



Technische Universität München



Fakultät für Chemie

Untersuchung des Einflusses der Gasdiffusionslage auf das Wassermanagement in der automobilen PEM-Brennstoffzelle

Martin Göbel

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Tom Nilges

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger
2. Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen

Diese Dissertation wurde am 06.07.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 03.12.2021 angenommen.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluss der Gas-Diffusionsschicht (GDL) auf das Wassermanagement in der Proton-Exchange-Membrane (PEM) Brennstoffzelle untersucht. Dabei erfolgt eine Gegenüberstellung und eine Charakterisierung zweier grundlegender GDL-Typen, dem Papier- und dem Vlies Typ. Verschiedene Mikrostrukturen werden mit Hilfe von Synchrotron-Mikrocomputertomografie dreidimensional visualisiert. Auf dessen Basis werden Materialeigenschaften mittels Mikrostruktursimulationen bestimmt und mit ex-situ Messungen verglichen. Des Weiteren wird eine in-situ Charakterisierungsmethodik zur Bestimmung des Sauerstofftransportwiderstandes vorgestellt und mit der in der Fachliteratur etablierten Methode verglichen. GDL-Flutungseffekte lassen sich als Funktion der Stromdichte bei verschiedenen Betriebsbedingungen qualitativ bewerten und Spannungsverluste aufgrund von Transportlimitierung abschätzen. Einzelzellmessungen der GDL Typen werden zusätzlich in-situ mittels Synchrotron-Mikrocomputertomografie und Radiografie analysiert. Mit deren Hilfe ist es möglich, Flüssigwasser innerhalb der GDL Mikrostruktur zu visualisieren.

Schlüsselwörter

PEM-Brennstoffzelle, GDL, Mikrostruktur, In-situ Charakterisierung, Synchrotron Untersuchung

Abkürzungsverzeichnis

BESSY	Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BPP	Bipolarplatte (engl. bipolar plates)
CCM	Katalysator-beschichtete Membran (engl. Catalyst Coated Membrane)
CL	Katalysatorschicht (engl. catalyst layer)
CMD	Quer zur Maschinenrichtung (engl. cross-machine direction)
ECSA	Elektrochemisch aktive Fläche (engl. electrochemical surface area)
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
GDL	Gas-Diffusionsschicht (engl. Gas Diffusion Layer)
HFM	Wärmeflussmesser-Verfahren (engl. heat flux meter)
HFR	Hochfrequenzwiderstand (engl. high frequency resistance)
HOR	Wasserstoffoxidation (engl. hydrogen oxidation reaction)
IP	In der Ebene / X,Y-Ebene (engl. in-plane)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly)
MD	Maschinenrichtung (engl. machine direction)
MPL	Mikroporöse Beschichtung (engl. microporous layer)
μ CT	Mikro-Computertomografie
OCV	Ruhespannung (engl. open circuit voltage)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction)
PAN	Polyacrylnitril
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PFSA	Perfluorierte Sulfonsäure-Membran (engl. perfluorinated sulfonic acids)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RH	Relative Feuchte (engl. relative humidity)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscope)
SLC	Stationäre Grenzstromdichtmessung (engl. stationary limiting current)
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
SR μ CT	Synchrotron-Mikrocomputertomografie
TLC	Transiente Grenzstromdichtemessung (engl. transient limiting current)
TP	Durch die Ebene / Z-Ebene (engl. through-plane)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle	3
2.1 Funktionsweise der PEM Brennstoffzelle	3
2.2 Aufbau einer Einzelzelle	5
2.3 Zellspannung und Spannungsverluste	7
3 Gasdiffusionlage	13
3.1 Konzepte und Herstellungsprozess	15
3.2 Mechanische Eigenschaften	16
3.3 Elektrische Eigenschaften	18
3.4 Thermische Eigenschaften	19
3.5 Oberflächenstruktur	20
3.6 Poren- und Mikrostruktur	21
3.7 Stofftransport	23
3.7.1 Gastransport	23
3.7.2 Flüssigwassertransport	24
3.8 Wassermanagement	28
4 Analytik	33
4.1 In-situ Charakterisierung	33
4.1.1 Hardware und Teststand	33
4.1.2 Grenzstromdichtemessung	35

4.2	Mikrostruktur und Simulation	41
4.2.1	Visualisierung der porösen Mikrostruktur	41
4.2.2	Mikrostruktursimulationen	43
4.3	In-Situ Synchrotron Visualisierung von Flüssigwasser	44
5	Untersuchungen	49
5.1	Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers	49
5.2	Transient limiting current measurements for characterization of gas diffusion layers	61
6	Zusammenfassung	71
	Literatur	75
	Abbildungsverzeichnis	87
A	Anhang	91
A.1	Veröffentlichungsliste	91
A.2	Patente	92

1 Einleitung

Die zunehmende Motorisierung, wachsende Bevölkerungszahlen, die Verknappung fossiler Ressourcen sowie der progressive Anstieg ausgestoßener Schadstoff- und Treibhausgasemissionen erfordern ein Umdenken für die Energiewirtschaft. Insbesondere in der Automobilindustrie, die bisher vorrangig auf erdölbasierte Energieträger angewiesen ist, besteht die Anforderung emissionsarme oder freie Energiequellen gemäß gesetzlich vorgeschriebener Emissionsgrenzen einzusetzen [1]. Brennstoffzellensysteme in Kombination mit Elektromotoren gelten als eine vielversprechende alternative Antriebseinheit gegenüber konventionellen Verbrennungsmotoren [2]. Der Einsatz einer Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle ist prädestiniert für die Umsetzung nachhaltiger Energiekonzepte im Bereich der Langstreckenmobilität. Eine aktuelle Studie vom Fraunhofer ISE vergleicht die Treibhausgasemissionen von Batterie- und Brennstoffzellenfahrzeugen mit konventionellen Dieselfahrzeugen [3]. Dabei wurde detailliert aufgeschlüsselt, wie viele Materialien für die Produktion von Brennstoffzellen, Wasserstofftanks und Batterien benötigt werden und was für die Förderung und die Verarbeitung an Emission anfällt. Ab einer Laufleistung von 150.000 Kilometern überzeugt das Brennstoffzellenfahrzeug und bietet aus Sicht des Klimaschutzes die meisten Vorteile. Für eine serienmäßige Markteinführung der Brennstoffzelle müssen jedoch die Kosten weiter gesenkt und die Leistung gesteigert werden. Als eine Schlüsselkomponente innerhalb der Brennstoffzelle trägt die Gasdiffusionsschicht (GDL, engl. gas diffusion layer) maßgeblich zur Steigerung der Leistungsdichte bei. Sie sorgt für eine optimale Gasverteilung und gewährleistet den Transport von Wasser, Wärme und elektrischem Strom. Zur Optimierung und gezielten Weiterentwicklung der GDL ist ein grundlegendes Verständnis zum Aufbau, zur Charakterisierung und zur Wirkungsweise notwendig.

Im Rahmen einer kumulativen Dissertation wird der Einfluss der GDL auf das Wassermanagement untersucht. Dabei erfolgt eine Gegenüberstellung und umfangreiche

Charakterisierung zweier grundlegender GDL-Konzepte, dem Papier- und dem Vlies Typ. Verschiedene Mikrostrukturen werden mit Hilfe von Synchrotron Computertomografie dreidimensional visualisiert. Auf dessen Basis werden effektive Eigenschaften mittels Mikrostruktursimulationen bestimmt und mit ex-situ Messungen verglichen. Des Weiteren wird eine alternative in-situ Charakterisierungsmethodik zur Bestimmung des Sauerstofftransportwiderstandes vorgestellt und mit der in der Fachliteratur etablierten Methode verglichen. GDL-Flutungseffekte lassen sich als Funktion der Stromdichte bei verschiedenen Betriebsbedingungen qualitativ bewerten und Spannungsverluste aufgrund von Transportlimitierung abschätzen. Einzelzellmessungen der GDL Typen werden zusätzlich in-situ mittels Synchrotron-Computertomografie und Radiografie analysiert. Mit deren Hilfe ist es möglich, Flüssigwasser innerhalb der GDL Mikrostruktur zu visualisieren.

Zunächst werden in Kapitel 2 die Grundlagen einschließlich der Funktionsweise der PEM Brennstoffzelle erklärt, wobei eine Aufschlüsselung von Spannungsverlusten und Zellspannung erfolgt. In Kapitel 3 werden einzelne GDL Eigenschaften und deren Charakterisierungsmöglichkeiten vorgestellt. Kapitel 4 enthält die Methodiken zur Analyse der Mikrostruktur und zur in-situ GDL Charakterisierung, die in Kapitel 5 in Form von Veröffentlichungen gezeigt werden. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 6.

2 Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle

In der Automobilindustrie werden bevorzugt Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzellen eingesetzt. Sie gewährleisten einen emissionsfreien Elektroantrieb, eine schnelle Betriebsbereitschaft sowie ein dynamisches Betriebsverhalten. Im nachfolgenden Kapitel werden Aufbau, Funktionsweise sowie elektrochemische Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle kurz beschrieben.

2.1 Funktionsweise der PEM Brennstoffzelle

In der PEM-Brennstoffzelle werden Wasserstoff und Sauerstoff elektrochemisch zu Wasser umgewandelt. Durch einen externen Verbraucher kann der dabei entstehende elektrische Strom genutzt werden. Das Funktionsprinzip (Abbildung 2.1) lässt sich über folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:

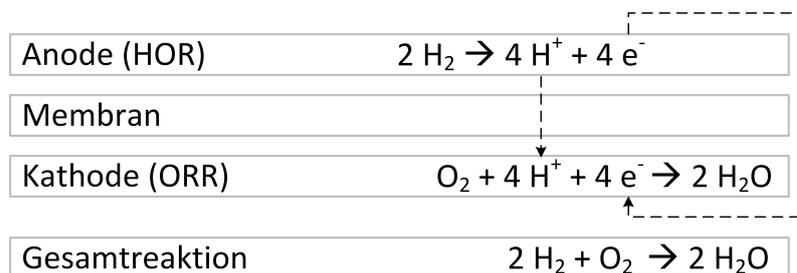


Abbildung 2.1: Reaktionsgleichungen und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle

Durch die Membran, räumlich und elektrisch voneinander getrennt, wird der Anode

Wasserstoff und der Kathode Sauerstoff bzw. Luft zugeführt. An der katalytisch aktiven Oberfläche beider Elektroden läuft je eine elektrochemische Reaktion (eine sogenannte Halbzellenreaktion) ab. Anodenseitig adsorbiert Wasserstoff am Platinkatalysator und wird in Protonen sowie Elektronen aufgespalten (HOR, engl. hydrogen oxidation reaction). Die Membran ist leitend für Protonen, jedoch isolierend gegenüber Elektronen. Die Protonen migrieren durch die PEM hindurch zur Kathode, wohingegen die Elektronen außerhalb abgeführt werden und von einem externen Verbraucher genutzt werden. An der katalytisch aktiven Oberfläche der positiv geladenen Kathode reagiert Sauerstoff mit den aus der HOR freigesetzten Protonen und Elektronen zu Wasser (ORR, engl. oxygen reduction reaction).

Die einzelnen Funktionsschichten einer Einzelzelle (UnitCell) werden in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

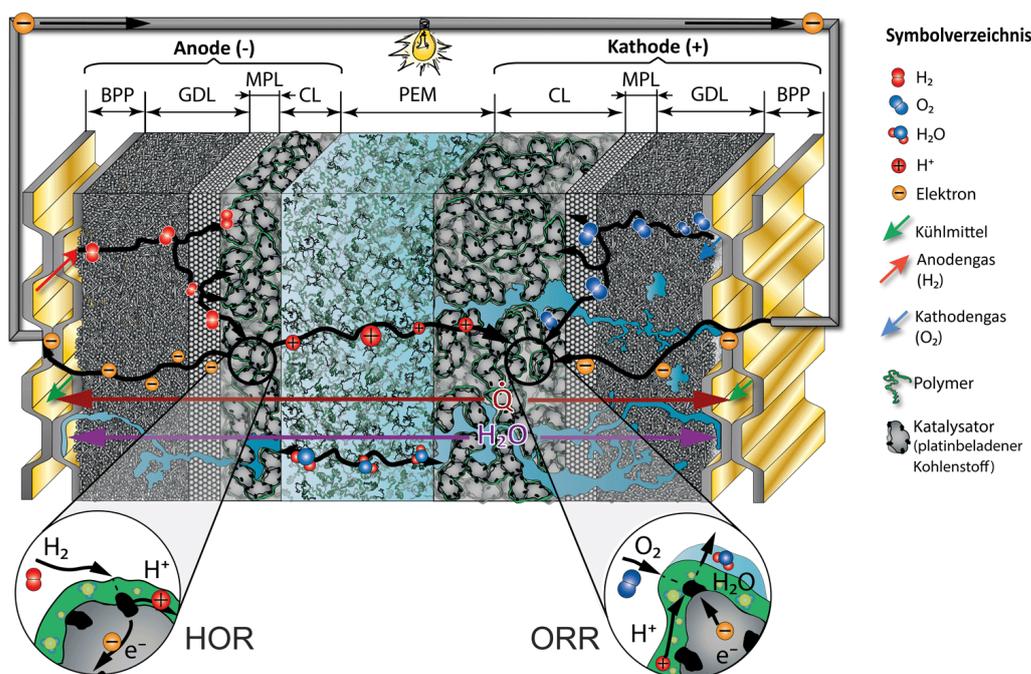


Abbildung 2.2: Aufbau und Funktionsweise einer PEM Einzelbrennstoffzelle (Unit-Cell). Abdruck mit Genehmigung der Volkswagen AG.

Über die Flussfeldstruktur der Bipolarplatten (BPP, engl. bipolar plates) werden der Zelle die Reaktionsgase Wasserstoff auf der Anode bzw. Luft auf der Kathode zugeführt. Über die Gasdiffusionsschichten werden die Gase gleichmäßig auf der Katalysator-beschichteten Membran (CCM, engl. catalyst coated membrane) verteilt.

Eine zusätzliche mikro-poröse Schicht (MPL, engl. micro porous layer) verbessert die Kontaktierung zur Katalysatorschicht (CL, engl. catalyst layer). Der Verbund aus CCM und GDL wird als Membran Elektroden Einheit (MEA, engl. membrane electrode assembly) bezeichnet [4, 5].

In den meisten Anwendungsfällen werden mehrere Zellen elektrisch in Reihe zu einem Brennstoffzellenstapel (engl. stack) zusammengeschaltet. Für automobiler Anwendungen werden aktuell zwischen 250 und 400 Zellen mit einer aktiven Fläche von 250 bis 400 cm² eingesetzt und ermöglichen elektrische Leistungen von über 100 kW [6, 7]. Für das Fahrzeug BZ-System wird die Umgebungsluft angesaugt und über einen Verdichter und einen Befeuchter dem Stack zugeführt. Die Wasserstoffversorgung erfolgt über Drucktanks. Dabei wird der Gasdruck (bis 700 bar) mittels Druckregelventilen auf den Betriebsdruck gedrosselt. Nicht umgesetzter Wasserstoff wird über eine Rezirkulation dem Stapel erneut zugeführt. Doppelwandige BPP ermöglichen einen Kühlkreislauf mit Kühlmittel zur Temperierung des Brennstoffzellenstapels.

2.2 Aufbau einer Einzelzelle

Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten einer Einzelzelle kurz erläutert. Sie besteht aus der Membran, zwei Elektroden, zwei Gasdiffusionsschichten und der Bipolarplatte.

Membran

Die Membran isoliert beide Halbzellen elektrisch und übernimmt als Elektrolyt den Protonentransport von Anode zu Kathode. In PEM-Brennstoffzellen werden meist Membrane aus chemisch stabilisierten perfluorierten und sulfonierten Polymeren verwendet (PFSA) [8]. An den Nebenkette sind saure Sulfonsäuregruppen gebunden, die über eine Einlagerung von Wasser den Protonentransport ermöglichen [9]. Die Protonenleitfähigkeit der Membran steigt mit Zunahme von Temperatur und Wassergehalt [10, 11]. Als Werkstoffe werden beispielsweise das Ionomer Nafion[®] der Firma DuPont oder vergleichbare Materialien anderer Hersteller eingesetzt. Membrane enthalten zusätzliche Stabilisierungsschichten, die sie gegenüber mechanischen

Beanspruchungen robuster machen und das Aufquellen bei zunehmender Feuchte verringern [12]. Die Dicke der Membranen liegt im Bereich von 10 - 18 μm . Aktuell werden Membrane hinsichtlich einer besseren chemischen Stabilität des Ionomers, einer höheren Temperaturstabilität und der Reduzierung des Befeuchtungsbedarfes bei trockenen Betriebsbedingungen optimiert [13].

Elektrode

In den Elektroden laufen die entsprechenden Halbzellenreaktionen ab. Eine Elektrode besteht aus einem Gemisch aus Edelmetallkatalysatorpartikeln (Platin oder Platinlegierungen), einem hochporösen Kohlenstoff als Trägermaterial und einem protonenleitfähigen Ionomer. An der sogenannten 3-Phasen-Grenze des Gemischs finden die elektrochemischen Reaktionen der Brennstoffzelle statt [14, 15]. Hergestellt werden die 10 bis 100 μm dicken Elektroden in einem Direktbeschichtungs- oder Decal-Verfahren aus einer Dispersion des Ionomers und des Katalysators in einem geeigneten Lösungsmittel. Der Platingehalt heutiger PEM-Brennstoffzellen liegt unter $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}_{\text{MEA}}^{-2}$ für Anode und Kathode. Ziel ist, eine möglichst hohe aktive Oberfläche pro Gramm Platin zu erreichen, die den Materialeinsatz des Edelmetalls senkt.

Gasdiffusionslage

Die GDL ist das Verbindungsstück zwischen der CCM und der BPP. Die Hauptaufgaben bestehen in der Verteilung der Reaktionsgase aus den Kanälen der Bipolarplatte auf die Katalysatorschicht, dem Transport von Elektronen sowie dem Abtransport von Wärme und flüssigem Produktwasser aus der Katalysatorschicht [16, 17]. Durch ihre Kompressibilität sorgt die GDL für eine gleichmäßige Anpressung und kann Toleranzen auf der BPP ausgleichen. Eine GDL ist üblicherweise aus zwei Schichten aufgebaut, dem Substrat und der MPL [18]. Das Substrat besteht aus Kohlenstofffasern im Größenbereich von 6 – 10 μm . Um den Kontakt zur Katalysatorschicht zu verbessern sowie den Wassertransport zu optimieren ist das Substrat auf der einen Seite mit einer MPL beschichtet [19]. Diese Schicht besteht aus einem Kohlenstoffgemisch, welches mit Teflon hydrophobiert wird [18]. Zukünftige Entwicklungen im Bereich der GDL konzentrieren sich auf dünnere GDLs, gezielte Einstellung der Wassertransporteigenschaften sowie eine verbesserte elektrische Kontaktierung [7].

Aufgrund der großen Bedeutung der Komponente für diese Arbeit erfolgt eine detaillierte Betrachtung der Herstellungsprozesse, Eigenschaften und Anforderungen sowie deren Charakterisierung in Kapitel 3.

Bipolarplatte

Die BPP stellt Gasversorgung, Wassertransport und Kühlung der MEA sicher. Als Werkstoff kommt Metall oder Graphit zum Einsatz [20]. Das Flussfeld der BPP besteht aus Kanälen für den Transport der Reaktionsgase und aus Stegen für die elektrische Kontaktierung zur GDL. Eine doppelwandige Auslegung ermöglicht eine Flüssigkühlung mit Kühlmedium. Anforderungen an die BPP sind eine hohe thermische Leitfähigkeit, hohe mechanische Festigkeit, geringe Gasdurchlässigkeit, gute Bearbeitbarkeit sowie eine gute Korrosionsbeständigkeit [21]. Die zentrale Aufgabe der Gasverteilung kann durch unterschiedliche Strukturen in der Bipolarplatte realisiert werden. Die Optimierung der Kanal/Steg-Geometrien und der Verteilstruktur ist der Schlüsselfaktor für eine hohe Stapelleistung [22].

2.3 Zellspannung und Spannungsverluste

Für die PEM-Brennstoffzelle lassen sich die thermo-äquivalente und die reversible Zellspannung berechnen. Die thermo-äquivalente Zellspannung U_{th}^0 der Reaktion ergibt sich aus der Reaktionsenthalpie und der Verdampfungsenthalpie des Produktwassers bei Standardbedingungen¹:

$$U_{\text{th}}^0 = -\frac{\Delta H}{n \cdot F} = -\frac{-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,48 \text{ V} \quad (2.1)$$

Dabei entspricht n der Anzahl der beteiligten Elektronen und F der Faraday-Konstante. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann nicht die gesamte Enthalpie in elektrische Energie umgewandelt werden. Die maximale nutzbare reversible Zellspannung U_{rev}^0 errechnet sich mittels der Entropiebildung bei der chemischen Reaktion

¹ 298,15 K und 101325 Pa, berechnet für flüssiges Wasser (oberer Heizwert).

aus der freien Gibb'schen Enthalpie ΔG unter Standardbedingungen mit

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

zu:

$$U_{\text{rev}}^0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = -\frac{-237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.3)$$

Unter Standardbedingungen bezogen auf den oberen Heizwert beträgt der maximale Zellspannungswirkungsgrad 83,11 % [4, 23]. Über die Nernst-Gleichung kann die Abhängigkeit der reversiblen Zellspannung von der Temperatur und den Konzentrationen der Reaktionsgase berücksichtigt werden [5]. Diese Abhängigkeit der Konzentration kann auch über ein Verhältnis des Partialdrucks zu einem Referenzdruck $\frac{p}{p_{\text{ref}}}$ bei Standardbedingungen dargestellt werden [24]:

$$U_{\text{rev}}(T,p) = U_{\text{rev}}^0 - 0,85 \cdot 10^{-3}(T - 298,15) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2,\text{ref}}} \right) \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2,\text{ref}}} \right)^{0,5}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}}(T)} \right)} \right] \quad (2.4)$$

Der Referenzzustand des Partialdrucks von Wasser entspricht dabei dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei gegebener Temperatur T (in K). R beschreibt die universelle Gaskonstante. In der Praxis wird diese temperatur- und konzentrationsabhängige reversible Zellspannung nicht erreicht. Beispielsweise tritt Wasserstoff direkt durch die Membran und sorgt für ein Mischpotential, welches die Zellspannung senkt. In typischen Anwendungen liegt die reversible Zellspannung der PEM-Brennstoffzelle zwischen 0,96 V und 1,1 V und wird als Ruhespannung (OCV, engl. open circuit voltage) bezeichnet.

Wird die Brennstoffzelle im Betrieb durch eine externe Stromanforderung belastet, sinkt die Zellspannung weiter ab. Mithilfe einer Strom-Spannungskennlinie (Polarisationskurve) wird die Leistung einer Brennstoffzelle beschrieben. Diese weist einen nicht linearen Verlauf auf, da die verschiedenen Spannungsverluste in Abhängigkeit der Stromdichte variieren. Abbildung 2.3 zeigt einen typischen Spannungsverlauf.

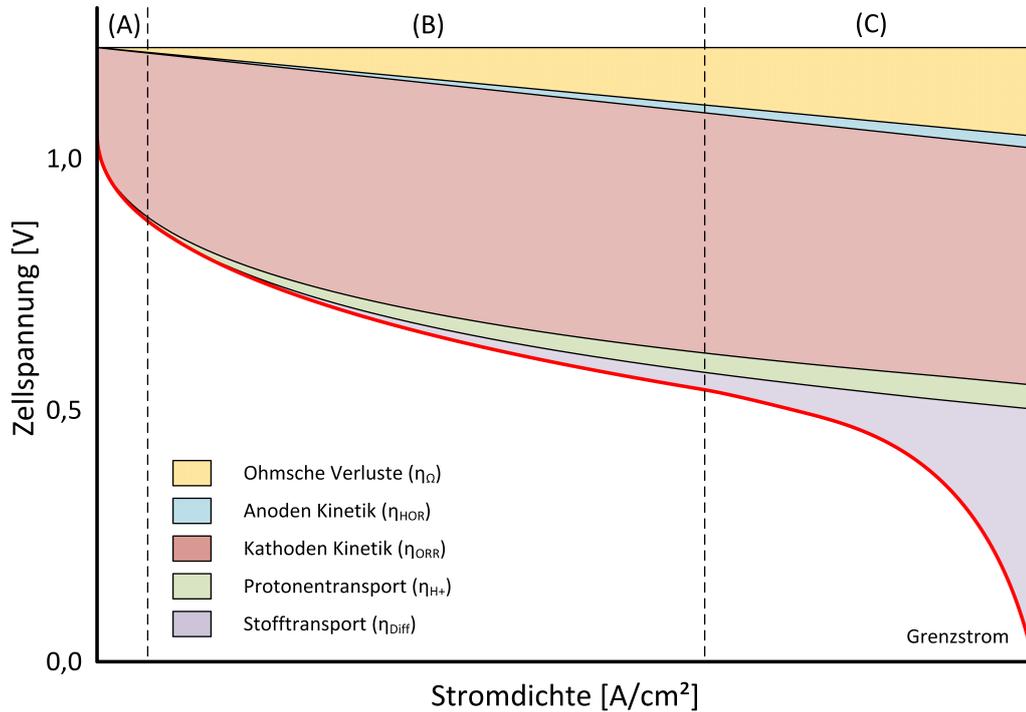


Abbildung 2.3: Strom-Spannungskennlinie einer PEM Brennstoffzelle, Darstellung der verschiedenen Spannungsverluste in unterschiedlichen Stromdichtebereichen: (A) Aktivierungsbereich, (B) Arbeitsbereich, (C) Stofftransportlimitierter Bereich.

Die Zellspannung kann aus der Ruhespannung abzüglich der Verlustspannungen η in Abhängigkeit der Stromstärke i wie folgt beschrieben werden.

$$U = U_{rev} - \eta_{\Omega} - \eta_{HOR} - \eta_{ORR} - \eta_{H^+} - \eta_{Diff} \quad (2.5)$$

Aktivierungsverluste

Bei kleinen Stromdichten ist der Verlust durch die Aktivierungsüberspannung vor allem für die ORR Kinetik besonders hoch. Dies zeigt sich am starken Spannungsabfall in der Polarisationskurve (vgl. Abbildung 2.3). Die Aktivierungsüberspannung ist dabei spezifisch für die jeweilige Halbzellenreaktion (ORR und HOR) und hängt weiterhin stark von der Art des Katalysators und der Temperatur ab. Die Abhängigkeit von der Stromdichte wird üblicherweise mittels der Butler-Volmer-Gleichung für die jeweilige Elektrode beschrieben. Die Gesamtaktivierungsüberspannung η_{Akt} setzt sich aus den Anteilen der anodischen η_{HOR} und kathodischen η_{ORR} Aktivierungsüber-

spannung zusammen. Zur vereinfachten Berechnung der Aktivierungsüberspannung kann die geringe anodische Aktivierungsüberspannung für die HOR (η_{HOR}) sowie die Rückreaktion an der Kathode in der Butler-Vollmer-Gleichung vernachlässigt werden. Dadurch lässt sich die Aktivierungsüberspannung näherungsweise mit dem Transferkoeffizienten α_K , der Austauschstromdichte der Kathode $i_{0,K}$ und der Stromdichte i der Brennstoffzelle bestimmen [4, 5]:

$$\eta_{\text{Akt}} \approx \eta_{\text{ORR}} = \frac{R \cdot T}{\alpha_K \cdot F} \ln \left[\frac{i}{i_{0,K}} \right] \quad (2.6)$$

Ohmsche Verluste

Die Ohmschen Verluste setzen sich aus den Leitungswiderständen der einzelnen Komponenten der Brennstoffzelle zusammen. Der Membranwiderstand R_{Mem} beschreibt den Widerstand der Polymer-Membran in Abhängigkeit von der Befeuchtung. Bei geringer Befeuchtung der Membran steigt dieser Widerstand. Die elektrischen Widerstände beinhalten sowohl die elektrischen Widerstände der einzelnen Komponenten als auch die elektrischen Kontaktwiderstände zwischen den Komponenten. Die Kontaktwiderstände R_{Kontakt} hängen von der Verpressung der Brennstoffzelle ab.

Der Protonentransportwiderstand in den Elektroden hängt von der Art und Menge des Ionomers in der jeweiligen Elektrode ab. Da die HOR Kinetik sehr schnell ist, findet die HOR nahe der Anoden/Membran Grenzfläche statt, so dass der Protonentransportwiderstand in der Anode vernachlässigbar gering ist. Im Gegensatz hierzu ist die ORR Kinetik sehr langsam, so dass die Reaktion in der gesamten Kathode stattfindet. Der effektive Protonentransportwiderstand $R_{\text{H}^+,K}^{\text{eff}}$ in der Kathode kann als Funktion der Stromdichte berechnet werden. Durch Degradation nimmt der Protonentransportwiderstand zu, da die Oberfläche des Katalysators (ECSA, engl.: electrochemical surface area) zuerst an der Membranoberfläche abnimmt und damit der Transportweg der Protonen zunimmt [4, 25, 26]. Zur einfachen Beschreibung kann folgende Gleichung genutzt werden:

$$\eta_{\Omega} = i \cdot R_{\Omega} = i \cdot R_{\text{Membran}} + i \cdot R_{\text{Kontakt}} + i \cdot R_{\text{H}^+}^{\text{eff}} \quad (2.7)$$

Transportverluste

Transportverluste treten vor allem bei hohen Stromdichten auf und werden auch als Diffusionsüberspannung beschrieben. Durch hohe Stromdichten erfolgt ein erhöhter Stoffumsatz der Edukte an den Elektroden. Die Versorgung der Elektroden mit Reaktionsgasen bei hohen Stromdichten ist dominiert durch Diffusionswiderstände, so dass bei einer zu geringen Transportrate ein Konzentrationsgradient entsteht. Durch die Abnahme der Reaktantenkonzentration in der Elektrode bzw. am Katalysator sinkt die Reaktionsrate und es kommt zum Spannungsabfall. Sinkt die Konzentration der Reaktionsgase gegen Null, spricht man von der sogenannten Grenzstromdichte. Die Spannungsverluste werden aus dem Konzentrationsgradienten der Reaktionsgase zwischen Gaskanal und Katalysatorschicht bestimmt und können wie folgt beschrieben werden:

$$\eta_{\text{Diff}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[\frac{c_{\text{Kanal}}}{c_{\text{Kat}}} \right] \quad (2.8)$$

Insbesondere an der Kathode sind diese Verluste zu beobachten, da zum einen die Zelle nicht mit reinem Sauerstoff betrieben wird und zum anderen die Möglichkeit der Bildung von flüssigem Produktwasser besteht. Das Flüssigwasser kann bei zu geringem Abtransport die Poren der Katalysatorschicht bzw. der Gasdiffusionsschicht belegen und den Gasaustausch blockieren. Die GDL beeinflusst maßgeblich die Transportverluste in der UnitCell [4, 25, 27].

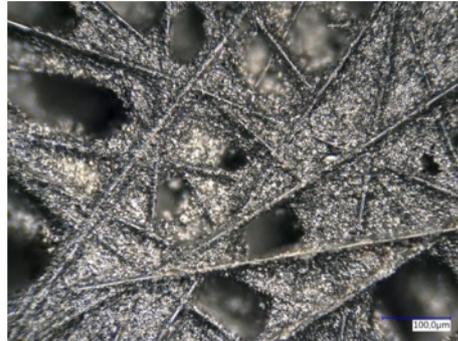
3 Gasdiffusionlage

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften und Funktionsanforderungen einer Gasdiffusionsschicht beschrieben. Bei einer automobilen Brennstoffzelle kommen meist zwei GDL Konzepte zum Einsatz, das Papier und das Vlies GDL Konzept. Beide Fertigungskonzepte ermöglichen hoch poröse Strukturen mit einer komprimierten Dicke unter $150\ \mu\text{m}$. Durch deren Herstellungsprozess ergeben sich unterschiedliche Mikrostrukturen und Eigenschaften. Die grundlegenden GDL Anforderungen sind der Transport und die homogene Verteilung der Reaktionsgase, der Abtransport von Produktwasser, die elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie die mechanische Stabilität [16, 18]. In Abbildung 3.1 werden beide Konzepte gegenübergestellt:

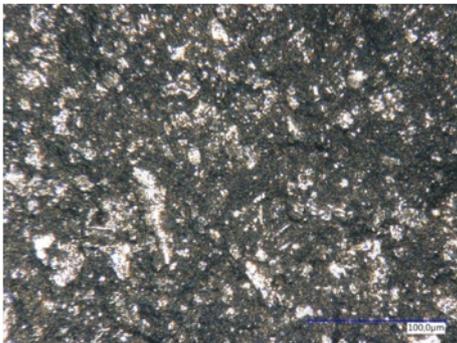
a) GDL-Substrat (Vlies)



b) GDL Substrat (Papier)



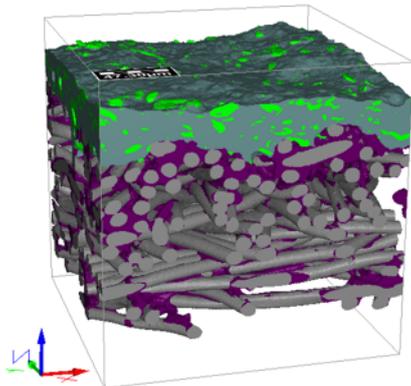
c) MPL



d) MPL mit Rissen



e) Rekonstruktion Vlies GDL



f) Rekonstruktion Papier GDL

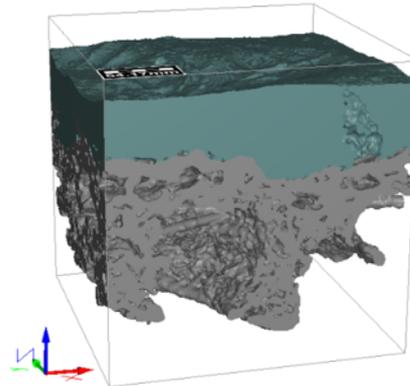


Abbildung 3.1: a) - d) Mikroskopieaufnahmen von GDL-Substrat und MPL, e) 3D Rekonstruktion Vlies GDL (Freudenberg H14C7), f) 3D Rekonstruktion Papier GDL (SGL 28BC). Abdruck von [28] mit Genehmigung des Elsevier-Verlages.

3.1 Konzepte und Herstellungsprozess

Für die Herstellung von Gasdiffusionslagen (GDL) werden hauptsächlich Polyacrylnitril-Fasern (PAN) verwendet. Diese zeichnen sich durch niedrige Herstellungskosten und eine gute Weiterverarbeitbarkeit aus. Je nach Herstellungsprozess unterscheidet man zwischen Papier-, Vlies- und Gewebekonzept [18]. Die typischen Prozessschritte für ein GDL Substrat bestehen aus Faserherstellung, Faserlegung, Faserverfestigung, Karbonisierung und Veredelung.

Für die Herstellung eines Papiersubstrates werden die PAN Fasern unter Inertgasatmosphäre bei 1200 bis 1350 °C karbonisiert und zu einer zugfesten Kohlenstofffaser abgebaut. Anschließend werden die Fasern auf 3 bis 12 mm gekürzt und in einem Wasser-Polymerbinder-Gemisch dispergiert, nassgelegt und getrocknet. Das Rohpapier wird im Anschluss in einem kontinuierlichen Prozess mit Phenolharzen imprägniert. Nach verschiedenen Formprozessen folgt eine Graphitisierung bei über 2000 °C.

Bei der Vliesherstellung werden über einen Kammprozess (Krempelmaschine) dünne Polyacrylnitril-Fasermatten hergestellt und aufeinander abgelegt. Über eine Wasserstrahlverfestigung wird diese lose Struktur miteinander verfilzt. Im weiteren Produktionsverlauf wird das Faservlies thermisch bei 1000 bis 1500 °C zu einem Kohlenstofffaservlies karbonisiert.

Bei Kohlenstofffasergewebe werden die stabilisierten PAN Fasern durch Spinnen zu einem Kohlenstoffasergarn weiterverarbeitet und bei Temperaturen von über 1600 °C graphitisiert. Die Gewebestruktur sorgt für eine mechanische Festigkeit. Das GDL Grundsubstrat ist hoch porös und diffusionsoffen. Durch die Karbonisierung sind sowohl elektrische als auch thermische Leitfähigkeit ausgeprägt.

Im Anschluss an die Substrat-Herstellung erfolgt meist eine zusätzliche Imprägnierung und das einseitige Beschichten mit einer mikroporösen Schicht. Die Imprägnierung mit Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Ruß/PTFE Dispersionen sorgt für eine Hydrophobierung des Substrates und dient der Optimierung der Wassertransporteigenschaften. Die mikroporöse Beschichtung besteht aus einer Ruß/PTFE Paste. Die MPL verbessert die Kontaktierung zur CCM und verbessert den Wasserhaushalt. Das Beimischen von Rußen erhöht die Leitfähigkeit. Des Weiteren schützt die MPL die CCM vor Beschädigungen durch herausstehende GDL Substratfasern. Zur Aufbringung der MPL werden verschiedene Methoden wie Walzenauftragsysteme, Pulverbeschichtungen und Rakelbeschichtungen genutzt. Die Verfestigung beider Schichten zu einem Verbund

erfolgt durch das Sintern bzw. Tempern in der Nähe der Schmelztemperatur von PTFE [18, 29].

3.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der GDL sind entscheidend für die Kontaktierung und Verspannung in der Brennstoffzelle. Ihre hohe Porosität und die damit verbundene Kompressibilität wirkt sich direkt auf strukturelle, elektrische, thermische und Stofftransporteigenschaften aus. Ziel ist eine möglichst hohe Steifigkeit, um eine gute Anpressung der GDL (MPL Seite) an die CCM zu gewährleisten und die GDL Intrusion im Kanal zu minimieren. Die Kompression beziehungsweise der Krafteintrag in die GDL erfolgt über die Stege. Im Brennstoffzellen-Betrieb wird zusätzlich ein variierender Druck über die Membran aufgebaut, der die GDL zusätzlich belastet. Das Setzungsverhalten der GDL (plastische Verformung) sollte über die Laufzeit möglichst gering sein. Typische Kompressionswerte liegen im Bereich von 1,5 bis 2,5 MPa am Steg. Ein Papiersubstrat wird dabei um bis zu 30 % und ein Vliessubstrat um bis zu 25 % komprimiert. Die GDL sollte in der Kanalmitte einen Anpressdruck zur CCM von mindestens 0,19 MPa aufweisen, was je nach Kanalbreite eine minimale Biegesteifigkeit der GDL erfordert [22]. In Abbildung 3.2 wird die GDL Verpressung schematisch dargestellt.

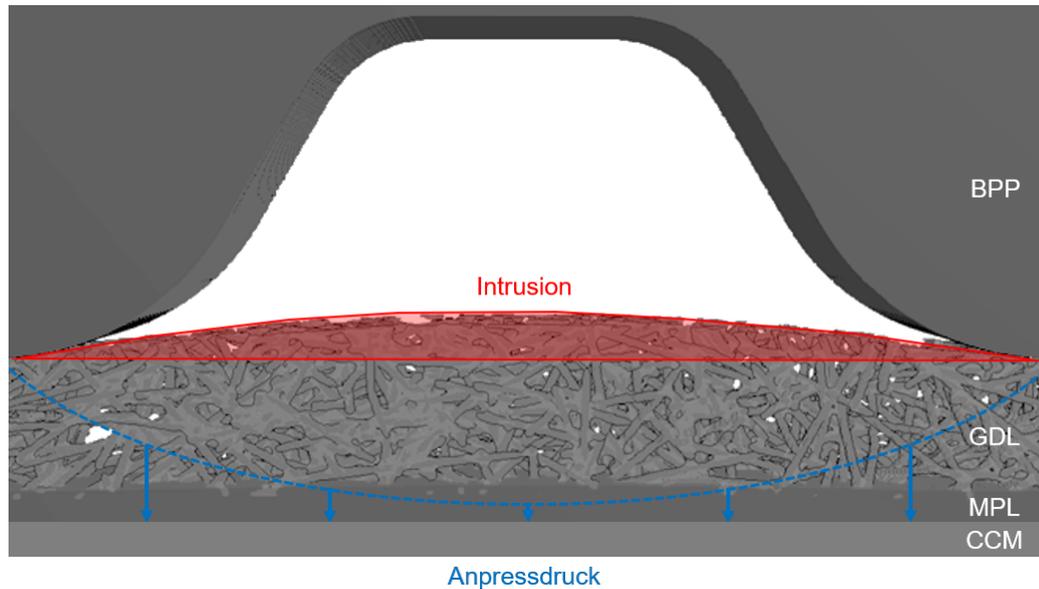


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung Kanal/GDL. Die Länge der blauen Pfeile geben qualitativ den Anpressdruck der GDL/MPL auf die CCM wider.

Wichtige Größen zur mechanischen GDL Charakterisierung sind die richtungsabhängigen E-Module und das G-Modul. Das E-Modul in der in-plane (IP) Materialebene (E_{xy}) wird über Tests zur Biegesteifigkeit bestimmt (Taber Test oder ein 3-Punkt Biegetest). In through-plane (TP) Richtung (E_z) wird die GDL Kompression als Funktion der Verformung aufgenommen [30]. Das Schermodul G wird aus dem Verhältnis von Schubspannung und Schwerwinkel des linearen Bereiches der Spannungs-Dehnungs-Kurve ermittelt. Die anisotropen Eigenschaften der GDL können über eine Polynomfunktion der E-Module in Abhängigkeit der Stauchungen angenähert werden [31]. Die GDL Intrusion kann beispielsweise über Mikro-Computertomografie (μ CT) oder anderen ex-situ Aufbauten experimentell in Abhängigkeit der Kompression und Flussfeldgeometrie bestimmt werden [32]. Es existieren zahlreiche Modelle, die sich mit der Untersuchung des Einflusses der Kompression auf die Zelleistung beschäftigen [33, 34, 35]. Der Fokus liegt dabei auf der Veränderung der Gasdiffusionseigenschaften, auf der Zunahme der thermischen Leitfähigkeit und der Abnahme des elektrischen Kontakt- und Durchgangswiderstandes mit steigender Kompression [36]. Einen vielversprechenden Simulationsansatz zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften über die Mikrostruktur bietet die Softwarelösung GeoDict [37].

3.3 Elektrische Eigenschaften

Die Kohlenstofffasern und deren Orientierung bestimmen maßgeblich die elektrische Leitfähigkeit der GDL. Der IP-Widerstand ist durch die Fasereigenschaften und die Maschinenrichtung bestimmt. Je nach Karbonisierungsgrad, Dicke und Dichte der Kohlenstofffasern ergibt sich der IP-Widerstand, der sich linear zur Fasermenge und Gewicht verhält [30]. Der TP-Widerstand durch die GDL ist stark kompressionsabhängig und deutlich höher als der IP-Widerstand, da die elektrischen Kontaktpunkte für die elektrische Leitfähigkeit durch die Faser/Faser-Kontakte oder die Binderpunkte gewährleistet werden muss. In Abbildung 3.3 sind die elektrischen Widerstände für eine Papier und Vlies GDL beispielhaft dargestellt.

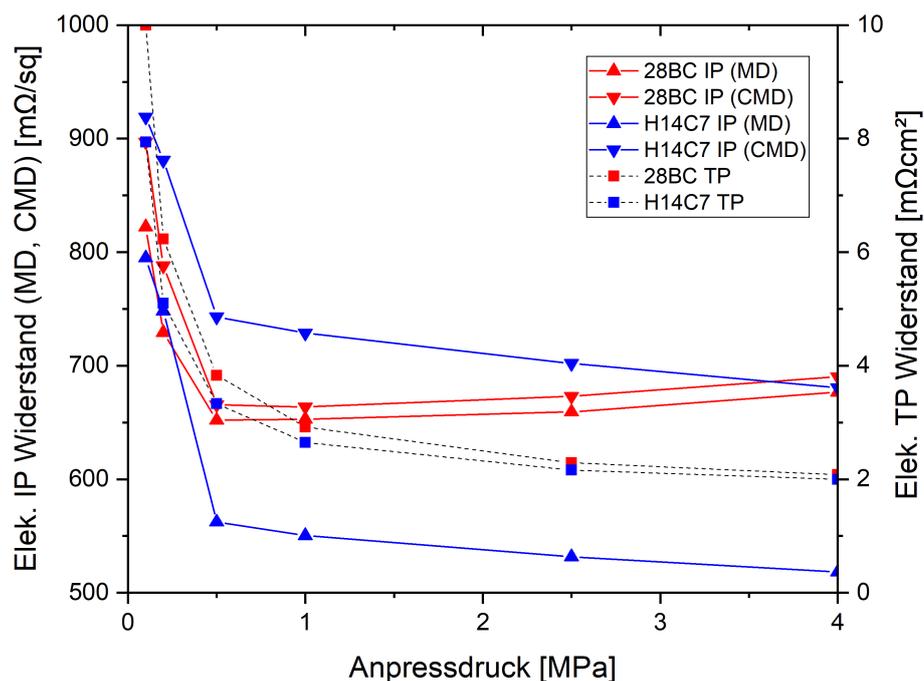


Abbildung 3.3: Charakterisierung des IP- und des TP-Widerstandes (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).

Die IP-Widerstände werden über eine 4-Punktmessung ermittelt und als Flächenwiderstand angegeben. Die TP-Widerstände werden bei variierendem Druck durch

eine 2-Punkt oder eine 4-Punkt Messung charakterisiert. Bei diesen Messungen müssen die Kontaktwiderstände berücksichtigt werden [38, 39]. Die MPL reduziert die TP-Leitfähigkeit der GDL durch Komponenten wie PTFE und Ruße. Sowohl die Kontaktwiderstände zwischen CCM und MPL als auch der Kontaktwiderstand zwischen Substrat und BPP sind stark kompressionsabhängig und entscheidend für hohe Stromdichten in der Brennstoffzelle. Weiche Substrate und zusätzliche Beschichtungen können den Kontaktwiderstand reduzieren [40, 41, 42]. Eine direkte ex-situ Messung der Kontaktwiderstände ist nicht möglich. Die Charakterisierung erfolgt in-situ mittels Impedanzspektroskopie im Zellverbund [43].

3.4 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften einer GDL verhalten sich ähnlich zu den elektrischen Eigenschaften. Aufgrund der exothermen Reaktion in der Brennstoffzelle ist die Wärmeleitung durch die GDL entscheidend. Ein guter Wärmetransport verbessert die Zelleistung und verlängert die Lebensdauer der Zelle. Auch der Wasserhaushalt wird durch die Wärmeleitfähigkeit der GDL maßgeblich beeinflusst. Analog zur elektrischen Leitfähigkeit ist die IP-Wärmeleitfähigkeit höher als die TP-Leitfähigkeit. Auch ist die TP-Leitfähigkeit kompressionsabhängig und steigt mit zunehmender Verpressung, da mehr Faserkontaktpunkte entstehen. Das häufigste Verfahren zur Bestimmung der TP-Wärmeleitfähigkeit ist das stationäre Wärmeflussmesser-Verfahren (HFM, engl. heat flux meter). Bei dieser Methode werden die GDL-Proben thermisch isoliert zwischen Metallblöcken eingespannt und definiert verpresst. Auf der oberen Seite befindet sich die Wärmequelle und auf der unteren Seite die Wärmesenke. Die Wärmeleitung durch die Metallblöcke ist konstant und der Temperaturverlauf lässt sich mittels einer linearen Regression annähern. Über die Temperaturdifferenz kann anschließend der Wärmedurchgangswiderstand, inklusive der Kontaktwiderstände der GDL Probe als Funktion der Kompression bestimmt werden [44]. Abbildung 3.4 zeigt Ergebnisse für Papier GDL und Vlies GDL.

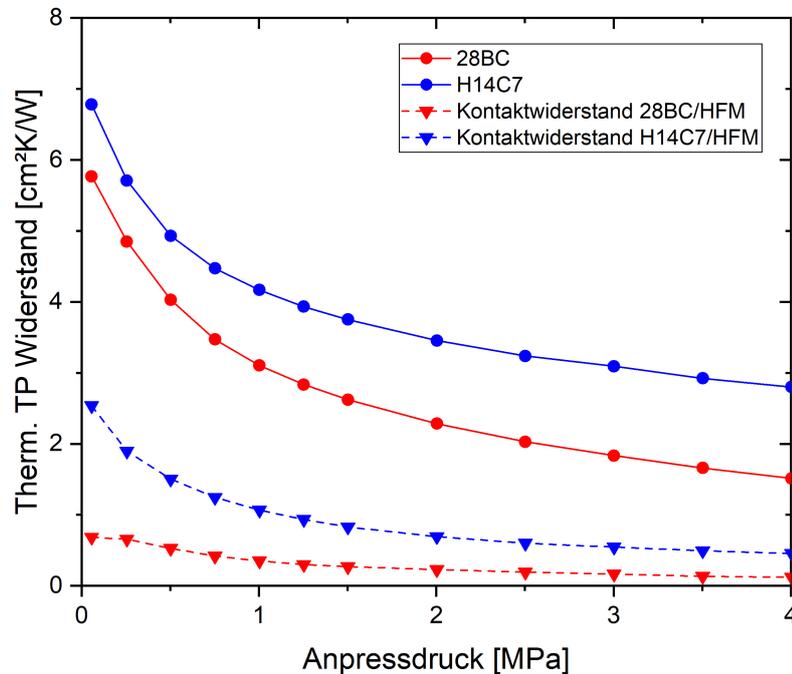


Abbildung 3.4: Thermische TP Materialwiderstände und Kontaktwiderstände in Abhängigkeit vom Anpressdruck (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).

3.5 Oberflächenstruktur

Die Oberflächenstruktur der Gasdiffusionslage beeinflusst die thermischen und elektrischen Kontaktwiderstände. Die Substratgrenzschicht der GDL zur BPP kann durch ein Glätten der Oberfläche oder durch eine spezielle Bipolarplattenbeschichtung die Kontaktwiderstände senken [45, 46]. Ein Maß zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur ist die Rauheit. Zur Minimierung des Kontaktwiderstandes sollte die Rauigkeit der MPL ähnlich der Elektrode sein [47]. Für die Charakterisierung werden Rasterelektronenmikroskope oder Laser-Scanning-Mikroskope eingesetzt. Einige MPL weisen Risse oder Löcher auf, die den Flüssigwassertransport speziell bei hohen Stromdichten verbessern können [48, 49]. In Abbildung 3.5 werden die Oberflächentopografien für zwei MPL beispielhaft dargestellt.

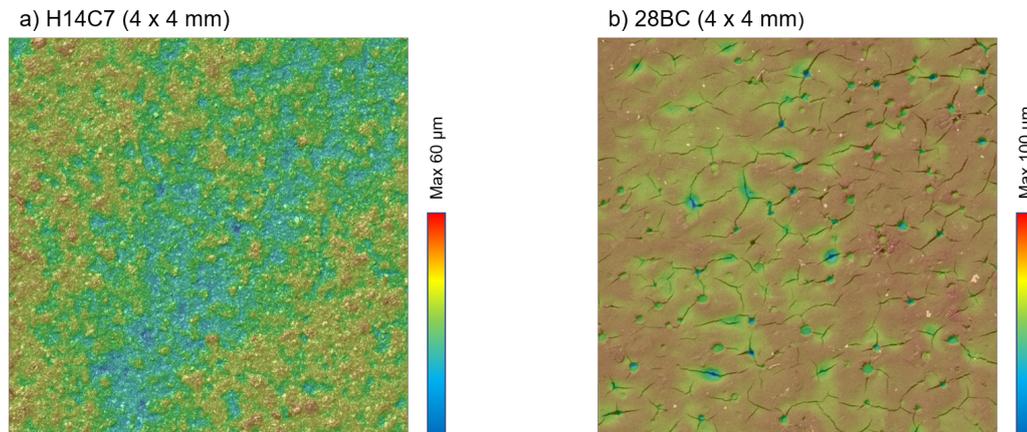


Abbildung 3.5: Lichtmikroskop-Untersuchung und Analyse der Oberflächentopografie für zwei GDL Konzepte (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).

3.6 Poren- und Mikrostruktur

Die Mikrostruktur einer GDL ergibt sich aus der Porosität, der Porengrößenverteilung und der Tortuosität der Poren. Sie ist das Ergebnis aus der Anordnung von Kohlenfasern, Binder, Imprägnierung und der MPL Beschichtung. Inhomogenitäten der GDL-Mikrostruktur aufgrund ungünstiger Verpressung oder eine Blockade der Poren mit flüssigem Wasser können eine ungleichmäßige Stromdichteverteilung erzeugen. Dies führt zu Verlusten der Zelleistung und kann die Zellalterung beschleunigen. Die GDL Porosität des Substrates lässt sich aus der Faserdichte, dem Probengewicht sowie dem Gesamtvolumen abschätzen und sinkt mit zunehmender Kompression. Messmethoden für die Porosität sind die Heliumpyknometrie oder die Kerosindichte-Methode [50, 51]. Die typische Substrat-Porosität im unkomprimierten Zustand liegt zwischen 70 - 85 %. Im Zellbetrieb sinkt die Porosität durch die Verpressung. Die Porosität der MPL kann mit 50 - 70 % abgeschätzt werden und lässt sich beispielsweise über FIB-SEM (Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl) bestimmen [28]. Ein weiteres Merkmal ist die Porengrößenverteilung; sie beeinflusst, wie auch die Porosität, maßgeblich die Stofftransporteigenschaften. Durch die hydrophobe Struktur (PTFE Imprägnierung) sind größere Poren vorteilhaft für den Flüssigwassertransport und kleine Poren für den Gastransport [18, 48, 52]. Die Porengrößenverteilung lässt sich

über Quecksilberporosimetrie ermitteln [53]. Typische Substrat-Poren liegen bei einer Größe von 5 - 50 μm , wohingegen die Poren der MPL mit 20 bis 500 nm eine Größenordnung kleiner ausfallen [28, 54]. Die Porengrößenverteilung kann über Volumenanteile einzelner Porengrößen (Größenklassen) am Poren Gesamtvolumen als relatives Volumen oder kumuliert als spezifisches Volumen dargestellt werden. Abbildung 3.6 vergleicht die Porengrößenverteilung von Papier und Vlies GDL.

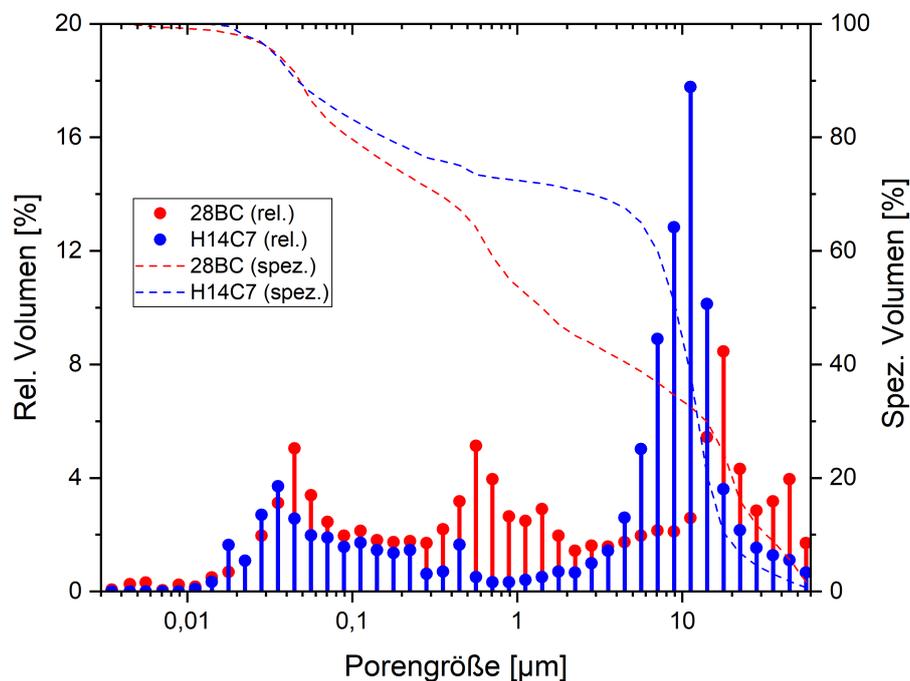


Abbildung 3.6: Porengrößenverteilung aus Quecksilberporosimetrie (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).

Über Mikro-Computertomografie (μCT) lassen sich GDL Mikrostrukturen visualisieren. Hochauflösende Darstellungen von GDL Mikrostrukturen können mittels Synchrotron-Tomografie erzeugt werden. Diese Technik erlaubt Auflösungen von deutlich unter einem μm [28, 55, 56, 57, 58, 59]. Nach einer Bildverarbeitung kann die Morphologie der aufgenommenen 3D Strukturen bewertet werden [28]. Softwarelösungen wie GeoDict eignen sich für die Charakterisierung von Mikrostrukturen und zur Simulation von Transporteigenschaften. Auch können erzeugte Strukturen modifiziert und analysiert werden [37].

3.7 Stofftransport

Eine Hauptfunktion der GDL ist die gleichmäßige Gasversorgung der Elektroden und des Abtransportes von Wasser in der Dampfphase sowie im flüssigen Zustand. Beide Transportprozesse laufen dabei parallel ab. Mit zunehmender Stromdichte steigt der Gasbedarf, gleichzeitig entsteht mehr Wasser, welches abgeführt werden muss. Die GDL hat somit einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungseigenschaften, die vor allem bei der automobilen Brennstoffzelle gefordert werden. Kommt es zu einer unzureichenden Sauerstoffzufuhr in der Kathodenkatalysatorschicht, führt dies zu einem Anstieg der Diffusionsüberspannung (siehe η_{Diff} in Abbildung 2.3) und damit zum Verlust der Zellperformance. Entstehendes Produktwasser kann innerhalb der GDL auskondensieren und zusätzlich offene Poren blockieren [60]. Dieser Zweiphasentransport beschreibt maßgeblich das Wassermanagement in der GDL [61, 62, 63]. Der Stofftransport innerhalb der GDL erfolgt aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit hauptsächlich durch Diffusion als Folge des Konzentrationsgefälles der Gase zwischen den Kanälen der BPP und der Elektrode.

3.7.1 Gastransport

Der Gastransport durch poröse Medien wie die GDL erfolgt je nach Porengröße über verschiedene Mechanismen. Man unterscheidet zwischen molekularer Diffusion und Knudsen Diffusion. Über die Knudsenzahl Kn , dem Verhältnis aus der mittleren freien Weglänge der Moleküle λ_{Gas} und dem mittleren Porendurchmesser d_p , kann die dominante Diffusionsart bestimmt werden:

$$Kn = \frac{\lambda_{\text{Gas}}}{d_p} \quad (3.1)$$

Die molekulare Gasdiffusion findet in größeren Poren statt (für $Kn < 0,01$) und ist hauptsächlich auf die Stöße der Gasmoleküle untereinander zurückzuführen. Im stationären Fall kann der Stofftransport durch molekulare Diffusion über das Fick'sche

Gesetz beschrieben werden:

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \quad (3.2)$$

Hierbei entspricht J_i der molekularen Teilchenstromdichte, $\frac{dc_i}{dx}$ dem vorliegenden Konzentrationsgradienten in Diffusionsrichtung und D_{ij} dem binären Diffusionskoeffizienten der Komponente i , welche durch die Komponente j hindurch diffundiert. In sehr kleinen Poren (für $Kn > 100$) überwiegt die Knudsen Diffusion als Folge der Wechselwirkung zwischen Molekül und Porenwand. Im Übergangsbereich zwischen 0,1 und 10 müssen beide Diffusionsarten berücksichtigt werden.

Die effektive Diffusion D_{eff} durch ein poröses Medium ist abhängig von der Porosität ε und der Tortuosität τ der Pore:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad (3.3)$$

Aufgrund der komplexen Bestimmung der Tortuosität eines porösen Mediums existieren zahlreiche empirische Ansätze zur Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten [64, 65, 66]. Häufig wird die Annäherung nach Bruggeman verwendet [67]:

$$D_{eff} = D_{ij} \cdot \varepsilon^{1,5} \quad (3.4)$$

Eine experimentelle Bestimmung der effektiven Diffusion wird meist über spezielle ex-situ Aufbauten realisiert [68, 69].

3.7.2 Flüssigwassertransport

Aufgrund der Betriebstemperatur und den Betriebsbedingungen in der Brennstoffzelle kann Flüssigwasser als Folge der elektrochemischen Reaktionen oder durch Kondensation unterhalb des Taupunktes entstehen. Die Oberflächenbeschaffenheit der GDL Porenstruktur und die Porengrößen beeinflussen den Flüssigwassertransport maßgeblich [70]. Der konvektive Transport zwischen der Katalysatorschicht und dem Gaskanal beruht auf einem Druckgradienten in Strömungsrichtung $\nabla p_i = \frac{dp}{dy}$ und wird hauptsächlich durch die Kapillarkräfte innerhalb der GDL Porenstruktur beeinflusst.

Über das Gesetz von Darcy lässt sich unter Annahme einer laminaren Strömung die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes ν_i aus dem Druckgradienten, der Permeabilität k_i und der dynamischen Viskosität μ_i berechnen:

$$\nu_i = \frac{-k_i}{\mu_i} \nabla p_i \quad (3.5)$$

Lokale Druckgradienten entstehen durch das stetige Auskondensieren von Wasser während des Betriebes. Nach dem Gesetz von Darcy hat der Druckgradient im Flüssigwasser eine proportionale Fließgeschwindigkeit in der Porenstruktur zur Folge. Jedoch sind sowohl der Druck als auch die Permeabilität der Flüssigwasserphase eine materialabhängige Funktion der Flüssigwassersättigung innerhalb der GDL. Der Kapillardruck p_c , hervorgerufen durch Adhäsionskräfte zwischen Feststoff und Flüssigkeit, hängt von den Materialeigenschaften einer GDL ab und berechnet sich über die Young Laplace Formel aus der Differenz des Gasphasendruckes p_g und des Druckes der Flüssigwasserphase p_l :

$$p_c = p_g - p_l = -\frac{4 \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cos \theta}{d_P} \quad (3.6)$$

Hierbei sind $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ die Oberflächenspannung des Wassers und θ der Kontaktwinkel des Wassertropfens am Feststoff. Der Porendurchmesser d_P der porösen Struktur begrenzt die Größe der auskondensierenden Wassertropfen. Die Benetzbarkeit der Kohlenstofffaserstruktur bestimmt die Form der Tropfenbildung und die Richtung der Kapillarkraft. Man unterscheidet zwischen hydrophoben und hydrophilen Poreneigenschaften. In der Regel werden GDLs mit Hilfe von PTFE-Imprägnierungen hydrophobiert, um die Haftkraft eines Tropfens und damit den Transportwiderstand zu verringern. In hydrophoben Poren ($\theta > 90^\circ$) wirkt ein positiver p_c gegen die Wasserbewegungsrichtung, wodurch der Transport in Richtung Gaskanal durch die GDL erschwert wird. Größere hydrophobe Poren kompensieren diesen Effekt durch einen herabgesetzten p_c . In hydrophilen Poren ($\theta < 90^\circ$) wirkt ein negativer p_c mit der Wasserbewegungsrichtung, wodurch Flüssigwasser in die Porenstruktur gesogen wird. Zuerst werden kleine hydrophile Poren geflutet, da ein kleinerer Porendurchmesser die Kapillarkraft verstärkt.

Flüssigwasser bildet Tropfen in der GDL Struktur, welche anwachsen und zusammenhängende, verzweigte Bereiche ausbilden. Sobald diese Bereiche die Oberfläche der

porösen Diffusionsschicht durchbrechen, findet ein Wassertransport in den Gaskanal statt [71, 72, 73]. Je nach Betriebsweise einer Brennstoffzelle stellen sich unterschiedliche Betriebszustände mit sogenannten trockenen oder mit gefluteten Bedingungen ein. In Abbildung 3.7 werden unterschiedliche Sättigungszustände der GDL schematisch dargestellt.

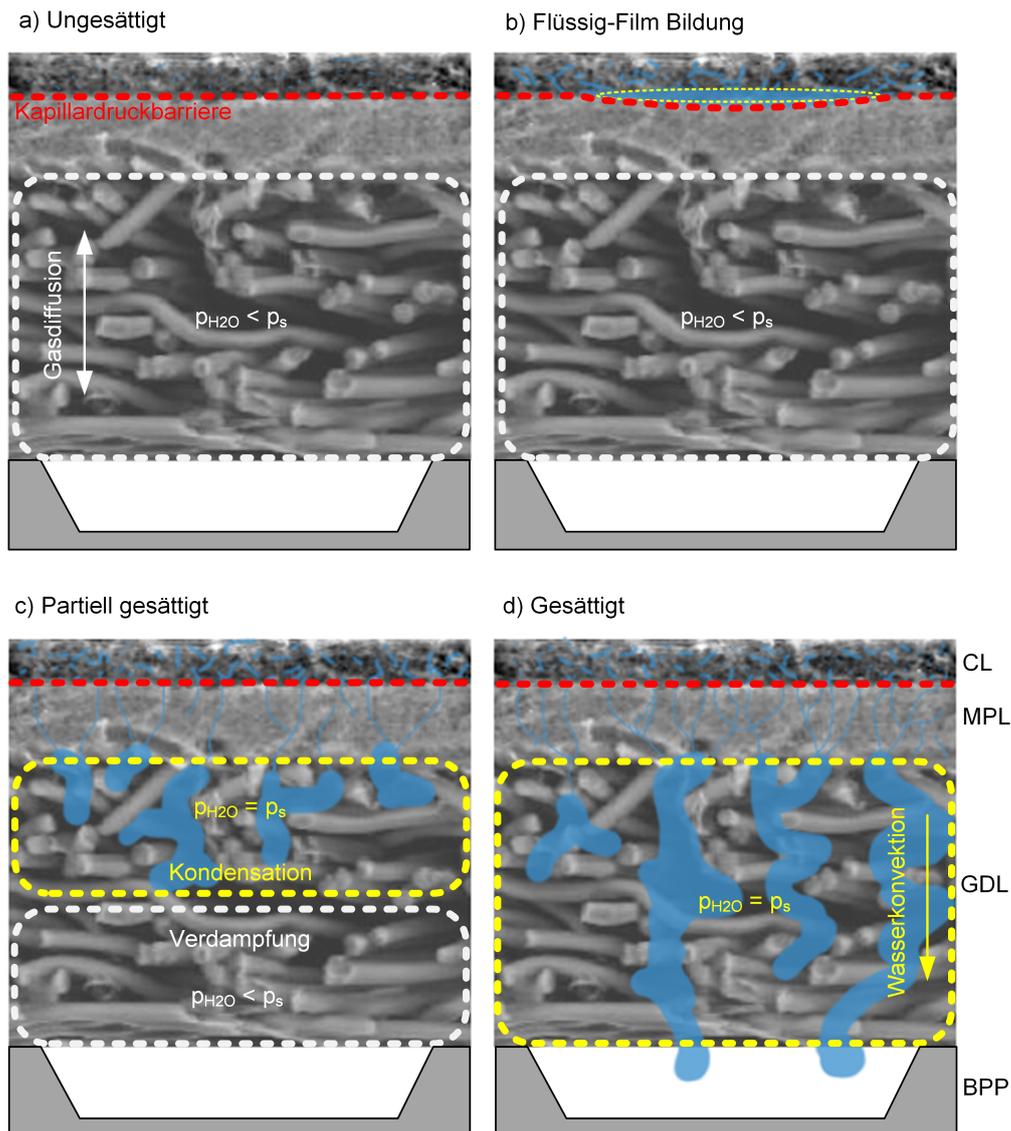


Abbildung 3.7: Mechanismen des Wasseraustrages innerhalb einer GDL in Abhängigkeit des Sättigungszustandes des GDL-Substrates, beschrieben als Funktion des Wasserpartialdruckes (p_{H_2O}) und des Wassersättigungsdampfdruckes (p_s).

Werden im Gaskanal relative Feuchten ($RH < 100\%$) unterhalb des Sättigungs-

dampfdruckes eingestellt, dominiert die Gasdiffusion. Die GDL befindet sich in einem ungesättigten und trockenen Zustand und ist frei von Flüssigwasser (Abbildung 3.7a). Das gesamte Produktwasser kann über Wasserdampfdiffusion abgeführt werden, der Sauerstofftransportwiderstand ist am geringsten. Erreicht der Partialdruck des Wasserdampfes den Sättigungsdampfdruck, so beginnt die Wasserkondensation innerhalb der GDL (Abbildung 3.7c). Durch die Präsenz von Flüssigwasser stehen einige Poren nicht mehr für die Gasdiffusion zur Verfügung, der Sauerstofftransportwiderstand steigt. Bei höherer Stromdichte und hohen relativen Feuchten stellt sich ein vollständig gesättigter Zustand ein (Abbildung 3.7d). Durch die vermehrte Kondensation in den hydrophoben GDL Poren werden Flüssigwasserpfade gebildet. Der Flüssigwassertransport durch diese Pfade erfolgt konvektiv und wird durch lokale Druckgradienten und Kapillarkräfte hervorgerufen. In mehreren Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass nach Ausbildung solcher Pfade, der Kapillardruck auch bei größeren Flüssigwassermengen nicht weiter ansteigt und die Sättigung der GDL ein Plateau erreicht [74]. Bei schlechter Kontaktierung von MPL und CCM kann es an dieser Grenzschicht bereits zur Flüssigwasserkondensation kommen (Abbildung 3.7b). Der Stofftransport ist infolge einer Flüssig-Film-Formation limitiert. Für den Abtransport des Flüssigwassers aus der Grenzschicht sind signifikante Drücke nötig, um die feine hydrophobe Porenstruktur zu überwinden [75].

Die Verbesserung des Wassertransportes kann durch Porengradienten sowie durch unterschiedliche hydrophobe Oberflächen erzielt werden. Da die MPL kleinere Porenradien aufweist und meist hydrophober ist als das Substrat, wird der Wassertransport von der Katalysatorschicht zu den Kanälen der Bipolarplatte gefördert. Auch über mehrere MPL-Schichten kann der Porengradient innerhalb der Gasdiffusionsschicht homogener ausgelegt werden [76]. Das Flutungsverhalten der GDL kann indirekt über Grenzstromdichtemessungen charakterisiert [77] und über Neutronenradiografie oder Synchrotron-Tomografie visualisiert werden [78, 79, 80, 81]. Kapitel 4 diskutiert diese Charakterisierungsmöglichkeiten.

3.8 Wassermanagement

In der PEM-Brennstoffzelle wird dem Wassermanagement eine besondere Bedeutung zugeschrieben [82, 83, 84, 85, 86]. Einerseits benötigt die PFSA Membran viel Wasser für die Einlagerung der Protonen in die hydrophilen Cluster, auf der anderen Seite verhindert zu viel Flüssigwasser (GDL Flutung) einen ausreichenden Gastransport der Edukte zum Katalysator. Verschiedene Mechanismen sorgen für einen Wasseraustausch zwischen Anode und Kathode (Abbildung 3.8).

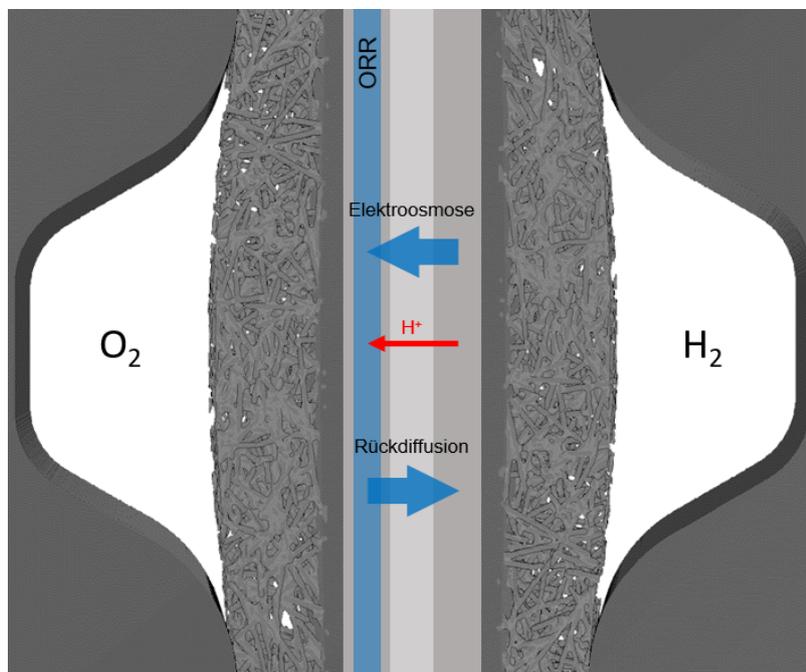


Abbildung 3.8: Wassertransportmechanismen in einer Brennstoffzelle, mit elektroosmotischem Transport von der H_2 Anode zur O_2 Kathode und der Fick'schen Rückdiffusion von der Kathode zur Anode. In der Kathode wird Wasser über die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) gebildet.

Über Elektroosmose werden in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Membran und der Temperatur Wassermoleküle direkt proportional zum Protonentransport von der Anode zur Kathode entgegen des Konzentrationsgradienten transportiert. Je nach Wassergehalt der Membran werden etwa 1-3 Wassermoleküle pro Proton transportiert [87]. Bei hohen Stromdichten kommt es durch den elektroosmotischen Zug zu einem hohen Wasserstrom, welcher zu einer Austrocknung der Anode führen kann. Ein Gradient im

Membranwassergehalt zieht einen weiteren Wassertransport durch Diffusion nach sich. Die Richtung des Stofftransportes ist abhängig vom Konzentrationsgefälle. An der Kathode kommt es zur höheren Konzentration von Wasser aufgrund des anfallenden Produktwassers der Reaktion. Zusätzlich erhöht sich die Wasseransammlung durch den elektroosmotischen Zug. In der Gegenrichtung entsteht dadurch ein Konzentrationsgradient, der für eine Rückdiffusion des Wassers von Kathode zur Anode sorgt. Die Rückdiffusion wirkt der Wasseransammlung an der Kathode entgegen und kann den Wassertransport durch Elektroosmose ausgleichen, wenn die Membran dünn und der Diffusionskoeffizient groß genug ist [87, 88].

Die Wasserübertragung durch die Membran ist von der Permeabilität des Wassers abhängig und direkt proportional zu einem Wasser-Konzentrationsgradienten oder einem Wasser-Druckgradienten. Der Wassertransport wird im Fall der hydraulischen Permeation durch eine Druckdifferenz zwischen der Anode und Kathode begünstigt, so dass sich ein Stoffstrom zur Seite des niedrigeren Drucks einstellt. Aufgrund des Temperaturgradienten innerhalb der Zelle kann ein thermoosmotischer Zug für einen Stofftransport von warm zu kalt erfolgen. Der Wasserhaushalt wird zudem über Druck- und Temperaturunterschiede beeinflusst.

Die GDL kann diese Transportprozesse nur indirekt über die Wasserkonzentration an der CCM beeinflussen. Je nach Betriebsweise sollten GDLs für Anode und Kathode angepasst und optimiert werden, was zu einer Verschiebung des Gleichgewichts bzw. des Wasseraustrages führen kann. Dichte GDLs mit niedriger Porosität eignen sich eher für trockene Betriebsbedingungen (geringe Gasbefeuchtung) und mittlere Stromdichten, da sie eine Membranaustrocknung über eine reduzierte Flüssigwasserabfuhr verhindern. Bei hohen Stromdichten werden offene GDL Strukturen mit unterschiedlichen Porengrößen und Porengradienten gefordert, um große Mengen Flüssigwasser abführen zu können. Hauptsächlich wird hierfür die MPL optimiert. Dies kann über unterschiedliche Kohlenstoffpartikel (beeinflusst Porengröße und Porenverteilung), Löcher, Risse oder hydrophile Komponenten und Bereiche erfolgen [89, 90, 91]. Ziel ist eine Maximierung des Flüssigwasserabtransports ohne den Gastransport für die Edukte zu behindern. Eine Simulation des Wassermanagements unter Berücksichtigung aller Randbedingungen ist komplex. In Abbildung 3.9 wird vereinfacht das ortsverteilte Temperaturprofil einer UnitCell mit zugehörigen Funktionsschichten für zwei Lastzustände dargestellt (Funktionsschichten von links: Anoden BPP mit Kanal, Anoden GDL und MPL, Anodenelektrode, Membran, Kathodenelektrode, Kathoden GDL und MPL, Kathoden BPP mit Kanal).

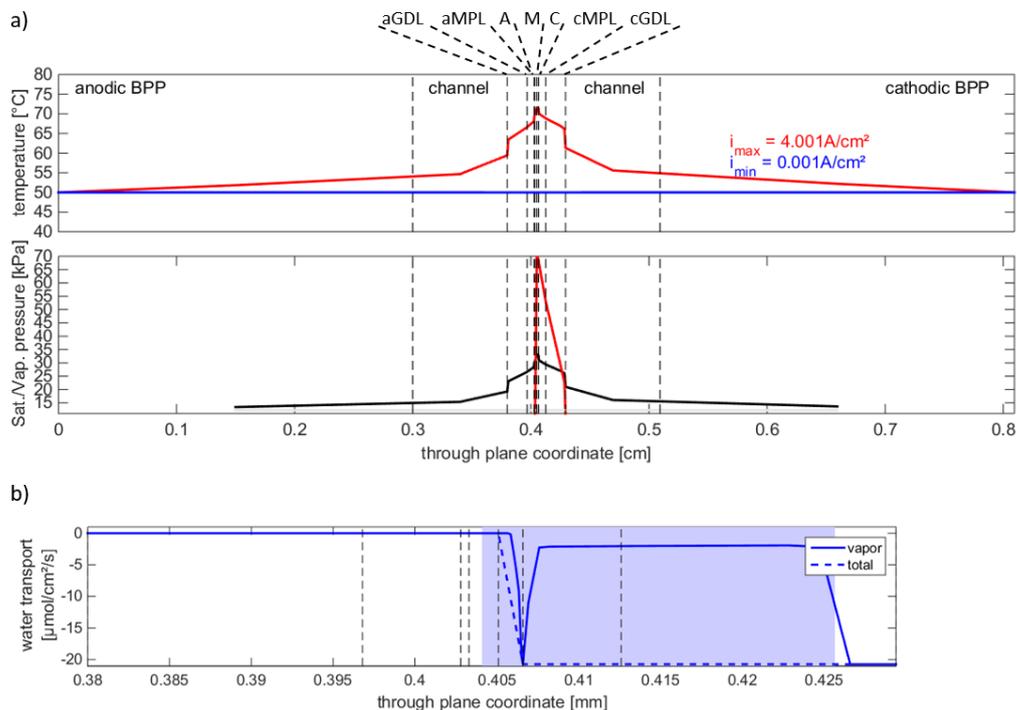


Abbildung 3.9: a) Simulation des Temperaturverlaufes für zwei Belastungszustände und der Wasser- und Sättigungsdampfdruck ortsverteilt in der UnitCell mit zugehörigen Funktionsschichten b) Abschätzung der ortsverteilten Flüssigwasserkondensation im Lastzustand.

Exemplarisch wird die Umgebungstemperatur auf 50 °C fixiert. Fließt kein Strom (OCV Zustand), bleibt die Temperaturverteilung innerhalb der UnitCell konstant bei 50 °C . Wird die Zelle mit einer Stromdichte von 4 A/cm^2 belastet, ändert sich das ortsverteilte Temperaturprofil und es bilden sich Temperaturgradienten in den einzelnen Funktionsschichten aus. Die maximale Temperatur von ca. 70 °C wird an der Kathoden-Elektrode erreicht (Reaktionswärme der ORR).

Der lokale Wasser-Sättigungsdampfdruck (p_s) steigt infolge der Temperaturzunahme und wird in der unteren Abbildung 3.9a) als schwarze Kurve gezeigt. Gleichzeitig impliziert der Anstieg der Stromdichte den Anstieg der Wasser-Produktionsrate. Simuliert wird zusätzlich der lokale Wasserpartialdruck auf der Kathodenseite (roter Kurvenverlauf in unterer Abbildung 3.9a) zeigt den Verlauf von p_{H_2O}). Übersteigt der Wasserpartialdruck den Wasser-Sättigungsdampfdruck, kondensiert Wasserdampf lokal aus und es bildet sich Flüssigwasser (Abbildung 3.9b). Die lokale Temperatur in den Funktionsschichten hat einen starken Einfluss auf den Befeuchtungszustand

einzelner Funktionsschichten bzw. den Wassertransport innerhalb der Brennstoffzelle.

4 Analytik

In diesem Kapitel werden die zur Charakterisierung der GDL verwendeten Messmethoden beider im Kapitel 5 abgedruckten Veröffentlichungen [28, 92] kurz erläutert. Der Fokus liegt dabei auf den experimentellen Untersuchungen zum Sauerstofftransportwiderstand und der Analysen zur Gewinnung vom GDL Mikrostrukturdaten und deren Verarbeitung.

4.1 In-situ Charakterisierung

4.1.1 Hardware und Teststand

Für die experimentellen Untersuchungen wurde ein Prüfstand des Typs "Evaluator C1000-LT" der Firma FuelCon genutzt. Dieser ist für den Betrieb von Einzelzellen ausgelegt und bietet eine (über-)stöchiometrische Gasversorgung des Prüflings mit N_2 und H_2 an der Anodenseite (bis 2 NI/min) sowie Luft und N_2 an der Kathodenseite (bis 5 NI/min). Die Einstellung der Volumenströme erfolgt über Massenstromregler (MFC, engl. mass flow controller). Zusätzliche Verdampfer (Bubbler) ermöglichen eine Befeuchtung der Anoden- bzw. Kathoden-Gase (Taupunkt-Regelung). Die Gasstrecken wurden bis zum Zelleintritt konstant mittels beheizbarer Schläuche temperiert. Als Einzelzellenhardware kam ein Design von Greenlight Innovation zum Einsatz (50 cm² PEM Fuel Cell Hardware). Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein spezielles Flussfeld konstruiert und von der Firma Tandem Technologies Ltd. aus Gaphit gefertigt. Abbildung 4.1 zeigt die verwendete Hardware und das spezielle Gaphit-Flussfeld.

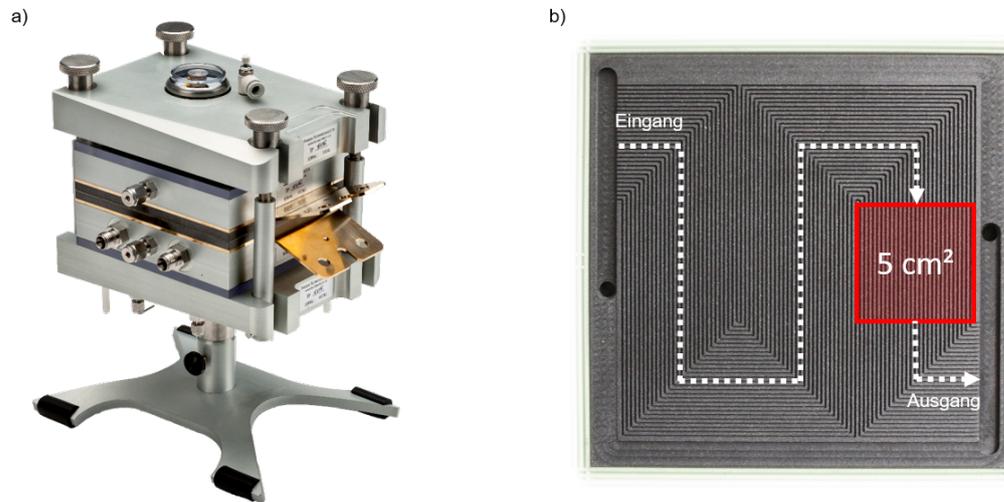


Abbildung 4.1: a) Bladder-Hardware für die untersuchte Einzelzelle. b) Serpentin Flussfeld mit 5 cm² aktiver Zellfläche.

Das Flussfelddesign orientiert sich an den Arbeiten von Caulk und Baker [77]. Grundlage ist ein Serpentin Flussfeld mit einer Größe von 50 cm², wobei der aktive Bereich auf 5 cm² begrenzt wird. Die Kanäle sind jeweils 0,5 mm breit und tief und verlaufen parallel im aktiven Bereich, um Querkonvektion zwischen den Kanälen zu minimieren. Die Kanallänge sorgt für ausreichend Druckverlust um einen Flüssigwasserabtransport im Kanal zu gewährleisten. Eine definierte Verpressung der Zelle erfolgt pneumatisch über eine Bladder-Hardware. Die Abdichtung der Hardware gelingt über flexible Silikon-Einlegedichtungen, die mit der GDL Dicke abgestimmt sind. Über probennahe Thermoelemente (Pt100) direkt unter der aktiven Fläche in den Grafit-Flussfeldern kann eine Temperaturüberwachung und Regelung erfolgen. Die Hardware-Temperaturung wird über Heizkartuschen gewährleistet. Betrieben wird die Zelle stets überstöchiometrisch ($\lambda > 10$), um along-the-channel Effekte zu minimieren und im gesamten aktiven Bereich die gleichen Betriebsbedingungen zu gewährleisten. Da der aktive Bereich am Zellausgang positioniert ist, erfolgt die Druckregelung mittels Nachdrucks. In Abbildung 4.2 wird ein Auszug der Steuereinheit der Fuelcon TESTWORK[®] Software gezeigt.

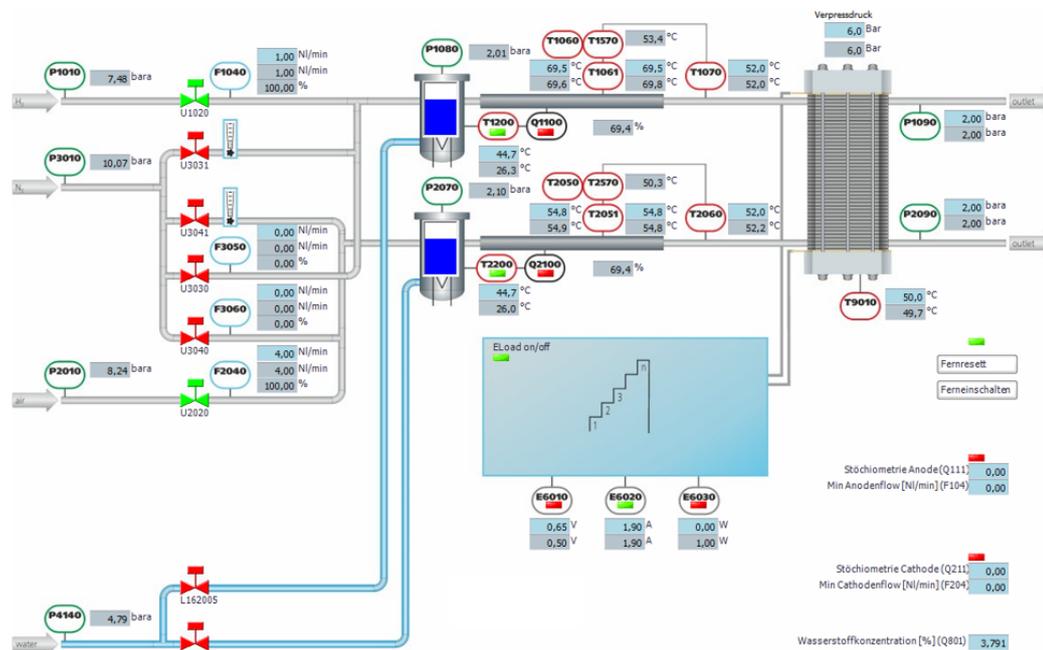


Abbildung 4.2: Auszug der Benutzeroberfläche Fuelcon TESTWORK[®] mit Verfahrensfließbild zur Einzelzellen-Charakterisierung.

Die grafische Benutzeroberfläche zeigt den Versuchsaufbau mit relevanten Steuergrößen und Messensoren (engl. tags) in Form eines vereinfachten Verfahrensfließbildes. Alle Betriebsbedingungen wie Temperaturen (T...), Drücke (P...) und Strom (E...) können sowohl manuell als auch skriptgesteuert geregelt und überwacht werden. Die Datenerhebung erfolgt über einen Echtzeitcontroller und wird in einer SQL-Datenbank gespeichert. Automatisierte, standardisierte Versuchsdurchläufe und Überwachungsfunktionen ermöglichen die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit aller Versuche (z.B. Soll/Ist-Vergleiche aller Betriebsparameter). Die Software stellt die Schnittstelle zu der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) des Prüfstandes dar.

4.1.2 Grenzstromdichtemessung

Massentransportverluste in der Brennstoffzelle werden maßgeblich durch die GDL auf der Luft-Kathodenseite beeinflusst. Der Sauerstofftransport durch die GDL ist abhängig von den Betriebsbedingungen und der Menge an auskondensiertem Wasser

innerhalb der GDL Poren. Eine Charakterisierung dieser Flutungseffekte und die Messung des Sauerstofftransportwiderstandes R_{O_2} lassen sich in-situ als Funktion der Betriebsbedingungen messtechnisch erfassen.

Eine klassische Methode zur Bestimmung von R_{O_2} wurde von Caulk and Baker vorgestellt [93]. Bei diesem Verfahren wird die Zellspannung bei differentiellem Fluss ($\Lambda > 10$) schrittweise auf 0 V reduziert und der zugehörige Strom unter stationären Bedingungen gemessen (SLC, engl. stationary limiting current). Im Grenzstrom sinkt die Sauerstoffkonzentration am Katalysator auf Null, da der gesamte transportierte Sauerstoff zur Kathode direkt umgesetzt wird. Die Kennlinie im Bereich des Grenzstromes verläuft nahezu vertikal, da eine Erhöhung der Überspannung den Sauerstofftransport nicht weiter erhöht. Durch Variation der Sauerstoffkonzentration ergeben sich verschiedene Grenzstromverläufe, woraus der Sauerstofftransportwiderstand berechnet werden kann (Abbildung 4.3).

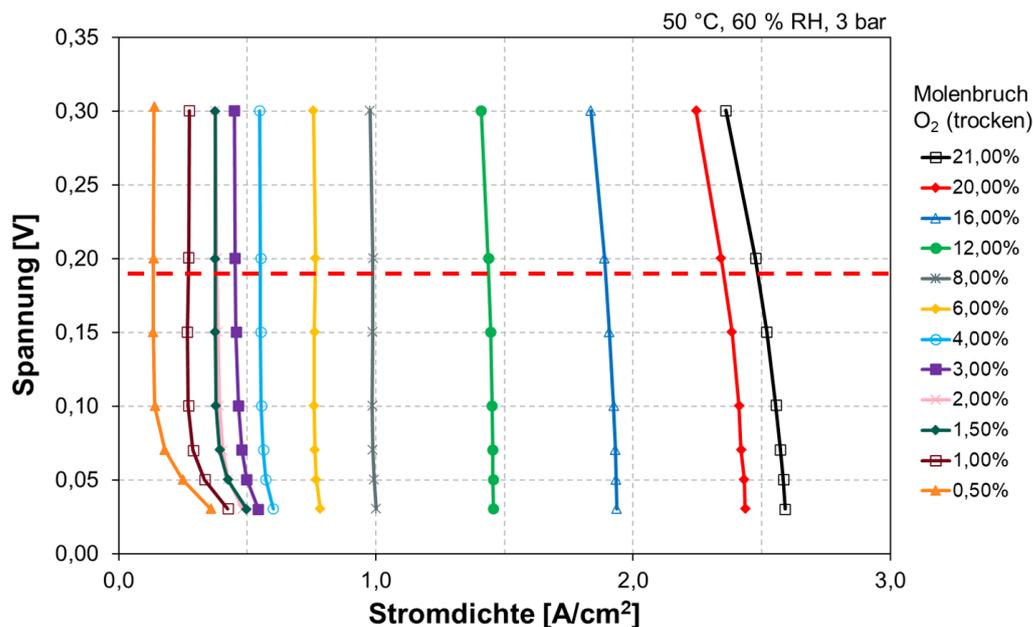


Abbildung 4.3: Gemessene Polarisationskurven zur Bestimmung der Grenzstromdichte nach SLC Verfahren von Caulk and Baker [93].

Bei niedrigen Potentialen (Spannungen kleiner 0,1 V) kommt es an der Kathode bei geringen Sauerstoffkonzentrationen zur Wasserstoffentwicklung, wodurch der Grenzstrom in diesem Bereich wieder zunimmt. Ein unzureichender Wärmeabtransport

sorgt insbesondere bei hohen Sauerstoffkonzentrationen für eine leichte Zunahme des Grenzstromes bei abnehmender Spannung (Verdampfung von Flüssigwasser). Über das Fick'sche Gesetz kann der Sauerstofftransportwiderstand bei 0,2 V über das Verhältnis aus Konzentrationsdifferenz vom Flussfeldkanal zur Elektrode Δc und dem molaren Sauerstoffstrom j_O bestimmt werden:

$$R_{O_2} = \frac{\Delta c}{j_O} = 4 \cdot F \cdot \frac{\Delta c}{i} \quad (4.1)$$

Die Sauerstoffeingangskonzentration ergibt sich aus dem Sauerstoffmolanteil unter Idealgasbedingungen zu:

$$c_O^{in} = \frac{p - p_W^{in}}{R \cdot T} \cdot x_O^{in} \quad (4.2)$$

Hierbei ist p der totale Gasdruck, p_W^{in} der Wasserdampfdruck im Kanal, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Über den gemessenen Grenzstrom i_{lim} kann der Sauerstofftransportwiderstand wie folgt berechnet werden:

$$R_{O_2} = \frac{4 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{p - p_W^{in}}{i_{lim}} \cdot x_O^{in} \quad (4.3)$$

Durch diese Variation von c_O^{in} ergibt sich ein charakteristischer Verlauf des Sauerstofftransportwiderstandes als Funktion der Grenzstromdichte (Abbildung 4.4).

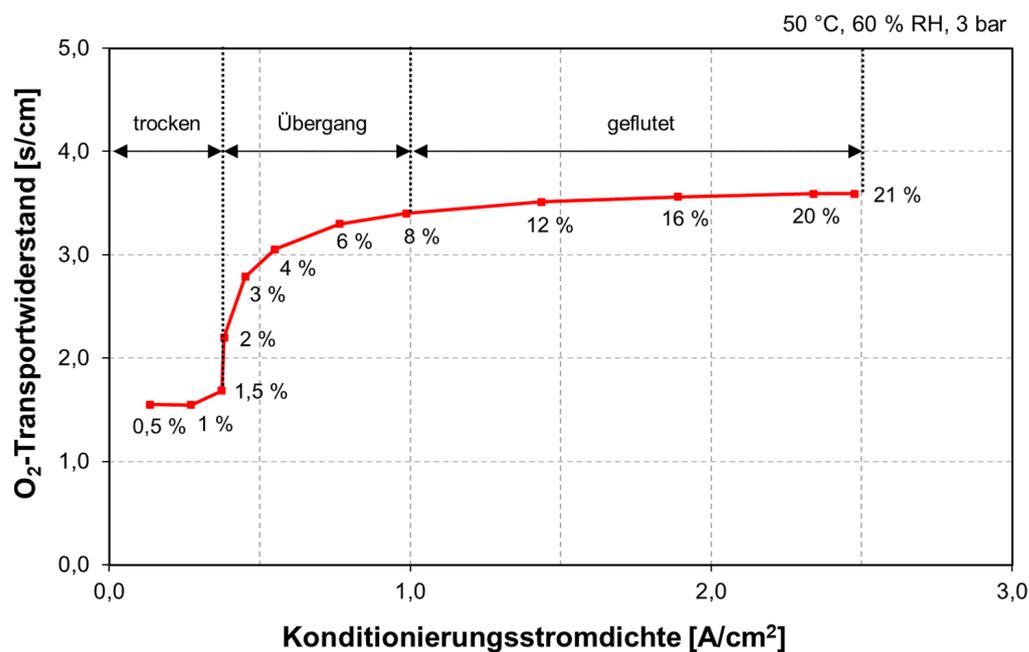


Abbildung 4.4: Gemessener Sauerstofftransportwiderstand als Funktion des Grenzstromes bei Variation der Sauerstoffkonzentration nach SLC Verfahren von Caulk and Baker [93]. Im Bild ist die jeweilige Sauerstoffkonzentration jedes Messpunktes in % (Trockengas-Basis) angegeben.

Bei niedriger Sauerstoffkonzentration ist die GDL aufgrund der niedrigen relativen Feuchte von 60 % trocken und es stellt sich ein kleiner Sauerstofftransportwiderstand ein (trockenes Plateau). Anfallendes Produktwasser wird dampfförmig über den Diffusionsstrom aus der Zelle ausgetragen. Mit steigender Sauerstoffkonzentration und steigender Wasserproduktion kommt es in Teilen der GDL zur Kondensation. Flüssigwasser lagert sich in der GDL Porenstruktur ein und blockiert Diffusionswege für den Sauerstoff. In dieser sogenannten Übergangsregion nimmt der Sauerstofftransportwiderstand mit ansteigender Stromdichte zu. Ab einer gewissen (höheren) Sauerstoffkonzentration, hat sich in der Zelle ein durchgängiger Flüssigwasserpfad von der Elektrode zum Kanal ausgebildet, so dass das entstehende Produktwasser konvektiv ausgetragen werden kann. Der Wasserdampfpartialdruck steigt nicht weiter an und der Sauerstofftransportwiderstand erreicht ein konstantes Niveau (geflutetes Plateau). Die Grenzstromdichte ist direkt mit der Wasserproduktionsrate verknüpft und erlaubt somit Aussagen zum Wassermanagement. Nachteil der SLC ist die aufwendige Messprozedur, bei der speziell bei hohen Sauerstoffkonzentrationen viel Wärme

stationär über die Hardware abgeführt werden muss und damit Wassermanagement und Grenzstrom beeinflusst. Des Weiteren ist eine direkte Zuordnung der Stromdichte mit der GDL Flutung nicht möglich. Auch gibt es Ergebnisse für GDLs, bei denen der Sauerstofftransportwiderstand mit steigender Sauerstoffkonzentration ansteigt, obwohl ein GDL Fluten bezweifelt werden kann [93].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine alternative, transiente Messmethode (TLC, engl. transient limiting current) entwickelt [92]. Die Messung des Grenzstroms erfolgt nicht im stationären Zustand, sondern wird über kurze Lastsprünge auf 0,2 V realisiert. Je nach konditioniertem Lastpunkt (z.B. Mindestlast, Teillast, Vollast) stellt sich innerhalb der GDL ein Feuchteprofil ein (z.B. trocken, teilweise geflutet, geflutet). Bei einem Sprung auf 0,2 V bleibt dieses Feuchteprofil erhalten und der zugehörige Grenzstrom kann gemessen werden. Die Ent- bzw. Aufladung der Kathoden Doppelschicht, sowie ein stationäres Sauerstoffprofil und Temperaturprofil durch die GDL stellen sich innerhalb einer Sekunde ein. In Abbildung 4.5 werden beide Messprozeduren gegenübergestellt.

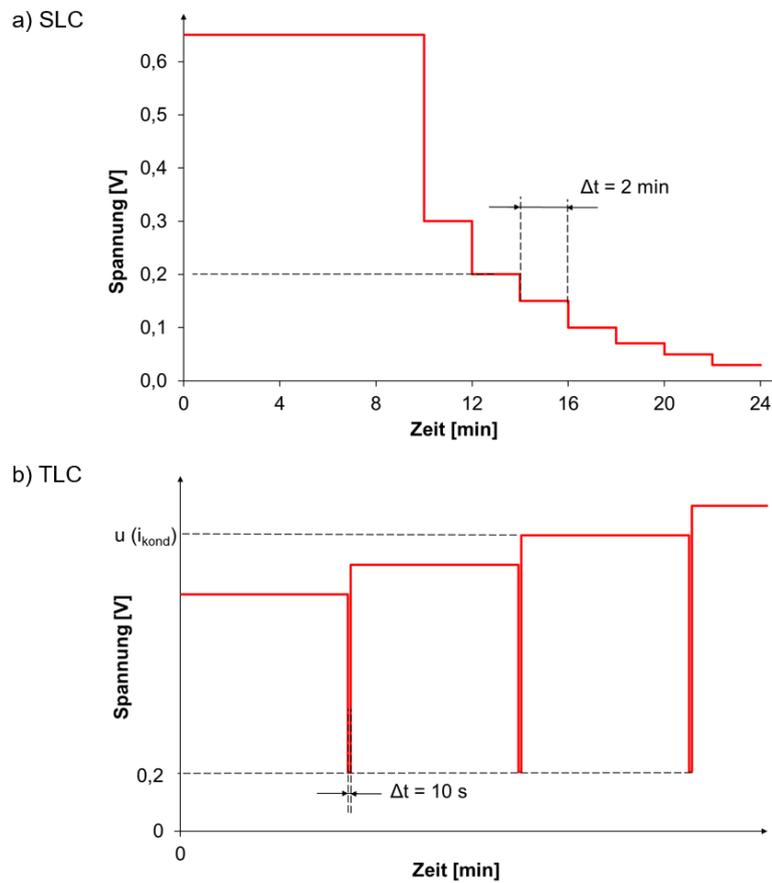


Abbildung 4.5: a) SLC Methode nach [93]. Für jede Sauerstoffkonzentration wird der Strom schrittweise bis zum Grenzstrom erhöht. b) Bei der TLC Methode wird ein Lastpunkt konditioniert und für 10 Sekunden der Grenzstrompunkt (0,2 V) eingestellt.

Ein großer Vorteil der TLC Methode besteht darin, dass sie schnell relevante Aussagen zulässt und sich einfach in bestehende Messabläufe integrieren lässt [94]. Die Ergebnisse der TLC Methode und der Vergleich mit der in der Fachliteratur etablierten Methode werden in Kapitel 5.2 beschrieben.

4.2 Mikrostruktur und Simulation

4.2.1 Visualisierung der porösen Mikrostruktur

Eine geometrische Charakterisierung der Mikrostruktur, insbesondere bei hoch porösen Materialien, ist über konventionelle mikroskopische Methoden (z.B. Digitalmikroskop) nicht zugänglich. Moderne, bildgebende Verfahren wie Mikrocomputertomografie (μ CT) oder Synchrotron-Computertomografie (SR μ CT) erlauben eine dreidimensionale Darstellung und Analyse der Materialmikrostruktur [95, 96].

Die μ CT ist eine bildgebende, zerstörungsfreie Methode, bei der das Objekt aus unterschiedlichen Richtungen mit Röntgenstrahlen durchdrungen wird. Aus den Projektionen mit unterschiedlichen Materialadsorptionen wird eine dreidimensionale Aufnahme tomografisch rekonstruiert. Die dadurch gewonnenen Volumenbilder können analysiert und ausgewertet werden. Die technische Auflösung von μ CT liegt bei $10\ \mu\text{m}/\text{Pixel}$ bei einem Sichtfeld von $1\ \text{x}\ 1\ \text{cm}^2$ [97]. Im Vergleich zur μ CT bietet die SR μ CT eine wesentlich höhere Auflösung von unter einem $\mu\text{m}/\text{Pixel}$. Die Verwendung von intensiver, harter Synchrotronstrahlung erlaubt zudem, rauscharme und kontrastreiche Volumenbilder zu erstellen. Synchrotronstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, die von geladenen Teilchen (meist Elektronen) emittiert wird. Über einen Elektronenspeicherring werden dazu Elektronenpakete mit Magneten auf einer Ringbahn gehalten (Kreisbeschleuniger) und senkrecht zur Bewegungsrichtung beschleunigt. Im Vergleich zu einer konventionell erzeugten Röntgenstrahlung bietet die Synchrotronstrahlung geringe Emissionswinkel, hohen Photonenfluss, hohe Strahlkonvergenz und bietet somit einen höherwertigen Strahl für tomografische Experimente [98].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur Visualisierung der GDL Mikrostruktur am European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt. Die ESRF ist ein Synchrotron der dritten Generation mit einem 6-GeV-Elektronenspeicherring, dessen Umfang 844 m beträgt. Die Strahlungsversuche liefen an Beamline ID19, die mit einer Länge von 145 m (Abstand zwischen Quelle und Probe) speziell für topografische Anwendungen ausgelegt ist. Über ein indirektes Detektionssystem wurde ein Bild über ein Lichtmikroskop auf einen Szintillator Bildschirm projiziert und mit einem Kamerasensor (2560 x 2160 Pixel, $6,4\ \mu\text{m}$ Pixelgröße, PCO AG) detektiert [99].

Es wurden zwei Detektorkonfigurationen verwendet: ein 60x (0,9 NA) Objektiv mit einer effektiven Pixelgröße von $0,119\ \mu\text{m}$ und ein 20x (0,4 NA) Objektiv mit einer effektiven Pixelgröße von $0,325\ \mu\text{m}$. Für die Tomographie wurde die Probe schrittweise um 180° gedreht und abgelichtet. Aus jeweils 1800 hochauflösenden und kontrastreichen Röntgenbildern wurde ein Volumenbild aus 2048^3 Voxel erzeugt, was einem Würfel mit einer Kantenlänge von $0,67\ \text{mm}$ entspricht. Der Probenhalter und die GDL Rekonstruktionen (Auflösung: $0,325\ \mu\text{m}/\text{Pixel}$) werden in Abbildung 4.6 dargestellt.

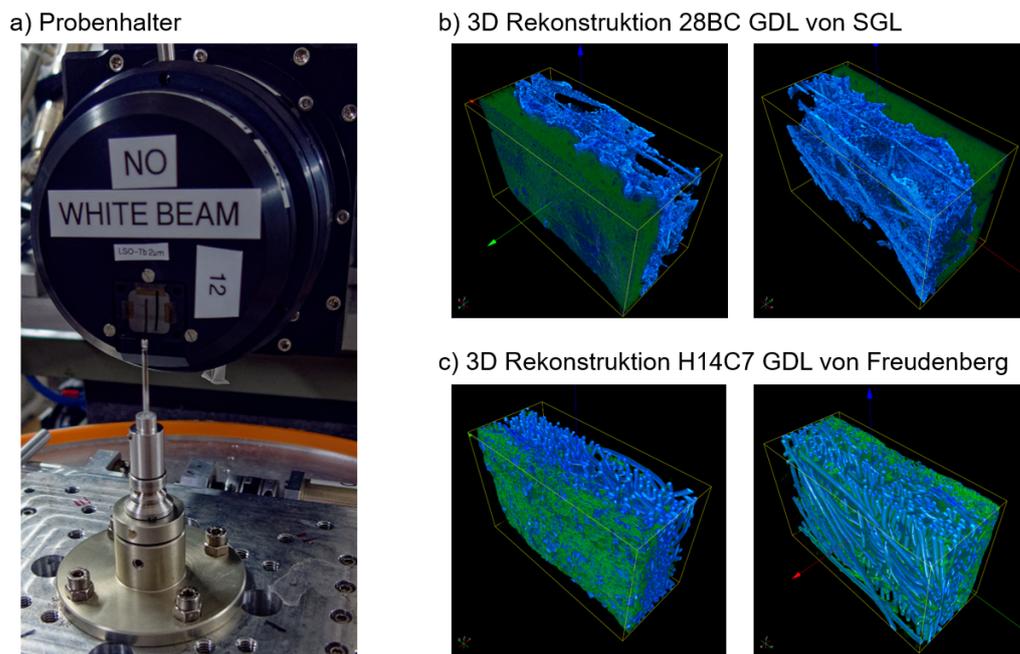


Abbildung 4.6: a) Fixierte GDL Probe auf Halterung. b) 3D Rekonstruktion der 28BC GDL von SGL ($500 \times 500 \times 250\ \mu\text{m}$). c) 3D Rekonstruktion H14C7 GDL von Freudenberg ($500 \times 500 \times 200\ \mu\text{m}$).

Die kleineren Strukturen der MPL sind mittels Synchronrontomographie nicht auflösbar. Zur Strukturdatengewinnung wurde daher die FIB-SEM-Nanotomographie als ergänzende serielle Schnitttechnik für hochauflösende Bilder gewählt. Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl. scanning electron microscope) mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB, engl. focussed ion beam) erlaubt eine Materialverarbeitung und Probenpräparation im Nanomaßstab. Über den fokussierten Ionenstrahl wurden einzelne $10\ \text{nm}$ dicke Schichten der MPL abgetragen und mittels SEM analysiert. Die erzeugten Schnittbilder enthalten die dreidimensionalen Strukturinformationen mit einer Auflösung von $5 \times 5 \times 10\ \text{nm}$. Die Präparation mittels FIB und die anschließende

Analyse mit dem SEM wurden am Steinbeis-Zentrum Saarbrücken durchgeführt. Zum Einsatz kam ein FEI Helios Nano Lab 600 SEM. Dabei wurden jeweils 380 SEM Aufnahmen mit einer Auflösung von 1024 x 884 Pixel erzeugt und miteinander verrechnet. Die gewonnenen tomographischen Volumenbilder aus SR μ CT und FIB-SEM können für eine quantitative dreidimensionale Bildanalyse genutzt und ausgewertet werden [100, 101].

4.2.2 Mikrostruktursimulationen

Die GDL zeigt anisotrope und heterogene Materialeigenschaften und ist damit aufwendig zu charakterisieren. Bereits die Fertigung und die zufällige Anordnung der Kohlenstofffasern führt zu einer in-plane Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften. Auch der Verbund aus MPL und Substrat sorgt in-plane und through-plane für große Unterschiede. Inhomogenitäten und Richtungsabhängigkeiten können mit Hilfe der Mikrostruktursimulation quantifiziert und detailliert untersucht werden [57, 102, 103]. Effektive Eigenschaften der GDL können somit bestimmt werden und ermöglichen ein detailliertes Materialverständnis und eine gezielte Weiterentwicklung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Software GeoDict (Math2Market) eingesetzt, um GDL Mikrostrukturen zu analysieren und Eigenschaften zu simulieren. Eine geometrische Methode bestimmt die Porenradien des 3D GDL Strukturmodells, indem der Porenraum mit Kugeln virtuell gefüllt wird. Über die Variation des Kugelradius können die Porengrößenverteilung und die Porosität der Mikrostruktur berechnet werden. Das Verfahren arbeitet ähnlich einer Quecksilberporosimetrie, bei der das Porenvolumen mit einer nicht-benetzenden Flüssigkeit mit zunehmendem Druck gefüllt wird. Die größte Durchgangspore wird über den maximalen Durchmesser einer Kugel bestimmt, die sich durch die Struktur bewegen kann. Der kürzeste Weg der Kugeln durch den Porenraum kann visualisiert und untersucht werden.

Der Einfluss der Feuchte beziehungsweise der Zweiphasen Transport innerhalb der GDL kann mit GeoDict analysiert werden. Dazu werden zwei verschiedene im Porenraum verteilte Phasen (flüssig und gasförmig) ausgewertet. Mit Hilfe der Poren-Morphologie Methode berechnet GeoDict die Verteilung der zwei Phasen. Für die innere Oberfläche des Porenraumes wird ein Kontaktwinkel von größer 90° angenommen. Das Ergebnis ist eine charakteristische Kapillardruck-Sättigungs-Kurve der GDL.

Zudem lassen sich Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Feuchte innerhalb der porösen GDL berechnen. Auch kann die effektive Diffusivität der Gase bzw. der effektive Diffusionskoeffizient der GDL, welcher über den Tortuositätsfaktor bestimmt ist, simuliert werden. Je nach Porengröße variiert der Diffusionsmechanismus (molekulare oder Knudsen Diffusion).

4.3 In-Situ Synchrotron Visualisierung von Flüssigwasser

Die Synchrotron-Computertomografie und Radiografie ermöglichen eine quasi in-situ Visualisierung von Flüssigwasser in einer laufenden Brennstoffzelle in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen [104, 105, 106, 107]. Für die in-situ Versuche wurde eine weiterentwickelte Einzelzellhardware eingesetzt, die Tomografie und Radiografie Untersuchungen eines Ausschnittes ermöglichen [104]. Die Messungen fanden am Synchrotron BESSY (Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) an der BAMLine statt [108]. Die Konditionierung der Zelle erfolgt über einen mobilen Teststand, der passende Betriebsparameter wie Temperatur, Gaszufuhr und Befeuchtung bereitstellt. Die Zelle mit einer aktiven Fläche von $4,6 \text{ cm}^2$ verfügt in der Mitte über ein Sichtfenster. Ca. 15% des aktiven Bereiches mit zwei Kanälen (jeweils 0,5 mm breit und tief) können durch Röntgenstrahlen bestrahlt werden. In Abbildung 4.7 wird der schematische Aufbau und die Tomografiezelle abgebildet.

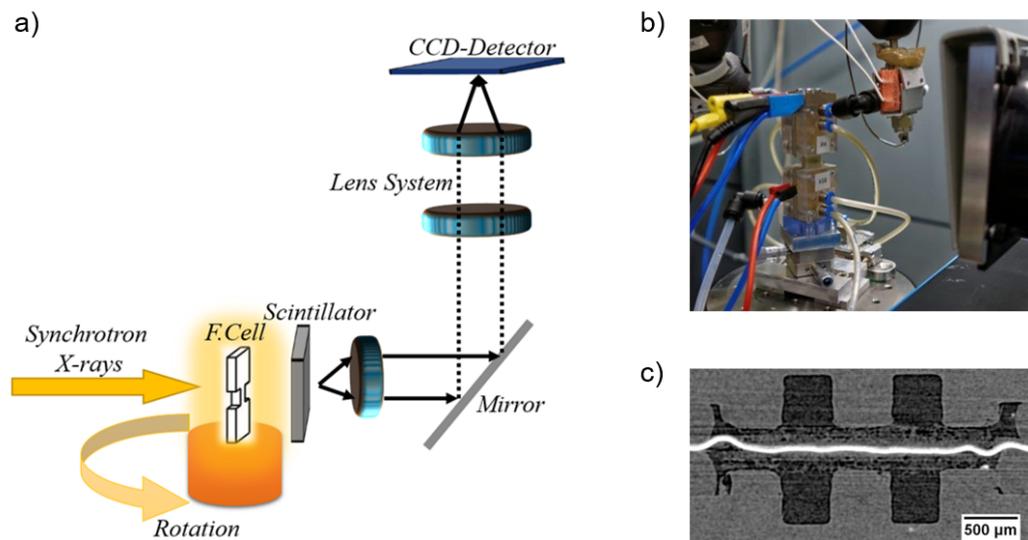


Abbildung 4.7: a) Schematische Darstellung der Zellhardware mit Strahlengang, b) Zellhardware auf Drehvorrichtung, c) Zellquerschnitt mit 2 Kanälen (μ CT Abbildung). Abdruck von [92] mit Genehmigung des Elsevier-Verlages.

Die Synchrotronstrahlung wird über den BESSY Speicherring bereitgestellt. Zur quantitativen Analyse von Flüssigwasseranlagerungen ist ein monochromatischer Strahl notwendig. Die anfangs polychromatische Synchrotronstrahlung wird deshalb durch einen Wolfram-Silizium-Monochromator gelenkt, bevor sie auf das Versuchsobjekt trifft und entsprechend der durchstrahlten Materialien abgeschwächt wird. Aus der lokalen Wechselwirkung des Strahls ergeben sich zwei Effekte, die Absorption von Strahlung und die Strahlenstreuung. Zusammengefasst kann ein spezifischer Abschwächungskoeffizient berechnet werden. Die abgeschwächte Reststrahlung wird hinter dem Versuchsobjekt an einem Kadmiumpulframat-Szintillator in Photonen umgewandelt und auf einem PCO4000 CCD-Chip mit einer Auflösung von 4008×2672 Pixel und 14 Bit einer Grauwertskala ausgewertet. Mit der angewandten Optik (Optique Peter) ergibt sich eine Pixelgröße von $0,876 \mu\text{m}$ mit einem entsprechenden Sichtfeld von $3,3 \times 2,3 \text{ mm}^2$.

Synchrotron-Radiografie

Für die Untersuchung dynamischer Wassertransportprozesse eignet sich die Synchrotron-Radiografie. Damit lassen sich Transportunterschiede zwischen Steg/Kanal und der Wassertransport durch die GDL qualitativ visualisieren [109, 110]. Zur Analyse von dynamischen Wassertransportvorgängen sind kurze zeitliche Auflösungen von wenigen Sekunden nötig. Je kleiner dabei der Aufnahmebereich gewählt wird, desto höher ist die örtliche Auflösung. Ziel ist es, eine möglichst gute Quantifizierung (hohe örtliche Auflösung) der Flüssigwasseransammlungen innerhalb der porösen GDL in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen (kurze zeitliche Auflösung) zu erreichen. Für die Versuche wurde daher eine zeitliche Auflösung von 2 Sekunden gewählt. Damit konnten kontinuierliche Wasserbewegungen innerhalb der GDL gut visualisiert werden. Für die Identifikation von Flüssigwasser wird ein Normierungsverfahren angewendet, wobei das Ziel darin besteht, die Strahlungsabschwächung durch das Objekt quantitativ zu erfassen. Die Strahlungstransmission wird mittels Bildverarbeitung aus dem Radiogramm des Objektes (hier GDL mit Flüssigwasser), dem Dunkelfeld (Radiogramm des CCD Sensors, das ohne Lichteinfall detektiert wird) und dem Hellfeld (Radiogrammen ohne Objekt) verrechnet und ausgewertet. Dazu wird die Zelle zunächst bei trockenen Bedingungen radiografiert. Es folgen Aufnahmen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen, um das dynamische Verhalten zu charakterisieren. Über das Lambert-Beer'sche Abschwächungsgesetz kann die Dicke des transmittierten Flüssigwassers quantifiziert werden:

$$T_{wet} = \frac{I}{I_0} = \exp(\mu_{cell} \cdot d_{cell}) \cdot \exp(\mu_{water} \cdot d_{water}) \quad (4.4)$$

Die Transmission durch die Zelle (T_{wet}) ergibt sich aus dem Verhältnis der Anfangsintensität des Röntgenstrahls I_0 und der gemessenen Intensität I und wird aus der Abschwächung der Strahlungsintensitäten anhand der durchstrahlten Materialdicken d und der materialspezifischen Abschwächungskoeffizienten μ für die jeweiligen Zustände bestimmt. Durch Umformung ergibt sich die Wasserdicke über folgende Gleichung:

$$d_{water} = -\frac{\ln\left(\frac{T_{wet}}{T_{dry}}\right)}{\mu_{water}} \quad (4.5)$$

Für unterschiedliche Betriebsbedingungen können zugehörige Wasserdicken quantifi-

ziert werden.

Synchrotron-Computertomografie

Neben der Synchrotron-Radiografie ermöglicht die Synchrotron-Computertomografie eine dreidimensionale Detektion von Flüssigwasser. Damit ist eine orts aufgelöste Verteilung und Visualisierung der Wasserakkumulation innerhalb der GDL detektierbar [111, 112]. Analog zur Radiografie werden nacheinander Bilder der durchstrahlten Medien aufgenommen, allerdings mit räumlichem statt zeitlichem Unterschied. Die Messzelle wird dabei in 2,5 Stunden vertikal 360° um ihre eigene Achse gedreht und mit 3000 Projektionen tomografiert. Aus den gewonnenen Informationen wird die dreidimensionale Struktur rekonstruiert. Jedes Voxel wird entsprechend seiner Materialabschwächung ausgewertet und verrechnet. Das effektiv abgetastete Volumen der Tomografien beträgt $6,6 \times 6,6 \times 2,3 \text{ mm}^3$. Während der Aufnahme können Fehler auftreten, die sich in Form von Artefakten oder Grauwertverschiebungen zeigen. Diese entstehen beispielsweise durch Objektbewegungen außerhalb der zugehörigen Winkelposition. Zur Visualisierung des Flüssigwassers wird analog zur Radiografie zuerst eine Trockentomografie (ohne Konditionierung der Zelle) erstellt, bevor die Zelle mit entsprechenden Medien und Betriebsbedingungen konditioniert und tomografiert wird. Bei der Auswertung erfolgt ebenfalls eine Korrektur aller Aufnahmen anhand der Strahl- und Dunkelbilder. Die Daten der Trockentomografie und der konditionierten Tomografie werden binarisiert (Information: Material/kein Material) und miteinander verrechnet. Als Ergebnis erhält man die reine orts aufgelöste Wasserverteilung; diese kann über die Trockentomografie der genauen Position in der GDL und im Flussfeld zugeordnet werden. Im Vergleich zur Trockentomografie ist die Tomografie eines Betriebszustands aufwendiger und beinhaltet leichte Einschränkungen. Eine direkte in-situ Tomografie der Zelle ist aufgrund der Dauer nicht möglich. Die Messung erfolgt quasi in-situ, d.h. die Zelle wird auf einen bestimmten stationären Betriebszustand konditioniert und gehalten. Dabei werden die Gasflüsse gleichzeitig mit der elektrischen Last entkoppelt, so dass daraus die Unterbrechung aller Medienflüsse resultiert. Dieser Zustand bleibt nahezu erhalten und kann tomografiert werden. In verschiedenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine Wasserumverteilung und eine Wasserbewegung innerhalb von 5 Stunden vernachlässigbar klein sind. Auch der Abkühlvorgang der Zelle auf Raumtemperatur beeinflusst die Kondensation kaum [113]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei GDL Typen quasi in-situ tomografiert und radiografiert.

Eine Visualisierung von Flüssigwasser innerhalb der GDL war möglich und konnte mit den Ergebnissen aus der Grenzstromdichtemessungen verglichen und korreliert werden [92].

5 Untersuchungen

In Kapitel 5 werden die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Erstautor-Veröffentlichungen gezeigt (genehmigter Abdruck von Elsevier-Verlag).

5.1 Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers

Die Veröffentlichung „Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers“ beschäftigt sich mit der Mikrostruktur der Gasdiffusionsschicht. Makroskopische GDL Eigenschaften wie Stofftransport, Wärmetransport oder elektrische Leitfähigkeit werden durch die Material-Mikrostruktur grundlegend bestimmt. Synchrotron-Tomografie und FIB-SEM Analysen erlauben eine dreidimensionale Rekonstruktion der Material Mikrostruktur. Über Mikrostruktursimulationen können effektive Eigenschaften der rekonstruierten Strukturen simuliert werden.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene GDL Konzepte (Vlies und Papier) untersucht. Erstmals wurden GDL Strukturen bis zu einer nominellen Auflösung von $0,119\ \mu\text{m}$ mittels Synchrotron analysiert und verarbeitet. Dabei konnten bis zu 4 Feststoffkomponenten der GDL wie Kohlenstofffaser, PTFE Binder und zwei MPL Bestandteile segmentiert werden. Zusätzlich wurde die MPL über FIB-SEM Nano-Tomografie mit einer nominellen Auflösung von $5\ \text{nm}$ (in-plane) und $10\ \text{nm}$ (in Schnittrichtung) abgebildet. Mit Hilfe einer Multiskalen-Mikrostruktursimulation konnten effektive Materialeigenschaften modelliert und mit ex-situ Daten verglichen werden. Auch das Verhalten der beiden GDL Konzepte bei Flutung konnte abgebildet und beschrieben werden. Die Mikrostruktursimulation bietet eine hervorragende Möglichkeit für die gezielte Materialweiterentwicklung.

Beiträge der Autoren

Das Konzept der Arbeit wurde von Martin Göbel erstellt. Die Versuche am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble wurden von Martin Göbel und Michael Godehardt durchgeführt. Synchrotron Rohdatenverarbeitung und Segmentierung wurde am Fraunhofer ITWM von Michael Godehardt und Katja Schladitz realisiert. Die FIB-SEM Untersuchung und dessen Datenaufbereitung fand am Steinbeis Forschungszentrum MECS unter Betreuung von Michael Engstler statt. Die Mikrostruktursimulation wurde mit GeoDict von Martin Göbel durchgeführt. Die schriftliche Ausarbeitung erfolgte durch Martin Göbel unter Mitwirkung von Katja Schladitz.



Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers



Martin Göbel ^{a,*}, Michael Godehardt ^b, Katja Schladitz ^b

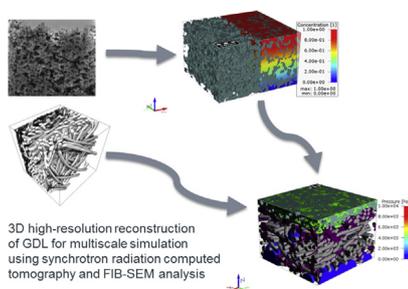
^a Volkswagen Aktiengesellschaft, 38436 Wolfsburg, Germany

^b Fraunhofer Institute for Industrial Mathematics, ITWM, Fraunhofer-Platz 1, 67663 Kaiserslautern, Germany

HIGHLIGHTS

- Synchrotron X-ray tomography and FIB/SEM analysis of GDL microstructure.
- 3D imaging and image-processing of GDL microstructure.
- Multi-scale micro simulation of GDLs.
- Prediction of macroscopic material properties from GDL microstructure.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 October 2016

Received in revised form

19 March 2017

Accepted 20 March 2017

Keywords:

Gas diffusion layer
Micro porous layer
Computed tomography
Synchrotron radiation
Multi-scale simulation
Micro-tomography
Nano-tomography
Image segmentation
3D image processing

ABSTRACT

The macroscopic properties of materials are strongly determined by their micro structure. Here, transport properties of gas diffusion layers (GDL) for fuel cells are considered. In order to simulate flow and thermal properties, detailed micro structural information is essential. 3D images obtained by high-resolution computed tomography using synchrotron radiation and scanning electron microscopy (SEM) combined with focused ion beam (FIB) serial slicing were used. A recent method for reconstruction of porous structures from FIB-SEM images and sophisticated morphological image transformations were applied to segment the solid structural components. The essential algorithmic steps for segmenting the different components in the tomographic data-sets are described and discussed. In this paper, two types of GDL, based on a non-woven substrate layer and a paper substrate layer were considered, respectively. More than three components are separated within the synchrotron radiation computed tomography data. That is, fiber system, polytetrafluoroethylene (PTFE) binder/impregnation, micro porous layer (MPL), inclusions within the latter, and pore space are segmented. The usage of the thus derived 3D structure data in different simulation applications can be demonstrated. Simulations of macroscopic properties such as thermal conductivity, depending on the flooding state of the GDL are possible.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the most promising alternative propulsions in

automotive industry are fuel cells based on proton-exchange-membranes (PEMFC). Key issues for the acceptance of PEMFC are improvements of power density, durability as well as cost reduction. Liquid water accumulation and transport are key aspects in operating PEMFC's efficiently. To optimize the design for performance and durability, the water management of the gas diffusion layer (GDL) has to be understood. GDLs affect the water distribution

* Corresponding author.

E-mail address: martin3.goebel@audi.de (M. Göbel).

throughout the fuel cell and must be characterized in terms of material properties and geometry. While a humidified environment is beneficial for ionic conductivity of the membrane, the saturation of pores in the GDL with liquid water blocks the transport of the reactants to the catalyst. Condensation of the produced water during the electrochemical reactions can be expected to occur especially under high current density operation. Efficient operation requires several functions of the GDL: pathways for reactants and byproduct water, thermal (properly designed) and electrical conductivity (as high as possible), mechanical support to the membrane and flow field. To meet those requirements, not only knowledge about macroscopic properties as stiffness, compressibility and conductivity is vital, but also a fundamental understanding of the micro structure geometry and composition of the porous GDLs [1–4].

GDLs commonly used in PEMFCs comprise graphitized carbon fibers and carbonized resin. They are usually treated with polytetrafluoroethylene (PTFE) to increase hydrophobicity. For fuel cells used in automotive industry, two basic structure types of GDLs are used; paper- and felt-based (non-woven). The main difference between these GDL types is the mechanism, how the carbon fibers are held together in the GDL structure. Paper-based GDLs consist of carbon fibers interconnected by a binder. During a heat-treatment, the binder resin is repeatedly carbonized and graphitized. The carbon fibers on felt-based GDLs are matted together for mechanical consolidation usually through a hydro-entangling process. It is common to add a micro porous layer (MPL) onto the GDL substrate to enhance fuel cell performance especially for high current densities. The MPL typically consists of carbon and/or graphite particle agglomerates mixed with a polymeric binder, which is applied to the interface between the GDL and the catalyst coated membrane (CCM). MPLs feature pore sizes in the size range of the carbon agglomerates, between 100 and 500 nm, as compared with 10–50 μm pore size for the GDL substrates. The distribution of carbon fibers as well as their 3D geometry within a GDL has been challenging to observe directly by visible light microscopy. In order to resolve the complex structure, state-of-the-art 3D imaging techniques were applied.

Advanced, X-ray based computed tomography methods have recently been employed on GDLs to reveal the 3D micro structure achieving a wide range of spatial resolutions and contrast between GDL material and void. For a standard μCT scan, the sample is placed on a rotation stage and illuminated while rotating. The transmitted radiation is recorded by a flat panel detector. The resulting projection images represent essentially the attenuation of the sample. From the projection images taken at different angles of view, the internal mass distribution of the sample is reconstructed cross-sectionally by cross-sectional slice, yielding a complete tomographic volume image. The intense flux of synchrotron light sources allows to increase contrast using phase-sensitive imaging, measuring rather local electron density than local mass density like in absorption-based X-ray imaging. For a more detailed overview and a more thorough discussion of the respective advantages of using laboratory μCT devices or a dedicated imaging beamline at a synchrotron facility, see Ref. [5]. The improvement of instrumentation in the recent years allowed imaging of GDLs at resolutions well below 1 μm by synchrotron-radiation-based tomography (SR μCT) [6–10].

In order to spatially image the nano-scale porous carbon black structure of MPLs, too, dual-beam FIB-SEM [11–15] or nano computed tomography [16] can be applied. FIB-SEM is a serial slicing method. More precisely, a focused ion beam (FIB) is integrated into a scanning electron microscope (SEM). Alternating slicing and SEM imaging, this device yields 3D images at SEM resolution.

To predict macroscopic material properties, such as thermal conductivity or effective diffusivity, micro structure simulation approaches have been developed [17]. Experimental high resolution 3D structure data are essential input for those simulations. Structural information from the two scales has been combined to feed multi-scale simulations of macroscopic properties [18–20] while the FIB-SEM image data serve only as a validation tool in Ref. [21].

In this paper high-resolution hard X-ray CT and combined FIB-SEM measurements on two GDL types were performed. Based on the SR μCT images, substrate, binder/impregnation, MPL, and inclusions within the MPL, as well as the pore space are segmented for one of the two considered GDL types. This is more detailed than other recent work, like [21], where active material and binder are separated using a combination of adaptive gray value histogram equalization, double thresholding, and morphological post-processing, or [10] combining gray value thresholding with morphological transforms to segment into substrate, MPL, and pore space. The FIB-SEM images are segmented into MPL (carbon black and PTFE) and pore space using an adaptation of the algorithm from Ref. [14]. Further segmentation of the MPL into carbon black, PTFE, and pore space has been achieved in Ref. [16] exploiting slight gray value differentiations in nano-CT images and pre-knowledge of the respective volume fractions.

The usage of 3D structure data in different simulation applications is demonstrated. Due to the achieved more detailed structural characterization, it is possible to model flow through GDL using direct simulation [22,23].

2. Experimental

2.1. Materials

In this study, FREUDENBERG® H14C7 (referred to as H14C7 in the following) and SGL SIGRACET® 28BC (referred to as 28BC in the following) were selected to analyze the regions of interest. Fig. 1 shows microscopic images of the samples used at 500 \times magnification at substrate side and 1000 \times at MPL side. H14C7 is a non-woven, felt-based GDL with MPL and has an uncompressed thickness of 175 μm . The substrate is treated with 10 % wt PTFE for higher hydrophobicity. The areal weight is 100 g/m². The used MPL is a mixture of carbon components, PTFE dispersion, surfactant and solvent. 28BC is a paper based GDL with a 5 % wt PTFE treatment and an additional MPL. The uncompressed thickness and areal weight are 235 μm and 100 g/m², respectively. The cracks in the 28BC MPL are characteristic.

2.2. Synchrotron radiation micro-computed tomography

Synchrotron-based micro-tomography in combination with hard X-ray phase contrast was applied in order to exploit the higher sensitivity and better signal-to-noise ratio that this imaging technique offers compared to μCT with laboratory devices [24].

For samples consisting of materials with low atomic numbers (low-Z materials) absorption-based techniques yield only a weak contrast and thus do not depict fine details or differentiate components. Therefore, X-ray phase contrast was used, enabled by the partial spatial coherence of the X-ray beam available at synchrotron light sources. Interfaces (edges) within the sample are emphasized as they refract the x-ray-wave when a drift space is left between sample and detector (propagation-based phase contrast) [25–27]. Depicting the local refraction of a specimen instead of the local density-related attenuation drastically increases sensitivity: the real part of the refractive index is orders of

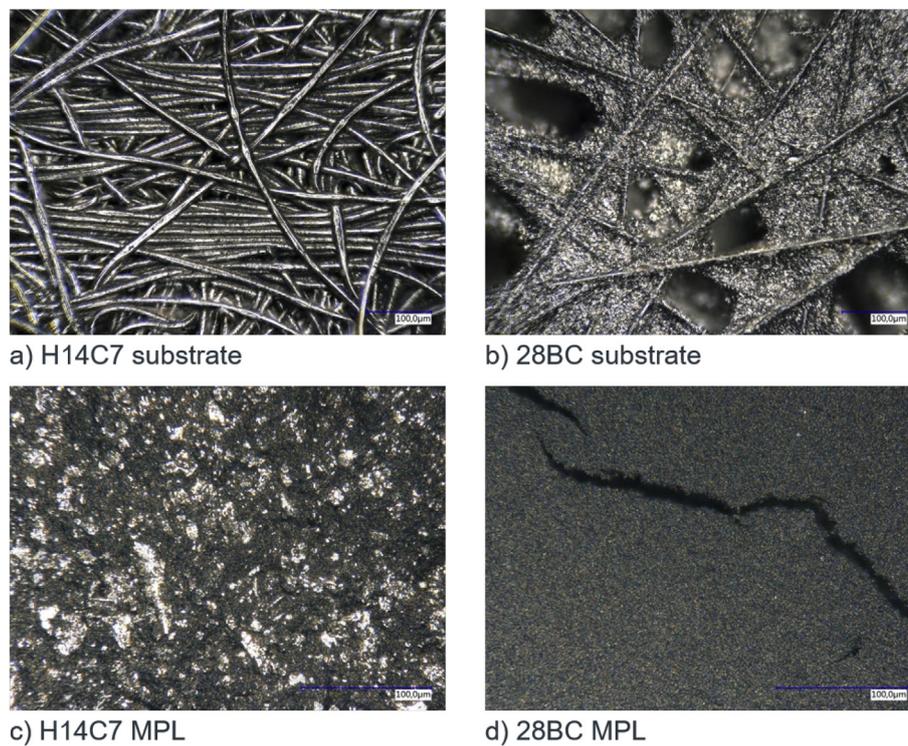


Fig. 1. Microscopic images of the two materials. a) H14C7 substrate (magnification 500 \times). b) 28BC substrate (magnification 500 \times). c) MPL of H14C7 (magnification 1000 \times). d) MPL of 28BC (magnification 1000 \times).

magnitude larger than the imaginary part (absorption), especially for low-Z materials.

The GDL samples were imaged at beamline ID19 of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France [28]. Radiographs of the specimen were acquired using an indirect detection system: a visible light microscope projects the luminescence image of a scintillator screen onto the sensor of the camera, type: pco.edge 5.5 (2560 \times 2160 pixels, 6.4 μm pixel size, PCO AG, Germany) [29].

Two detector configurations were used: a 60 \times (0.9 NA) objective was used to reach an effective pixel size of 0.119 μm . 1800 highly-resolved and rich-contrasted radiographs are acquired over 180 $^\circ$ rotation to ensure good tomographic reconstructions. The second configuration using 20 \times (0.4 NA) magnification resulted in an effective pixel size of 0.325 μm . In both cases ID19 was operated in pink mode with only a mandatory diamond absorber and 0.7 mm Al in the beam path to suppress low energy photons (u17.6 single-harmonic undulator, 19 keV mean photon energy). Compound-refractive lenses in the beam path were applied to increase the photon flux density and hence, shorten exposure times. Samples were fixed on Al cylinders by superglue (Loctite Superglue3 and Cyanoacrylate Activator).

Volume images were reconstructed from the acquired radiographs using the ESRF inhouse-software package PyHST based on the filtered-backprojection approach [30]. Single-distance phase-retrieval was performed using the software package ANKPhase [31]. The reconstructed volumes have a size of 2 048³ voxel corresponding to (0.67 mm)³.

2.3. Segmentation of the SR μ CT images

The process of structure generation from SR μ CT is shown in Fig. 2 and is detailed in the following.

The reconstructed SR μ CT images were first pre-processed using ToolIP and MAVI [32,33] in order to remove ring artefacts and for denoising. For the first, the gray value means in ring shaped regions were subtracted from the original (Fig. 2a). For the latter, local gray value mean $m(x)$ and variance $\text{var}(x)$ were estimated for each pixel x in a 5 \times 5 \times 5 voxels neighborhood. If the current pixel's gray value $f(x)$ is outside the range $[m(x) - 0.1\text{var}(x), m(x) + 0.1\text{var}(x)]$ then $f(x)$ is considered to be noise and corrected by subtracting $f(x) - m(x)/\sqrt{\text{var}(x)}$. The neighborhood size 5 \times 5 \times 5 is the smallest one ensuring that the noise is really suppressed. The result is shown in Fig. 2b.

The gray value ranges of background and MPL overlap strongly, as visible e. g. in Fig. 2c. A global gray value threshold thus assigns far too many background pixels to foreground, see Fig. 2d.

In order to separate background from MPL, that is green from yellow in Fig. 2e, we exploit that the MPL always contains bright parts, and thus yields higher local variance than the background. More precisely, 23 \times 23 \times 23 voxel regions are considered, where the size is chosen smaller than the fiber thickness, but large enough to hit with high probability a small pore or inclusion within the MPL. Within these regions, the Fano factor $\text{var}(x)/m(x)$ is computed. Finally, a global threshold on the Fano factor image yields the MPL.

The fiber system, that is the white pixels in Fig. 2e, is easily binarized by a morphological cut hills operation [34,35], followed by a global threshold. This works because the cut hills lowers bright gray values in regions not connected to the image edges. Cut hills thus separates the gray value ranges of the fibers from other bright structures like the inclusions in the MPL since the fibers touch the image edges and are hence not affected by the operation. The resulting intermediate segmentation (Fig. 2f) however still needs refinement.

In particular, MPL and binder (both bright green in Fig. 2f) have

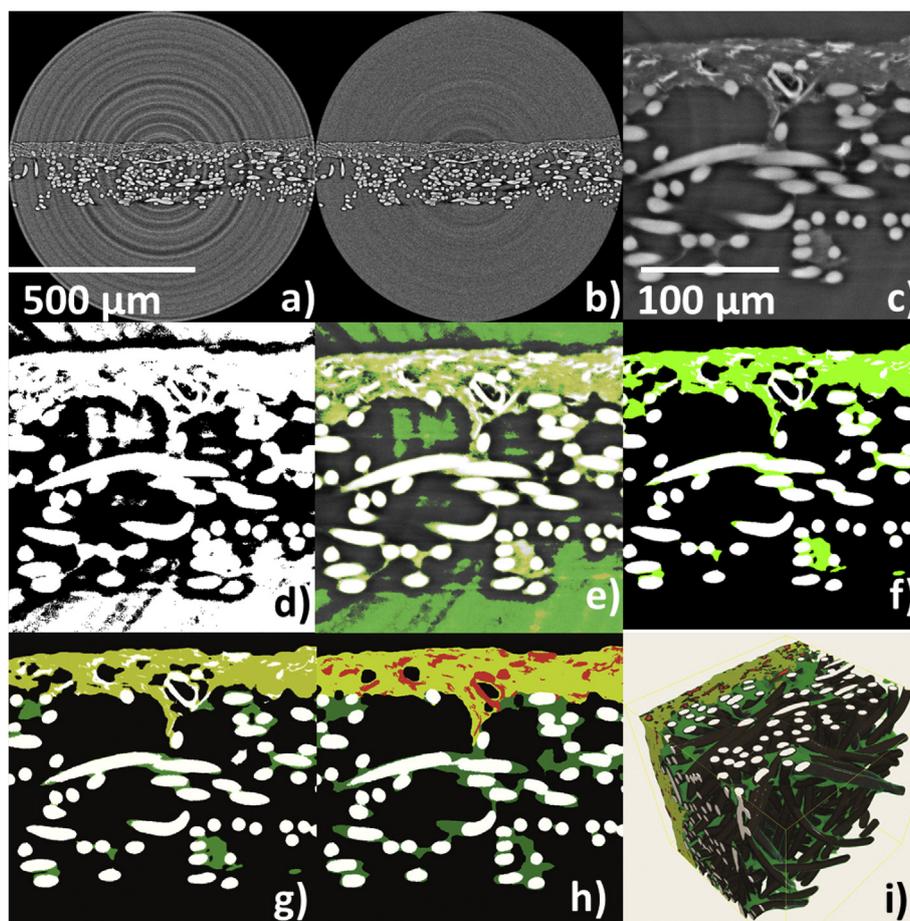


Fig. 2. Main image processing steps for the SR μ CT images illustrated using a slice through the image of the H14C7 sample. a) Original. b) Ring artefacts and noise removed. c) Close up of b). d)–g) Intermediate segmentation results. d) White pixels – foreground according to global threshold. e) White – fiber system obtained by cut hills. Yellow – MPL by threshold on Fano factor. Green – remaining foreground pixels. MPL might be still too porous at this stage. f) White – fibers and inclusions. Green – MPL and binder. g) White – fibers and inclusions. Yellow – MPL. Green – binder. h) Segmentation result. White – fibers. Green – binder. Yellow – MPL. Red – inclusions within MPL. i) Volume rendering of the segmentation result. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

to be separated. The gray values of these two components are indistinguishable. Thus, only position and connectivity can be exploited to achieve the segmentation shown in Fig. 2g. On the top it is MPL, on the bottom binder. Moreover, connected components in the lower part of the structure without contact to the fiber system are removed, as there cannot be isolated binder clusters in the structure.

At this point, the fiber system is still not separated precisely from both, the binder within the substrate and the inclusions within MPL regions. To achieve this, two correction steps are performed. First, thin parts are split off based on the local structure thickness determined by spherical granulometry. In the resulting image, binder or MPL inclusions might still be wrongly assigned to the fiber system. This is corrected in a second, semi-manual step: The fiber system and remaining attached binder and inclusions are labeled, that is, sub-divided into 26-connected components. Those to be assigned to the binder or inclusions components, respectively, are picked, united, and subtracted. This yields for H14C7 the segmentation shown in Fig. 2h and i.

For the 28BC sample, only three components are segmented due to the following reasons: The MPL is more homogeneous and does not feature inclusions. The fibers within the substrate can not be separated unambiguously as the fiber cross-sections as well as their surface vary locally strongly. Moreover, the gray values of fiber system and binder within the substrate are not distinguishable.

2.4. FIB-SEM imaging

The GDL structures studied here feature components at the nano scale, that cannot be resolved with μ CT. FIB-SEM nano-tomography has therefore been chosen as a supplementary imaging technique. Thanks to the scanning electron microscopes' (SEM) high resolution, this serial sectioning technique yields three dimensional structural information at nominal resolutions of 5 nm within the SEM imaged plane and 10 nm in the third spatial direction. These 10 nm are determined by the thickness of the focused ion beam that sections the sample while the SEM images the section profiles. Successive slicing and imaging finally results in a stack of SEM images holding the three dimensional structural information. A typical SEM image from such a stack is shown in Fig. 3a. Fig. 3a–c also shows the different length scales of the structural components.

The data sets used here consist of 380 SEM images with 1024×884 pixels, generated using an FEI Helios Nano Lab 600 SEM. The nominal lateral resolution of the images was $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ and the thickness of the slices was 10 nm. The specimen was tilted for the FIB milling, with a tilt angle of 52° , yielding a voxel size in the 3D data of $5 \text{ nm} \times 6.27 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$. Fig. 3 shows a frontal slice view a) and a cross-section slice view b). A layer of platinum was sputtered on the top of the specimen, reducing the curtaining effect due to the slicing. In order to close the gap to the SR μ CT image data,

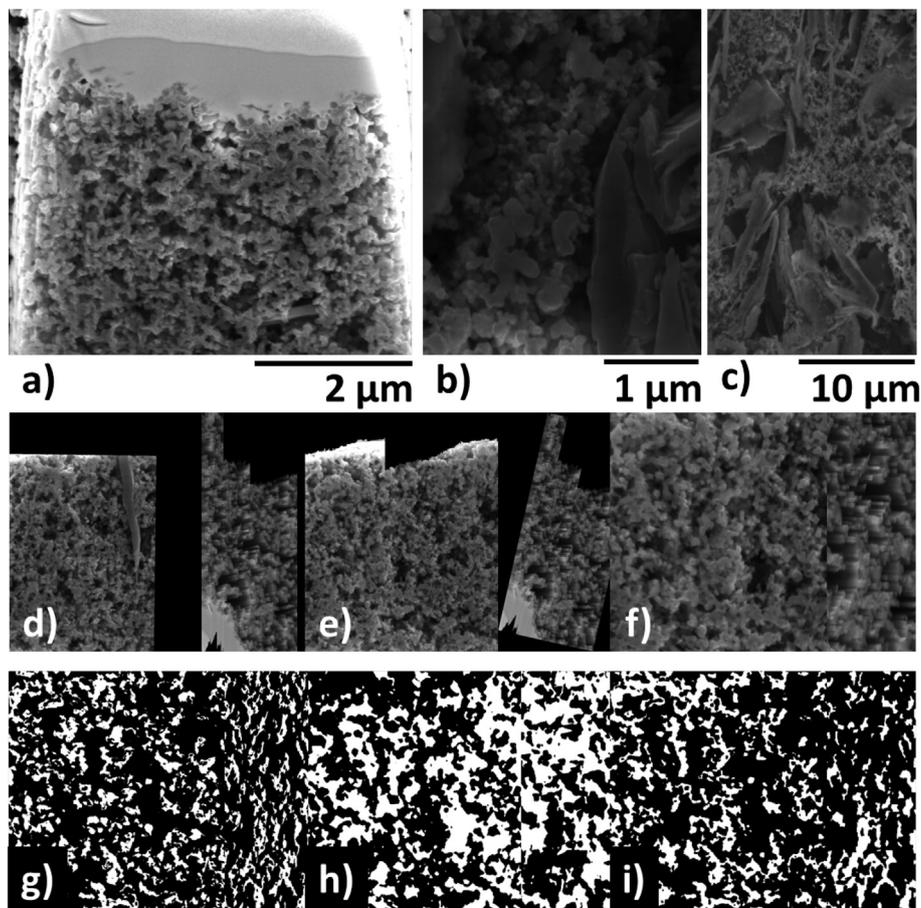


Fig. 3. a) Frontal slice from the original FIB-SEM stack of sample H14C7. The sputtered platinum layer is visible on the top. b) Cropped slice from the same stack, after alignment and deshearing. A large lamellar structure is clearly visible. c) Cropped slice from a FIB-SEM stack with nominal resolution 50 nm in x-direction. d)–i) Main image processing steps for the FIB-SEM images illustrated using another slice through the image of the H14C7 sample. d) Aligned. e) De-sheared. f) Region cropped from e). g) Binary image showing the pixels classified as shine-through-artefact in white. h) Binary image showing the pixels classified as background in white. i) Segmentation result – black pores, white MPL.

images with nominal lateral resolution 50 nm were taken additionally, see Fig. 3c.

2.5. Segmentation of the FIB-SEM images

In order to extract the solid components, the structure has to be segmented. For solid structures, this has never been an issue, see e. g. Ref. [36]. For moderate porosities, local thresholding has been applied successfully [20]. For highly porous structures like the ones considered here, however, the reconstruction of the pore space is hampered by the so called shine-through artefacts – deeper structures being visible through the pores and appearing as bright as the structure in the focus plane.

Manual segmentation of the FIB-SEM slices is a way to circumvent this problem [19]. Recently, segmentation algorithms coping with the shine-through artefacts have been suggested [12,14,37], applied [18], and quantitatively compared [15] based on synthetical FIB-SEM image data [38].

Here, we start from the algorithm devised in Ref. [14] as this turned out to be particularly suitable for structures featuring predominantly spherical shapes in the study [15]. First, the pre-aligned SEM stack is aligned once more using SIFT (scale invariant feature transform) features [39,40], see Fig. 3d. The alignment is applied to the original stack allowing to exploit also fixed landmarks outside of the structure

to be analyzed. Gray value fluctuations are removed by subtracting the image smoothed by a morphological mean filter from the original. In the thus prepared image stack, first pixels darker than a global threshold are assigned to the pore space, see Fig. 3h. Subsequently, a morphological half-gradient identifies the shine-through-artefacts, Fig. 3g. Then, a morphological geodesic dilation is applied iteratively to find minima of a certain relative depth (dynamic) on the 1D profiles in stack direction (z). These intermediate results are combined and refined by a restricted watershed transform, the result is shown in Fig. 3i. Altogether, there are five parameters to be varied in this algorithm: Thresholds for sure background pixels, for the material surface (to be applied on the gradient image), and for the artefacts (to be applied on the half-gradient image), length of the structuring element for the half-gradient L_{HG} , and the dynamic and number of iterations for the morphological geodesic dilation. These parameters are determined by trial and error, where the appropriate ranges are derived from structure size and gray value distribution in the images. The correlation of local structure size and L_{HG} is however weaker than expected.

The samples examined in this study feature two sub-micrometer scales with lamellar structures within the fine nano-scale porous layer, see Fig. 3b and c. These larger structures complicate the segmentation considerably and in some cases even render it impossible.

2.6. Simulation and structural analysis

The segmented image data can be used for a quantitative comparison of the geometric structure. All analysis are obtained using MAVI [32] or GeoDict [41].

2.6.1. Pore structure and distribution of the MPL

Based on binary image data, MAVI calculates the so-called intrinsic volumes and their densities using the algorithm from Ref. [42]. This allows e. g. to compare porosities, the densities of interface areas of two components, or the topology of the pore space via the density of the Euler number. Here, a simpler geometric feature is reported on – namely the local thickness of the MPL layer, as it is significant for the transport properties of the GDL. For each pixel in the x-y-plane, the total thickness of the MPL layer at this position is determined by simply counting all MPL pixels with the same x and y coordinates. Also pore size distributions have been determined by the method of numeric porosimetry implemented in GeoDict. This virtual porosimetry measurement works like mercury intrusion porosimetry which measures the pore sizes of the structure by pressing a non-wetting liquid into it and register the applied pressure and absorbed volume. The pressure applied is related to the radius of the pores accessible to the non-wetting liquid, which gives a size distribution of the pores. Thus, pores only contribute to the pore volume fraction if they are connected to the non-wetting phase reservoir. In particular, closed pores do not contribute to the pore volume.

2.6.2. Capillary pressure and water saturation

During fuel cell operation the porous GDL is partly saturated. To simulate the liquid water saturation and discuss the influence of the pore structure, the pore morphology method presented in Ref. [43] was used. The stationary distribution of wetting and non-wetting phase (in our case liquid water) for capillary pressure p_c can be determined using the Young-Laplace equation

$$p_c = \frac{-2\gamma \cos(\phi)}{r}, \quad (1)$$

where the capillary pressure p_c depends on the mean pore radius r , surface tension γ and contact angle ϕ . The pore is only accessible to the non-wetting fluid if its radius is at least of size r . The capillary pressure saturation curve, $p_c(S)$, is determined by repeating this calculation of saturation for a variety of capillary pressures. For simulation we used $\gamma = 0.0626$ N/m (water, 80 °C) and $\phi = 95^\circ$. The contact angle was estimated from inverse gas chromatography [44]. The correlation of capillary pressure and water saturation is discussed in Refs. [45,46].

2.6.3. Effective thermal conductivity

To discuss heat transfer in a GDL we use Fourier's law of heat conduction:

$$j = -\beta_{eff} \nabla T, \quad (2)$$

where j denotes heat flux and ∇T the temperature difference through the GDL. The structure is anisotropic resulting in different thermal conductivities for each direction. Thus, the thermal conductivity β_{eff} is a 3×1 matrix. Here, we assume isotropy for the individual components of the GDL model. The conductivity β_{eff} is determined numerically by solving the stationary heat equation

$$\nabla \cdot (\beta_{(x)} \nabla T) = 0 \quad (3)$$

on the 3D-structural model, $\beta_{(x)}$ describes the local, isotropic thermal conductivity. In presence of liquid water, the estimated local thermal conductivities of the species for H14C7 GDL are: Carbon fibers ($\beta_{cf} = 70$ W/K m), PTFE binder ($\beta_b = 0.25$ W/K m), MPL component 1 ($\beta_{mpl1} = 0.30$ W/K m), MPL component 2 ($\beta_{mpl2} = 130$ W/K m), liquid water ($\beta_{lw} = 0.60$ W/K m) and the gas phase ($\beta_{gp} = 0.026$ W/K m) [23,47]. To solve the equations, the EJ-Heat solver implemented in GeoDict was used [48].

2.6.4. Diffusion coefficient

There are three mechanisms of diffusion in porous bodies: bulk diffusion, Knudsen diffusion and surface diffusion [49]. Diffusion inside the GDL substrate is dominated by bulk diffusion, as the mean free path of gases is in the order of 100 nm at PEMFC-relevant pressure and thus, smaller than the pore size. Inside the MPL, pore sizes are about the same order of magnitude as the mean free path. Therefore, two diffusion types have to be considered. Surface diffusion is neglected. To determine the overall diffusivity D , Knudsen diffusivity D_{Kn} and bulk diffusivity D_{bulk} have to be calculated. The overall diffusivity is approximated by Bosanquet equation:

$$D = \left(D_{bulk}^{-1} + D_{Kn}^{-1} \right)^{-1} \quad (4)$$

The algorithm is implemented in GeoDict [17]. For the calculation the mean thermal velocity of $\bar{v} = 425$ m/s and the mean free path of $\lambda = 63.3$ nm at standard conditions (25 °C, 101.3 kPa) were used [50].

3. Results and discussion

3D structural data analysis can provide critical effective properties needed for unit cell modeling and the design process. The high resolution data from SR μ CT gained in this study and the optimized image segmentation process will open new possibilities for GDL micro structural simulation. MPL penetration and the interface between MPL and substrate are clearly defined in the GDL model. Through the complex segmentation process we were able to separate different components in substrate and in MPL. This additional information can be used to determine thermal conductivity on micro structural scale even as function of saturation. Macroscopic properties such as diffusion through GDL can be estimated and calculated. In this chapter the results are presented.

3.1. 3D reconstruction of GDLs

Fig. 4 shows the 3D reconstruction of the two used GDL types. The big cubes displays the synchrotron reconstruction with a pixel size of 0.325 μ m, 800³ voxels. The detailed MPL structure from FIB-SEM analysis is given as an extract for each GDL with a pixel size of 5 nm, 500 \times 500 \times 300 voxels. For H14C7 GDL, components such as fiber, PTFE binder and 2 MPL components could be separated. For 28BC, a separation of MPL and substrate was possible.

3.2. Distribution of the MPL and GDL pore structure

Fig. 5 shows the local MPL thickness for 28BC and H14C7, calculated by simple pixel counting in thickness direction, based on the SR μ CT image data at nominal resolution 0.325 μ m. For H14C7, the MPL is more uniform, with a thickness of 20–40 μ m. The MPL distribution of the 28BC is more irregular with a deep penetration into the substrate. As expected, the MPL on the 28BC is thicker, also thickness varies stronger than for the H14C7. It has characteristic cracks.

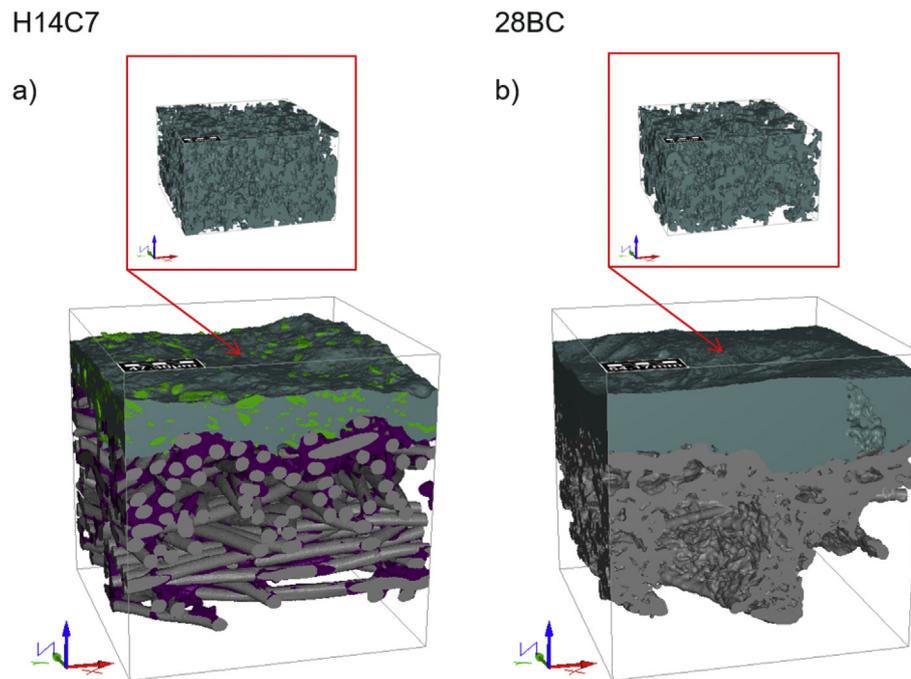


Fig. 4. Reconstruction of GDL micro structure. a) H14C7 SR μ CT reconstruction with MPL extract (FIB-SEM reconstruction). b) 28BC SR μ CT reconstruction with MPL extract. SR μ CT image: pixel size 0.325 μm , 800^3 voxels. FIB/SEM extract: pixel size 5 nm, $500 \times 500 \times 300$ voxels.

Fig. 6 shows the calculated distributions from SR μ CT and FIB-SEM reconstruction using GeoDict in comparison to ex-situ mercury porosimetry measurement results. The mercury porosimetry (Fig. 6c) covers almost the entire pore space including MPL and substrate structure (limitation for pores greater 70 μm). Pores greater 1 μm are determined by the substrate structure as a result of fiber and binder composition. Smaller pores are defined by the MPL. The mercury porosimetry data of the H14C7 shows a bimodal distribution. The characteristic pore size is between 10 and 20 μm resulting from non-woven production and fiber diameter. The simulated results for substrate structure (SR μ CT) are in good agreement with the values of the ex-situ mercury intrusion porosimetry. FIB-SEM simulations (Fig. 6a) represents only a small part of MPL structure and are not representative. 28BC shows a trimodal distribution for mercury porosimetry. The simulated results from SR μ CT are not representative. The paper structure is very inhomogeneous as result of fiber and binder composition.

3.3. Capillary pressure and water saturation

Fig. 7 shows the simulated saturation level of the two GDLs as function of capillary pressure. The capillary pressure saturation curve is characteristic for the pore size distribution respectively the micro structure of the GDLs. The two pictures on top show specific, simulated saturation levels for each GDL, marked on the curve. The associated characteristic pore radius that distinguishes flooded from not-flooded pores is given as function of capillary pressure with the second axis of ordinates. A contact angle was estimated to 95° from ex-situ inverse gas chromatography measurement. MPL structure was neglected because it needs considerably higher capillary pressure to fill those pores. The capillary pressure to fill pores (< 1 μm) in the MPL is > 10 kPa and can be found in the region above 90% of saturation (not depicted). 28BC (Fig. 7b) shows a 40% saturation at a capillary pressure of 310 Pa. At this point, pores between 35 and 70 μm are flooded. H14C7 (Fig. 7a) displays a

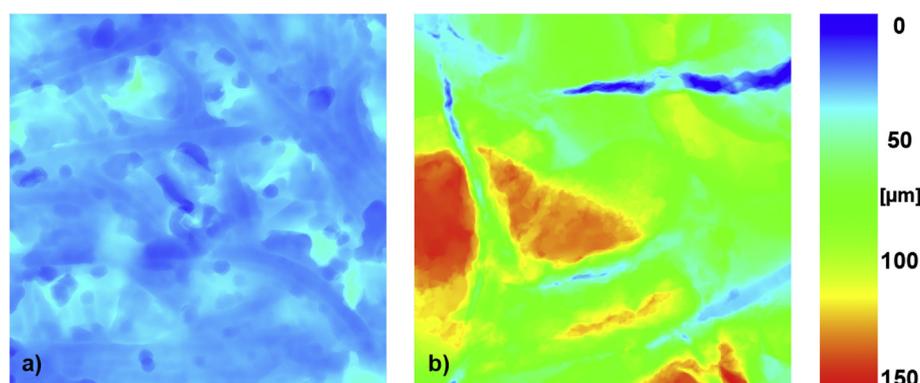


Fig. 5. Local thickness of the MPL layers for a) H14C7 and b) 28BC. Color in each of the 800×800 voxels codes the MPL thickness in the third spatial direction. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

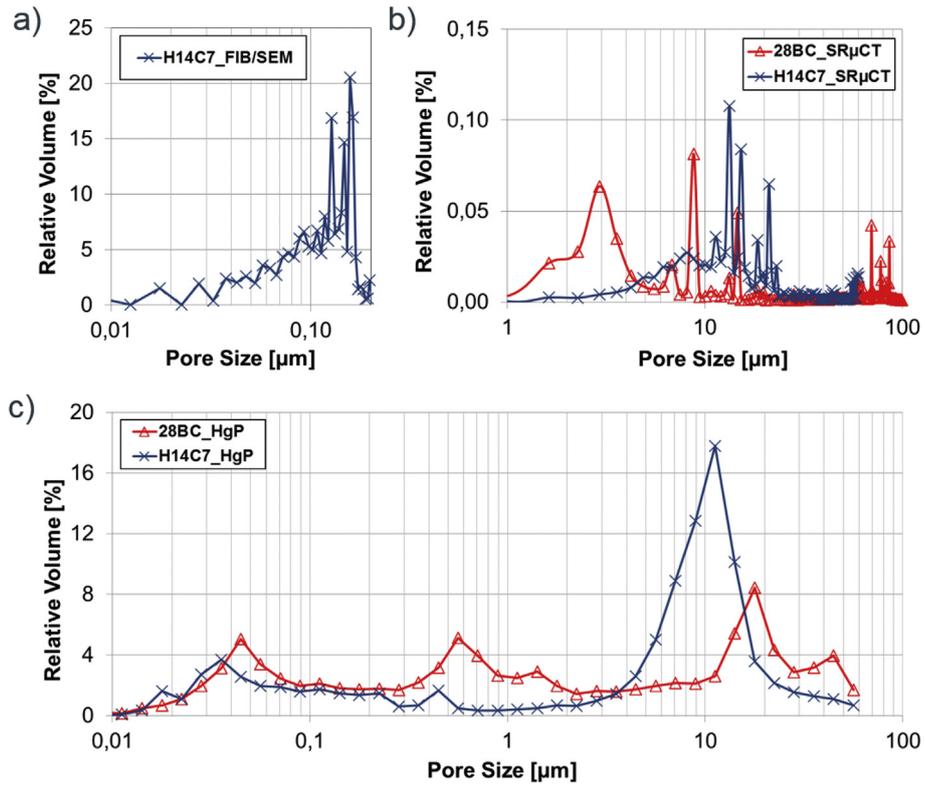


Fig. 6. Pore size (radius) distributions as obtained by numerical simulation within the segmented 3D image data using GeoDict [41] (calculated) and measurements. a) Calculated distribution from FIB-SEM reconstruction. b) Calculated distribution from SRμCT reconstruction. c) Results of ex-situ mercury intrusion porosimetry.

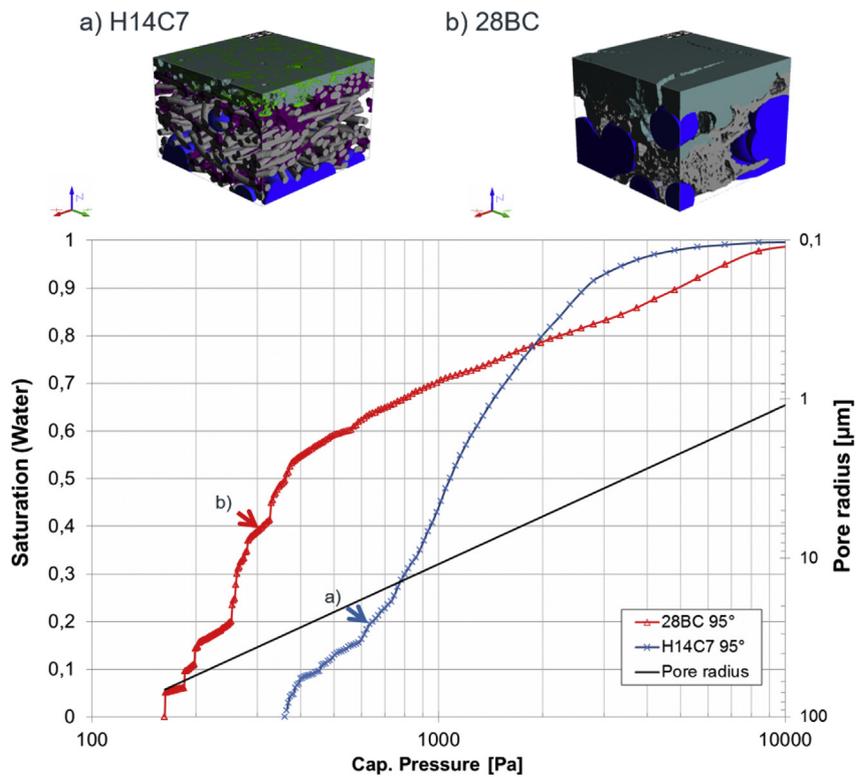


Fig. 7. Water saturation and pore radius as function of capillary pressure for two GDLs. a) Visualization of H14C7 at 20% saturation level. b) Visualization of 28BC at 40% saturation level.

20% saturation at a capillary pressure of 670 Pa. Paper based GDL like 28BC tends to flood more easily. The water management of H14C7 is beneficial under high current density operation.

3.4. Effective thermal conductivity

The thermal conductivity of the H14C7 in the presence of liquid water was modeled in this study. The calculated effective thermal conductivities are shown for each direction in Fig. 8. The dry thermal conductivity β can be calculated to:

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_x = 2.09 \\ \beta_y = 1.61 \\ \beta_z = 0.22 \end{pmatrix} \text{ W/Km} \quad (5)$$

The thermal conductivities of H14C7 specified by the manufacturer at dry conditions are 2.2 W/Km, 2.0 W/Km (in plane, machine and cross direction) and 0.2 W/Km (through plan direction). These results are in good agreement with the calculated values and underline the anisotropic thermal conductivity of this GDL type. The carbon fibers in the GDL substrate are mainly oriented in the xy-plane direction and control the heat conduction. The influence of manufacturing process (machine direction) has thus been. The components inside the MPL control the through plane heat profile. To optimize thermal conductivity at the interface between CCM and GDL substrate, carbon agglomerates (graphite) with higher thermal conductivity are used inside the MPL. The heat profile through the GDL is a significant information for unit cell design and for defining operation conditions. Thermal conductivities of a GDL structure with different components can be estimated directly from the micro structure as function of saturation.

3.5. Diffusion coefficient

Diffusion coefficient of H14C7 were simulated in this study. First, the effective diffusivity of MPL were calculated:

$$D_{MPL} \begin{cases} D_{bulk} = 9.69 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ D_{Kn} = 9.31 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ D = 4.75 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \end{cases} \quad (6)$$

Second, the in-plane and through-plane diffusion coefficients

was calculated using GeoDict EJ solver and effective diffusivity of MPL as input:

$$D_{H14C7} \begin{cases} D_X = 7.60 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ D_Y = 7.05 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ D_Z = 4.33 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \end{cases} \quad (7)$$

Knudsen diffusivity can be neglected in the substrate structure. The results show a directionality in-plane and through-plane. The MPL has the main influence of diffusion in through-plane direction (D_Z). It can be shown that the diffusion coefficient depends on the machine direction during the manufacturing process. For the H14C7 an ex-situ value for effective diffusion coefficient is not available. Compared to other results of different GDLs with MPL the results are similar, e. g. in Ref. [51] the effective through plane diffusion coefficient of a 25BC GDL was calculated with $D = 6.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ by ex-situ diffusion measurements, [17] estimates in-plane diffusivity of 6 to $10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ and through-plane diffusivity of $2\text{--}6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ for variable MPL thickness. The diffusion coefficient is essential for simulating transport through a GDL. It is an important parameter for unit cell simulation and design.

4. Conclusions

Synchrotron radiation based X-ray tomography and FIB-SEM analysis were used to study the micro structure of carbon fiber-based GDL materials including the MPL. 3D GDL structure data with a nominal resolution down to 0.119 μm were generated. Within the SR μ CT images, four solid components, namely carbon fibers, PTFE binder, MPL, and MPL inclusions were separated. MPL penetration and interface between MPL and GDL substrate were well defined in the micro structure model. Segmentation of the FIB-SEM nano-tomography data even provides a 3D nominal resolution of 5 nm (in plane) and 10 nm (in stack direction), respectively. The different scales and structural data were combined in a multi-scale micro simulation. It has been used to predict macroscopic material properties such as flow or thermal properties even as function of saturation, which is a desirable input for unit cell modeling. The results show good agreement with ex-situ data. The detailed information of GDL micro structure is necessary for GDL design and

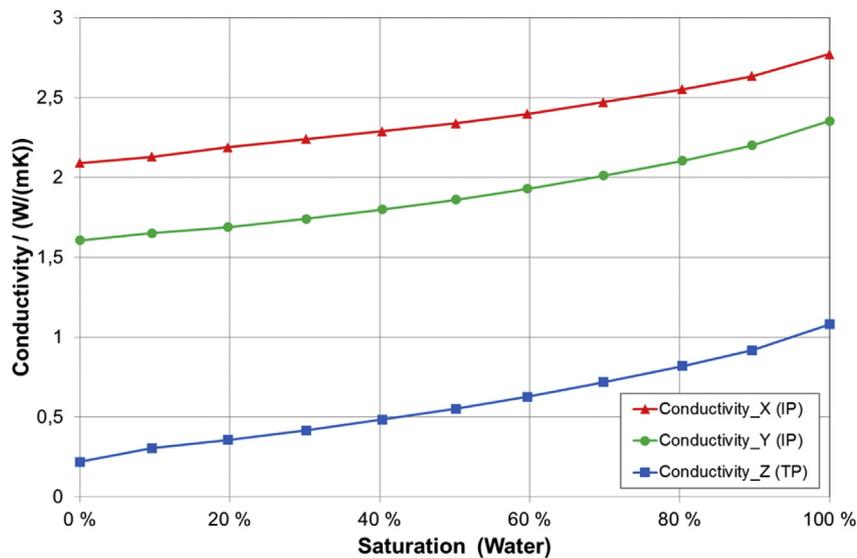


Fig. 8. Effective heat conductivity (in-plane and through-plane) of H14C7 GDL as function of water saturation.

optimization process. High resolution micro structure models are valuable areas for continued research and development. Future work should focus on structural data of MPL with different resolution to build up a wide range of pores sizes and shapes, for better understanding of transport properties through MPL.

Acknowledgment

The authors thank Freudenberg and SGL-Carbon for providing the samples for this study. Alexander Rack at ID19 of the European Synchrotron Radiation Facility is acknowledged for his extraordinary support. Michael Engstler of Material Engineering Center Saarland for a lot of advice and support in planning the FIB-SEM measurements.

References

- [1] E.T.A. Stambouli, Fuel Cells, an Alternative to Standard Sources of Energy, vol. 6, 2002, pp. 297–306.
- [2] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, Handbook of Fuel Cell: Fundamentals, in: Technology and Applications, vol. 3, Wiley & Sons, NY, 2003.
- [3] L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells – a review, *J. Power Sources* 194 (1) (2009) 146–160.
- [4] A. Arvay, E. Yli-Rantala, C.-H. Liu, X.-H. Peng, P. Koski, L. Cindrella, P. Kauranen, P.M. Wilde, A.M. Kannan, Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells – a review, *J. Power Sources* 213 (2012) 317–337.
- [5] C. Redenbach, A. Rack, K. Schladitz, O. Wirjadi, M. Godehardt, Beyond imaging: on the quantitative analysis of tomographic volume data, *Int. J. Mater. Res.* 2 (2012) 217–227.
- [6] J. Becker, R. Flückiger, M. Reum, F.N. Büchi, F. Marone, M. Stampanoni, Determination of material properties of gas diffusion layers: experiments and simulations using phase contrast tomographic microscopy, *J. Electrochem. Soc.* 156 (10) (2009) B1175–B1181.
- [7] 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, *Adv. Eng. Mater.* 13 (8) (2011) 712–729.
- [8] A. Pfrang, S. Didas, G. Tsotridis, X-ray computed tomography of gas diffusion layers of pem fuel cells: segmentation of the microporous layer, *J. Power Sources* 235 (2013) 81–86.
- [9] C. Tötze, G. Gaiselmann, M. Osenberg, J. Bohner, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, F. Wieder, A. Kupsch, B.R. Müller, M.P. Hentschel, J. Banhart, V. Schmidt, W. Lehnert, I. Manke, Three-dimensional study of compressed gas diffusion layers using synchrotron X-ray imaging, *J. Power Sources* 253 (2014) 123–131.
- [10] M. Fazeli, J. Hinebaugh, Z. Fishman, C. Tötze, W. Lehnert, I. Manke, A. Bazylak, Pore network modeling to explore the effects of compression on multiphase transport in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers, *J. Power Sources* 335 (2016) 162–171.
- [11] H. Ostadi, P. Rama, Y. Liu, R. Chen, X. Zhang, K. Jiang, 3d reconstruction of a gas diffusion layer and a microporous layer, *J. Membr. Sci.* 351 (1–2) (2010) 69–74.
- [12] M. Salzer, A. Spettl, O. Stenzel, J.-H. Smatt, M. Linden, I. Manke, V. Schmidt, A two-stage approach to the segmentation of FIB-SEM images of highly porous materials, *Mater. Charact.* 69 (2012) 115–126.
- [13] A. Nanjundappa, A.S. Alavijeh, M. El Hannach, D. Harvey, E. Kjeang, A customized framework for 3-D morphological characterization of microporous layers, *Electrochim. Acta* 110 (2013) 349–357.
- [14] T. Prill, K. Schladitz, D. Jeulin, M. Faessel, C. Wieser, Morphological segmentation of FIB-SEM data of highly porous media, *J. Microsc.* 250 (2) (2013) 77–87.
- [15] M. Salzer, T. Prill, A. Spettl, D. Jeulin, K. Schladitz, V. Schmidt, Quantitative comparison of segmentation algorithms for FIB-SEM images of porous media, *J. Microsc.* 257 (1) (2015) 23–30.
- [16] M. Andisheh-Tadbir, F.P. Orfino, E. Kjeang, Three-dimensional phase segregation of micro-porous layers for fuel cells by nano-scale X-ray computed tomography, *J. Power Sources* 310 (2016) 61–69.
- [17] J. Becker, A multi-scale approach to material modeling of fuel cell diffusion media, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 1360–1368.
- [18] C. Wieser, T. Prill, K. Schladitz, Multiscale simulation process and application to additives in porous composite battery electrodes, *J. Power Sources* 277 (2015) 64–75.
- [19] L. Zielke, T. Hutzenlaub, D.R. Wheeler, C. Chao, I. Manke, A. Hilger, N. Paust, R. Zengerle, S. Thiele, Three-phase multiscale modeling of a LiCoO₂ cathode: combining the advantages of FIBSEM imaging and x-ray tomography, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1401612.
- [20] C. Netzeband, T. Arlt, K. Wippermann, W. Lehnert, I. Manke, Three-dimensional multiscale analysis of degradation of nano- and micro-structure in direct methanol fuel cell electrodes after methanol starvation, *J. Power Sources* 327 (2016) 481–487.
- [21] R. Moroni, M. Börner, L. Zielke, M. Schroeder, S. Nowak, M. Winter, I. Manke, R. Zengerle, S. Thiele, Multi-scale correlative tomography of a Li-Ion battery composite cathode, *Sci. Rep.* 6 (2016) 30109.
- [22] J. James, H.-W. Choi, J. Pharoah, X-ray computed tomography reconstruction and analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell porous transport layers, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (23) (2012) 18216–18230.
- [23] N. Zamel, Estimating the thermal conductivity and diffusion coefficient of the microporous layer of polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 207 (2012) 70–80.
- [24] E. Maire, P.J. Withers, Quantitative X-ray tomography, *Int. Mater. Rev.* 59 (1) (2014) 1–43.
- [25] P. Cloetens, R. Barrett, J. Baruchel, J.-P. Guigay, M. Schlenker, Phase objects in synchrotron radiation hard X-ray imaging, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1) (1996) 133–146.
- [26] S.W. Wilkins, T.E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany, A.W. Stevenson, Phase-contrast imaging using polychromatic hard X-rays, *Nature* 384 (1996) 335–337.
- [27] A. Snigirev, I. Snigireva, V. Kohn, S. Kuznetsov, On the possibilities of X-ray phase contrast microimaging by coherent high-energy synchrotron radiation, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (12) (1995) 5486–5492.
- [28] T. Weitkamp, P. Tafforeau, E. Boller, P. Cloetens, J.-P. Valade, P. Bernard, F. Peyrin, W. Ludwig, L. Helfen, J. Baruchel, Status and evolution of the esrf beamline id19, *AIP Conf. Proc.* 1221 (1) (2010) 33–38.
- [29] P.-A. Douissard, A. Cecilia, X. Rochet, X. Chapel, T. Martin, T. van de Kamp, L. Helfen, T. Baumbach, L. Luquot, X. Xiao, J. Meinhardt, A. Rack, A versatile indirect detector design for hard x-ray microimaging, *J. Instrum.* 7 (9) (2012) P09016.
- [30] A. Miron, E. Gouillart, E. Brun, P. Tafforeau, J. Kieffer, The pyhst2 hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 324 (2014) 41–48.
- [31] T. Weitkamp, D. Haas, D. Wegrzynek, A. Rack, ANKPhase: software for single-distance phase retrieval from inline X-ray phase-contrast radiographs, *J. Synchrotron Radiat.* 18 (4) (2011) 617–629.
- [32] MAVI 1.5.2, Modular Algorithms for Volume Images, 2015. <http://www.mavi-3d.de>.
- [33] ToolIP 2016, Tool for Image Processing, 2016. <http://www.itwm.fraunhofer.de/toolip>.
- [34] P. Soille, Morphological Image Analysis, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1999.
- [35] J. Ohser, K. Schladitz, 3d Images of Materials Structures – Processing and Analysis, Wiley VCH, Weinheim, 2009.
- [36] A. Velichko, C. Holzapfel, A. Siefers, K. Schladitz, F. Mücklich, Unambiguous classification of complex microstructures by their three-dimensional parameters applied to graphite in cast iron, *Acta Mater.* 56 (2008) 1981–1990.
- [37] P.S. Jørgensen, K.V. Hansen, R. Larsen, J.R. Bowen, A framework for automatic segmentation in three dimensions of microstructural tomography data, *Ultramicroscopy* 110 (2010) 216–228.
- [38] T. Prill, K. Schladitz, Simulation of FIB-SEM images for analysis of porous microstructures, *Scanning* 35 (3) (2013) 189–195.
- [39] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. methods* 9 (7) (2012) 676–682.
- [40] D.G. Lowe, Distinctive image features from scale-invariant keypoints, *Int. J. Comput. Vis.* 60 (2) (2004) 91–110.
- [41] GeoDict, <http://www.geodict.com> (2015).
- [42] J. Ohser, W. Nagel, K. Schladitz, Miles formulae for Boolean models observed on lattices, *Image Anal. Stereol.* 28 (2) (2009) 77–92.
- [43] M. Hilpert, C.T. Miller, Pore-morphology-based simulation of drainage in totally wetting porous media, *Adv. Water Resour.* 24 (3–4) (2001) 243–255.
- [44] S. Mohammadi-Jam, K. Waters, Inverse gas chromatography applications: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 212 (2014) 21–44.
- [45] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis, M.D. Pritzker, Y.M. Volkovich, A. Sakars, Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 156 (2006) 375–387.
- [46] R. Lemoine-Nava, R. Hanke-Rauschenbach, M. Mangold, K. Sundmacher, The gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells: a process model of the two-phase flow, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 1637–1653.
- [47] V. Gesellschaft, VDI-Wärmeatlas, Springer, Berlin Heidelberg, 2005.
- [48] A. Wiegmann, A. Zemitis, EJ-heat: a Fast Explicit Jump Harmonic Averaging Solver for the Effective Heat Conductivity of Composite Materials, Fraunhofer ITWM Kaiserslautern, 2006. Tech. rep.
- [49] R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, Transport Phenomena, Wiley International edition, Wiley, 2007.
- [50] C.F. Curtis, J.O. Hirschfelder, R.B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, vol. 17, Interscience Publishers, Inc., 1955.
- [51] J.M. LaManna, S.G. Kandlikar, Determination of effective water vapor diffusion coefficient in pemfc gas diffusion layers, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (8) (2011) 5021–5029.

5.2 Transient limiting current measurements for characterization of gas diffusion layers

Die Veröffentlichung „Transient limiting current measurements for characterization of gas diffusion layers“ untersucht das Flutungsverhalten der Gasdiffusionsschicht. In-situ Grenzstromdichtemessungen erlauben eine Charakterisierung der GDL Transporteigenschaften und Flutungseffekte bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Dazu wird der Sauerstofftransportwiderstand bestimmt, der sich bei einer partiellen Sättigung der GDL mit Flüssigwasser erhöht. Mit Hilfe von in-situ Synchrotron Analysen kann das Flüssigwasser innerhalb der GDL Porenstruktur visualisiert werden.

In dieser Arbeit wurden GDLs mit Hilfe einer neu entwickelten, transienten Grenzstromdichte Messmethode charakterisiert und mit der klassischen Literaturmethode verglichen. Die Methode erlaubt eine direkte Abschätzung des Sauerstofftransportwiderstandes an einem konditionierten Lastpunkt der Brennstoffzelle. Auch eine Abschätzung der GDL abhängigen (Transport-)Spannungsverluste ist möglich. Zur Validierung der Flüssigwasserflutung innerhalb der GDL wurde eine Miniatur-Brennstoffzelle im Synchrotron betrieben und tomografiert. Flüssigwasser innerhalb der GDL konnte für verschiedene GDL Konzepte visualisiert werden. Die Vorhersagen der TLC Methode konnten über die Synchrotron Messungen bestätigt werden.

Beiträge der Autoren

Das Konzept der Arbeit wurde von Martin Göbel erstellt. Die transiente Grenzstromdichte Messmethode wurde von Martin Göbel, Sebastian Kirsch, Hannes Scholz und Louisa Schwarze entwickelt und diskutiert. Die TLC Versuche wurden von Martin Göbel und Louisa Schwarze am TZE Isenbüttel durchgeführt. Die Synchrotron Messungen wurden von Martin Göbel, Jan Haußmann, Merle Klages, Henning Markötter am BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin) durchgeführt. Rohdatenverarbeitung und Segmentierung der Synchrotron Daten wurden von Henning Markötter und Saad Alrwashdeh realisiert. Koordination der Versuche und Hardware Bereitstellung wurden von Joachim Scholta, Ingo Manke und Bernd Müller umgesetzt. Die schriftliche Ausarbeitung erfolgte durch Martin Göbel unter Mitwirkung von Sebastian Kirsch.



Transient limiting current measurements for characterization of gas diffusion layers



M. Göbel^{a,b,*}, S. Kirsch^a, L. Schwarze^a, L. Schmidt^a, H. Scholz^a, J. Haußmann^{c,e}, M. Klages^{c,f}, J. Scholta^c, H. Markötter^d, S. Alrwashdeh^{d,h}, I. Manke^d, B.R. Müller^g

^a Volkswagen AG, Konzernforschung Antriebe, Brennstoffzellen, 38436, Wolfsburg, Germany

^b Audi AG, NSU Straße 1, 74172, Neckarsulm, Germany

^c Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Helmholtzstraße 8, 89081, Ulm, Germany

^d Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB), Hahn-Meitner-Platz 1, 14109, Berlin, Germany

^e Schaeffler Technologies AG & Co. KG, SHARE at KIT, Rintheimer Querallee 2, 76131 Karlsruhe, Germany

^f NuCellSys GmbH, Neue Straße 95, 73230, Kirchheim/Teck-Nabern, Germany

^g Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205, Berlin, Germany

^h Mutah University, Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, P.O Box 7, Al-Karak, 61710, Jordan

HIGHLIGHTS

- In-situ characterization of GDLs.
- Transient limiting current measurement for prediction of oxygen transport resistance.
- Quasi in-situ synchrotron X-ray computed tomography and radiography measurements on GDLs.
- Visualization of liquid water inside GDL microstructure.

ARTICLE INFO

Keywords:

PEM fuel cell
Gas diffusion layer
Limiting current
Oxygen transport resistance
Synchrotron
Radiography
Water distribution

ABSTRACT

The water management in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) is strongly influenced by the design of the gas diffusion layers (GDL). Limiting current measurements in small-scale cells operating at high stoichiometries are useful to determine the oxygen transport resistance. The oxygen transport resistance increases, once water condenses inside the GDL.

In this study a new electrochemical method for voltage loss estimation of GDL induced oxygen transport losses are presented. This new method, referred to as “transient limiting current” (TLC), is compared with the literature method. TLC allows a direct estimation of oxygen transport resistance at an arbitrarily conditioned state.

This study also presents a case study of liquid water visualization of a PEM fuel cell with varying GDLs types. With the help of quasi in-situ synchrotron X-ray computed tomography and time resolved radiography measurements we investigate appearance and distribution of liquid water inside the GDLs under limiting current conditions.

1. Introduction

Low temperature polymer electrolyte fuel cells (PEMFC) are a promising technology for clean power sources and are applicable to automobile systems. Key challenges of this technology still remain, notably the required improvements of power density, durability as well as costs. The trend for automotive applications is to increase current densities in order to achieve higher volumetric power densities, where

the gas diffusion layer (GDL) plays a significant role [1–4]. The GDL enables the transport of reactants from the flow fields to the catalyst-coated membrane (CCM) and excess liquid water to the gas channels. It also conducts electrons and heat between the flow fields and the CCM [5,6]. A typically automotive GDL consists of a paper- or non-woven felt-based carbon substrate with an additional microporous layer (MPL), which is facing towards the electrode. The GDL microstructure and the composition of the carbon fiber substrate have a significant

* Corresponding author. Audi AG, NSU Straße 1, 74172, Neckarsulm, Germany.

E-mail addresses: martin3.goebel@audi.de (M. Göbel).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.003>

Received 16 April 2018; Received in revised form 31 August 2018; Accepted 3 September 2018
0378-7753/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

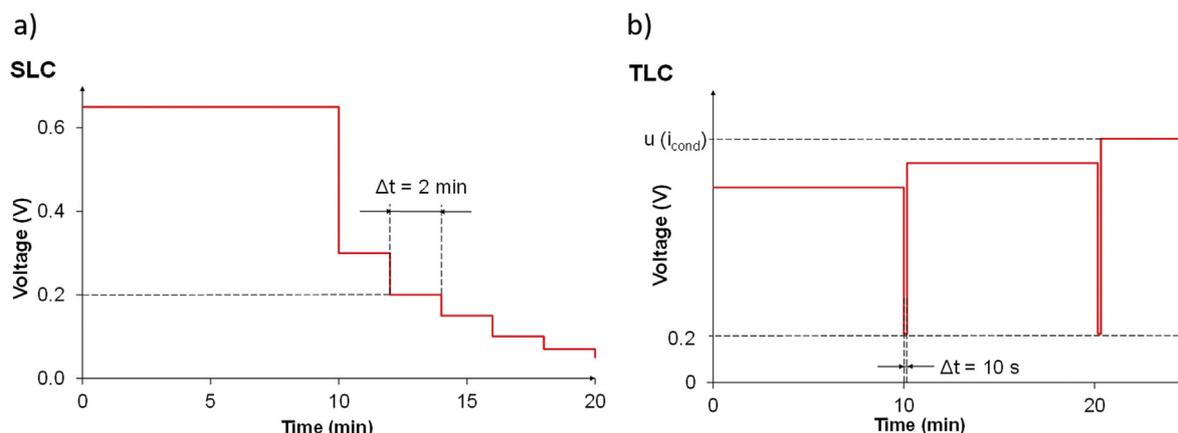


Fig. 1. A) SLC: Continuous ramp to limiting current for different oxygen concentrations, b) TLC: quick jump to limiting current for different conditioned load point.

influence on water accumulation and transport properties. The influence of microstructure was discussed by various authors [7–10]. An in-situ measurement for characterizing GDLs in terms of oxygen transport resistance has been presented in literature by Baker and Caulk [11,12]. They described a change in oxygen transport resistances depending on the water content. For paper-like GDLs a clear distinction between a dry state (entire pore volume can be used for oxygen transport) and a wet state (reduced pore volume due to liquid water saturation) are shown. Oppositely, felt-based GDLs displayed an increase of oxygen transport resistance - under conditions where no flooding was expected [12]. We refer to this method as stationary limiting current (SLC). The basic principle of the method is to lower the cell voltage until the amount of oxygen transported to the catalyst equals the amount of oxygen consumed in the reaction. The related current is the limiting current. The reason for the phrase “stationary” in the term is that in the experiments the temperature profile in the MEA, as well as the saturation profile is in steady state as each voltage niveau is held for 2 min before the limiting current is extracted. In this paper an alternative limiting current method is introduced. In contrast to the SLC, we condition generally-arbitrary load points before the current is tracked after a sudden jump to 0.2 V. From the current trend the transient limiting current (TLC) is extracted that characterizes the oxygen transport resistance linked with the conditioned state.

Through advancements in X-ray tomography and radiography technologies, it has recently become possible to obtain in-situ visualizations of water accumulation and water distribution [13–38]. Two common techniques for measuring the liquid water accumulation in operando are synchrotron X-ray imaging and neutron imaging [39]. Synchrotron X-ray radiography has been established as a useful technique for detecting liquid water behavior with high resolutions. Various studies performing in-situ visualization of liquid water have supported the link between oxygen transport resistance and liquid water saturation inside GDL [40,41]. Owejan et al. [40] shows the importance of the liquid water saturation distributions on oxygen diffusion transport modeling. Water distribution in different GDLs between land and channel regions has been observed by multiple studies [2,42–44]. Bazylak [45,46] investigated liquid water accumulation and oxygen mass transport resistance at high current densities using synchrotron X-ray.

In this study, we use synchrotron X-ray and radiography for visualization of water saturation and compare those with SLC and TLC measurements. We use SLC to generate different water saturation levels in various GDL types and detect those by quasi in-situ synchrotron X-ray tomography and radiography measurements. Two different structure types of GDL were analyzed, a paper and a non-woven felt based GDL substrate with MPL. Different saturation behavior of microstructure can be shown and are linked to limiting current measurements results.

2. Experimental

2.1. Equipment and operation conditions

Experiments were executed using the 50 cm² graphite composite flow field with an active area of 5 cm² as used in the study of Baker and Caulk [11,12]. The anode and cathode flow fields were identical (channels were 0.5 mm wide by 0.8 mm deep and spaced 0.5 mm apart). Commercial 5 cm² membrane electrode assemblies (MEAs) with a membrane thickness of 15 μm and a total loading of 0.5 mg_{Pt} cm²_{MEA} (cathode loading of 0.4 mg_{Pt} cm²_{MEA}) were used (platinum on a high surface area carbon on both electrodes). At these high loadings, oxygen transport losses of the electrode are negligible [47–49]. Two commercial GDLs (SGL 28BC and Freudenberg H14C7) were used, each type for both sides. GDL compression was controlled by pneumatic hardware with flexible sealing to set a compression of about 1.5 MPa at the landings. The cell temperature was controlled by heaters in the cell hardware and external fans in response to the temperature measured in the cathode flow field directly over the active area. In this study all experiments are done at 80 °C and 100% relative humidity at the inlet of anode and cathode. Back pressures were held constant at 3 bara on both sides. To maintain uniform along-the-channel conditions, high stoichiometries were used. On the anode side, 1.0 slpm of hydrogen was used at all test points, which resulted in stoichiometries greater than ten at all current densities. Also, oxygen stoichiometries exceeded 10 at all test points with a 4.0 slpm oxygen/nitrogen mixture flow rate. Pressure drops were below 50 mbar over the active area for liquid water disposal. High frequency resistance (HFR) measurements at 10 kHz (max. amplitude: 7.4 mA) were logged at all times with a digital ohm meter (Tsuruga Model 3566).

2.2. SLC

The SLC-method is schematically depicted in Fig. 1a. Dry oxygen mole fractions in nitrogen, ranging from 0.005 to 0.21, were used to measure the limiting current for each concentration. In SLC, the cell voltage was stepped down from 0.65 V to 0.05 V (with 2 min hold time) to gain the vertical trend near 0.2 V, thus indicating that a limiting current has been reached. At limiting current the oxygen concentration at the electrode approaches zero. These test conditions and analysis correspond to the work of Caulk and Baker [11,12].

From the limiting current value i_{lim} (at 0.2 V) the total oxygen transfer resistance $R_{O_2, T}$ is derived, according to equation (1):

$$R_{O_2, T} = \frac{(p_{O_2, channel} - 0) \cdot 4 \cdot F}{R \cdot T \cdot i_{lim}} = \frac{p_{O_2, channel} \cdot 4 \cdot F}{R \cdot T \cdot i_{lim}} \quad (1)$$

with F being the Faraday constant, $p_{O_2, channel}$ the oxygen partial

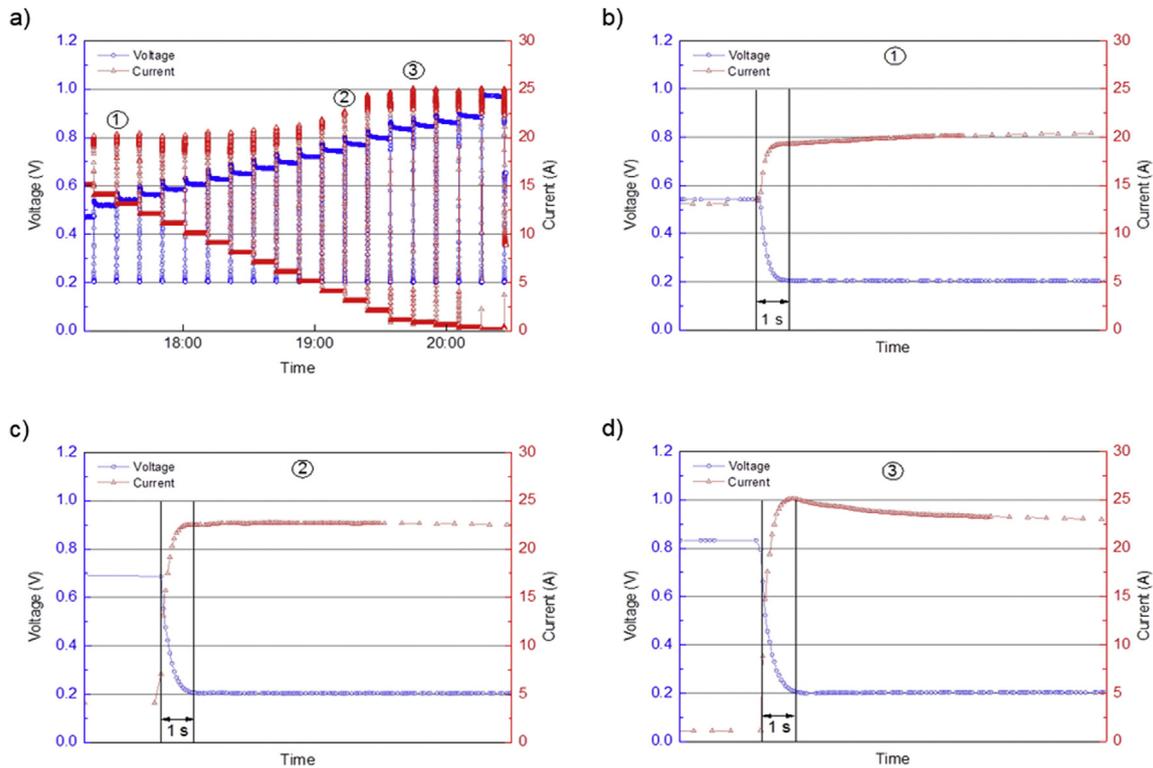


Fig. 2. TLC measurement of 28BC GDL, a) TLC overview with 19 voltage drops for different condition points (polarization curve), b) detailed view of transient voltage drop for a high current density load point – wet region with saturation inside of GDL, c) detailed view of transient voltage drop – transition region, d) detailed view of transient voltage drop for a low current density – dry region.

pressure in the channel, T the absolute temperature, and R the universal gas constant.

2.3. TLC

The TLC-method is presented in Fig. 1b. A generally arbitrary conditioned load point is followed by a 10 s hold period at 0.2 V. Test conditions like temperature, pressure and relative humidity are the same as used for SLC. The TLC measurement is a dynamic method calculating the oxygen transport resistances directly at different load points. For the measurement 19 load points from a polarization curve between 0.1 and 3 A/cm² are set. Thereby a steady state load point from polarization curve is set for 10 min before a rapid voltage step to 0.2 V is done, whereby the current transient after the jump is measured with a resolution of 20 Hz.

2.4. Transients and timescales

In this section, the transients for TLC and the timescales are discussed.

Fig. 2: TLC measurement of 28BC GDL, a) TLC overview with 19 voltage drops for different condition points (polarization curve), b) detailed view of transient voltage drop for a high current density load point – wet region with saturation inside of GDL, c) detailed view of transient voltage drop – transition region, d) detailed view of transient voltage drop for a low current density – dry region.) depicts a test scheme in which 19 load points are conditioned for 10 min each followed by a 10 s hold phase at 0.2 V. The details b) - d) depict the three fundamentally different current transients in that hold phase. b) shows an increase of limiting current after the voltage reached 0.2 V. In c) a scenario can be seen in which the limiting current remains constant once the voltage has settled and in d) a falling trend of current can be found after the voltage is fixed. To rationalize all those scenarios as transitions from an initial GDL-saturation state to a final GDL-saturation

state, a discussion of time scales is helpful. As the experiments are all carried out with 100% RH at the inlet, the four relevant time scales are:

- 1) (dis-)charging of the cathode double layer
- 2) settling of the new oxygen profile across the GDL
- 3) settling of the new temperature profile across the GDL (and MEA)
- 4) settling of the new saturation profile across the GDL

The process of double layer (dis-)charging is finished once the gradient in cell voltage gets zero (capacitive current drops due to dU/dt) and is therefore finished after 0.7–1 s according to Fig. 2b – d. The time scale for settling of the oxygen profile can be anticipated from the GDL mass balance. In the dimensionless form the typical time scale is

$$\tau_{diff} = \frac{\delta_{GDL}^2}{D_{eff}} \approx 10 \text{ ms},$$

with δ_{GDL} and D_{eff} being the thickness of the GDL ($\sim 150 \mu\text{m}$) and the effective diffusion coefficient ($\sim 1.7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$). A similar consideration can be done for the heat balance of the GDL. Accordingly, the time scale for settling of the temperature profile follows to be

$$\tau_{therm} = \frac{(\rho c_p)_{eff} \cdot \delta_{GDL}^2}{k_{eff}} \approx 26 - 128 \text{ ms},$$

with $(\rho c_p)_{eff}$ representing the effective heat capacity ($568 \text{ kJ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ [50] and k_{eff} being the effective thermal conductivity $0.1\text{--}0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [51]). For the settling of the saturation profile one can consider the results of Caulk and Baker. Assuming a step change from a dry state into a wet state, a typical value for the water filled pores space ε_{H_2O} can be estimated by the quotient of oxygen diffusion resistance for dry and wet state $\varepsilon_{H_2O} = 1 - \frac{R_{O_2,dry}}{R_{O_2,wet}} \approx 0.2\text{--}0.3$. From the estimation of how long it would take to fill this volume with liquid water if all water in the wet state is produced in liquid form and none vanishes into the channel one ends up with

$$\tau_{\text{sat}} = \frac{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \delta_{\text{GDL}} \cdot \alpha}{j \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 10 - 120 \text{ s}$$

where Δj is the current density difference from the moment before the jump to the current density at 0.2 V, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ are the molar mass and density of water.

From this time scale consideration, it can therefore be concluded that all processes except the saturation profile are so fast that they have been finished after the first second at 0.2 V. The only process that lasts considerably longer than 1 s and, therefore needs to be responsible for the trends seen in Fig. 2b–d is the settling of the saturation profile. For TLC we use the 1-s value for all experiments.

2.5. Oxygen transport voltage loss estimation

The calculated oxygen transport resistance from TLC can be used to estimate the voltage loss due to the reduced oxygen concentration at the cathode.

$$\Delta U_{\text{c,O}_2}(i) = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{4} + \frac{\gamma_{\text{ORR}}}{\alpha_{\text{ORR}}} \right) \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{in}} - \frac{RT}{4F} \cdot R_{\text{O}_2}(i) \cdot i}{p_{\text{O}_2}^{\text{in}}} \right) \quad (2)$$

Equation (2) considers the effect of the reduced oxygen concentration at the electrode on the kinetic voltage losses and the Nernst potential. It is described in detail in Ref. [52]. This formula is strictly valid only in the case of negligible oxygen transport losses in the electrode. Several studies have shown the influence of platinum loading on oxygen transport resistance measured with SLC. Greszler compared different platinum loaded electrodes over a range of 0.03–0.40 mg_{Pt} cm_{MEA}². Low platinum loaded cathodes increase the oxygen transport resistance significantly [48]. Owejan discussed transport limitation on low platinum loading and different catalyst layer structures [49]. As described above in this work high loaded MEAs were used with the purpose to minimize transport resistance through the electrode for better comparison and validation of GDLs.

2.6. Fuel cell setup for synchrotron measurements

The experiments at synchrotron were performed in a different cell hardware. The special cell fulfills the requirements of synchrotron visualization most realistic to real fuel cell operation with a state-of-the-art active area (see Fig. 3b). The focus of the cell design with an active area of 4.6 cm² is on the area in the middle of the cell (channels were 0.5 mm wide by 0.5 mm deep and spaced 0.5 mm apart). In the middle,

there is a diminution of the outer cell dimensions to allow a high spatial resolution. A window of 1 cm × 2.5 mm active area can be visualized. The materials used for the fuel cell set-up should feature small attenuation coefficients with respect to synchrotron radiation. The use of graphitic bipolar plates creates a wetting behavior and a gas stream distribution similar to state-of-the-art fuel cell designs. To maintain a realistic compression of soft goods, polycarbonate (PC) is used as end plates. An aluminum foil with a thickness of 100 μm is used as current collector to assure a low attenuation [26].

A mobile test bench, including every device needed for fuel cell operation, has been designed to allow measurements in foreign laboratories. It is essential to adjust temperature and gas supplies. A humidifier with a specific temperature is used to set the dew point of the wet gas stream, which is checked using a dew point sensor. Mass flow controllers are installed corresponding to a broad range of flow rates. By integrated pressure controllers behind the cell an operation in pressurized mode can be established. The operating parameters are used analogical to SLC (high stoichiometry, 80 °C, 100 R H, 3 bar).

2.7. Synchrotron imaging and processing

The cells are investigated by synchrotron X-ray tomography in a region in the middle of the cell, where ~15% of the total active area is irradiated by X-Rays and the field of view covers ~5%. The smaller the visualized area, the higher is the spatial resolution. The setup is illustrated in Fig. 3. The X-Rays are transmitting the fuel cell and hit a scintillator where X-Rays are converted into visible light. With a lens system this is projected via a mirror onto a CCD.

The measurements were performed at the imaging beamline “BAMline” at the electron storage ring Bessy II (Berlin, Germany) [53]. A PCO4000 CCD detector with a resolution of 4008 × 2672 pixel was used. With the applied optics (Optique Peter) this results in a pixel size of 0.876 μm and a corresponding field of view of 3.3 × 2.3 mm². Radiographic imaging was acquired with an exposure time of 2 s per radiogram. Tomographic volumes were reconstructed using 3000 projection images over an angular range of 360° within a total acquisition time of about 2.5 h. Using an angular range of 360° enlarges the effective volume for the tomographies to 6.6 × 6.6 × 2.3 mm³. A photon energy of 19 keV was selected with a W/Si double multilayer monochromator to ensure sufficient beam transmission through the cell materials while still maintaining adequate contrast to water. Due to the relative low photon flux of less than 5*10¹⁰ ph s⁻¹ mm⁻² radiation damage as reported at high flux beamlines [30] is no issue.

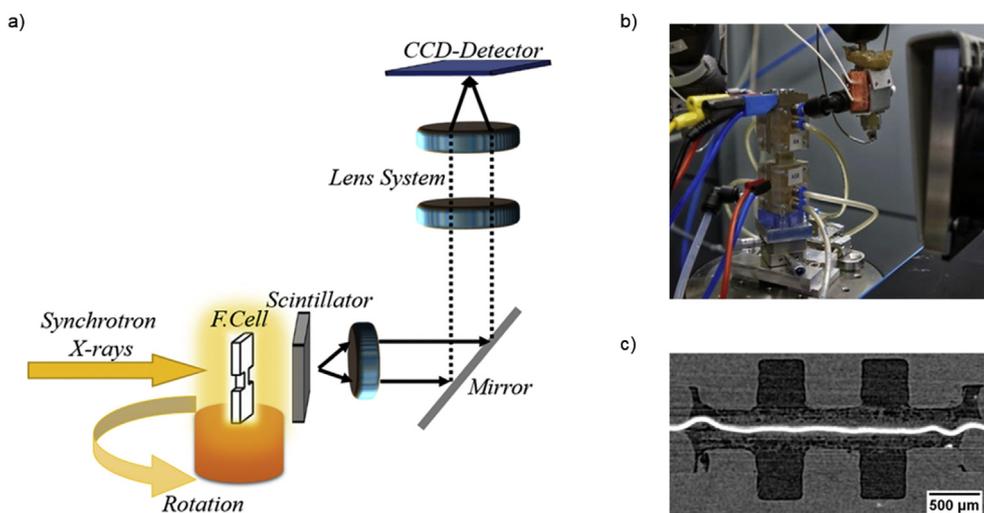


Fig. 3. A) Scheme of the synchrotron tomography setup, b) Photo of 4.6 cm² fuel cell on rotation table, c) μCT slice image cutout of the 4.6 cm² cell equipped with 28BC.

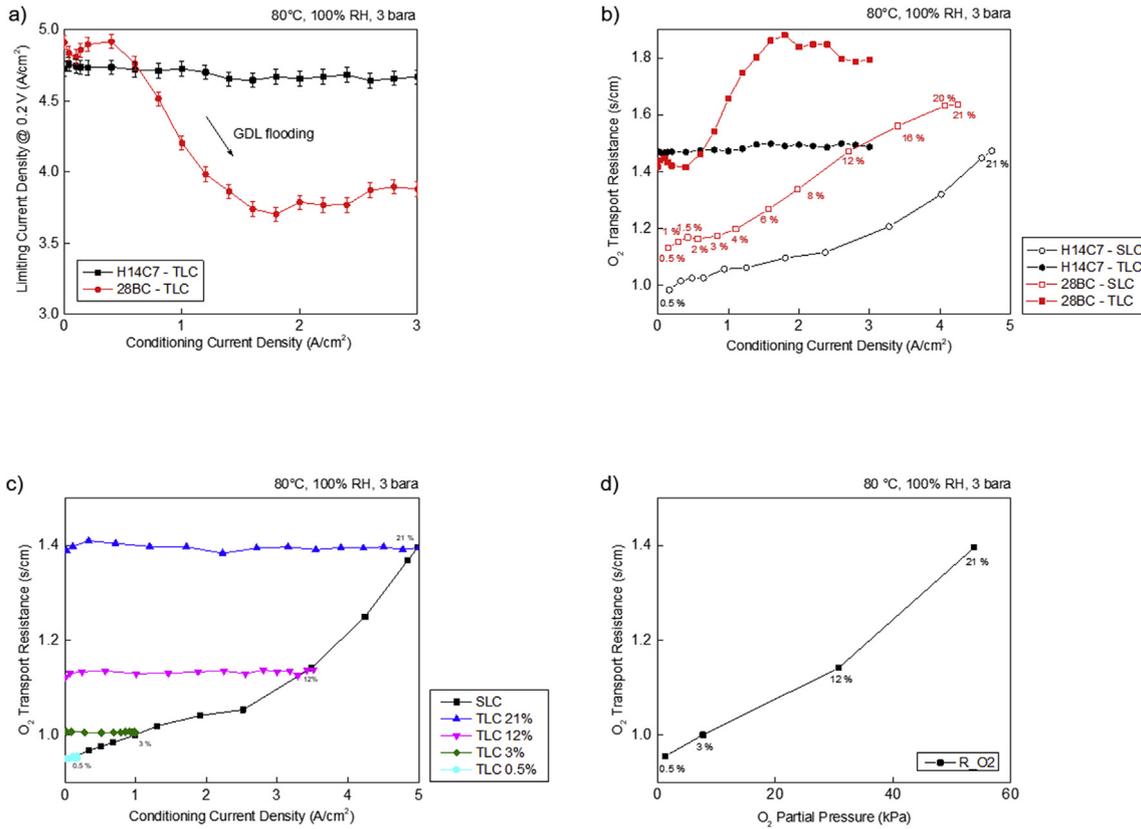


Fig. 4. A) Limiting current density plotted as a function of conditioning current density for two GDL by TLC method. b) Comparison of SLC and TLC method for two types of GDLs. The oxygen transport resistance for TLC is plotted as a function of conditioning current density. For SLC the oxygen transport resistance is plotted for the limiting current at different oxygen concentrations. c) Comparison of SLC and TLC with additional measurement for a felt based GDL. d) Oxygen transport resistance as function of oxygen partial pressure for a felt based GDL.

2.7.1. Radiography

The beam transmission was evaluated using image processing with flat field images containing the plain beam without the sample and dark field images without the beam. In the beginning the cells were radiographed in dry condition. Then, during operation, the cells were radiographed to capture the transport dynamics of the evolving liquid product water. The thickness of the transmitted liquid water during radiography is quantified using Beer-Lambert Law.

$$T_{wet} = \frac{I}{I_0} = \exp(\mu_{cell} \cdot d_{cell}) \cdot \exp(\mu_{water} \cdot d_{water}) \quad (3)$$

Where T_{wet} denotes the transmission through the operated cell, I and I_0 the beam intensity before and after the cell, d_{cell} as well as d_{water} the paths length of the X-Rays transmitting cell materials as well as water and μ_{cell} as well as μ_{water} refer to the linear attenuation coefficient for the cell materials as well as liquid water. Equation (3) can be changed to the following form:

$$d_{water} = -\frac{\ln\left(\frac{T_{wet}}{T_{dry}}\right)}{\mu_{water}} \quad (4)$$

Now, the transmitted water depths can be calculated by the transmission through the dry and operated cells.

2.7.2. Tomography

After the dynamic radiographic measurements, cell operation was stopped, tubes unplugged and connections sealed. In earlier works the best stopping procedure was found to provide an approximate time window of ~5 h with only negligible changes of the water distribution [54]. The cells were then tomographed in order to capture the water distributions inside the porous components. Quantification of water

saturation is possible by recording the dry and operated fuel cell state. Each tomographic data set is reconstructed via filtered back projection. The water agglomerations were segmented using the 3D data of the fuel cell in dry state as well as in operated state. The subtraction includes the water only, but is subject to artifacts that arise due to small mismatches of the cell material in both states. Due to the higher humidification in the operated cell the membrane swells and the GDL fibers move towards the flow field channels. Therefore, the 3D data of the GDLs is morphology corrected in order to match the cell materials and reveal even the smallest water droplets. In this way liquid water and pore space is used to calculate the water saturation.

The combination of both techniques allows a detailed analysis of the water transport processes during operation, which were detected in the radiographic projection data, with the three-dimensional structure of the cell materials as well as the three-dimensionally resolved water distribution during operation at a certain time.

3. Results and discussion

3.1. TLC

In the following, the results of TLC methods for two types of GDL are shown. The limiting current densities as function of 19 different condition current densities were plotted in Fig. 4a.

The two commercial GDLs (28BC and H14C7) were tested at equal conditions (80 °C, 100% RH, 3 bara). As can be seen in Fig. 4a the limiting current density for H14C7 stays constant at all conditioning points. It can be estimated that those GDL stays dry and no saturation effects take place. On the other hand, 28BC GDL shows a decrease of limiting current at higher conditioning current densities. Those

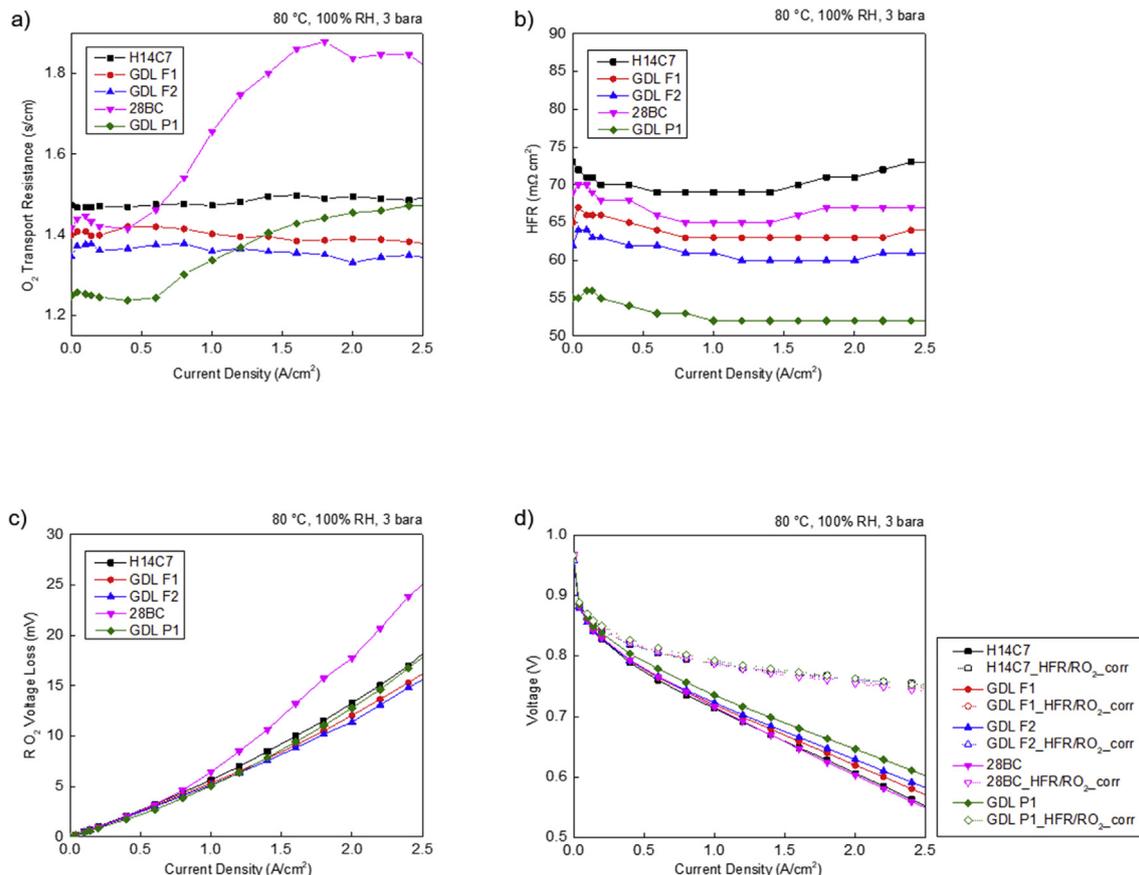


Fig. 5. A) Oxygen transport resistance measured at temperature of 80 °C, 100% inlet humidity and a total pressure of 3 bara, plotted as a function of limiting current for five different GDLs by TLC method. b) HFR for each current density by TLC method. c) Oxygen transport resistance indicated voltage loss for each current density by TLC method. d) Polarization curve for GDLs and corrected curve by HFR and voltage loss through oxygen transport resistance by TLC method.

phenomena can be assigned as saturation of liquid water inside the GDL.

3.2. Comparison TLC and SLC

In the following the results of TLC are compared with SLC measurement. The resistance of oxygen mass transfer in the cathode GDL as a function of the condition current (for SLC: limiting current for different oxygen concentrations) is given in Fig. 4b. The oxygen transport resistance is calculated from equation (1) based on limiting currents determined for each dry mole fraction of oxygen (SLC) or based on the conditioning current (TLC). Both methods show different oxygen transportation resistance. The TLC based oxygen transport resistance is always higher than the SLC based one. Considering the data for 28BC, three characteristic ranges can be emphasized. The “dry” region at low conditioning current density (below 1 A/cm²) shows reasonable that the GDL is able to transmit all product water in vapor form and stays dry. At the transition region, the transport resistance increases rapidly with conditioning current density. As the rate of water production increases, the vapor pressure reaches saturation and water begins to condense in the GDL pores, partially blocking oxygen diffusion towards the electrode. SLC shows a lower, sigmoid increase over a wider range of current density than TLC. As the current increases further, additional water condenses in the GDL and the liquid pore saturation rises, continually elevating the oxygen transport resistance. At high current density the GDL reaches a maximum level of liquid saturation after which additional product water in liquid form makes little or no change in pore saturation. This region is called the “wet” plateau. 28BC shows a little downwards trend for TLC which is caused by the increasing temperature (evaporation of liquid water inside GDL). H14C7 shows a

different behavior at these conditions. For TLC, no increase of transport resistance for all conditioning current densities is visible. Experimental data for SLC show an apparently increase of oxygen transport resistance. This behavior was unclear and discussed in the work of Caulk and Baker [12]. We expect no liquid water inside this GDL. The tomography results in section 3.4 will confirm that no water condensation takes place inside H14C7 GDL.

For enhanced comparison of this phenomenon, additional tests were made: by variation of oxygen concentration (0.5, 3, 12 and 21%) for TLC method (potentiostatic operation of load), the highest operation current for each curve hits the SLC curve. At this point the conditioning current from TLC is equal to limiting current of SLC (see Fig. 4c). Fig. 4d displays the 4 different measuring points with diluted air from Fig. 4c. The increase of transport resistance of SLC correlates with an increase of oxygen partial pressure. Baker [11] discussed the oxygen transport resistance for individual components and separated into pressure-dependent component and pressure-independent component. A dependency of oxygen partial pressure on transport resistance was not found.

We assume that SLC shows differences in amount of liquid water other than in normal operation. In particular, a steady-state condition with high oxygen concentration will increase temperature and change the liquid water amount. SLC might underestimate the oxygen transport resistance and predicts more dry or semi-flooded conditions. A possible explanation for a higher oxygen transport resistance using TLC method is a fast flooding effect within 1 s after the jump to 0.2 V inside catalyst layer, which generates an additional transport resistance. High currents under limiting current ensure a high turnover at the catalyst which generates liquid water. Pores can be blocked with water and insure a reduction in gas supply to catalyst. Further investigation is

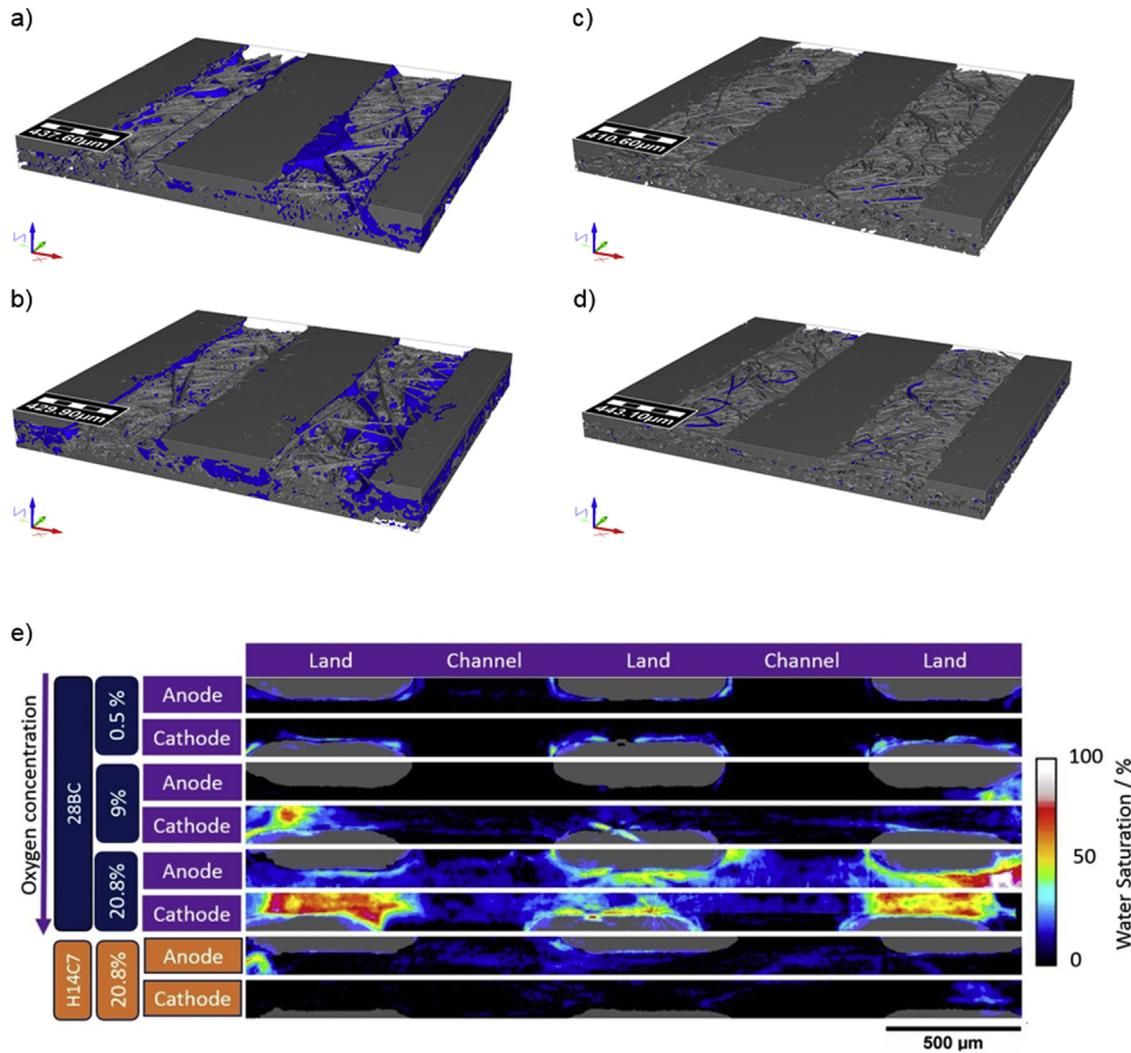


Fig. 6. A)-d) Liquid saturation at limiting current for 20.8% oxygen concentration. a) 28BC anode. b) 28BC cathode. c) H14C7 anode. d) H14C7 cathode. e) Average measured saturation of pores at limiting current for 28BC and H14C7.

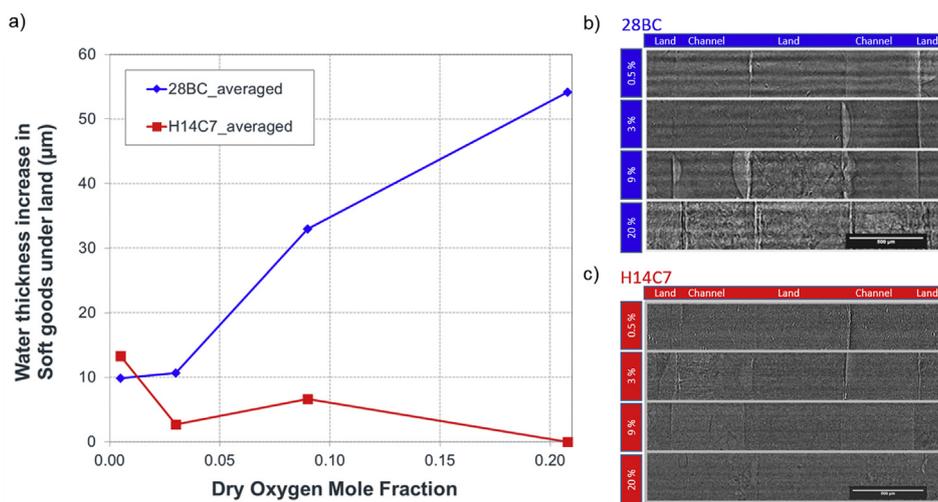


Fig. 7. A) Average stationary water thickness under middle land of SGL 28BC and H14C7. b) Examples of the water distributions during operation at 0.5, 3, 9 and 20.8% oxygen concentration for GDL 28BC. c) Examples of the water distributions for GDL H14C7.

needed for this phenomenon.

TLC method allows a suitable and fast GDL characterization for oxygen transport resistance at any preconditioned state of a

differentially operated cell. GDL flooding effects can be predicted for each conditioning set and can be linked directly to the operating load of the fuel cell.

3.3. Mass transport voltage losses calculation with TLC for high loaded MEAs only

In the following, the transport resistances of five different GDL materials were compared via TLC method. H14C7, GDL F1 and F2 are felt based GDLs; 28BC and GDL P1 are paper based GDL. Fig. 5a shows results at 80 °C, 100% RH and 3 bara.

All materials show different transport resistances. The papers based GDLs, H14C7, GDL F1 and GDL F2 show a similar behavior and stay dry at all given current densities. The paper based GDLs, 28 BC and GDL P1, display a sigmoid behavior with different increase of oxygen transport resistance. For 28BC, the oxygen transport resistance increases by 35% through blocked pores via liquid water. GDL P1 displays an increase of 20%. TLC can be used for further characterization and can estimate voltage loss of GDL-induced oxygen transport losses. Through the experiment and the direct correlation to the polarization curve, the absolute voltage loss for a specific current density can be determined. As can be seen in Fig. 5b, GDLs play a significant role of R O₂ voltage loss at current density greater than 1 A/cm². Compared to the four other GDLs, 28BC shows a higher voltage loss with increasing current. The pore structure ensures a flooding of GDL pores at these conditions (compare Fig. 5a). High frequency resistance (HFR) measurements were used to estimate the sum of proton resistance in the membrane and contact resistances between the various layers of the cell. Fig. 5c displays polarization curves for different GDL setups and HFR- and RO₂ voltage loss-corrected curves. All HFR and oxygen transport resistance corrected data are equivalent and fall in a band of ± 10 mV. This shows the variability of one repetitive sample setup and measurement. The curve only depends on kinetics of MEA catalyst. Through transient limiting current measurement it is possible to estimate the liquid water accumulation and related voltage losses dependency for given load points under different operation conditions. The influence of GDL on water management can be characterized. TLC can estimate a voltage drop at vehicle-related load conditions.

3.4. Tomography results

The tomographic image data of the dry and operated state has been matched in order to extract the water distribution and reveals in detail the positions of water accumulation. Therefore, an analysis of the water balance is possible. Tomography of anode and cathode side for both GDLs are given in Fig. 6, representing distribution of liquid water at limiting current conditions.

28BC shows high liquid water accumulation occurs adjacent at the region under land. As expected cathode GDL contains more water. H14C7 shows almost no liquid water saturation and demonstrates a different behavior than expected from increasing oxygen transport resistance (compare with Fig. 4a). The two dimensional saturation analysis through the GDL land and channel domain is displayed in Fig. 6e. These saturation maps for each limiting current condition were generated by averaging the local pore saturation within the domain across the entire measurement window. The land region is marked in grey. For 28BC, a significant rise of liquid water saturation can be seen while increasing oxygen concentration. The saturation level increases and correlates with the oxygen transport resistance of limiting current measurement. H14C7 shows less liquid water saturation and less overall transport resistance than the SGL28BC. The water distribution might change during tomographic measurement, considerable transport processes might take place after stopping the supply of reactant gases and the temperature control. Nevertheless, an impression of possible 3D water distribution inside the cell and differences on anode and cathode side can be seen. During exposure, no drop in cell performance (limiting current) was recorded.

3.5. Radiography results

In-situ analysis of liquid water transport synchrotron radiography serves as a valuable tool with good time resolution and a high spatial resolution. The results of tomography can be confirmed. In Fig. 7a the average stationary water thickness under the middle land of both GDLs are plotted. Fig. 7b and c shows an example of radiography results at four operation conditions for both GDLs.

The water distribution of a cutout (2 mm × 0.5 mm) of the complete field is viewed for both GDLs at four different oxygen concentrations. The greyscale values represent a range of measured water thicknesses from −1.49 mm (black) to 1.86 mm (white). Negative values occurred from temporal inconsistencies in beam intensity, scintillator fluorescence, camera readout, or fuel cell material position. 28BC shows higher water thickness with increasing oxygen concentration level. At channel edge droplets forming can be seen as consequence of very active points of water collections. This corresponds with the tomography results showing water clusters under land. As can be seen, H14C7 shows almost a constant grey value at all oxygen concentrations. No liquid water can be proved. Also, the tomography results revealed only some water at high concentration of 20.8%. A significant increase in water thickness of SGL 28BC between 3% and 9% oxygen concentration can be shown. No change in water thickness for H14C7 could be detected under the middle land for all investigated concentrations.

4. Conclusion

Limiting current measurements have been shown to be a useful tool for GDL characterization. Results obtained with the limiting current measurement method published by Baker and Caulk [11,12] for various GDL materials were compared with results derived with a new transient limiting current (TLC) measurement. A similar behavior can be seen, meaning that generally with increasing current density the oxygen transport resistance converts from a low value (dry state) to a high value (wet state) as the saturation layer in the functional layers is crossed. At highest current densities the two methods need to converge towards the same wet plateau (by the nature of these methods) and this behavior was found. However, surprisingly it was also found that at lowest current densities TLC yields always higher values compared to SLC and this difference remains unexplained. Nevertheless, we think the TLC method is a tool suitable to characterize the oxygen transport resistance at any preconditioned state of a differentially operated cell.

This work also presented a case study of liquid water visualization of a PEM fuel cell with varying GDLs types. Therefore quasi in-situ synchrotron X-ray computed tomography and radiography measurements were used to investigate appearance and distribution on liquid water inside the GDL under limiting current conditions at different oxygen partial pressures. It appeared that a paper-based GDL tends to flood more easily in full agreement with the prior of limiting current results. The micro structure of a GDL has a significant influence on the water management. Interestingly, the H14C7 appeared to be very resistant to flooding - in agreement with the TLC but not with SLC. This indicates that the increase of oxygen transport resistance in the SLC does likely not arise from liquid water in the functional layers and increases with higher oxygen partial pressure.

References

- [1] A. Kongkanand, M.F. Mathias, The priority and challenge of high-power performance of low platinum proton-exchange membrane fuel cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1127–1137.
- [2] Y. Tabuchi, T. Shiomi, O. Aoki, N. Kubo, K. Shinohara, Effects of heat and water transport on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cell under high current density operation, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 352–360.
- [3] T. Kotaka, Y. Tabuchi, U. Pasaogullari, C. Wang, Impact of interfacial water transport in PEMFCs on cell performance, *Electrochim. Acta* 146 (2014) 618–629.
- [4] T. Kotaka, Y. Tabuchi, P.P. Mukherjee, Microstructural analysis of mass transport phenomena in gas diffusion media for high current density operation in PEM fuel

- cells, *J. Power Sources* 280 (2015) 231–239.
- [5] L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—a review, *J. Power Sources* 194 (2009) 146–160.
- [6] A.Z. Weber, R.L. Borup, R.M. Darling, P.K. Das, T.J. Dursch, W. Gu, et al., A critical review of modeling transport phenomena in polymer-electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F1254–F1299.
- [7] D.M. Fadzillah, M.I. Rosli, M.Z.M. Talib, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Review on microstructure modelling of a gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 1001–1009.
- [8] L. Holzer, O. Pecho, J. Schumacher, P. Marmet, O. Stenzel, F.N. Büchi, A. Lamibrac, B. Münch, Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part I: effect of compression and anisotropy of dry GDL, *Electrochim. Acta* 227 (2017) 419–434.
- [9] L. Holzer, O. Pecho, J. Schumacher, P. Marmet, O. Stenzel, F.N. Büchi, A. Lamibrac, B. Münch, Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part II: pressure-induced water injection and liquid permeability, *Electrochim. Acta* 241 (2017) 414–432.
- [10] M. Göbel, M. Godehardt, K. Schladitz, Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers, *J. Power Sources* 355 (2017) 8–17.
- [11] D.R. Baker, D.A. Caulk, K.C. Neyerlin, M.W. Murphy, Measurement of oxygen transport resistance in PEM fuel cells by limiting current methods, *J. Electrochem. Soc.* 156 (9) (2009) B991–B1003.
- [12] D.A. Caulk, D.R. Baker, Heat and water transport in hydrophobic diffusion media of PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 157 (8) (2010) B1237–B1244.
- [13] I. Manke, C. Hartnig, M. Gruenerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, et al., Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 174105.
- [14] 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, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 134106.
- [15] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau, J. Goebbels, J. Banhart, High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells, *J. Power Sources* 188 (2009) 468–474.
- [16] S. Lee, S. Kim, G. Park, C. Kim, Quantitative visualization of temporal water evolution in an operating polymer electrolyte fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 10457–10463.
- [17] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, H. Riesemeier, J. Goebbels, R. Kuhn, et al., In situ synchrotron X-ray radiography investigations of water transport in PEM fuel cells, *Fuel Cell* 10 (2010) 26–34.
- [18] A. Schneider, C. Wieser, J. Roth, L. Helfen, Impact of synchrotron radiation on fuel cell operation in imaging experiments, *J. Power Sources* 195 (2010) 6349–6355.
- [19] J. Eller, J. Roth, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F.N. Büchi, Towards ultrafast X-ray tomographic microscopy of liquid water in PEFC, *Polym. Electrolyte Fuel Cells* 11 (41) (2011) 387–394.
- [20] 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, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B963–B970.
- [21] P. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, et al., Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 5250–5255.
- [22] H. Markötter, I. Manke, P. Krüger, T. Arlt, J. Haußmann, M. Klages, et al., Investigation of 3D water transport paths in gas diffusion layers by combined in-situ synchrotron X-ray radiography and tomography, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1001–1004.
- [23] H. Markötter, R. Alink, J. Haußmann, K. Dittmann, T. Arlt, F. Wieder, et al., Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of synchrotron X-ray radiography, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7757–7761.
- [24] T. Rosen, J. Eller, J. Kang, N.I. Prasianakis, J. Mantzaras, F.N. Büchi, Saturation dependent effective transport properties of PEFC gas diffusion layers, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F536–F544.
- [25] R. Alink, J. Haussmann, H. Markötter, M. Schwager, I. Manke, D. Gerteisen, The influence of porous transport layer modifications on the water management in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 233 (2013) 358–368.
- [26] J. Haußmann, H. Markötter, R. Alink, A. Bauder, K. Dittmann, I. Manke, et al., Synchrotron radiography and tomography of water transport in perforated gas diffusion media, *J. Power Sources* 239 (2013) 611–622.
- [27] H. Markötter, J. Haussmann, R. Alink, C. Toetzke, T. Arlt, M. Klages, et al., Influence of cracks in the microporous layer on the water distribution in a PEM fuel cell investigated by synchrotron radiography, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 22–24.
- [28] J. Roth, J. Eller, F. Marone, F.N. Büchi, Investigation of the representative area of the water saturation in gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 25991–25999.
- [29] T. Arlt, M. Klages, M. Messerschmidt, H. Riesemeier, J. Scholta, J. Banhart, et al., Influence of artificial aging of gas diffusion layers on the water management of PEM fuel cells, *Ecs Electrochem. Lett.* 3 (2014) F7–F9.
- [30] J. Eller, F.N. Büchi, Polymer electrolyte fuel cell performance degradation at different synchrotron beam intensities, *J. Synchrotron Radiat.* 21 (2014) 82–88.
- [31] J. Eller, J. Roth, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F.N. Büchi, Implications of polymer electrolyte fuel cell exposure to synchrotron radiation on gas diffusion layer water distribution, *J. Power Sources* 245 (2014) 796–800.
- [32] H. Markötter, K. Dittmann, J. Haussmann, R. Alink, D. Gerteisen, H. Riesemeier, et al., Influence of local carbon fibre orientation on the water transport in the gas diffusion layer of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochem. Commun.* 51 (2015) 133–136.
- [33] T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, In-situ visualization of liquid water in an operating PEMFC by soft X-ray radiography, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 11119–11128.
- [34] 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, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 638–641.
- [35] J. Hinebaugh, J. Lee, A. Bazylak, Visualizing liquid water evolution in a PEM fuel cell using synchrotron X-ray radiography, *J. Electrochem. Soc.* 159 (12) (2012) F826–F830.
- [36] J. Lee, J. Hinebaugh, A. Bazylak, Synchrotron X-ray radiographic investigations of liquid water transport behavior in a PEMFC with MPL-coated GDLs, *J. Power Sources* 227 (2013) 123–130.
- [37] 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, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 546–550.
- [38] Z. Niu, Y. Wang, K. Jiao, J. Wu, Two-phase flow dynamics in the gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cells: volume of fluid modeling and comparison with experiment, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F613–F620.
- [39] A. Bazylak, Liquid water visualization in PEM fuel cells: a review, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (9) (2009) 3845–3857.
- [40] J.P. Owejan, T.A. Trabold, M.M. Mench, Oxygen transport resistance correlated to liquid water saturation in the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *Int. J. Heat Mass Tran.* 71 (2014) 585–592.
- [41] S. Chevalier, J. Lee, N. Ge, R. Yip, P. Antonacci, Y. Tabuchi, T. Kotaka, A. Bazylak, In operando measurements of liquid water saturation distributions and effective diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers, *Electrochim. Acta* 210 (2016) 792–803.
- [42] J.P. Owejan, J.J. Gagliardo, J.M. Sergi, S.G. Kandlikar, T.A. Trabold, Water management studies in PEM fuel cells, Part I: fuel cell design and in situ water distributions, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3436–3444.
- [43] 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, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 546–550.
- [44] J. Biesdorf, A. Forner-Cuenca, T.J. Schmidt, P. Boillat, Impact of hydrophobic coating on mass transport losses in PEFCs, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1243–F1252.
- [45] D. Muirhead, R. Banerjee, J. Lee, M.G. George, N. Ge, H. Liu, S. Chevalier, J. Hinebaugh, K. Han, A. Bazylak, Simultaneous characterization of oxygen transport resistance and spatially resolved liquid water saturation at high-current density of polymer electrolyte membrane fuel cells with varied cathode relative humidity, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 29472–29483.
- [46] D. Muirhead, R. Banerjee, M.G. George, N. Ge, P. Shrestha, H. Liu, J. Lee, A. Bazylak, Liquid water saturation and oxygen transport resistance in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers, *Electrochim. Acta* 274 (2018) 250–265.
- [47] A. Kongkanand, M. Mathias, The priority and challenge of high-power performance of low-platinum proton-exchange membrane fuel cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1127–1137.
- [48] T.A. Greszler, D. Caulk, P. Sinha, The impact of platinum loading on oxygen transport resistance, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F831–F840.
- [49] J.P. Owejan, J.E. Owejan, W. Gua, Impact of platinum loading and catalyst layer structure on PEMFC performance, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F824–F833.
- [50] K. Jiao, X. Li, A three-dimensional non-isothermal model of high temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid doped poly-benzimidazole membranes, *Fuel Cell* 10 (2010) 351–362.
- [51] M. Khandelwal, M. Mench, Direct measurement of through-plane thermal conductivity and contact resistance in fuel cell materials, *J. Power Sources* 161 (2006) 1106–1115.
- [52] P. Zihlul, I. Hartung, S. Kirsch, G. Huebner, F. Hasché, H.A. Gasteiger, Voltage cycling induced losses in electrochemically active surface area and in H₂/air-performance of PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F492–F498.
- [53] W. Görner, M.P. Hentschel, B.R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm, Nuclear instruments and methods in physics research section A: accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment, 467–468 (2001) 703–706.
- [54] 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, *J. Power Sources* 219 (2012) 120–125.

6 Zusammenfassung

Die Brennstoffzelle gilt als eine aussichtsreiche Technologie zur Realisierung nachhaltiger Mobilität. Für einen Serieneinsatz müssen die Zusammenhänge innerhalb der Brennstoffzelle verstanden werden, um für eine effiziente Auslegung die Leistung zu steigern und Kosten weiter zu senken. Die Gasdiffusionslage als ein komplexes Bauteil liefert einen entscheidenden Betrag zur Performance der PEM-Brennstoffzelle. Sie sorgt sowohl für eine gleichmäßige Gasverteilung am Katalysator als auch für den Abtransport von Strom, Wärme und Wasser. Im Rahmen dieser kumulativen Dissertation wurde der Einfluss der GDL auf das Wassermanagement in der automobilen Brennstoffzelle untersucht. Die Schwerpunkte der Arbeit bilden dabei die Visualisierung und Bewertung der GDL Mikrostruktur, sowie die gezielte in-situ Charakterisierung der Stofftransporteigenschaften.

Im Grundlagenteil wurde zunächst der Aufbau und die Funktion der Brennstoffzelle und deren Komponenten kurz beschrieben. Anhand von zwei unterschiedlichen GDL Konzepten, Papier- und Vlies-GDL, wurden relevante Eigenschaften und deren Messmethoden exemplarisch diskutiert. Zwei kommerziell erhältliche GDLs, eine Papier GDL (SGL SIGRACET® 28BC) und eine Vlies GDL (FREUDENBERG® H14C7) wurden umfangreich charakterisiert und miteinander verglichen. Ein Analytikteil beschäftigt sich mit den Messmethodiken der zwei Veröffentlichungen.

In der ersten Veröffentlichung „Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers“ wurde die Mikrostruktur der Gasdiffusionsschicht dreidimensional visualisiert und mittels Mikrostruktursimulation analysiert. Mit Hilfe modernster Techniken wie Synchrotron-Tomografie und FIB-SEM Analysen war eine Rekonstruktion der Mikrostruktur und deren Segmentierung möglich. Erstmals wurden GDL Strukturen mittels Synchrotron bis zu einer nominellen Auflösung von $0,119\ \mu\text{m}$ abgebildet. Dabei konnten bis zu vier Feststoffkomponenten der GDL wie Kohlenstofffaser, PTFE Binder und zwei MPL Bestandteile segmentiert werden. Die MPL Ausschnitte wurden über

FIB-SEM Nano-Tomografie mit einer nominellen Auflösung von 5 nm (in-plane) und 10 nm (in Schnittrichtung) erzeugt. Aufgrund der unterschiedlichen Auflösungsbereiche der Substrat- und der MPL-Struktur spricht man von einer Multiskalen-Simulation. Eigenschaften des MPL-Ausschnittes wie Porosität werden repräsentativ als effektive Eigenschaft einer Feststoffkomponente der Substratstruktur zugewiesen und in der Simulation miteinander verrechnet. Unterschiedliche GDL Eigenschaften wie Porengröße und Verteilung, MPL Verteilung, Wärmetransport oder Gasdiffusion konnten grundlegend charakterisiert und mit ex-situ Daten verglichen werden. Auch das Flutungsverhalten der GDL wurde untersucht, dabei ergab sich für jede Mikrostruktur eine charakteristische Kapillardruck-Sättigungskurve. Aufgrund der hydrophoben Substrateigenschaften neigen beispielsweise Papier GDLs mit größeren Poren eher zum Fluten als Vlies GDLs. Mikrostruktursimulationen erlauben eine gezielte Weiterentwicklung von GDLs. Strukturänderungen oder Modifikationen können qualitativ untersucht werden.

In der zweiten Veröffentlichung „Transient limiting current measurements for characterization of gas diffusion layers“ wurden GDLs mittels Grenzstromdichtemessungen in-situ charakterisiert. Damit lassen sich GDL bedingte Transportverluste und Flutungseffekte analysieren. Die neu entwickelte transiente Grenzstromdichte Messmethode (TLC) erlaubt die direkte Abschätzung des Sauerstofftransportwiderstandes an einem konditionierten Lastpunkt der Brennstoffzelle. Daraus können zugehörige Transportspannungsverluste der GDL quantifiziert werden. Im Vergleich zur Literaturmethode [93], bei der der Grenzstrom stationär unter Variation der Sauerstoffkonzentration bestimmt wird, erfolgt die Bestimmung des Grenzstromes transient innerhalb weniger Sekunden. An jedem konditionierten Lastpunkt einer Strom-/Spannungs-Kennlinie wird der Grenzstrom über einen Spannungssprung auf 0,2 V bestimmt und kann in einen Sauerstofftransportwiderstand umgerechnet werden. Der Vorteil der TLC liegt in der schnellen Messzeit und der einfachen Integration in bestehende Messabläufe. Zur Validierung der Flüssigwasserflutung wurden die GDLs zusätzlich in einer Miniatur-Brennstoffzelle im Synchrotron betrieben und untersucht. Mittels Tomografie und Radiografie konnte Flüssigwasser innerhalb der GDL visualisiert und die Flüssigwasserverteilung innerhalb der GDL dargestellt werden. Beide GDL Konzepte wurden bei gleichen Betriebsbedingungen analysiert. Die Vorhersagen der TLC Methode konnte über die Synchrotron Messungen bestätigt werden. Es wurde gezeigt, dass die Papier GDL bei vergleichbaren Betriebsbedingungen eher zum Fluten neigen als die Vlies GDL. Das Flüssigwasser sammelt sich bevorzugt unterhalb

der Kanalstege innerhalb der GDL Struktur.

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mikrostruktursimulationen an realen GDL Rekonstruktionen angewendet. Eine andere Möglichkeit ist eine künstliche Strukturbildung und deren Analyse. Grundlegende Materialanpassungen wie das Faser-Binder Verhältnis können so diskutiert und optimiert werden.

Die TLC stellt eine geeignete Methodik zur Quantifizierung des Stofftransportwiderstandes innerhalb der GDL dar und ist ein relevanter Bestandteil der in-situ Brennstoffzellencharakterisierung. Für eine umfassende MEA Charakterisierung und Bauteilselektion, z.B. für die GDL, muss das Messverfahren erweitert werden. Insbesondere die Wassertransfermechanismen über die Membran müssen quantifiziert und die Transferkoeffizienten als Funktion der Betriebsbedingungen modelliert und vermessen werden. Auch sollten dynamische Vorgänge (Grenzstromsprung und Haltezeiten) weiter analysiert und interpretiert werden.

Literatur

- [1] Lehmann, J. und Luschtinetz, T.: *Wasserstoff und Brennstoffzellen*. Springer-Verlag, 2014.
- [2] Heinzl, A., Mahlendorf, F. und Roes, J.: *Brennstoffzellen. Entwicklung, Technologie, Anwendung*. Verlag, C. F. Müller, 2006.
- [3] *Greenhouse gas emissions for battery electric and fuel cell electric vehicles with ranges over 300 kilometers*. Techn. Ber. Fraunhofer ISE, 2019.
- [4] Kurzweil, P.: *Brennstoffzellentechnik*. Bd. 1. Vieweg Verlag, 2016.
- [5] Zhang, J.: *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. Springer Verlag, 2008.
- [6] Eberle, U., Muller, B. und von Helmolt, R.: „Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: status 2012“. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), S. 8780–8798.
- [7] Konno, N., Mizuno, S., Nakaji, H. und Ishikawa, Y.: „Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack“. In: *SAE International Journal of Alternative Powertrains* 4 (2015), S. 123–129.
- [8] Kocha, S. S.: „Principles of MEA preparation“. In: *Handbook of Fuel Cells*. American Cancer Society, 2010.
- [9] Li, H. und Zhang, Y.: „Perfluorinated Polymer Electrolyte Membranes“. In: *Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes*, S. 61–107, CRC Press, 2015.
- [10] Cleghorn, S., Kolde, J. und Liu, W.: „Catalyst coated composite membranes“. In: *Handbook of Fuel Cells*. American Cancer Society, 2010.

- [11] Mittelsteadt, C. K. und Liu, H.: „Conductivity, permeability, and ohmic shorting of ionomeric membranes“. In: *Handbook of Fuel Cells*. American Cancer Society, 2010.
- [12] Nakao, M. und Yoshitake, M.: „Composite perfluorinate membranes“. In: *Handbook of Fuel Cells*. American Cancer Society, 2010.
- [13] *Gore Membranen*. <https://www.gore.com/fuelcells>. Aufgerufen Dez. 2019.
- [14] Litster, S. und McLean, G.: „PEM fuel cell electrodes“. In: *Journal of Power Sources* 130 (2004), S. 61–76.
- [15] Sammes, N.: *Fuel Cell Technology*. Springer Verlag, 2006.
- [16] Cindrella, L., Kannan, A., Lin, J., Saminathan, K., Ho, Y., Lin, C. und Wertz, J.: „Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—A review“. In: *Journal of Power Sources* 194 (2009), S. 146–160.
- [17] Butsch, H.: „Entwicklung neuartiger Gasdiffusionslagen (GDL) und von Methoden zu deren Charakterisierung“. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [18] Mathias, M. F., Roth, J., Fleming, J. und Lehnert, W.: „Diffusion media materials and characterisation“. In: *Handbook of Fuel Cells*. American Cancer Society, 2010.
- [19] Nam, J. H., Lee, K.-J., Hwang, G.-S., Kim, C.-J. und Kaviani, M.: „Microporous layer for water morphology control in PEMFC“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), S. 2779–2791.
- [20] Mepsted, G. O. und Moore, J. M.: „Performance and durability of bipolar plate materials“. In: *Handbook of Fuel Cells*. American Cancer Society, 2010.
- [21] Li, X. und Sabir, I.: „Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005), S. 359–371.
- [22] Mohr, P.: „Optimierung von Brennstoffzellen-Bipolarplatten für die automobile Anwendung“. Diss. Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [23] Barbir, F.: *PEM fuel cells: theory and practice*. Elsevier Academic Press, 2005.
- [24] Zihrul, P., Hartung, I., Kirsch, S., Huebner, G., Hasche, F. und Gasteiger, H. A.: „Impact of Voltage Cycling on the Cathode Side of PEM Fuel Cell Electrodes“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), F492–F498.

- [25] Gu, W., Baker, D. R., Liu, Y. und Gasteiger, H. A.: „Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model“. In: *Handbook of Fuel Cells* (2010).
- [26] Neyerlin, K. und Wenbin, G. e. a.: „Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007), B631–B635.
- [27] O’Hayre, R. P.: *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2009.
- [28] Göbel, M., Godehardt, M. und Schladitz, K.: „Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 355 (2017), S. 8–17.
- [29] Weber, A. und Borup, R. e. a.: „A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 161 (2014), F1254.
- [30] Kleemann, J., Finsterwalder, F. und Tillmetz, W.: „Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 190 (2009), S. 92–102.
- [31] Kleemann, J.: „Einflüsse der Gasdiffusionslage auf Leistungsdichte und Kosten der PEM-Brennstoffzelle“. Diss. Universität Ulm, 2012.
- [32] Bach, S. M.: „Neue Charakterisierungsmethoden für die Gasdiffusionslage in PEM-Brennstoffzellen vor dem Hintergrund produktionsprozessbedingter Materialschwankungen“. Diss. RWTH Aachen University, 2015.
- [33] Lai, Y.-H. und Rapaport, P.: „Channel intrusion of gas diffusion media and the effect on fuel cell performance“. In: *Journal of Power Sources* 184 (2008), S. 120–128.
- [34] Garcia-Salaberri, P. A., Vera, M. und Zaera, R.: „Nonlinear orthotropic model of the inhomogeneous assembly compression of PEM fuel cell gas diffusion layers“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 11856–11870.
- [35] Kandlikar, S. und Lu, Z. e. a.: „Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution“. In: *Journal of Power Sources* 194 (2009), S. 328–337.

- [36] Nitta, I. und Hottinen, T. e. a.: „Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer Part I. Experimental“. In: *Journal of Power Sources* 171 (2007), S. 26–36.
- [37] *GeoDict*. <https://www.geodict.com/>. Aufgerufen Dez. 2019.
- [38] Bapat, C. J. und Thynell, S. T.: „Effect of anisotropic electrical resistivity of gas diffusion layers (GDLs) on current density and temperature distribution in a Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 185 (2008), S. 428–432.
- [39] Williams, M. V., Begg, E., Bonville, L., Kunz, H. R. und Fenton, J. M.: „Characterization of Gas Diffusion Layers for PEMFC“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), A1173.
- [40] Wang, H.: „Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 115 (2003), S. 243–251.
- [41] Swamy, T., Hizir, F. E., Khandelwal, M., Kumbur, E. C. und Mench, M. M.: „Interfacial Morphology and Contact Resistance Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells“. In: *ECS Transactions*. ECS, 2009.
- [42] Swamy, T., Kumbur, E. C. und Mench, M. M.: „Characterization of Interfacial Structure in PEFCs: Water Storage and Contact Resistance Model“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), B77.
- [43] Nitta, I. und Himanen, O. e. a.: „Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer of PEM fuel cell“. In: *Electrochemistry Communications* 10 (2008), S. 47–51.
- [44] Scholz, H.: „Modellierung und Untersuchung von Flutungsphänomenen in Niedertemperatur - PEM-Brennstoffzellen“. Diss. RWTH Aachen, 2015.
- [45] Mishra, V., Yang, F. und Pitchumani, R.: „Measurement and Prediction of Electrical Contact Resistance Between Gas Diffusion Layers and Bipolar Plate for Applications to PEM Fuel Cells“. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 1 (2004), S. 2.
- [46] Avasarala, B. und Haldar, P.: „Effect of surface roughness of composite bipolar plates on the contact resistance of a proton exchange membrane fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 188 (2009), S. 225–229.

- [47] Qi, Z. und Kaufman, A.: „Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 109 (2002), S. 38–46.
- [48] Owejan, J. P., Owejan, J. E., Gu, W., Trabold, T. A., Tighe, T. W. und Mathias, M. F.: „Water Transport Mechanisms in PEMFC Gas Diffusion Layers“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), B1456.
- [49] Haußmann, J.: „Visualisierung und Optimierung von Wassertransportpfaden in Gasdiffusionslagen einer PEM-Brennstoffzelle“. Diss. Universität Ulm, 2014.
- [50] Tamari, S.: „Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles“. In: *Measurement Science and Technology* 15 (2004), S. 549–558.
- [51] Selvarani, G., Sahu, A. K., Sridhar, P., Pitchumani, S. und Shukla, A. K.: „Effect of diffusion-layer porosity on the performance of polymer electrolyte fuel cells“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2007), S. 357–362.
- [52] Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, J., Fatih, K., Zhang, J., Wang, H., Liu, Z., Abouatallah, R. und Mazza, A.: „A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell“. In: *Journal of Power Sources* 178 (2008), S. 103–117.
- [53] Park, S., Lee, J.-W. und Popov, B. N.: „Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance“. In: *Journal of Power Sources* 163 (2006), S. 357–363.
- [54] Antonacci, P., Chevalier, S., Lee, J., Ge, N., Hinebaugh, J., Yip, R., Tabuchi, Y., Kotaka, T. und Bazylak, A.: „Balancing mass transport resistance and membrane resistance when tailoring microporous layer thickness for polymer electrolyte membrane fuel cells operating at high current densities“. In: *Electrochimica Acta* 188 (2016), S. 888–897.
- [55] Becker, J., Flückiger, R., Reum, M., Büchi, F. N., Marone, F. und Stampanoni, M.: „Determination of Material Properties of Gas Diffusion Layers: Experiments and Simulations Using Phase Contrast Tomographic Microscopy“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), B1175.

- [56] Manke, I., Markötter, H., Tötze, C., Kardjilov, N., Grothausmann, R., Dawson, M., Hartnig, C., Haas, S., Thomas, D., Hoell, A., Genzel, C. und Banhart, J.: „Investigation of Energy-Relevant Materials with Synchrotron X-Rays and Neutrons“. In: *Advanced Engineering Materials* 13 (2011), S. 712–729.
- [57] Pfrang, A., Didas, S. und Tsotridis, G.: „X-ray computed tomography of gas diffusion layers of PEM fuel cells: Segmentation of the microporous layer“. In: *Journal of Power Sources* 235 (2013), S. 81–86.
- [58] Tötze, C., Gaiselmann, G., Osenberg, M., Bohner, J., Arlt, T., Markötter, H., Hilger, A., Wieder, F., Kupsch, A., Müller, B. R., Hentschel, M. P., Banhart, J., Schmidt, V., Lehnert, W. und Manke, I.: „Three-dimensional study of compressed gas diffusion layers using synchrotron X-ray imaging“. In: *Journal of Power Sources* 253 (2014), S. 123–131.
- [59] Fazeli, M., Hinebaugh, J., Fishman, Z., Tötze, C., Lehnert, W., Manke, I. und Bazylak, A.: „Pore network modeling to explore the effects of compression on multiphase transport in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 335 (2016), S. 162–171.
- [60] Wu, R., Liao, Q., Zhu, X. und Wang, H.: „Impacts of the mixed wettability on liquid water and reactant gas transport through the gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cells“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55 (2012), S. 2581–2589.
- [61] Pasaogullari, U. und Wang, C. Y.: „Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), A399.
- [62] Ihonen, J., Mikkola, M. und Lindbergh, G.: „Flooding of Gas Diffusion Backing in PEFCs“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), A1152.
- [63] Manke, I., Hartnig, C., Kardjilov, N., Messerschmidt, M., Hilger, A., Strobl, M., Lehnert, W. und Banhart, J.: „Characterization of water exchange and two-phase flow in porous gas diffusion materials by hydrogen-deuterium contrast neutron radiography“. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 244101.
- [64] Nam, J. H. und Kaviani, M.: „Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003), S. 4595–4611.

- [65] Jeng, K. T., Lee, S. F., Tsai, G. F. und Wang, C. H.: „Oxygen mass transfer in PEM fuel cell gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 138 (2004), S. 41–50.
- [66] Flückiger, R., Freunberger, S. A., Kramer, D., Wokaun, A., Scherer, G. G. und Büchi, F. N.: „Anisotropic, effective diffusivity of porous gas diffusion layer materials for PEFC“. In: *Electrochimica Acta* 54 (2008), S. 551–559.
- [67] Bruggeman, D. A. G.: „Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen“. In: *Annalen der Physik* 416 (1935), S. 636–664.
- [68] LaManna, J. M. und Kandlikar, S. G.: „Determination of effective water vapor diffusion coefficient in pemfc gas diffusion layers“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 5021–5029.
- [69] Ozden, A., Shahgaldi, S., Li, X. und Hamdullahpur, F.: „A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 74 (2019), S. 50–102.
- [70] Mariani, M., Latorrata, S., Patrignani, S., Stampino, P. G. und Dotelli, G.: „Characterization of novel graphene-based microporous layers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells operating under low humidity and high temperature“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020), S. 7046–7058.
- [71] Ziegler, C. und Gerteisen, D.: „Validity of two-phase polymer electrolyte membrane fuel cell models with respect to the gas diffusion layer“. In: *Journal of Power Sources* 188 (2009), S. 184–191.
- [72] Litster, S., Sinton, D. und Djilali, N.: „Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 154 (2006), S. 95–105.
- [73] Chapuis, O., Prat, M., Quintard, M., Chane-Kane, E., Guillot, O. und Mayer, N.: „Two-phase flow and evaporation in model fibrous media“. In: *Journal of Power Sources* 178 (2008), S. 258–268.

- [74] Hussaini, I. S. und Wang, C. Y.: „Dynamic water management of polymer electrolyte membrane fuel cells using intermittent RH control“. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 3822–3829.
- [75] Benziger, J., Nehlsen, J., Blackwell, D., Brennan, T. und Ltescu, J.: „Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells“. In: *Journal of Membrane Science* 261 (2005), S. 98–106.
- [76] Morgan, J. M. und Datta, R.: „Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance“. In: *Journal of Power Sources* 251 (2014), S. 269–278.
- [77] Baker, D. und Caulk, D. e. a.: „Measurement of oxygen transport resistance in PEM fuel cells by limiting current methods“. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), B991–B1003.
- [78] Sinha, P. K., Mukherjee, P. P. und Wang, C.-Y.: „Impact of GDL structure and wettability on water management in polymer electrolyte fuel cells“. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), S. 3089.
- [79] Alink, R. und Gerteisen, D.: „Modeling the Liquid Water Transport in the Gas Diffusion Layer for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using a Water Path Network“. In: *Energies* 6 (2013), S. 4508–4530.
- [80] Bazylak, A.: „Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review“. In: *International journal of hydrogen energy* 34 (2009), S. 3845–3857.
- [81] Ince, U. U., Markötter, H., Ge, N., Klages, M., Haußmann, J., Göbel, M., Scholta, J., Bazylak, A. und Manke, I.: „3D classification of polymer electrolyte membrane fuel cell materials from in-situ X-ray tomographic datasets“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020), S. 12161–12169.
- [82] Ji, M. und Wei, Z.: „A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells“. In: *Energies* 2 (2009), S. 1057–1106.
- [83] Muirhead, D., Banerjee, R., George, M. G., Ge, N., Shrestha, P., Liu, H., Lee, J. und Bazylak, A.: „Liquid water saturation and oxygen transport resistance in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers“. In: *Electrochimica Acta* 274 (2018), S. 250–265.

- [84] Niblett, D., Mularczyk, A., Niasar, V., Eller, J. und Holmes, S.: „Two-phase flow dynamics in a gas diffusion layer - gas channel - microporous layer system“. In: *Journal of Power Sources* 471 (2020), S. 228427.
- [85] Ma, X., Zhang, X., Yang, J., Zhuge, W. und Shuai, S.: „Impact of gas diffusion layer spatial variation properties on water management and performance of PEM fuel cells“. In: *Energy Conversion and Management* 227 (2021), S. 113579.
- [86] Wang, X., Ma, Y., Gao, J., Li, T., Jiang, G. und Sun, Z.: „Review on water management methods for proton exchange membrane fuel cells“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021), S. 12206–12229.
- [87] Kusoglu, A. und Weber, A. Z.: „New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers“. In: *Chemical Reviews* 117 (2017), S. 987–1104.
- [88] Mennola, T., Noponen, M., Kallio, T., Mikkola, M. und Hottinen, T.: „Water balance in a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell“. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004), S. 31–36.
- [89] Tanuma, T., Kawamoto, M. und Kinoshita, S.: „Effect of Properties of Hydrophilic Microporous Layer (MPL) on PEFC Performance“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), F499–F503.
- [90] Aoyama, Y., Tabe, Y., Nozaki, R., Suzuki, K., Chikahisa, T. und Tanuma, T.: „Analysis of Water Transport inside Hydrophilic Carbon Fiber Microporous Layers with High-Performance Operation in PEFC“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018), F484–F491.
- [91] Simon, C., Endres, J., Nefzger-Loders, B., Wilhelm, F. und Gasteiger, H. A.: „Interaction of Pore Size and Hydrophobicity/Hydrophilicity for Improved Oxygen and Water Transport through Microporous Layers“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2019), F1022–F1035.
- [92] Göbel, M., Kirsch, S., Schwarze, L., Schmidt, L., Scholz, H., Haußmann, J., Klages, M., Scholta, J., Markötter, H., Alwashdeh, S., Manke, I. und Müller, B. R.: „Transient limiting current measurements for characterization of gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 402 (2018), S. 237–245.
- [93] Caulk, D. A. und Baker, D. R.: „Heat and Water Transport in Hydrophobic Diffusion Media of PEM Fuel Cells“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), B1237.

- [94] Bernhard, D., Kadyk, T., Krewer, U. und Kirsch, S.: „How platinum oxide affects the degradation analysis of PEM fuel cell cathodes“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021), S. 13791–13805.
- [95] Battrell, L., Patel, V., Zhu, N., Zhang, L. und Anderson, R.: „Imaging of the desaturation of gas diffusion layers by synchrotron computed tomography“. In: *Journal of Power Sources* 416 (2019), S. 155–162.
- [96] Vásárhelyi, L., Kónya, Z., Kukovecz, Á. und Vajtai, R.: „Microcomputed tomography-based characterization of advanced materials: a review“. In: *Materials Today Advances* 8 (2020), S. 100084.
- [97] Markötter, H., Alink, R., Haußmann, J., Dittmann, K., Arlt, T., Wieder, F., Tötze, C., Klages, M., Reiter, C., Riesemeier, H., Scholta, J., Gerteisen, D., Banhart, J. und Manke, I.: „Visualization of the water distribution in perforated gas diffusion layers by means of synchrotron X-ray radiography“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 7757–7761.
- [98] Redenbach, C., Rack, A., Schladitz, K., Wirjadi, O. und Godehardt, M.: „Beyond imaging: on the quantitative analysis of tomographic volume data“. In: *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)* 103 (2012), S. 217–227.
- [99] Douissard, P. A., Cecilia, A., Rochet, X., Chapel, X., Martin, T., van de Kamp, T., Helfen, L., Baumbach, T., Luquot, L., Xiao, X., Meinhardt, J. und Rack, A.: „A versatile indirect detector design for hard X-ray microimaging“. In: *Journal of Instrumentation* 7 (2012), P09016–P09016.
- [100] Ostadi, H., Rama, P., Liu, Y., Chen, R., Zhang, X. X. und Jiang, K.: „3D reconstruction of a gas diffusion layer and a microporous layer“. In: *Journal of Membrane Science* 351 (2010), S. 69–74.
- [101] Altendorf, H.: „3D Morphological Analysis and Modeling of Random Fiber Networks“. Diss. l'École nationale supérieure des mines de Paris, Technische Universität Kaiserslautern, 2011.
- [102] Holzer, L., Pecho, O., Schumacher, J., Marmet, P., Stenzel, O., Büchi, F., Lamibrac, A. und Münch, B.: „Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part I: effect of compression and anisotropy of dry GDL“. In: *Electrochimica Acta* 227 (2017), S. 419–434.

- [103] Lee, H., Choi, C.-W., Kang, K.-W. und Jin, J.-W.: „A Study on the Evaluation of Effective Properties of Randomly Distributed Gas Diffusion Layer (GDL) Tissues with Different Compression Ratios“. In: *Applied Sciences* 10 (2020), S. 7407.
- [104] Haußmann, J., Markötter, H., Alink, R., Bauder, A., Dittmann, K., Manke, I. und Scholta, J.: „Synchrotron radiography and tomography of water transport in perforated gas diffusion media“. In: *Journal of Power Sources* 239 (2013), S. 611–622.
- [105] Zenyuk, I. V., Parkinson, D. Y., Hwang, G. und Weber, A. Z.: „Probing water distribution in compressed fuel-cell gas-diffusion layers using X-ray computed tomography“. In: *Electrochemistry Communications* 53 (2015), S. 24–28.
- [106] Eller, J., Roth, J., Marone, F., Stampanoni, M. und Büchi, F. N.: „Operando Properties of Gas Diffusion Layers: Saturation and Liquid Permeability“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2016), F115–F126.
- [107] Nagai, Y., Eller, J., Hatanaka, T., Yamaguchi, S., Kato, S., Kato, A., Marone, F., Xu, H. und Büchi, F. N.: „Improving water management in fuel cells through microporous layer modifications: Fast operando tomographic imaging of liquid water“. In: *Journal of Power Sources* 435 (2019), S. 226809.
- [108] Görner, W., Hentschel, M. P., Müller, B. R., Riesemeier, H., Krumrey, M., Ulm, G., Diete, W., Klein, U. und Frahm, R.: „BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 467-468 (2001), S. 703–706.
- [109] Lee, J., Hinebaugh, J. und Bazylak, A.: „Synchrotron X-ray radiographic investigations of liquid water transport behavior in a PEMFC with MPL-coated GDLs“. In: *Journal of Power Sources* 227 (2013), S. 123–130.
- [110] Hartnig, C., Manke, I., Kuhn, R., Kleinau, S., Goebbels, J. und Banhart, J.: „High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 188 (2009), S. 468–474.
- [111] Krüger, P., Markötter, H., Haußmann, J., Klages, M., Arlt, T., Banhart, J., Hartnig, C., Manke, I. und Scholta, J.: „Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells“. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 5250–5255.

-
- [112] Eller, J., Rosen, T., Marone, F., Stampanoni, M., Wokaun, A. und Büchi, F. N.: „Progress in In Situ X-Ray Tomographic Microscopy of Liquid Water in Gas Diffusion Layers of PEFC“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), B963.
- [113] Markötter, H., Manke, I., Kuhn, R., Arlt, T., Kardjilov, N., Hentschel, M. P., Kupsch, A., Lange, A., Hartnig, C., Scholta, J. und Banhart, J.: „Neutron tomographic investigations of water distributions in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks“. In: *Journal of Power Sources* 219 (2012), S. 120–125.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Reaktionsgleichungen und Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle	3
2.2	Aufbau und Funktionsweise einer PEM Einzelbrennstoffzelle (UnitCell). Abdruck mit Genehmigung der Volkswagen AG.	4
2.3	Strom-Spannungskennlinie einer PEM Brennstoffzelle, Darstellung der verschiedenen Spannungsverluste in unterschiedlichen Stromdichtebe- reichen: (A) Aktivierungsbereich, (B) Arbeitsbereich, (C) Stofftrans- portlimitierter Bereich.	9
3.1	a) - d) Mikroskopieaufnahmen von GDL-Substrat und MPL, e) 3D Rekonstruktion Vlies GDL (Freudenberg H14C7), f) 3D Rekonstruktion Papier GDL (SGL 28BC). Abdruck von [28] mit Genehmigung des Elsevier-Verlages.	14
3.2	Schematische Darstellung Kanal/GDL. Die Länge der blauen Pfeile geben qualitativ den Anpressdruck der GDL/MPL auf die CCM wider.	17
3.3	Charakterisierung des IP- und des TP-Widerstandes (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).	18
3.4	Thermische TP Materialwiderstände und Kontaktwiderstände in Ab- hängigkeit vom Anpressdruck (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).	20
3.5	Lichtmikroskop-Untersuchung und Analyse der Oberflächentopografie für zwei GDL Konzepte (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).	21
3.6	Porengrößenverteilung aus Quecksilberporosimetrie (SGL Papier GDL: 28BC, Freudenberg Vlies GDL: H14C7).	22

3.7	Mechanismen des Wasseraustrages innerhalb einer GDL in Abhängigkeit des Sättigungszustandes des GDL-Substrates, beschrieben als Funktion des Wasserpartialdruckes (p_{H_2O}) und des Wassersättigungsdampfdruckes (p_s).	26
3.8	Wassertransportmechanismen in einer Brennstoffzelle, mit elektroosmotischem Transport von der H_2 Anode zur O_2 Kathode und der Fick'schen Rückdiffusion von der Kathode zur Anode. In der Kathode wird Wasser über die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) gebildet.	28
3.9	a) Simulation des Temperaturverlaufes für zwei Belastungszustände und der Wasser- und Sättigungsdampfdruck ortsverteilt in der UnitCell mit zugehörigen Funktionsschichten b) Abschätzung der ortsverteilt Flüssigwasserkondensation im Lastzustand.	30
4.1	a) Bladder-Hardware für die untersuchte Einzelzelle. b) Serpentin Flussfeld mit 5 cm^2 aktiver Zellfläche.	34
4.2	Auszug der Benutzeroberfläche Fuelcon TESTWORK [®] mit Verfahrensfließbild zur Einzelzellen-Charakterisierung.	35
4.3	Gemessene Polarisationskurven zur Bestimmung der Grenzstromdichte nach SLC Verfahren von Caulk and Baker [93].	36
4.4	Gemessener Sauerstofftransportwiderstand als Funktion des Grenzstromes bei Variation der Sauerstoffkonzentration nach SLC Verfahren von Caulk and Baker [93]. Im Bild ist die jeweilige Sauerstoffkonzentration jedes Messpunktes in % (Trockengas-Basis) angegeben.	38
4.5	a) SLC Methode nach [93]. Für jede Sauerstoffkonzentration wird der Strom schrittweise bis zum Grenzstrom erhöht. b) Bei der TLC Methode wird ein Lastpunkt konditioniert und für 10 Sekunden der Grenzstrompunkt (0,2 V) eingestellt.	40
4.6	a) Fixierte GDL Probe auf Halterung. b) 3D Rekonstruktion der 28BC GDL von SGL ($500 \times 500 \times 250\ \mu\text{m}$). c) 3D Rekonstruktion H14C7 GDL von Freudenberg ($500 \times 500 \times 200\ \mu\text{m}$).	42

-
- 4.7 a) Schematische Darstellung der Zellhardware mit Strahlengang, b) Zellhardware auf Drehvorrichtung, c) Zellquerschnitt mit 2 Kanälen (μ CT Abbildung). Abdruck von [92] mit Genehmigung des Elsevier-Verlages. 45

A Anhang

A.1 Veröffentlichungsliste

1. Göbel*, M., Godehardt, M. und Schladitz, K. „Multi-scale structural analysis of gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 355 (2017), S. 8-17.
2. Alrwashdeh, S., Manke, I., Markötter, H., Klages, M., Göbel, M., Haußmann, J., Scholta, J. und Banhart, J. „In Operando Quantification of Three-Dimensional Water Distribution in Nanoporous Carbon-Based Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells“. In: *American Chemical Society Nano* 11 (2017), S. 5944-5949.
3. Göbel*, M., Kirsch, S., Schwarze, L., Schmidt, L., Scholz, H., Haußmann, J., Klages, M., Scholta, J., Markötter, H., Alrwashdeh, S., Manke, I. und Müller, B.R. „Transient limiting current measurements for characterization of gas diffusion layers“. In: *Journal of Power Sources* 402 (2018), S. 237-245.
4. Ince, U., Markötter, H., Ge, N., Klages, M., Haußmann, J., Göbel, M., Scholta, J., Bazylak, A. und Manke, I. „3D classification of polymer electrolyte membrane fuel cell materials from in-situ X-ray tomographic datasets“. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020), S. 12161-12169.

*Korrespondierender Autor

A.2 Patente

1. Schmidt, L., Göbel, M., Stiefel M. und Ronnenberg, J.: „Membrane electrode unit for a fuel cell, and fuel cell“, US Patent 10,991,965, erteilt am 27. April 2021 (eingereicht am 10. August 2016).
2. Schmidt, L., Göbel, M.: „Flow body gas diffusion layer unit for a fuel cell, fuel cell stack, fuel cell system and motor vehicle“, DE Patentanmeldung DE102016200802A1, veröffentlicht am 27. Juli 2017 (eingereicht am 21. Januar 2016).