wenig später, nach 14m 57s (Abb. 80d) werden die Bereiche um die Perforationslöcher mit flüssigem Wasser aufgefüllt. Auch die Löcher selbst sind gefüllt und leeren sich mit der Zeit wieder. Nach 20m 09s sind alle in diesem Ausschnitt befindlichen Löcher frei von Wasser (roter Pfeil in Abb. 80e), während die Umgebungen stets gefüllt

bleiben. Die Löcher selbst behalten eine gewisse Dynamik und werden innerhalb der Messsequenz von 30 min mehrmals entleert und gefüllt wie es auch schon bei den 210 μm großen Löchern der Fall war.

Messungen mit diesem GDL-Typ und einer Laserperforation gleicher Größe wurden von Gerteisen et al. veröffentlicht [88]. Die Stromdichte der Testzellen erhöhte sich im Sauerstofftransport limitierten Bereich um 8-22% gegenüber einer unbehandelten GDL und eine stabilere Zellspannung wurde festgestellt [101]. Es wurde vermutet, dass die Leistung der Zelle weniger unter flüssigen Wasseransammlungen leidet, also weniger Porenräume gefüllt sind.

Die tomographischen Messungen zeigen, dass die Umgebung der Löcher mit flüssigem Wasser gefüllt ist. Die *in situ* Messungen hier (Abb. 80b bis e) und aus Abschnitt 5.4.1 [104] sowie die in Abb. 80f und g gezeigten Schnitte aus dem Tomogramm zeigen eine komplette Auffüllung mit Wasser, ohne den Versorgungsgasen einen Zugang zur Katalysatorschicht zu bieten.

Auch weitere *ex situ* Untersuchungen von Alink et al. [89] mit einem speziellen Rasterelektronenmikroskop bei geringem Vakuum (ESEM) haben gezeigt, dass hydrophile Umgebungen vorhanden sind und es wurde vermutet, dass die umgebenden Kohlenstofffasern der GDL beim Laserschnittprozess trotz Argon-Gasstrom (siehe Abschnitt 4.2.2) mit Sauerstoff angereichert worden sein könnten. Weiter wird vermutet, dass der einfache Transport flüssigen Wassers parallel zu den Zellkomponenten innerhalb der GDL die Perforationsumgebungen füllen und Wasser dort hindurch in den Kanal befördern könnte. Wasser könnte dann bidirektional von der Umgebung in die Perforation und zurück befördert werden, so dass die Perforationslöcher als Reservoir dienen.

5.4.4 SGL 25BC mit 150 μm mechanischer Perforation

In Abb. 81 sind Messungen mit 150 μm großen Löchern in einer SGL 25BC zu sehen. Im Gegensatz zu den anderen Perforationen sind in dieser GDL die Löcher auf mechanische Weise erzeugt worden. Ein Mikrobohrer mit einem Durchmesser von 100 μm hat Löcher im Abstand von 1 mm in schachbrettförmiger Anordnung gebohrt. Die Löcher wiesen einen Durchmesser von 150 μm auf. Die Tomo-Zelle II war während des Betriebes 110 mm und bei der Tomographie 40 mm vom Detektor entfernt. Die Überlappung der Kanäle von der Anoden- und der Kathodenseite in den Projektionen ist gering. In dem Referenzbild, das zur Trockennormierung dient, waren wenige Restwassermengen vom vorherigen Betrieb vorhanden. Das hat zur Folge, dass dieses Wasser nach dem Austrag invertiert, also dunkel dargestellt, in den Bildern zu sehen ist. Dieses ist in Abb. 81b mit blauen Pfeilen markiert. Dennoch ist entstehendes Produktwasser sichtbar und kann analysiert werden. Es entsteht Produktwasser, das in vereinzelt Wasseragglomerationen zu finden ist. 1min 57s (Abb. 81c) ist erstmals eines der Perforationslöcher auszumachen. Nach 2min 42s (Abb. 81d) ist ein zweites zu sehen und 4min 15s (Abb. 81e) ein weiteres. Die gefüllten Löcher sind mit roten Pfeilen markiert. Im Gegensatz zu den Toray GDLs waren in der direkten Umgebung der Löcher keine vermehrten Wasseransammlungen festzustellen.

In der Tomographie wird klar, dass es sich hier jeweils um einen großen Bereich mit 150 μm Durchmesser handelt, der aus der GDL entfernt wurde. Bei diesen relativ großen Perforationslöchern wurde ein geringer Einfluss auf die Membran festgestellt. Die Membran wölbte sich bei einigen Löchern in den entstandenen Freiraum hinein. Die direkte Umgebung

in der GDL zeigte keine hydrophile Charakteristik, wie es beim Toray TGP-H-090 beobachtet wurde. Dies ist auf die mechanische Behandlung zurückzuführen, welche die Oberflächeneigenschaften der GDL in der Umgebung nicht beeinflusst.

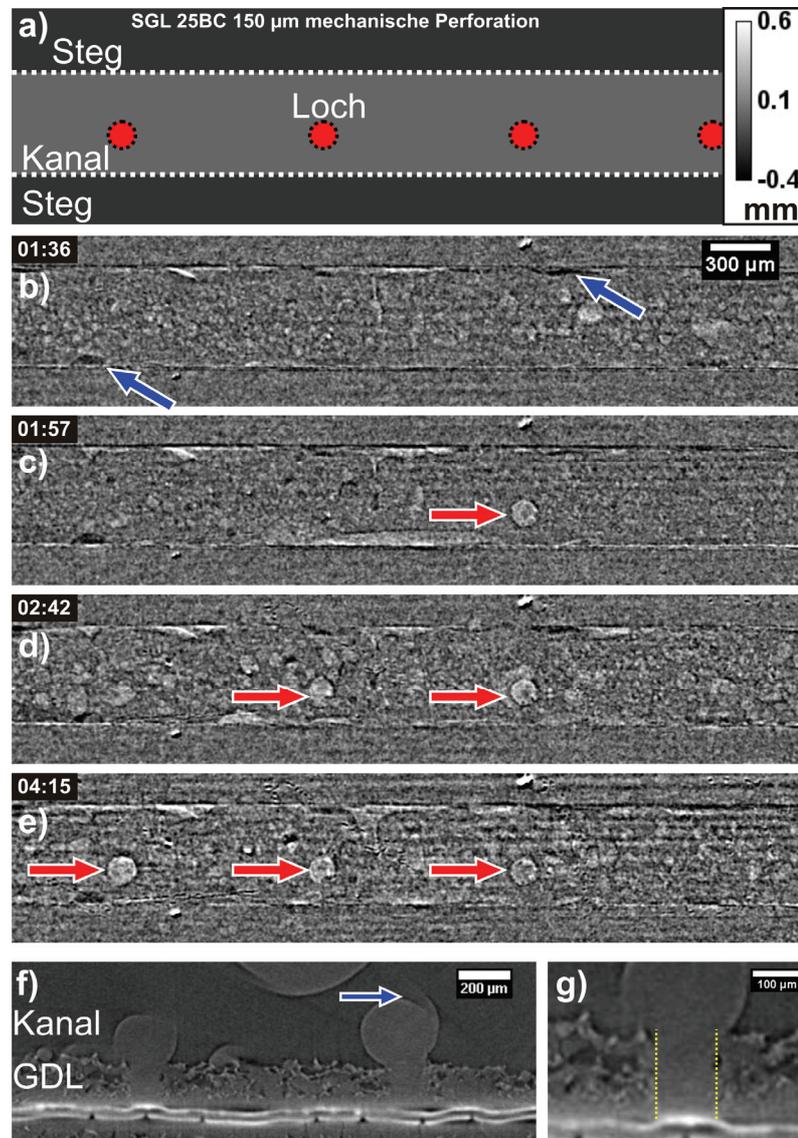


Abb. 81: SGL 25BC mit 150 µm Laserperforation; a) Skizze der Kanalanordnung, b-e) Wasserdicken bei Betriebsstart; f-g) Tomographieschnitt; Normierungs- und Rekonstruktionsartefakte sind mit blauen Pfeilen markiert, gefüllte Perforationen mit roten Pfeilen.

Direkt an den Perforationen sind im Kanal große Tropfen mit über 200 µm Durchmesser vorzufinden, die Bewegungsartefakte aufweisen (Abb. 81, blauer Pfeil). Das heißt, dass während der Tomographie sich die Lage der Tropfen verändert hat. Ein Vergleich der Wasserverteilung vor und nach der Tomographie zeigt, dass die Größe der Tropfen während der Messung in geringem Maße zugenommen hatte. In Abb. 82 wurde das Quotientenbild aus einer Radiographie vor und nach der Tomographie gebildet. Es zeigt die Unterschiede in der Wasserverteilung, die sich während der tomographischen Messung entwickelt haben. Hinzugekommenes Wasser ist hell und Wasser, das sich weg bewegt hat, erscheint dunkel.

Es sind überwiegend Wassertropfen an den Perforationen, die angewachsen sind. Nur geringe dunkle Flecken sind erkennbar, was darauf hindeutet, dass vermutlich die Membran

großflächig an Feuchtigkeit verloren hat und diese in die Tropfen gelangt ist. Dies ist durchaus möglich, da die Wassertropfen über die gefüllten Perforationen direkt mit der Membran verbunden sind (Abb. 81g).

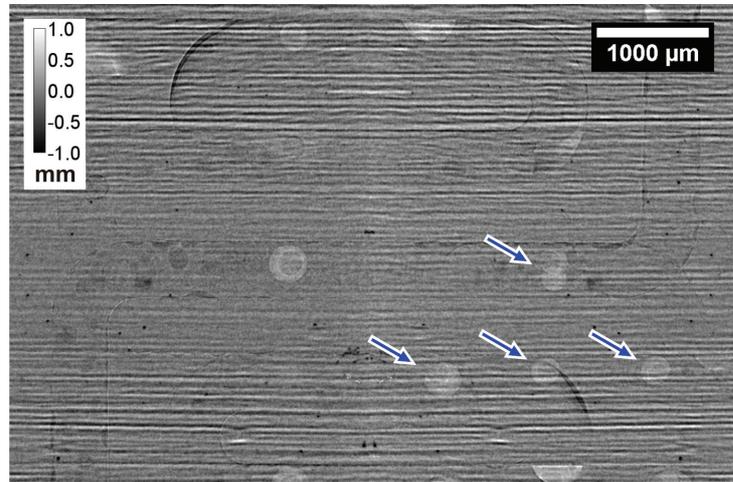


Abb. 82: Änderung der Wasserdicke. Umlagerungen von flüssigem Wasser während der Tomographie.

5.4.5 SGL 25BC mit 60 μm Laserperforation

Die folgenden Messungen sollen aufzeigen, welchen Einfluss die Perforationslöcher auf das Gefüge der Brennstoffzelle haben können. In einer Tomo-Zelle II kamen beidseitig GDLs vom Typ SGL 25BC zum Einsatz, von denen die kathodenseitig verbaute im Abstand von 1 mm mit 60 μm großen Laserperforationen ausgestattet wurde. Direkt zu Beginn des Zellbetriebs wurden die MPL-Risse mit Wasser gefüllt (roter Pfeil in Abb. 83a). Zu diesem Zeitpunkt sind auch die Perforationen erkennbar. Des Weiteren ist ein Bereich um die Perforationslöcher zu sehen, der anscheinend leicht befeuchtet ist. Auch die Gruppe um Manahan [103] hat in Untersuchungen mit SGL-Materialien (SGL 10BB, 420 μm Dicke, 5 wt.-% PTFE und MPL), die mit einem Laser perforiert wurden, in der MPL eine so genannte „Heat affected zone“, also einen Bereich, der durch die Hitze bei der Laserperforierung beeinträchtigt wurde, vorgefunden. Dieser Bereich ist in den hier gezeigten Messungen nur kurz sichtbar, da andere Wasseransammlungen weitaus mehr ins Gewicht fallen und in der überlagerten Projektion diesen nur schwach sichtbaren Bereich überblenden. Nach dem Betrieb wurde die Zelle mit trockenen Gasen gespült und das Wasser somit restlos entfernt. Im Vergleich zum trockenen Zustand vor dem Betrieb sind Umlagerungen in den Bereichen der Perforationen auszumachen (Abb. 83b). Detektiert werden allerdings alle Änderungen der Strahlschwächung, somit sind neben Wasser auch Verformungen und Dickenänderungen der Membran im Bild sichtbar.

Diese Perforation wurde im trockenen Zustand mit einer Messzeit von 4 h untersucht. Da kein Wasser in der Zelle war, waren auch keine Bewegungsartefakte zu erwarten. Die Zelle wurde in einem Abstand von 40 mm zum Detektor halbseitig über 360° tomographiert und die Auflösung von 2,17 μm pro Pixel wurde beibehalten. Erste Bilder dieser Messung sind in Abschnitt 5.1.7 zu sehen. Bei Unebenheiten der stark abschwächenden Katalysatorschicht entstehen in den tomographischen Schnittbildern dunkle Abschattungen (Abb. 83c, blauer

Pfeil). Dieser Bereich ist nicht notwendigerweise leer. Die Tomographie liefert hier keinerlei Information über diesen Bereich.

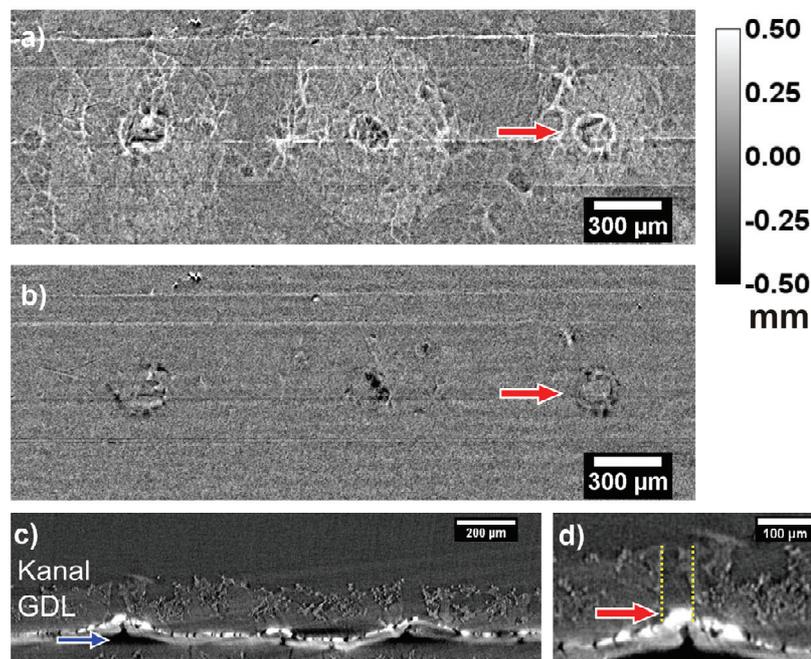


Abb. 83: SGL 25BC mit 60 µm Laserperforation; a) Wasserdicke zu Beginn des Betriebes: Füllung der MPL-Risse und Befeuchtung der Umgebung; b) Division zweier Trockenzustände; c-d) Tomographischeschnitt: Membran und Katalysatorschicht wölben sich in entstandene Hohlräume der Perforationen.

Es ist aber gut sichtbar, dass sich die Membran bei dieser Perforation in den entstandenen Freiraum hineinwölbt. Sie reicht etwa 50 µm in das Perforationsloch hinein. Dies ist generell bei Perforationen dieser Größe zu erwarten, da schon frühere Veröffentlichungen [80] gezeigt haben, dass sich die Membran durch den Betrieb ausdehnt. Im befeuchteten Zustand dringt sie womöglich noch weiter in das Perforationsloch hinein. Gerade, wenn die Zelle wechselnden Betriebsbedingungen ausgesetzt ist, (niedrige und hohe Stromdichten sowie trockene und befeuchtete Versorgungsgase) dehnt sie sich oft aus und schrumpft anschließend wieder zusammen. Das hat zur Folge, dass sie sich ihre Form der Umgebung anpasst und daher in vorhandene Freiräume eindringt. Somit ist es berechtigt zu vermuten, dass diese Bereiche verstärkt altern, da durch die häufigen Verformungen die Beschichtung mit dem Katalysatormaterial leidet und degradiert. Ebenso ist eine Schädigung der Membran durch einzelne GDL-Fasern denkbar. Für zukünftige Untersuchungen wäre es interessant Langzeitstudien mit dieser Fragestellung durchzuführen.

5.4.6 Perforationen unter dem Steg

Für manche Fragestellungen kann es sinnvoll sein GDL-Perforationen unter dem Steg des Strömungsfeldes zu untersuchen. Die Perforation ist dann beim Zellbetrieb ein Reservoir, das sich mit Wasser auffüllt. Es ist dann interessant die weiteren Prozesse zu beobachten. Die

Abb. 84 zeigt auf der rechten Seite skizzenhaft die Position eines Loches relativ zum Kanal und Steg auf und wie das Wasser transportiert wird.

Perforationslöcher mit einer Größe von etwa $200\ \mu\text{m}$ wurden mit einem Laser in $1\ \text{mm}$ Abständen in eine SGL 25BC geschnitten. In der fertig assemblierten TP-Zelle betrug der Abstand vom Kanalrand bis zum Rand des Loches etwa $200\ \mu\text{m}$. Während radiographischer Untersuchungen zeigte sich wie Wasser, das ein Loch auffüllt, anschließend einen Weg bis in den Kanal findet und einen Tropfen im Kanal speist. Abb. 84 zeigt drei nebeneinander liegende Perforationen ca. 4 min nach Betriebsstart mit $0,5\ \text{A}/\text{cm}^2$ und zu 75 % befeuchteten Versorgungsgasen. Die Radiographien wurden jeweils bei $15\ \text{keV}$ mit $7\ \text{s}$ belichtet. Kurz über den gefüllten drei Perforationslöchern befinden sich Tropfen am Kanalrand, die durch einen kontinuierlichen Strom von den Perforationen gespeist werden. Die beobachtete GDL wurde anschließend *ex situ* bei gleicher Pixelgröße tomographiert. In Abb. 84 unten ist das Tomogramm der GDL der gleichen Stelle zu sehen. Die Struktur der GDL wirkt sich sichtbar auf die Wasserverteilung aus (rote Pfeile). Mit charakteristischem Erscheinungsbild sind Szintillatorartefakte deutlich im Bild zu sehen (blaue Pfeile).

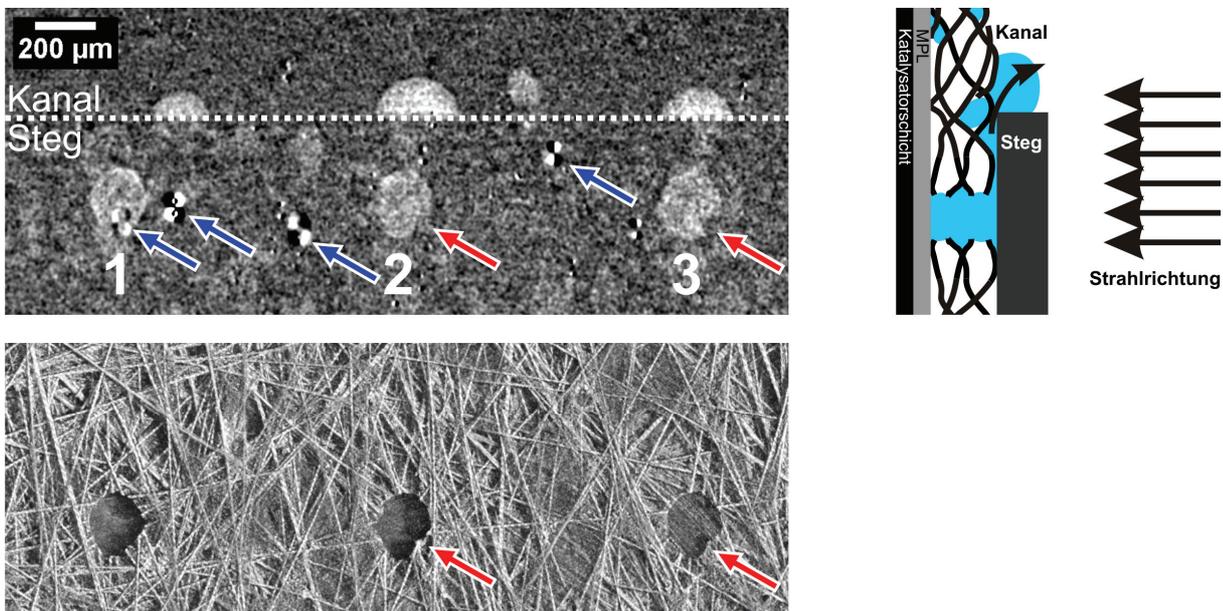


Abb. 84: Links: Gegenüberstellung: Radiographie während des Betriebes und die perforierte GDL, die später *ex-situ* tomographiert wurde, um die Struktur zu erfassen. Rechts: Skizze zur Verdeutlichung der Position der Löcher. Die Löcher füllen sich mit Wasser und es findet dann den Weg des geringsten Transportwiderstand in den Kanal.

Um die Löcher in die GDL einzubringen, wird sie in kreisenden Bewegungen unter einem fokussierten Laserstrahl bewegt. Viele Perforationslöcher weisen keine genau kreisrunde Form auf. Im direkten Vergleich der Radiogramme und Tomogramme sieht man, wie selbst kleinste Unregelmäßigkeiten der geschnittenen Löcher in der Wasserverteilung erkennbar sind (Abb. 84, rote Pfeile). Die Struktur der GDL wirkt sich nicht nur auf das Wasser im gefüllten Loch aus, sondern beeinflusst auch den weiteren Transport. Wasser wird vom gefüllten Perforationsloch aus in den nächstgelegenen Kanal befördert. Man kann deutlich den Einfluss der GDL-Struktur auf die Transportpfade erkennen. Dabei spielen die oberen GDL-Fasern eine besondere Rolle. Sie scheinen den Pfad vorzugeben und das Wasser in eine bestimmte Richtung zu leiten. In Abb. 85 sind für die drei Perforationen jeweils das Tomogramm, das Radiogramm sowie das Radiogramm mit den obersten eingezeichneten

GDL-Fasern, zu sehen. Der Vergleich offenbart den Einfluss einzelner GDL-Fasern auf den Transportpfad des Wassers. Gerade die oberste Faserlage scheint den Pfad vorzugeben.

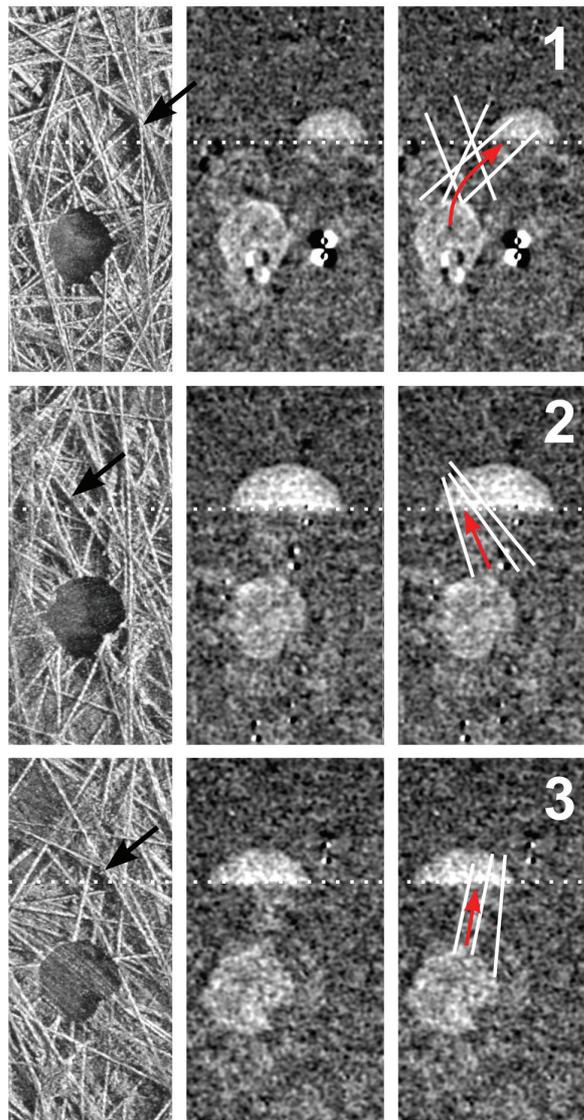


Abb. 85: Für die drei Löcher das Tomogramm, das Radiogramm und das Radiogramm mit den oberen GDL-Fasern, die den Wasserpfad beeinflussen, in weiß eingezeichnet. Der Verlauf der Kanalwand ist gestrichelt eingezeichnet.

Im Fall des ersten Loches fallen die obersten GDL-Fasern auf, da zwei von ihnen parallel verlaufen und so einen länglichen Freiraum schaffen. So ist es auch zu erklären, dass Wasser aus dem gefüllten Loch in einem relativ schrägen Winkel einen Tropfen im Kanal speist. Beim zweiten Loch ist im Tomogramm ein größerer Freiraum erkennbar, der Wasser einen Pfad auf Höhe der obersten Faserlage bis in den Kanal bietet. Die Faser, die ganz links eingezeichnet ist, begrenzt hier den Transportpfad an der linken Seite. Eine weitere Faser begrenzt die rechte Seite. Die Fasern laufen erst im Kanalbereich zusammen, so dass das Wasser dort schon abgeführt werden kann (Abb. 85, Loch #2 links, schwarzer Pfeil). Die oberste Faserlage beim dritten Loch erlaubt einen nahezu direkten Transport zum Kanal und verläuft fast senkrecht zum Kanal.

In Tabelle 6 sind die Wachstumsgeschwindigkeiten der Tropfen im Kanal aufgeführt. Der oben erwähnte erste Tropfen wächst mit einer Geschwindigkeit von 131(±11) pl/s an, während die anderen beiden mit 81(±5) bzw. 73(±5) pl/s etwas langsamer gespeist werden. Die leicht unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeit könnte unter anderem auch mit der GDL-Struktur zusammenhängen. Wie in Abb. 85 oben rechts an den eingezeichneten GDL-Fasern erkennbar, befindet sich ein breiterer Pfad zum Kanal als bei den anderen beiden GDL-Strukturen (Abb. 85, schwarze Pfeile im Tomogramm).

Tabelle 6: Wachstumsgeschwindigkeiten der Tropfen im Kanal.

Loch	#1	#2	#3
Wachstumsgeschwindigkeit des Tropfens im Kanal	131(±11) pl/s	81(±5) pl/s	73(±5) pl/s
Entspricht aktiver Fläche von	0,28 mm ²	0,17 mm ²	0,16 mm ²
Entspricht Kreisfläche mit Durchmesser von	0,6 mm	0,47 mm	0,45 mm

Anhand dieser Beobachtungen lassen sich Rückschlüsse auf den Betrieb nicht perforierter Zellen ziehen. Insbesondere unter den Stegen sammelt sich im Zellbetrieb vermehrt Wasser an, das die Porenräume der GDL besetzt, siehe Abschnitt 5.2.2. Wären die obersten GDL-Fasern so angeordnet, dass sich möglichst kurze und direkte Wege zum Kanal eröffnen, könnte dieser Effekt minimiert werden. Dafür müssten die obersten GDL-Fasern senkrecht zur lokal vorherrschenden Kanalausrichtung verlaufen. Bei einem mäanderförmigen Einkanal Strömungsfeld mit weitgehend horizontal verlaufendem Kanal sollten die angrenzenden GDL-Fasern also vertikal ausgerichtet sein, um übermäßige Wasseragglomerationen unter der Stegstruktur zu vermeiden.

5.4.7 Bidirektionaler Wassertransport zwischen Perforationen und Kanal

Durch die künstlich herbeigeführte Perforation der Gasdiffusionslagen entstehen verhältnismäßig große Porenräume in der GDL mit direktem Kontakt zum Kanal. Es ist daher verständlich, dass sich das Verhalten teilweise mit den ohnehin vorhandenen großen Poren deckt. In Abschnitt 5.2.3 wurde bereits für eine zufällig vorhandene Pore aufgezeigt, dass ein bidirektionaler Transport flüssigen Wassers, also vom Kanal in die GDL, stattfindet. Dieser Effekt wird auch bei den untersuchten Perforationslöchern beobachtet, so dass während des Zellbetriebes Wasser aus dem Kanal die Perforationslöcher auffüllt.

Abb. 86 zeigt in einer radiographischen Bilderreihe die Wasserentwicklung eines horizontal verlaufenden Kanals einer TP-Zelle mit einer Toray TGP-H-090 GDL auf der Kathodenseite. Die GDL wurde mit 210 µm großen Löchern versehen. Kanalquerschnitt, Zellmaterialien und Perforation wurden bereits in Abschnitt 5.4.1 beschrieben. Die Zelle wurde mit einer Stromdichte von 0,5 A/cm² mit zu 75 % befeuchteten Versorgungsgasen betrieben. Die zeitliche Auflösung der Messung betrug 7 s. Typische Gasstromgeschwindigkeiten in den Kanälen sind in der Größenordnung von 10 m/s. Der Vorgang spielt sich daher in vermutlich weitaus kürzerer Zeit ab, so dass bei der Auswertung der Radiographien der zeitliche Aspekt

5 Wasserverteilung und Transport in PEM-Brennstoffzellen

sorgfältig berücksichtigt werden muss. 7min 28s nach Betriebsstart der Zelle ist Wasser an den Kanalwänden erkennbar. In den beiden darauf folgenden Bildern (7min 35s und 7min 42s) sind größere Wasseransammlungen zu sehen, die einen Großteil des Kanals ausfüllen. Bis dahin sind die Perforationen noch nicht sichtbar. Im direkt nachfolgenden Bild (7min 49s) sind fünf von den sechs im Bildausschnitt vorhandenen Perforationslöchern mit Wasser gefüllt. Es kann daher vermutet werden, dass sich in diesem speziellen Fall größere Wasseransammlungen im Kathodenkanal an der GDL entlang bewegt haben und durch die Anwesenheit der Perforationslöcher einen entsprechenden Wasseranteil an diese abgegeben haben. Der Transport von größeren Wassermengen findet also nicht ausschließlich auf der Kanalrückseite statt, wie es im statischen Tomogramm in Abb. 47 (Abschnitt 5.2.2) gezeigt wurde.

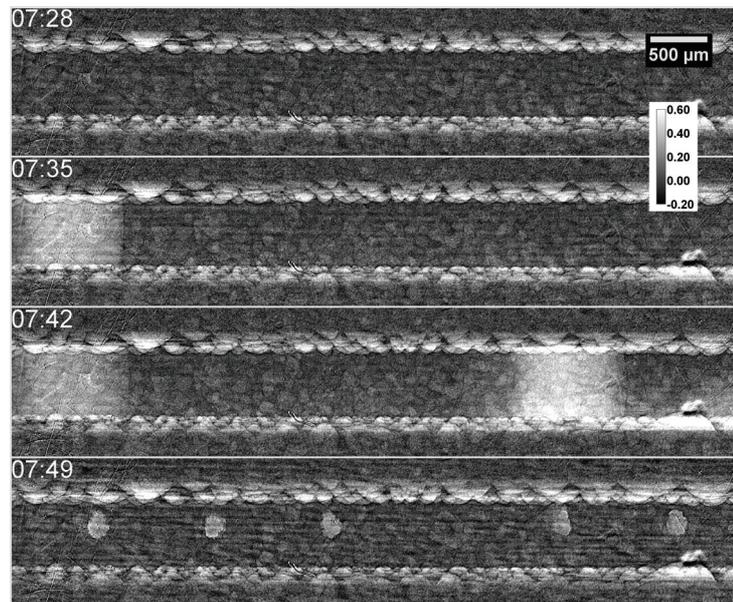


Abb. 86: Dynamische Wasserverteilung in einer Toray TGP-H-090 mit 210 µm großen Perforationslöchern

Somit zeigt sich der Effekt aus Abschnitt 5.2.3 weitaus bedeutsamer, zumindest bei Perforationslöchern mit 210 µm Durchmesser. Diese Öffnung zum Kanal hin ist größer und demnach ist ein solcher Transportprozess auch wahrscheinlicher. Ein negativer Einfluss auf die Zellperformance, bedingt durch nur diesen Effekt, ist bei perforierten GDLs schwer abzuschätzen, da im Laufe des Betriebes ohnehin ein Großteil der Perforationslöcher zumindest zwischenzeitlich gefüllt wird.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig 3D-Transportpfade flüssigen Wassers durch die MPL / GDL-Struktur von PEM-Brennstoffzellen aufgedeckt und mit der 3D-Struktur der Zellmaterialien in Zusammenhang gebracht. Durch Untersuchung von Transportprozessen mit der Kombination von Radiographie und Tomographie lässt sich bestätigen, dass der Wassertransport bevorzugt durch große Porenräume stattfindet, wie in Abschnitt 5.3.1 ersichtlich. Die zum Teil noch mit Wasser gefüllten Transportwege lassen sich nachverfolgen (siehe Abschnitt 5.3.3). Dabei ist nicht ausschließlich der Transport von der GDL in den Kanal festgestellt worden. Der Transport wurde bidirektional beobachtet, das heißt Wasser wird auch vom Kanal in die GDL transportiert. Die Simulation von Wassertransport durch eine Faserverengung zeigt den bevorzugten Transport durch größere Poren (Abschnitt 5.3.4). Dabei ist der Einfluss einer Hydrophobierung der Faseroberfläche auf kleine Verengungen beschränkt, was bedeutet, dass die Füllung größerer Poren mit Wasser aus dem Kanal (siehe Abschnitt 5.2.3) auch mit erhöhter Hydrophobierung nicht hätte verhindert werden können. Dementsprechend werden kleinere Poren vom Wasser gemieden und der Wassertransport geschieht fast ausschließlich über große Poren und Öffnungen. Daher werden lediglich einzelne Pfade durch die GDL genutzt, was der Vorstellung von Litster et al. [16] entspricht. Dem Bild von Pasaogullari et al. [32], welche ein weit verzweigtes Netzwerk an Wasseragglomerationen vermuteten, kann hier widersprochen werden. Des Weiteren wird sogar die Abhängigkeit der Wasserpfade von einzelnen Fasern aufgezeigt. In Abschnitt 5.4.6 ist dargelegt, wie die Faserorientierung das Wasser in bestimmte Richtungen führt. Diese Führung wird womöglich durch die nicht durchgehende Hydrophobierung der Fasern verstärkt.

Aus den tomographischen Messungen war ersichtlich, dass sich das Wasser im Kanal hauptsächlich an der GDL abgewandten Seite befindet (Abschnitt 5.2.2). Das hat zur Folge, dass die Versorgungsgase weiterhin der Katalysatorschicht zugeführt werden können. Innerhalb der GDL agglomeriert Wasser hauptsächlich an der Stegstruktur. Dort ist das Wasser vor dem Gasstrom geschützt und wird daher nicht so schnell ausgetragen. Des Weiteren könnten eine leicht kältere Stegstruktur und der damit einhergehende Temperaturgradient für verstärkte Kondensation verantwortlich sein. Eine dem Strömungsfeld angepasste Anordnung der obersten Faserlage der GDL könnte diesen Effekt minimieren, wie die Erkenntnisse aus Abschnitt 5.4.6 nahelegen. Durch geschickte Kombination eines Tomogramms der trockenen Zelle als Referenz mit einem Tomogramm der Zelle direkt nach dem Betrieb, war es möglich die Wasserverteilung von den Zellmaterialien zu trennen. So ließ sich die Wasserverteilung weiter im Detail untersuchen und statistisch auswerten. Sie diente unter anderem als Modellvalidierung von Simulationsergebnissen für eine Gruppe am ZSW Ulm, die mit einem großkanonischen Monte-Carlo-Modell die Wasserverteilung innerhalb von GDLs simulieren.

Darüber hinaus wurde die wichtige Rolle, die Risse in der MPL für den Wassertransport spielen, herausgearbeitet. Der Transport von Flüssigwasser durch MPL-Risse wurde sowohl radiographisch als auch tomographisch untersucht (Abschnitt 5.3.2). Diese Risse stellen häufig den Anfangspunkt von Transportwegen von flüssigem Wasser durch die GDL dar. Die Verteilung der Risse in der MPL ist allerdings zufälliger Natur. Daher wurde der Einfluss von gezielt veränderten MPL/GDL-Strukturen auf den Wassertransport radiographisch und tomographisch untersucht. Und zwar wurden künstlich in das Material gebrachte Perforationen eingesetzt, die den Wasserhaushalt in der GDL optimieren sollen. In parallel zu

dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden zum Teil drastische Leistungssteigerungen von über 20 % erzielt. In vielen Fällen wurden aber auch Leistungsabfälle in ähnlicher Größenordnung beobachtet.

Daher wurde der Wassertransport sowohl dynamisch wie auch statisch die Wasserverteilung in 3D in verschiedenen perforierten GDLs untersucht (Abschnitt 5.4). Bei laserperforierten GDL-Materialien der Firma Toray wurde eine hydrophile Perforationsumgebung festgestellt, die während des Betriebes mit flüssigem Wasser aufgefüllt wird. Durch häufigen Wechsel der Feuchtigkeit in der Zelle und Anwesenheit von Perforationslöchern kommt es dazu, dass sich die Membran inklusive der darauf befindlichen Katalysatorschicht in diese Löcher hineinwölbt. Ein Effekt der mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit Degradationseffekte hervorruft (Abschnitt 5.4.5). Allein schon durch die Laserperforationsbehandlung entsteht eine Materialveränderung, die sich offensichtlich auf die Wasserverteilung auswirkt. Bei großen Perforationslöchern wurde, wie schon bei großen Poren mit direkter Verbindung zum Kanal in Abschnitt 5.2.3, ein bidirektionaler Transport vom Kanal in die Perforationslöcher festgestellt (siehe Abschnitt 5.4.7). Die Perforationen füllen sich lediglich in einigen Fällen mit Produktwasser, was mit der individuellen lokalen angrenzenden Porengeometrie zu tun haben könnte. Generell erwies sich das Verhalten des Wassers in den Perforationen als überaus komplex und von vielen zusätzlichen Faktoren abhängig.

Für diese Arbeit wurden zahlreiche Voruntersuchungen ins Auge gefasst, die wichtige Erkenntnisse für die optimalen Parameter für die Radiographie und Tomographie liefern. Die Mess- und Betriebsparameter sowie das Design der untersuchten Brennstoffzellen wurden dahingehend optimiert. So wurde zum Beispiel erfolgreich die Methode der halbseitigen 360° Tomographie eingesetzt, um mit einem erweiterten Sichtfeld die mögliche Auflösung der Tomogramme zu verdoppeln (siehe Abschnitt 5.1.7). Sie ermöglicht darüber hinaus den einfacheren Wechsel zwischen hoch aufgelöster Radiographie und quasi *in situ* Tomographie. Dies erhöht die Flexibilität während der Messungen, da auch bei schnellen Wechseln zwischen Radiographie und Tomographie eine hohe Auflösung erreicht werden kann. Dies ist von enormer Bedeutung, da die Kombination dynamischer radiographischer Messungen und statischer dreidimensionaler Messungen für das Verständnis der Prozesse in der Zelle essentiell ist.

Der Einfluss der Energie und des Abstandes der Zelle zum Szintillator wurde anhand von Radiographien und Tomographien im Hinblick auf Absorption und Refraktion mit Messungen dargelegt (Abschnitte 5.1.4 und 5.1.6). Der Einfluss der Refraktion wurde für verschiedene Abstände durch Simulationen berechnet und mit Messdaten verglichen (Abschnitt 5.1.5). Die Simulationen liefern wichtige Hinweise, die bei Quantifizierungen basierend auf den Bilddaten einbezogen wurden. Die durch den Synchrotronröntgenstrahl eingebrachte Strahlungsleistung in die Katalysatorschicht wurde als relativ klein gegenüber der Wärmeentwicklung, die beim Zellbetrieb entsteht, abgeschätzt (Abschnitt 5.1.3).

7 Ausblick

Der Fokus zukünftiger Arbeiten könnte auf der erweiterten und detaillierten Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Perforationsart, -form und -größe liegen, was in dieser Arbeit nur in Grenzen durchgeführt werden konnte. Die gezielte Adressierung einzelner Lochparameter könnte nützliche Zusammenhänge aufdecken.

Im Weiteren wäre es für Forschungszwecke interessant, mehr Kontrolle über das Design der GDL-Materialien zu haben. Um Materialien mit definierten geometrischen Eigenschaften, wie Porengrößenverteilung, Faserdicke usw. bezüglich der Wassertransportprozesse untersuchen zu können. Denkbar wäre ein 3D-Drucker, mit dem sich Graphitstrukturen in dieser Größenordnung erzeugen lassen. So könnten Strukturen getestet werden, in denen klar definierte geometrische Rahmenbedingungen herrschen. Z. B. keine Poren größer als 50 μm oder Porenräume unter dem Steg sind kleiner als Porenräume unter dem Kanal oder eine spezielle Ausrichtung der oberen Faserlage, um einen einfacheren Abtransport aus der GDL in den Kanal zu ermöglichen. Dies hätte direkten praktischen Nutzen für die Materialwissenschaft. Allerdings wäre es wichtig, grundlegend physikalische Effekte des Wassertransports in hydrophoben Materialien zu beleuchten, indem auch erst einmal einfache geometrische Formen, wie z. B. kugelförmige Poren einer bestimmten Größe oder ein System aus Röhren definierten Durchmessers betrachtet würden. Das Verständnis der physikalischen Grundlagen der Transportvorgänge in solchen Strukturen mit variabler hydrophober Oberfläche wäre für das gezielte Design der GDL-Strukturen von großem Wert.

Von der messtechnischen Seite her wäre es ein Ziel, die Tomographien so schnell durchführen zu können, dass ein Abschalten der Brennstoffzelle nicht notwendig ist. Dies setzt voraus, dass ein Tomogramm in Zeiträumen von 10 s oder weniger durchgeführt werden kann. Dann könnte mit einer Reihe von Tomographien, Wassertransport in „Echtzeit“ *in situ* in 3D untersucht werden, wie es *ex situ* oder quasi *in situ* schon von einigen Gruppen gemacht wurde. Das stellt enorme Anforderungen an den Messaufbau, da ein sehr viel höherer Fluss an Röntgenphotonen nötig wäre. Das spräche für Messungen an einem Elektronenspeicherring wie zum Beispiel dem ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Allerdings brächte dies große Probleme mit der eingebrachten Strahlungsleistung mit sich. Die Erwärmung der Katalysatorschicht könnte vor allem durch eine höhere Photonenenergie minimiert werden. Da die Absorption dann abnimmt und eine Quantifizierung so nicht möglich ist, könnten Refraktionseffekte in geeignetem Abstand der Zelle zum Detektorsystem ausgenutzt werden. Eine zuverlässige Rekonstruktion der 3D-Daten mit diesen Parametern wäre Voraussetzung für erfolgreiche Experimente und die Hauptaufgabe bei einem solchen Ansatz.

Abkürzungsverzeichnis

A_{prod}	Produktionsfläche (aktive Flächengröße auf der Wasser produziert wird)
$\text{Abs}_{\text{H}_2\text{O}}$	Absorption des Wassers
Abs_{Pl}	Absorption des Platins
α	Kontaktwinkel zwischen Faseroberfläche und Wasseroberfläche
b	Auslenkung des Röntgenstrahls auf dem Szintillator aufgrund von Refraktion
β	Imaginärteil des Brechungsindex
C	Verpressung/Kompression
c	Vakuumllichtgeschwindigkeit
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	spezifische Wärmekapazität von Wasser
C_g	molare Konzentration der Gasphase
y_w	molare Anteil des Wasserdampfes
$D_{\text{H}_2\text{O}}^e$	Diffusionskoeffizient
D_{Obj}	Durchmesser eines Objektes
d	Dicke/durchstrahlte Weglänge
d_s	Abstand der Zelle zum Szintillator
d_F	Faserabstand
$\text{diff}_{\text{H}_2\text{O}}$	Zählratendifferenz, die durch Wasser in der Zelle bewirkt wird
δ	Dekrement des Realteils des Brechungsindex
e	Elektronenladung
e^-	Elektron
ε	Winkel der Ablenkung
ε_0	Porosität des trockenen GDL-Substrates
ε_g	Porosität mit Flüssigwasser
$\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	Stoffmengenproduktionsdichte
f	Photonenfrequenz
GDL	Gasdiffusionsschicht/-lage
G_{th}	Wärmeleitwert
Gd_{th}	Wärmeleitwertdichte
γ	Winkel des eintreffenden Röntgenstrahls
γ'	Winkel des transmittierten Röntgenstrahls
$\text{H}_2\text{O}(x)$	parametrisierte Tropfenoberfläche
H_2	Wasserstoffmolekül
h	Planck-Konstante
I	Intensität
I_{th}	Wärmestrom
j	Stromdichte
k_c	Kondensationskonstante
k_v	Verdunstungskonstante

7 Ausblick

I_{prod}	produzierte Wassermenge
I_{austr}	ausgetragene Wassermenge
λ	Wellenlänge
MPL	Mikroporöse Schicht/Lage
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	molare Masse von Wasser
m_e	Elektronenmasse
μ	Schwächungskoeffizient
N_A	Avogadro-Konstante
N	Photonenflussdichte
n	Brechungsindex
n_{Proj}	Projektionsanzahl
n_{Px}	Pixelanzahl
O_2	Sauerstoffmolekül
P	Gasdruck
P_{Ph}	Leistungsdichte eingebracht durch Röntgenphotonen
P_{ch}	Leistungsdichte verursacht durch Zellbetrieb
P_{ges}	Leistungsdichte, die am Katalysator entsteht
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	Leistungsdichte abgegeben ans Produktwasser
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$	Sättigungsdampfdruck
$P_{\theta}(\omega)$	Radon-Transformierte im reziproken Raum
P_c	Kapillardruck
P_x	Pixelgröße
$p_{\theta}(x')$	Radon-Transformierte in Polarkoordinaten im Realraum
Δp	Druckdifferenz
R_{Obj}	Radius eines Objektes
$r_{\text{H}_2\text{O}}$	Austauschterm zwischen Flüssig- und Gasphase
r'	Faserradius
r_s	Reflektierter Anteil der senkrecht polarisierten Photonen
r_p	Reflektierter Anteil der parallel polarisierten Photonen
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	Wasserdichte
S_z	Position auf der Szintillatorebene
s	Befüllungsgrad der Poren mit Flüssigwasser
σ	temperaturabhängige Oberflächenspannung
Tr_{Zelle}	Transmission durch die Zelle
ΔT	Temperaturdifferenz
Φ	GDL Porosität
θ, ω	Polarkoordinaten im reziproken Raum
u, v	Koordinaten im reziproken Raum

7 Ausblick

v	Geschwindigkeit
v_M	Auflösungsfrequenz
v_g	Gasgeschwindigkeit
v^l	Oberflächengeschwindigkeit des flüssigen Wassers
V_{H2O exp}	Experimentell ermittelte Wachstumsgeschwindigkeit
V_p	Porenvolumendicke
W_{H2O}	Wasserproduktionsdichte (wie viel Wasservolumen pro Zeit und Zellfläche produziert wird)
x, y, z	Kartesische Koordinaten im Ortsraum
y_{H2O}	molarer Anteil des Wasserdampfes
ZR_{HF}	Zählrate des Hellfeldes

ml	Milliliter (cm) ³
μl	Mikroliter (mm) ³
nl	Nanoliter (100 μm) ³
pl	Pikoliter (10 μm) ³
fl	Femtoliter (μm) ³

8 Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. John Banhart für die Möglichkeit in seiner Abteilung zu promovieren und die fachlich kompetenten Anmerkungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Professor Dr. Mario Dähne sowie Frau Professorin Dr. Christina Roth bei meiner Arbeit als Gutachter zu fungieren.

Besonderer Dank geht hier an den Betreuer und Gutachter Dr. Ingo Manke für stets motivierende und ideenreiche Gespräche.

Ebenso will ich allen anderen Kollegen vom HZB, Frank Wieder, Gerard Choinka, Ting Lin, Katja Dittmann, Dr. Christian Tötzke, Dr. Nikolay Kardjilov, Dr. André Hilger und vor allem Dr. Tobias Arlt für die hervorragende Zusammenarbeit danken.

Herrn Jörg Bajorat für den Support bei jeglichen die IT betreffenden Fragen.

Herrn Dr. Heinrich Riesemeier sowie Herrn Ralf Britzke für die kompetente Betreuung an der BAMline.

Den Kollegen vom ZSW Ulm, Florian Wilhelm, Katrin Seidenberger, Jürgen Kaczerowski, Philipp Krüger und vor allem Merle Klages und Jan Haußmann für die zahlreichen erfolgreich absolvierten Messzeiten.

Meinen Eltern Anne und Wilhelm für die Hilfe und Möglichkeit des Physik-Studiums.

Zu guter Letzt meiner Frau Jen-Li, die mich immer unterstützt hat und an meiner Seite stand.

9 Eigene Veröffentlichungen im Rahmen der Arbeit

Veröffentlichte Artikel:

H. Markötter, Manke I., Hartnig Ch., Krüger Ph., Wippermann K., Arlt T., Choinka G., Rieseemeier H., Banhart J.: Hochauflösende Synchrotron-Radiographie – Charakterisierung von CO₂- und Wasserverteilungen in Direktmethanol- und Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, *MP Materialprüfung - Materials Testing* 52 (2010), S. 698-704.

H. Markötter, I. Manke, P. Krüger, T. Arlt, J. Haussmann, M. Klages, H. Rieseemeier, C. Hartnig, J. Scholta, 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 (2011), S. 1001-1004.

Henning Markötter, Tobias Arlt, Philipp Krüger, Jan Haussmann, Merle Klages, Joachim Scholta, Heinrich Rieseemeier, John Banhart, I. Manke: Synchrotron-Röntgen-Radiographie und –Tomographie einer Brennstoffzelle, *DGZfP-Jahrestagung Bremen* (2011)

H. Markötter, R. Alink, J. Haußmann, K. Dittmann, T. Arlt, F. Wieder, C. Tötze, M. Klages, C. Reiter, H. Rieseemeier, J. Scholta, D. Gerteisen, J. Banhart, I. Manke: Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of synchrotron X-ray radiography, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 7757-7761.

H. Markötter, I. Manke, R. Kuhn, T. Arlt, N. Kardjilov, M. P. Hentschel, A. Kupsch, A. Lange, C. Hartnig, J. Scholta, J. Banhart: Neutron tomographic investigations of water distributions in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, *Journal of Power Sources* 219 (2012), S. 120-125.

H. Markötter, I. Manke, J. Haußmann, T. Arlt, M. Klages, P. Krüger, C. Hartnig, J. Scholta, B. R. Müller, H. Rieseemeier, J. Banhart: Combined synchrotron X-ray radiography and tomography study of water transport in gas diffusion layers, *Micro & Nano Letters* 7 (2012), S. 689-692.

Henning Markötter, Tobias Arlt, Philipp Krüger, Jan Haußmann, Merle Klages, Joachim Scholta, Heinrich Rieseemeier, John Banhart, Ingo Manke: Synchrotron-Radiographie und –Tomographie einer PEM-Brennstoffzelle, *MP-Materials Testing* (zur Veröffentlichung akzeptiert)

P. Krüger, H. Markötter, J. Haussmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, C. Hartnig, I. Manke, J. Scholta: Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of PowerSources* 196 (2011), S. 5250-5255.

9 Eigene Veröffentlichungen im Rahmen der Arbeit

- C. Tötze, A. Hilger, T. Arlt, H. Markötter, G. Choinka, N. Kardjilov, A. Schröder, K. Wippermann, J. Scholta, C. Hartnig, J. Banhart, I. Manke: Hochortsauflösendes, großflächiges Neutronen-Detektorsystem für die Brennstoffzellenforschung, MP Materialprüfung - Materials Testing 52 (2010), S. 684-691.
- P. Krüger, H. Markötter, M. Klages, J. Haussmann, T. Arlt, H. Riesemeier, C. Hartnig, J. Banhart, I. Manke, J. Scholta: Dreidimensionale Untersuchung der Wasserverteilung in einer Miniatur-PEM-Brennstoffzelle, MP Materialprüfung - Materials Testing 52 (2010), S. 712-717.
- M. Klages, P. Krüger, J. Haussmann, H. Markötter, T. Arlt, C. Hartnig, N. Kardjilov, J. Banhart, I. Manke, J. Scholta: Untersuchung des Einflusses von GDL-Eigenschaften auf den Wasserhaushalt mittels Neutronenradiographie, MP Materialprüfung - Materials Testing 52 (2010), S. 718-724.
- I. Manke, H. Markötter, C. Tötze, N. Kardjilov, R. Grothausmann, M. Dawson, C. Hartnig, S. Haas, D. Thomas, A. Hoell, C. Genzel, J. Banhart: Investigation of Energy-Relevant Materials with Synchrotron X-Rays and Neutrons, Advanced Engineering Materials 13 (2011), S. 712-729.
- T. Arlt, I. Manke, K. Wippermann, C. Tötze, H. Markötter, H. Riesemeier, J. Mergel, J. Banhart: Investigation of the three-dimensional ruthenium distribution in fresh and aged membrane electrode assemblies with synchrotron X-ray absorption edge tomography, Electrochemistry Communications 13 (2011), S. 826-829.
- T. Arlt, R. Grothausmann, I. Manke, H. Markötter, Ph. Krüger, J. Haussmann, A. Hilger, N. Kardjilov, A. Kupsch, A. Lange, M.P. Hentschel, K. Wippermann, J. Banhart: Tomographische Methoden für die Brennstoffzellenforschung, DGZfP-Jahrestagung (2011)
- C. Tötze, I. Manke, A. Hilger, G. Choinka, N. Kardjilov, T. Arlt, H. Markötter, A. Schröder, K. Wippermann, D. Stolten, C. Hartnig, P. Krüger, R. Kuhn, J. Banhart: Large area high resolution neutron imaging detector for fuel cell research, Journal of Power Sources 196 (2011), S. 4631-4637.
- C. Tötze, I. Manke, T. Arlt, H. Markötter, N. Kardjilov, A. Hilger, S. H. Williams, P. Krüger, R. Kuhn, C. Hartnig, J. Scholta, J. Banhart: Investigation of fuel cells using scanning neutron imaging and a focusing neutron guide, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment 663 (2012), S. 48-54.

Posterbeiträge:

Markötter H, Haußmann J, Krüger P, Arlt T, Kupsch A, Lange A, Müller B, Scholta J, Manke I, Banhart J: Analysis of Water Accumulations in PEM Fuel Cell Stacks with Neutron Tomography and Current Density Measurements, Second Joint BER II and BESSY II Users Meeting 2010

Markötter H, Krüger P, Hausmann J, Klages M, Kuhn R, Arlt T, Hartnig C, Scholta J, Manke I, Banhart J: Quasi In-Situ Synchrotron X-ray Tomography for Investigation of Water Evolution and Transport in PEM Fuel Cells, Second Joint BER II and BESSY II Users Meeting 2010

H. Markötter, P. Krüger, J. Hausmann, M. Klages, T. Arlt, C. Hartnig, J. Scholta, H. Riesemeier, J. Banhart, I. Manke: Synchrotron-Röntgen-Radiographie und –Tomographie einer Brennstoffzelle, DGZfP-Jahrestagung 2011

Markötter H, Manke I, Arlt T, Kardjilov N, Dittmann K, Tötze C, Hilger A, Wieder F, Krüger Ph, Haußmann J, Klages M, Wippermann K, Schröder A, Sanders T, Alink R, Gerteisen D, Riesemeier H, Banhart J: Combined synchrotron X-ray and neutron imaging for the characterization of fuel cells, Third Joint BER II and BESSY II Users Meeting 2011

Vorträge:

08.10.2010 - RuNPEM-Treffen Fortschrittsbericht -New imaging techniques for *ex situ* and *in situ* investigations of fuel cells

20.01.2011 - Seminar TU-Darmstadt AG Prof. Roth

02.03.2011 - Seminar Abteilung FI-1

11.05.2011 - Seminar Abteilung FI-1

09.05.2012 - 221st ECS Meeting Seattle

27.09.2012 - Seminar TU-Berlin AG Prof. Dähne

Während der Zeit wurden die Diplomstudenten Ting Lin und Katja Dittmann betreut.

10 Referenzen

- [1] H. Eichseder, M. Klell: **Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik**, Ed. Auflage (2008).
- [2] R. Grothausmann, **Untersuchung von Werkstoffen für die Katalyse mit Elektronentomographie**, 2011.
- [3] T. Arlt, **Methodische Untersuchung von Alterungseffekten an Brennstoffzellen mittels Synchrotronradiografie und -tomografie**, 2012.
- [4] F. Herb, **Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Batterien und PEM-Brennstoffzellen und deren Einfluss auf die Eigenschaften von daraus bestehenden Hybrid-Systemen**, 2010.
- [5] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, **Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications**, Ausg. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [6] J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, Ausg. 3, Elsevier, Amsterdam, 2009, S. 4538.
- [7] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming: **Fuel Cells - Fundamentals and Applications**, *Fuel Cells 1* (2001), S. 5-39.
- [8] C.-Y. Wang: **Fundamental Models for Fuel Cell Engineering**, *Chemical Reviews* 104 (2004), S. 4727-4766.
- [9] B. C. H. Steele, A. Heinzl: **Materials for fuel-cell technologies**, *Nature* 414 (2001), S. 345-352.
- [10] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza: **A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell**, *Journal of Power Sources* 178 (2008), S. 103-117.
- [11] U. Pasaogullari, C.-Y. Wang: **Two-Phase Modeling and Flooding Prediction of Polymer Electrolyte Fuel Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), S. 380-390.
- [12] A. A. Kulikovsky, T. Wuster, A. Egmen, D. Stolten: **Analytical and Numerical Analysis of PEM Fuel Cell Performance Curves**, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), S. A1290-A1300.
- [13] G. Lin, W. He, T. V. Nguyen: **Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell**, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. 1999-2006.
- [14] C. Ziegler, H. M. Yu, J. O. Schumacher: **Two-Phase Dynamic Modeling of PEMFCs and Simulation of Cyclo-Voltammograms**, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), S. 1555-1567.
- [15] P. Berg, K. Promislow, J. S. Pierre, J. Stumper, B. Wetton: **Water Management in PEM Fuel Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. 341-353.
- [16] S. Litster, D. Sinton, N. Djilali: **Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers**, *Journal of Power Sources* 154 (2006), S. 95-105.
- [17] N. Djilali, D. M. Lu: **Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells**, *International Journal of Thermal Sciences* 41 (2002), S. 29-40.
- [18] K. Steinkamp, J. O. Schumacher, F. Goldsmith, M. Ohlberger, C. Ziegler: **A nonisothermal PEM fuel cell model including two water transport mechanisms in the membrane**, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 5 (2008), S. 011007.
- [19] A. A. Kulikovsky, T. Wüster, A. Egmen, D. Stolten: **Analytical and Numerical Analysis of PEM Fuel Cell Performance Curves**, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), S. 1290.

- [20] A. A. Kulikovskiy: Two models of a PEFC: semi-analytical vs numerical, *International Journal of Energy Research* 29 (2005), S. 1153-1165.
- [21] U. Pasaogullari, C.-Y. Wang, K. S. Chen: Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), S. 1574.
- [22] R. Thiedmann, F. Fleischer, C. Hartnig, W. Lehnert, V. Schmidt: Stochastic 3D Modeling of the GDL Structure in PEMFCs Based on Thin Section Detection, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), S. 391-399.
- [23] R. Thiedmann, C. Hartnig, I. Manke, V. Schmidt, W. Lehnert: Local Structural Characteristics of Pore Space in GDLs of PEM Fuel Cells Based on Geometric 3D Graphs, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), S. 1339-1347.
- [24] R. Thiedmann, I. Manke, W. Lehnert, V. Schmidt: Strukturelle Analyse des Porenraumes von Gasdiffusionslagen in Brennstoffzellen mittels geometrischer 3-D-Graphen, *MP Materialprüfung - Materials Testing* 52 (2010), S. 736-743.
- [25] V. P. Schulz, J. Becker, A. Wiegmann, P. P. Mukherjee, C. Y. Wang: Modeling of two-phase behavior in the gas diffusion medium of PEFCs via full morphology approach, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), S. 419-426.
- [26] Q. Z. Guo, R. E. White: A steady-state impedance model for a PEMFC cathode, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. 133-149.
- [27] C. Lee, H. Chu: Effects of cathode humidification on the gas-liquid interface location in a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 161 (2006), S. 949-956.
- [28] U. Pasaogullari, P. P. Mukherjee, C. Y. Wang, K. S. Chen: Anisotropic heat and water transport in a PEFC cathode gas diffusion layer, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), S. 823-834.
- [29] D. H. Ahmed, H. J. Sung: Local current density and water management in PEMFCs, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 50 (2007), S. 3376-3389.
- [30] J. Hermann, C. Ziegler: Modeling the dynamic water transport in the porous layers of PEM fuel cells based on numerical upscaling, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), S. 1066-1076.
- [31] I. E. Baranov, S. A. Grigor'ev, Nikolaev, II, V. N. Fateev: Mass transfer in porous systems, flooded in part with water, of gas diffusion and catalytic layers of the cathode of a fuel cell with a solid polymer electrolyte, *Russian Journal of Electrochemistry* 42 (2006), S. 1325-1331.
- [32] U. Pasaogullari, C. Y. Wang: Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), S. 399.
- [33] X. Zhu, P. C. Sui, N. Djilali: Dynamic behaviour of liquid water emerging from a GDL pore into a PEMFC gas flow channel, *Journal of Power Sources* 172 (2007), S. 287-295.
- [34] H. Masuda, K. Ito, T. Oshima, K. Sasaki: Comparison between numerical simulation and visualization experiment on water behavior in single straight flow channel polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources* 177 (2008), S. 303-313.
- [35] R. Fluckiger, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F. N. Büchi: Investigation of liquid water in gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells using X-ray tomographic microscopy, *Electrochimica Acta* 56 (2011), S. 2254-2262.
- [36] J. Kim, J. Je, T. Kim, M. Kaviani, S. Y. Son, M. Kim: Breakthrough/drainage pressures and X-ray water visualization in gas diffusion layer of PEMFC, *Current Applied Physics* 12 (2012), S. 105-108.
- [37] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell, T. Brennan, J. Itescu: Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science* 261 (2005), S. 98-106.

- [38] Z. Lu, M. M. Daino, C. Rath, S. G. Kandlikar: Water management studies in PEM fuel cells, part III: Dynamic breakthrough and intermittent drainage characteristics from GDLs with and without MPLs, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 4222-4233.
- [39] A. Bazylak: Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 3845-3857.
- [40] N. Parikh, J. S. Allen, R. S. Yassar: Microstructure of Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells, *Fuel Cells* 12 (2012), S. 382-390.
- [41] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, C. Y. Wang: Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), S. 408-411.
- [42] K. Tüber, D. Póczy, C. Hebling: Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 124 (2003), S. 403-414.
- [43] K. W. Feindel, S. H. Bergens, R. E. Wasylishen: Insights into the Distribution of Water in a Self-Humidifying H₂/O₂ Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Using ¹H NMR Microscopy, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 14192-14199.
- [44] K. W. Feindel, S. H. Bergens, R. E. Wasylishen: The Use of ¹H NMR Microscopy to Study Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *ChemPhysChem* 7 (2006), S. 67-75.
- [45] K. W. Feindel, S. H. Bergens, R. E. Wasylishen: Use of hydrogen–deuterium exchange for contrast in ¹H NMR microscopy investigations of an operating PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 173 (2007), S. 86-95.
- [46] K. W. Feindel, L. P. A. LaRocque, D. Starke, S. H. Bergens, R. E. Wasylishen: In Situ Observations of Water Production and Distribution in an Operating H₂/O₂ PEM Fuel Cell Assembly Using ¹H NMR Microscopy, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 11436-11437.
- [47] J. Banhart, A. Borbely, K. Dzieciol, F. Garcia-Moreno, I. Manke, N. Kardjilov, A. R. Kaysser-Pyzalla, M. Strobl, W. Treimer: X-ray and neutron imaging - Complementary techniques for materials science and engineering, *International Journal of Materials Research* 101 (2010), S. 1069-1079.
- [48] R. J. Bellows, M. Y. Lin, M. Arif, A. K. Thompson, D. Jacobson: Neutron Imaging Technique for In Situ Measurement of Water Transport Gradients within Nafion in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), S. 1099-1103.
- [49] R. Satija, D. L. Jacobson, M. Arif, S. A. Werner: In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 129 (2004), S. 238-245.
- [50] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif: In Situ High-Resolution Neutron Radiography of Cross-Sectional Liquid Water Profiles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), S. 427-434.
- [51] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoi, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G. G. Scherer: In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging: Part A. Experimental, data treatment, and quantification, *Electrochimica Acta* 50 (2005), S. 2603-2614.
- [52] P. Boillat, D. Kramer, B. C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G. G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinohara: In situ observation of the water distribution across a PEFC using high resolution neutron radiography, *Electrochemistry Communications* 10 (2008), S. 546-550.
- [53] C. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, J. Banhart, W. Lehnert: Combined neutron radiography and locally resolved current

- density measurements of operating PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 176 (2008), S. 452-459.
- [54] A. Schröder, K. Wippermann, J. Mergel, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, D. U. Sauer, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Schloesser, J. Banhart, C. Hartnig: Combined local current distribution measurements and high resolution neutron radiography of operating Direct Methanol Fuel Cells, *Electrochemistry Communications* 11 (2009), S. 1606-1609.
- [55] A. Schröder, K. Wippermann, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, I. Manke: The influence of gas diffusion layer wettability on direct methanol fuel cell performance: A combined local current distribution and high resolution neutron radiography study, *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 4765-4771.
- [56] J. B. Siegel, D. A. McKay, A. G. Stefanopoulou, D. S. Hussey, D. L. Jacobson: Measurement of liquid water accumulation in a PEMFC with dead-ended anode, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), S. 1168-1178.
- [57] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, M. Messerschmidt, A. Hilger, M. Strobl, W. Lehnert, J. Banhart: Characterization of water exchange and two-phase flow in porous gas diffusion materials by hydrogen-deuterium contrast neutron radiography, *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 244101.
- [58] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, W. Treimer, M. Strobl: Quasi-in situ neutron tomography on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 184101.
- [59] S. J. Lee, N. Y. Lim, S. Kim, G. G. Park, C. S. Kim: X-ray imaging of water distribution in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources* 185 (2008), S. 867-870.
- [60] T. Sasabe, P. Deevanhxay, S. Tsushima, S. Hirai: Soft X-ray visualization of the liquid water transport within the cracks of micro porous layer in PEMFC, *Electrochemistry Communications* 13 (2011), S. 638-641.
- [61] I. Manke, C. Hartnig, M. Grunerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier: Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography, *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 174105.
- [62] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, N. Kardjilov, J. Banhart, W. Lehnert: Cross-sectional insight in the water evolution and transport in polymer electrolyte fuel cells, *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 134106.
- [63] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, H. Riesemeier, J. Goebbels, R. Kuhn, P. Krüger, J. Banhart: In situ Synchrotron X-ray Radiography Investigations of Water Transport in PEM Fuel Cells, *Fuel Cells* 10 (2010), S. 26-34.
- [64] C. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, P. Krüger, R. Kuhn, H. Riesemeier, K. Wippermann, J. Banhart: High resolution synchrotron X-ray investigation of carbon dioxide evolution in operating direct methanol fuel cells, *Electrochemistry Communications* 11 (2009), S. 1559-1562.
- [65] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier: Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography, *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 174105.
- [66] R. Eckl, W. Zehner, C. Leu, U. Wagner: Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack, *Journal of Power Sources* 138 (2004), S. 137-144.

- [67] W. Görner, M. P. Hentschel, B. R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm: BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 467-468 (2001), S. 703-706.
- [68] A. Rack, S. Zabler, B. R. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbels, M. Hentschel, W. Görner: High resolution synchrotron-based radiography and tomography using hard X-rays at the BAMline (BESSY II), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 586 (2008), S. 327-344.
- [69] J. Schwinger: ON THE CLASSICAL RADIATION OF ACCELERATED ELECTRONS, Physical Review 75 (1949), S. 1912-1925.
- [70] S. Jorda: Eine "Normlampe" für die Metrologie, Physik Journal 7 (2008), S. 12-13.
- [71] <http://epileptologie-bonn.de/cms/upload/homepage/lehnertz/Roe3.pdf>, abgefragt am 24.10.2012
- [72] http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html, abgefragt am 03.12.2012
- [73] H. Riesemeier, A. Rack, S. Zabler, J. Goebbels, B. R. Müller, J. Banhart, The synchrotron-based imaging station for micro-radiography and -tomography at the BAMline (BESSY), C. David, F. Nolting, C. Quitmann, M. Stampanoni, F. Pfeiffer (Eds.) 9th International Conference on X-Ray Microscopy, vol. 186, Iop Publishing Ltd, Bristol, 2009.
- [74] H. Markötter, Manke I., Hartnig Ch., Krüger Ph., Wippermann K., Arlt T., Choinka G., Riesemeier H., Banhart J.: Hochauflösende Synchrotron-Radiographie – Charakterisierung von CO₂- und Wasserverteilungen in Direktmethanol- und Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, MP Materialprüfung - Materials Testing 52 (2010), S. 698-704.
- [75] G. Choinka, Entwicklung und Implementierung eines adaptiven Korrekturalgorithmus für Synchrotronradiogramme, 2011.
- [76] <http://www.exelisvis.com/>, abgefragt am 03.12.2012
- [77] <http://octopusreconstruction.com>, abgefragt am 03.12.2012
- [78] B. Schillinger, Neue Entwicklungen zu Radiographie und Tomographie mit thermischen Neutronen und zu deren routinemäßigem Einsatz, Technische Universität München, Technische Universität München, München, 1999.
- [79] H. Markötter, I. Manke, P. Krüger, T. Arlt, J. Haussmann, M. Klages, H. Riesemeier, C. Hartnig, J. Scholta, 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 (2011), S. 1001-1004.
- [80] P. Krüger, H. Markötter, J. Haussmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, C. Hartnig, I. Manke, J. Scholta: Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells, Journal of PowerSources 196 (2011), S. 5250-5255.
- [81] P. Krüger, H. Markötter, M. Klages, J. Haussmann, T. Arlt, H. Riesemeier, C. Hartnig, J. Banhart, I. Manke, J. Scholta: Dreidimensionale Untersuchung der Wasserverteilung in einer Miniatur-PEM-Brennstoffzelle, MP Materialprüfung - Materials Testing 52 (2010), S. 712-717.
- [82] H. Markötter, T. Arlt, J. Banhart, P. Krüger, J. Haussmann, M. Klages, J. Scholta, H. Riesemeier, I. Manke: Synchrotron-Röntgen-Radiographie und -Tomographie einer Brennstoffzelle, DGZfP-Jahrestagung (2011), S. 1-7.
- [83] H. Markötter, I. Manke, J. Haussmann, T. Arlt, M. Klages, P. Krüger, C. Hartnig, J. Scholta, B. R. Müller, H. Riesemeier, J. Banhart: Combined synchrotron X-ray radiography and tomography study of water transport in gas diffusion layers, Micro & Nano Letters 7 (2012), S. 689-692.

- [84] <http://www.sglgroup.com>, abgefragt am 03.12.2012
- [85] <http://www.toray.de/>, abgefragt am 03.12.2012
- [86] <http://www.freudenbergfct.com>, abgefragt am 03.12.2012
- [87] G. Gaiselmann, R. Thiedmann, I. Manke, W. Lehnert, V. Schmidt: Stochastic 3D modeling of fiber-based materials, *Computational Materials Science* 59 (2012), S. 75-86.
- [88] D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler: Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 177 (2008), S. 348-354.
- [89] R. Alink, D. Gerteisen, W. Mérida: Investigating the Water Transport in Porous Media for PEMFCs by Liquid Water Visualization in ESEM, *Fuel Cells* 11 (2011), S. 481-488.
- [90] N. A. David, P. M. Wild, J. Jensen, T. Navessin, N. Djilali: Simultaneous In Situ Measurement of Temperature and Relative Humidity in a PEMFC Using Optical Fiber Sensors, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), S. 1173-1179.
- [91] A. Schneider, Ch. Wieser, J. Roth, L. Helfen: Impact of Synchrotron radiation on fuel cell operation in imaging experiments, *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 6349-6355.
- [92] J. Eller, T. Rosen, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F. N. Büchi: Progress in In Situ X-Ray Tomographic Microscopy of Liquid Water in Gas Diffusion Layers of PEFC, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), S. 963-970.
- [93] <http://www.psi.ch/sls/tomcat/optics>, abgefragt am 28.11.2012
- [94] A. Bazylak, D. Sinton, N. Djilali: Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers, *Journal of Power Sources* 176 (2008), S. 240-246.
- [95] <http://www.volumegraphics.com>, abgefragt am 03.12.2012
- [96] A. A. Kulikovskiy: Semi-analytical ID plus ID model of a polymer electrolyte fuel cell, *Electrochemistry Communications* 6 (2004), S. 969-977.
- [97] K. Seidenberger, F. Wilhelm, T. Schmitt, W. Lehnert, J. Scholta: Estimation of water distribution and degradation mechanisms in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers using a 3D Monte Carlo model, *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 5317-5324.
- [98] P. Zhou, C. W. Wu: Liquid water transport mechanism in the gas diffusion layer, *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 1408-1415.
- [99] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, M. D. Pritzker: On the role of the microporous layer in PEMFC operation, *Electrochemistry Communications* 11 (2009), S. 576-579.
- [100] N. Pekula, K. Heller, P. A. Chuang, A. Turhan, M. M. Mench, J. S. Brenizer, K. Ünlü: Study of water distribution and transport in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 542 (2005), S. 134-141.
- [101] D. Gerteisen, C. Sadeler: Stability and performance improvement of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack by laser perforation of gas diffusion layers, *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 5252-5257.
- [102] M. Manahan, M. Mench: Increased Performance of PEFCs with Engineered Mass-Transport Pathways, *ECS Transactions* 41 (2011), S. 569-581.
- [103] M. P. Manahan, M. C. Hatzell, E. C. Kumbur, M. M. Mench: Laser perforated fuel cell diffusion media. Part I: Related changes in performance and water content, *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 5573-5582.
- [104] H. Markötter, R. Alink, J. Haußmann, K. Dittmann, T. Arlt, F. Wieder, C. Tötze, M. Klages, C. Reiter, H. Riesemeier, J. Scholta, D. Gerteisen, J. Banhart, I. Manke: Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of

synchrotron X-ray radiography, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012), S. 7757-7761.