

Institut für Chemie
Studiengang Fachmaster Chemie

**Optimierung des Wassermanagements von
Brennstoffzellen mit anionenleitender
Membran zur Ermöglichung einer
anwendungsnahen Betriebsweise**

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

Vorgelegt von Kevin Obermann

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Michael Wark

Zweitgutachterin: Dr.-Ing. Corinna Harms

Oldenburg, den 04.08.2022

Danksagungen

An erster Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei Prof. Dr. Michael Wark für die Betreuung und Begutachtung dieser Masterarbeit bedanken.

An zweiter Stelle möchte ich mich bei Dr.-Ing. Corinna Harms für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die vielen hilfreichen Diskussionen und Anregungen und der Bereitstellung des Themas bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Claudia Käding für die großartige und engagierte Betreuung im Labor sowie die vielen intensiven Diskussionen und Hilfestellungen.

Zudem möchte ich Henrike Schmies für die Durchführung der mikro-Computertomographie Untersuchungen sowie Jana Ewert für die Durchführung der ICP-MS Analysen danken. Außerdem danke ich Julian Lorenz, Sebastian Bragulla und Julia Müller-Hülstede für die hilfreichen fachlichen Diskussionen und Anregungen.

Des Weiteren danke ich dem gesamten Oldenburger DLR - Institut für Technische Thermodynamik, das mich durch den Großteil meines Studiums während meiner Tätigkeit als Studentische Hilfskraft als auch in meinen beiden Abschlussarbeiten begleitet hat und meinen Werdegang sowie meine beruflichen Wertevorstellungen sehr geprägt hat. Für die Möglichkeit viele Jahre in diesem großartigen Team gearbeitet haben zu dürfen empfinde ich tiefe Dankbarkeit.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, auf die ich mich immer verlassen kann und mir während meines Studiums mit Rat und Tat zur Seite standen.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Ziel der Arbeit	2
3	Grundlagen.....	3
3.1	Grundlagen von Brennstoffzellen	3
3.2	Funktion, Aufbau und Herausforderungen der Brennstoffzelle mit anionenleitender Membran	5
3.3	Steuerung des Wassermanagements von Brennstoffzellen mit anionenleitender Membran über dessen Komponenten.....	8
3.3.1	Einfluss der anionenleitenden Membran	8
3.3.2	Einfluss der Katalysatorschicht.....	13
3.3.3	Einfluss der Mikroporösen Schicht	15
3.3.4	Einfluss der Gasdiffusionslage	17
3.4	Steuerung des Wassermanagements von Brennstoffzellen mit anionenleitender Membran über dessen Betriebsbedingungen.....	18
3.4.1	Einfluss der Befeuchtung der Betriebsgase.....	18
3.4.2	Einfluss des Volumenstroms der Betriebsgase	19
3.4.3	Einfluss der Betriebstemperatur	19
3.5	Elektrochemische Charakterisierungsmethoden.....	21
3.5.1	Spannungs-Stromdichte-Kennlinien	21
3.5.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	24
4	Experimenteller Teil.....	27
4.1	Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten.....	27
4.1.1	Katalysatorsuspensionsherstellung	28
4.1.2	Beschichtungsverfahren.....	29
4.1.3	Bestimmung der Katalysatorbeladungen der Membran-Elektroden-Einheiten	30
4.1.4	Ionenaustausch der Membran-Elektroden-Einheiten.....	32
4.2	Elektrochemische Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten am Einzelzellen-Teststand.....	33
4.2.1	Konditionierung	35
4.2.2	Aufnahme von Polarisationskurven	36
4.2.3	Bestimmung des Polymerelektrolytwiderstandes per Elektrochemischer Impedanzspektroskopie.....	36
4.3	Bestimmung der Dicke und Porosität von Gasdiffusionslagen per Mikro-Computertomographie	37
5	Auswertung und Diskussion.....	39
5.1	Entwicklung des Verfahrens zur Optimierung der Befeuchtung der Betriebsgase.....	39
5.1.1	Grundlegender Aufbau des Taupunktoptimierungs-Verfahrens....	40
5.1.2	Konditionierungsanpassung – Einfluss von CO ₂	42

5.1.3	Entwicklung des Taupunktscreening-Verfahrens.....	50
5.2	Anwendung des Taupunktscreenings.....	54
5.2.1	Funktionsweise des Taupunktscreenings für hohe Taupunkte	54
5.2.2	Anwendung des Taupunktscreenings für hohe Taupunkte auf die GDL-Materialvariation.....	57
5.2.3	Entwicklung des Taupunktscreenings für tiefe Taupunkte	65
5.2.4	Anwendung des Taupunktscreenings für tiefe Taupunkte auf die GDL-Materialvariation.....	67
5.2.5	Abschließende Diskussion der GDL-Materialvariationen im Taupunktscreening.....	75
5.2.6	Anwendung des Taupunktscreenings auf Variation des PTFE- Gehalts der Katalysatorschicht	80
5.2.7	Anwendung des Taupunktscreenings auf Variation der Kompression der MEA.....	82
6	Zusammenfassung.....	86
7	Ausblick.....	90
	Literatur.....	93
	Abkürzungsverzeichnis	96
	Symbolverzeichnis	98
	Anhang.....	99

1 Einleitung

Brennstoffzellen gelten als ideales Energiekonversionssystem, um die chemische Energie regenerativer Brennstoffe ohne Schadstoffausstoß und mit hoher Effizienz in elektrische Energie umzuwandeln.^[1] Die Brennstoffzelle mit protonenleitender Membran (engl. proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) hat bereits die Marktreife erlangt.^[2] Allerdings wird die breite Kommerzialisierung durch hohe Produktionskosten gehindert, besonders aufgrund des Platinkatalysators sowie der fluorierten Nafion[®]-Protonenaustausch-Membran (engl. proton exchange membrane, PEM).^[3-4] In den letzten Jahren hat daher besonders die Brennstoffzelle mit anionenleitender Membran (engl. anion exchange membrane fuel cell, AEMFC) einen Anstieg des Forschungsinteresses erfahren, da sie eine potentiell kostengünstigere Alternative zur PEMFC darstellt.^[5-6] Sie bietet unter anderem den Vorteil, dass im alkalischen Milieu günstigere Materialien aufgrund höherer chemischer Stabilität zugänglich sind. So können statt des Platins Nichtedelmetallkatalysatoren wie beispielsweise Nickel verwendet werden.^[1, 5-6] Auch für Bipolarplatten und weitere Zellkomponenten kann auf günstigere Materialien zurückgegriffen werden.^[1, 5-6] Des Weiteren sind Anionenaustausch-Membranen (engl. anion exchange membrane, AEM) günstiger in der Herstellung, da sie nicht auf fluorierten Materialien basieren.^[1, 6] Um mit PEMFCs und anderen Energiekonversionssystemen konkurrieren zu können, müssen allerdings noch einige Herausforderungen auf diesem Forschungsgebiet bewältigt werden.^[1] Neben der geringen anionischen Leitfähigkeit und der Degradationsanfälligkeit von AEMs gilt das Wassermanagement von AEMFCs als kritischer Faktor, da ein größeres intrinsisches Wasserungleichgewicht zwischen den Halbzellen besteht.^[1, 5] Einerseits kann ein zu hoher Wassergehalt der Halbzellen zum Fluten der Elektroden und somit zu Massentransportlimitierungen führen, andererseits kann ein zu geringer Wassergehalt zur Unterversorgung der Kathode mit Eduktwasser sowie zur Dehydratisierung der AEM führen.^[1, 5] Dies hat wiederum eine geringere anionische Leitfähigkeit sowie Degradationseffekte zur Folge.^[1, 5] Aufgrund des schwierigen Wassermanagements von AEMFCs werden diese in der Literatur fast ausschließlich bei deutlich höheren Volumenströmen der Betriebsgase betrieben, als die elektrochemischen Reaktionen stöchiometrisch benötigen würden. Dadurch soll vor allem überschüssiges, flüssiges Wasser aus der Zelle ausgetragen werden, um ein Verstopfen der Gaskanäle zu vermeiden und so das Wassermanagement der AEMFC im Gleichgewicht halten zu können.^[1, 5, 7]

2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Masterarbeit ist es, das Wassermanagement von AEMFCs über Betriebsparameter und Materialkomponentenauswahl zu optimieren und ein tieferes Verständnis von deren Auswirkungen auf das Wassermanagement in gegenseitiger Beeinflussung zu erlangen. Dies soll langfristig dazu beitragen, durch ein optimiertes Wassermanagement von AEMFCs den unökonomischen, hohen Volumenstrom der Betriebsgase reduzieren zu können und so die Betriebsweise von AEMFCs ökonomischer und damit anwendungsnäher zu machen.

Im Laufe der Arbeit sollen Parameteroptimierungen der Betriebsweise und der Materialkomponenten von AEMFCs vorgenommen werden, die auf eine Manipulation des Wassermanagements der Zelle abzielen. Ihr Einfluss soll anschließend durch die Charakterisierung des elektrochemischen Leistungsverhaltens der Zellen am Teststand beurteilt werden. Zusätzlich soll der ohmsche Widerstand der Zelle, der annähernd gleichgesetzt werden kann mit dem ionischen Widerstand der Polymerelektrolytkomponenten, per Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (engl. electrochemical impedance spectroscopy, EIS) untersucht werden, um das Fluten oder Austrocknen der Elektroden näher beurteilen zu können.

Es soll zunächst ein Verfahren zur Optimierung der Befeuchtung der Betriebsgase von AEMFCs entwickelt werden. Ziel ist es, eine automatisierte Taupunktoptimierungsprozedur über ein Teststandsskript zu entwickeln, die bei jeder Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly, MEA) mit variierten Materialkomponenten erneut durchfahren werden soll, um so die relativen Feuchten (engl. relative humidity, RH) der Gase optimal an die veränderten Bedingungen des Wassermanagements anzupassen.

Nachfolgend soll die Hydrophobie der Porennetzwerke der Gasdiffusionsschicht (engl. gas diffusion layer, GDL) und der Katalysatorschicht (engl. catalyst layer, CL) optimiert werden. Dazu soll die Applikation einer mikroporösen Schicht (engl. microporous layer, MPL) sowie die Modifikation des PTFE-Anteils der GDL und der CL an der Anode oder Kathode getestet und ihr Einfluss auf das Wassermanagement bzw. etwaiges Fluten oder Austrocknen der Elektroden untersucht werden.

3 Grundlagen

Zum besseren Verständnis der Thematik dieser Arbeit sollen im Folgenden die theoretischen Grundlagen unter Verwendung einschlägiger Literatur genauer erörtert werden, auf deren Erkenntnisse und Diskussionen sich diese Arbeit stützt. Zunächst werden die Grundlagen von Brennstoffzellen, insbesondere von AEMFCs erläutert und anschließend näher auf das Wassermanagement von AEMFCs und die in der Literatur bereits bekannten Möglichkeiten eingegangen, wie dieses manipuliert und optimiert werden kann.

3.1 Grundlagen von Brennstoffzellen

Die Brennstoffzelle stellt ein galvanisches Element dar, das die chemische Energie eines Brennstoffes, meist Wasserstoff, und eines davon räumlich getrennten Oxidationsmittels, meist Luft oder reiner Sauerstoff, über eine elektrochemische Reaktion in elektrische Energie umwandelt.^[8-10] Diese direkte, elektrochemische Umwandlung, auch als kalte Verbrennung bezeichnet, bietet einige Vorteile. Es entstehen zum einen keine umweltschädlichen Abfallprodukte, sondern neben Abwärme nur Wasser als Produkt der Gesamtreaktion.^[10] Zum anderen ist ein weiterer entscheidender Vorteil der grundsätzlich höhere Wirkungsgrad im Vergleich zu konventionellen Stromerzeugungssystemen. Da die Energiewandlung keinen thermischen Zwischenschritt erfordert, ist die Brennstoffzelle nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt, wie es bei Wärmekraftmaschinen der Fall ist.^[8-10] Abbildung 1 zeigt den Wirkungsgrad von Brennstoffzellen im Vergleich zum Carnot-Wirkungsgrad.

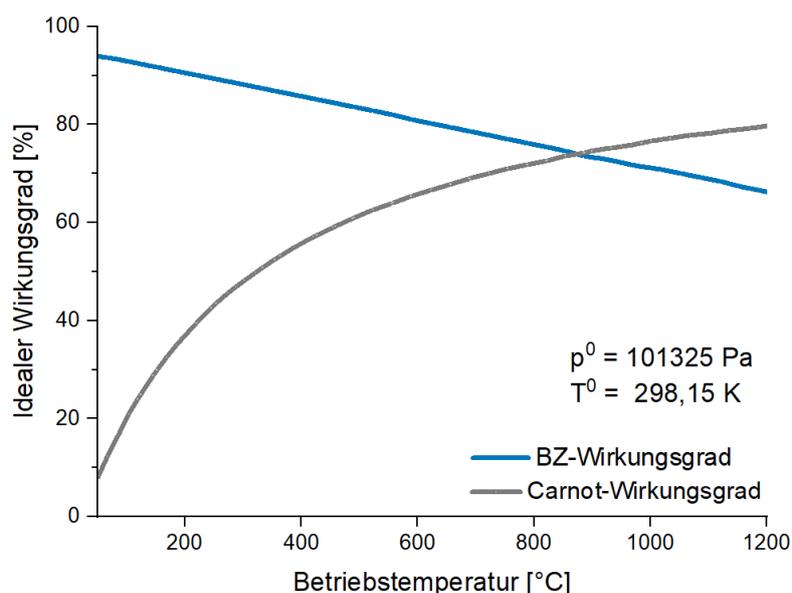


Abbildung 1: Vergleich Brennstoffzellen- und Carnot-Wirkungsgrad, nach Eide^[8]

Der Wirkungsgrad für Brennstoffzellen nimmt mit steigender Temperatur linear ab und unterschreitet den Carnot-Wirkungsgrad erst ab einer Temperatur von 900 °C, bezogen auf den unteren Heizwert. Dies verdeutlicht das Potential der Nutzung von Brennstoffzellen vor allem im Niedertemperaturbereich wie bei der Hausenergieversorgung und dem Automobilbetrieb.^[8] Ein weiterer Vorteil der Brennstoffzelle ist ihr hoher Wirkungsgrad im Teillastbereich, wodurch ihre Attraktivität für die mobile Anwendung weiter steigt.^[10]

Die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen unterscheiden sich hinsichtlich des verwendeten Elektrolyten. Den kommerziell erfolgreichsten Typ der Brennstoffzellen stellt zurzeit die Brennstoffzelle mit festem Polymer-Elektrolyten dar (engl. polymer electrolyte fuel cell, PEFC), der sich sowohl für die Hausversorgung als auch den Automobilbetrieb eignet.^[3, 8, 11] Die Vorteile, die sie gegenüber anderen Brennstoffzellentypen bieten, sind vor allem ihre hohe Leistungsdichte, eine kompakte Bauweise, die Möglichkeit des Betriebs mit Umgebungsluft und dem festen Elektrolyten, der im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten eine Leckage ausschließt, nicht verbraucht wird und die Korrosion anderer Komponenten reduziert. Ein gutes Kaltstartverhalten und die möglichen moderaten Arbeitstemperaturen von 50 °C bis 80 °C bilden ebenfalls vorteilhafte Eigenschaften.^[8, 12]

Die PEFCs unterteilen sich wiederum in zwei Unterkategorien, die PEMFC und die AEMFC. Die PEMFC bildet dabei den am weitesten entwickelten Typ unter den PEFCs, da mit ihr zufriedenstellend hohe Leistungsdichten sowie Langzeitstabilitäten erreicht werden und somit bereits Brennstoffzellenfahrzeuge und -heizungen in großem Maßstab produziert werden und erhältlich sind.^[2, 12-13] Allerdings stehen die hohen Herstellungskosten einem breiten kommerziellen Erfolg der PEMFC im Weg. Der Herstellungsprozess der in Niedertemperatur-PEMFCs meist verwendeten, fluorierten Nafion[®]-Membranen ist verhältnismäßig komplex und weist auch durch die relativ teuren Rohmaterialien hohe Produktionskosten auf.^[1, 3-4, 6] Vor allem aber das als Katalysator verwendete Platin, für das es im sauren Milieu bisher kaum Alternativen gibt, treibt die Produktionskosten von PEMFCs in die Höhe.^[1, 3-4, 12]

Daher ist die potentiell kostengünstigere AEMFC in den letzten Jahren immer mehr ins Zentrum des Forschungsinteresses gerückt.^[1, 5-6, 14] Diese bietet diverse Vorteile gegenüber den PEMFCs, die unter anderem im folgenden Kapitel näher erläutert werden sollen.

3.2 Funktion, Aufbau und Herausforderungen der Brennstoffzelle mit anionenleitender Membran

Die AEMFC besitzt, ebenso wie die PEMFC, einen Polymer-Elektrolyten, der neben der räumlichen Trennung der Betriebsgase für den ionischen Ladungstransport zwischen den Halbzellen zuständig ist. Im Gegensatz zur PEMFC werden bei der AEMFC allerdings statt Protonen Hydroxid-Ionen durch die Membran transportiert. Das sich daraus ergebende, alkalische Milieu bringt im Gegensatz zum sauren Milieu der PEMFC einige Vorteile mit sich.

Die Kinetik der Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction, ORR) ist im Gegensatz zur PEMFC unter alkalischen Bedingungen begünstigt.^[1, 6, 15] Die für die ORR benötigte Überspannung wird dadurch reduziert, was letztendlich in einer höheren Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage, OCV) mündet.^[1, 15] Ebenfalls begünstigt die schnellere Kinetik die Katalyse der ORR, wodurch einerseits potentiell geringere Katalysatorbeladungen nötig sind, sich aber auch die Möglichkeit ergibt, kostengünstigere Nichtedelmetallkatalysatoren wie Nickel oder Cobalt zu verwenden, die im alkalischen Milieu im Gegensatz zur PEMFC chemisch stabil sind.^[1, 6, 12, 14, 16-17] Neben den potentiell günstigeren Katalysatoren ergeben sich weitere wirtschaftliche Vorteile hinsichtlich der weiteren Zellkomponenten. Anionenleitende Membranen (engl. anion exchange membranes, AEM) können günstiger hergestellt werden, da die benötigten Rohmaterialien weniger kostenintensiv sind und die Syntheserouten oft einfacher und effizienter sind.^[1, 6, 12, 14] Ebenso für Bipolarplatten und andere Zellkomponenten kann aufgrund der höheren chemischen Stabilität unter alkalischen Bedingungen auf günstigere Materialien zurückgegriffen werden.^[1, 5-6, 12]

Lange jedoch erreichten AEMFCs bei weitem nicht die Leistungsdichten und Langzeitstabilitäten der PEMFCs. Dies wurde vor allem auf die Eigenschaften der anionenleitenden Membranen zurückgeführt. Der Diffusionskoeffizient von Hydroxid-Ionen ist vier Mal geringer als von Protonen, wodurch die Ionenleitfähigkeit der AEMs grundsätzlich geringer ist als von PEMs.^[18] Des Weiteren ist die chemische Stabilität von vielen anionenleitenden, funktionellen Gruppen, die in AEMs verwendet werden, grundsätzlich niedriger als die der Sulfonsäuregruppen, die in den Nafion[®]-Membranen als protonenleitende funktionelle Gruppe genutzt werden.^[15, 18] Der Großteil der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der AEMFCs bemühte sich daher in der Vergangenheit um die

Entwicklung von AEMs mit guten Langzeitstabilitäten und hohen ionischen Leitfähigkeiten.^[1, 6, 14] In den letzten Jahren sind jedoch signifikante Fortschritte auf dem Forschungsgebiet der AEMFCs sowohl hinsichtlich der Elektroden- als auch der AEM-Optimierung gemacht worden. Dadurch können diese mittlerweile mit den Leistungsdichten der PEMFCs konkurrieren.^[5-6, 19-20] Eine weitere Kommerzialisierung von AEMFCs erfordert allerdings die Erhöhung der Langzeitstabilitäten von AEMs sowie ein ausgeprägteres Verständnis und die gezielte Kontrolle des Wassermanagements von AEMFCs.^[14, 20-21] Letzteres stellt ein größeres Problem als bei PEMFCs dar. Der Grund dafür, sowie der Aufbau und die Funktionsweise einer AEMFC soll anhand von Abbildung 2 verdeutlicht werden.

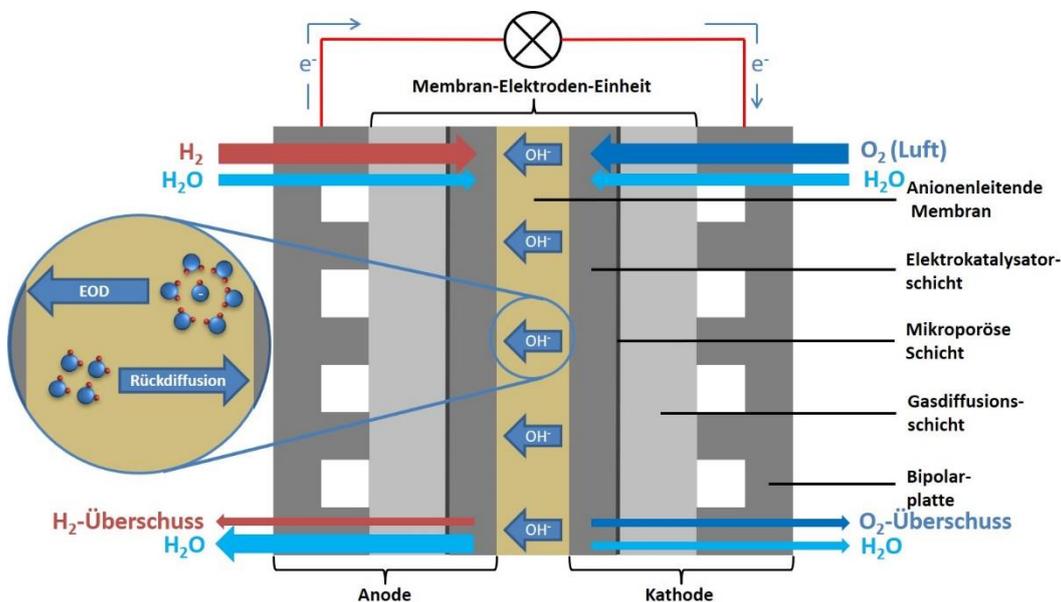


Abbildung 2: Aufbau einer AEMFC

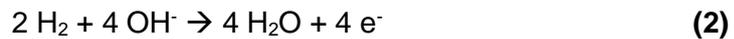
Im Zentrum der AEMFC befindet sich die anionenleitende Membran. Diese trennt die Anode von der Kathode und ermöglicht den Ionentransport zwischen den Halbzellen. Des Weiteren spielt sie für die Wassergehaltsbalance zwischen den Halbzellen eine entscheidende Rolle, indem durch den elektro-osmotischen Zug (engl. electro-osmotic drag, EOD) Wasser zusammen mit den Ionen von der Kathode zur Anode transportiert wird.^[1, 5] Ebenso erfolgt ein diffusiver Wassertransport von der Anode zur Kathode aufgrund des Wassergradienten zwischen den Halbzellen.^[1, 5] Direkt an die Membran angrenzend befinden sich die Elektrokatalysatorschichten, bestehend aus einem porösen Netzwerk eines Katalysators, der meist auf einem Trägermaterial appliziert ist, und einem ionenleitenden Polymer, auch Ionomer genannt, das meistens ähnlich oder gleich

dem Polymer der Membran ist.^[10, 22] In dieser Schicht finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Über ein in die Bipolarplatten eingelassenes Flowfield werden die Betriebsgase auf die GDLs verteilt.^[10, 22] Diese wiederum sorgen zusammen mit den MPLs für eine gleichmäßige Verteilung auf die CLs.^[10, 22] Dort strömen die Betriebsgase durch die porösen Gaskanäle zu den aktiven Zentren des Katalysators und reagieren an der Drei-Phasen-Grenze zwischen Gasleitpfaden, elektronischen Leitpfaden und ionischen Leitpfaden gemäß ihrer jeweiligen Halbzellenreaktionen, die nachfolgend erläutert werden.^[10, 22]

An der kathodenseitigen Drei-Phasen-Grenze wird Sauerstoff reduziert, indem dieser mit Wasser unter Aufnahme von Elektronen zu Hydroxid-Ionen nach Gleichung **(1)** reagiert. Die Hydroxid-Ionen wandern anschließend aufgrund des elektrostatischen Gradientens durch den Polymer-Elektrolyten zur Anode.



An der anodenseitigen Drei-Phasen-Grenze wird Wasserstoff oxidiert (engl. hydrogen oxidation reaction, HOR), indem dieser mit Hydroxid-Ionen zu Wasser nach Gleichung **(2)** reagiert. Die dabei freiwerdenden Elektronen fließen aufgrund des Potentialgradienten zwischen den Halbzellen über den externen Stromkreis zur Kathode.



Als Gesamtreaktion ergibt sich somit Gleichung **(3)**, wobei neben Wasser als Produkt elektrische Energie sowie ein nennenswerter Teil thermische Energie entsteht.^[15]



Bei näherer Betrachtung der Halbzellenreaktionen **(1)** und **(2)** wird deutlich, inwiefern das Wassermanagement bei AEMFCs einen größeren Einflussfaktor darstellt als bei PEMFCs. Während bei PEMFCs im Zuge der ORR pro Mol Sauerstoff lediglich zwei Mol Wasser an der Kathode generiert werden, entstehen bei AEMFCs pro Mol Sauerstoff an der Anode vier Mol Wasser. Zusätzlich werden an der Kathode zwei Mol Wasser konsumiert. Dieses signifikant größere Ungleichgewicht des Wassergehalts der beiden Halbzellen verdeutlicht die

Notwendigkeit das Wassermanagement von AEMFCs gezielt zu kontrollieren und zu optimieren.^[5, 14] Zum einen muss ein Fluten der CLs und GDLs vermieden werden, um den Gastransport zu den aktiven Zentren aufrecht zu erhalten.^[5, 14] Zum anderen muss allerdings auch eine Austrocknung der Halbzellen vermieden werden, da Wasser als Edukt bei der ORR dient. Zudem muss der Polymer-Elektrolyt ausreichend hydratisiert werden, um dessen Ionenleitfähigkeit aufrecht zu erhalten und die Degradation im hydratisierten Zustand zu reduzieren.^[5, 14] Der Grat zwischen Austrocknung und Fluten der Halbzellen ist schmal. Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit bereits einige Forschungsbemühungen betrieben, wie das Wassermanagement von AEMFCs gezielt gesteuert werden kann. Die folgenden Kapitel 3.3 und 3.4 geben einen detaillierten Überblick über die Beeinflussung des Wassermanagements von AEMFCs.

3.3 Steuerung des Wassermanagements von Brennstoffzellen mit anionenleitender Membran über dessen Komponenten

Im Folgenden sollen die Eigenschaften der Komponenten einer AEMFC erläutert werden, die für das Wassermanagement relevant sind und Möglichkeiten vorgestellt werden, wie das Wassermanagement von AEMFCs über die Eigenschaften der einzelnen Komponenten beeinflusst und gesteuert werden kann.

3.3.1 Einfluss der anionenleitenden Membran

Die AEM trennt in der AEMFC die Anode von der Kathode und erfüllt mehrere Aufgaben. Sie dient als elektrischer Isolator sowie als Gasseparator zwischen den Halbzellen und ermöglicht den Anionen- und Wasseraustausch zwischen Anode und Kathode.^[10, 15, 22] Zur Steigerung der Leistungsfähigkeit der AEMFC muss die AEM unter alkalischen Bedingungen eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit sowie mechanische und chemische Stabilität aufweisen.^[15, 23] Weil diese Faktoren abhängig von dem Hydratationsgrad der AEM sind, der in dieser Arbeit über die Befeuchtung der Gase beeinflusst wurde, soll im Folgenden ein tieferer Einblick in die Eigenschaften von AEMs gegeben werden.

Die generelle Struktur von AEMs besteht in der Regel aus einem Polymer-Rückgrat und damit verbundenen Seitenketten, die die funktionellen Gruppen beinhalten, die letztendlich die ionenleitenden Pfade in der Membran bilden. Die meist verwendete funktionelle Gruppe in AEMs ist die kationische quaternäre Ammoniumgruppe (engl. quaternary ammonium, QA), weil sie relativ einfach synthetisiert werden kann und eine vergleichsweise hohe

Ionenaustauschkapazität (engl. ion exchange capacity, IEC) zulässt.^[23] Um eine hohe Ionenleitfähigkeit der AEM erreichen zu können, benötigt die AEM eine möglichst hohe IEC und damit eine möglichst hohe Dichte an funktionellen Gruppen.^[15] Allerdings führt eine höhere IEC in der Regel zu einer erhöhten Wasseraufnahme und damit zum Quellen der Membran, wodurch die mechanische Stabilität der AEM stark reduziert werden kann.^[1, 15]

QAs können unter alkalischen Bedingungen verschiedenen Degradationsmechanismen unterliegen. So zeigten zum Beispiel Dekel et al., dass Trimethylbenzylammonium-Gruppen (engl. trimethylbenzyl ammonium, TMBA)) unter alkalischen Bedingungen chemisch stabiler sind als Triethylbenzylammonium-Gruppen (engl. triethylbenzyl ammonium, TEBA), da sie nach verschiedenen Mechanismen degradieren (siehe Abbildung 3).^[24]

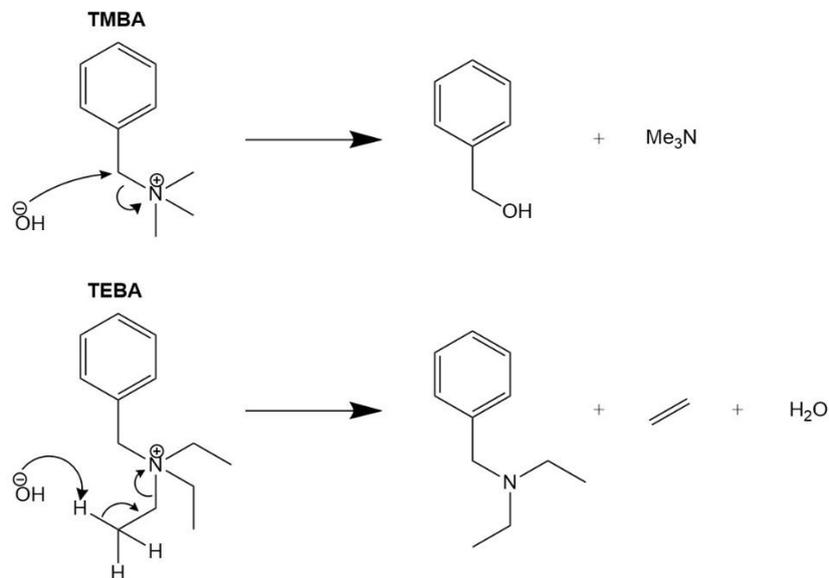


Abbildung 3: Degradationsmechanismen von quaternären Ammoniumgruppen^[24]

TMBA wird von Hydroxid-Ionen in einer nukleophilen Substitution zweiter Ordnung (S_N2) am α-Kohlenstoffatom angegriffen, wo hingegen TEBA von Hydroxid-Ionen in einer schnelleren Hoffmann-Eliminierung am β-Kohlenstoffatom angegriffen wird.^[14, 24-25]

Neben der Art der funktionellen Gruppe spielt ebenfalls der Hydratationsgrad der AEM eine entscheidende Rolle für die Anfälligkeit einer chemischen Degradationsreaktion (siehe Abbildung 4).

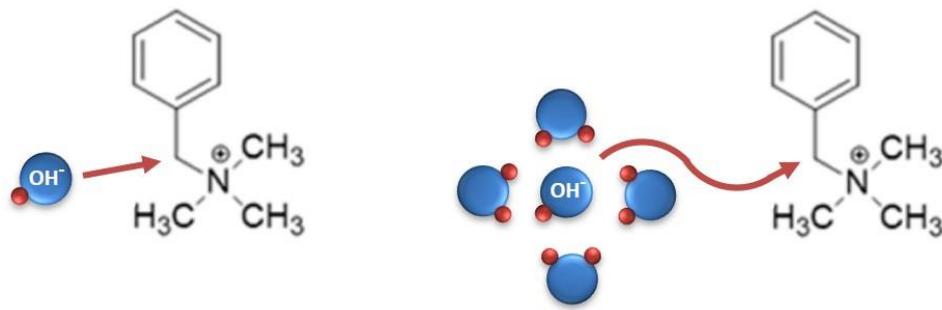


Abbildung 4: Sterische Hinderung des nukleophilen Angriffs durch die Hydrathülle des Hydroxid-Ions^[24]

So zeigten Dekel et al. ebenfalls, dass TMBA unter dehydratisierten Bedingungen deutlich anfälliger für Degradationen ist als unter hydratisierten Bedingungen ist, weil die Hydrathülle um das Hydroxid-Ion den nukleophilen Angriff auf das α -Kohlenstoffatom sterisch hindert.^[24]

Aber nicht nur die Degradationsanfälligkeit, sondern auch die ionische Leitfähigkeit ist stark abhängig von dem Hydratationsgrad der Membran. Ziv et al. stellten beispielsweise fest, dass die kommerziell erhältliche AEM FAA-3 von FUMATECH eine zehnfache ionische Leitfähigkeit zeigt, wenn diese bei 90 % RH anstatt bei 50 % RH der Betriebsgase charakterisiert wird.^[26]

Es wird angenommen, dass der Ionentransport in AEMs analog zum Protonentransport in PEMs erfolgt, da deren Ionenleitfähigkeit gleichermaßen von der Befeuchtung der Gase und der Temperatur beeinflusst wird.^[15] Abbildung 5 stellt schematisch die Mechanismen dar, nach denen Hydroxid-Ionen durch die AEM transportiert werden.

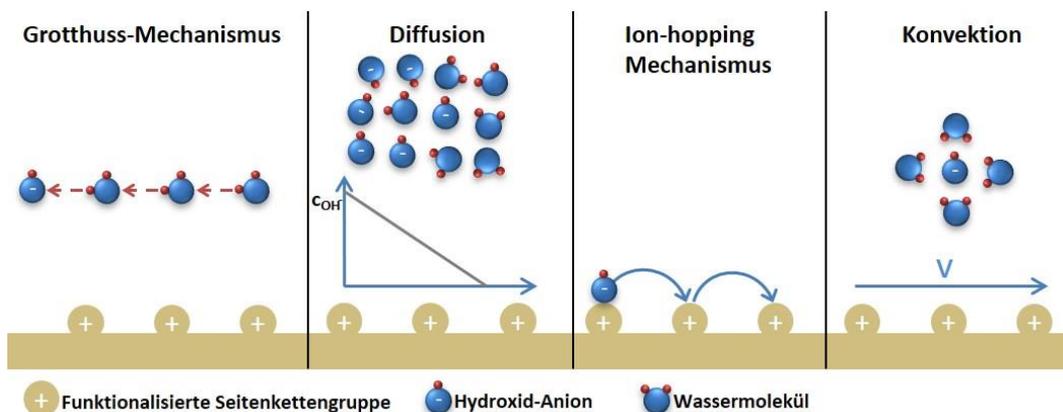


Abbildung 5: Transportmechanismen von Anionen durch AEMs, nach Merle^[15]

Wie bereits beschrieben, bilden die funktionellen Gruppen der Membran Ionenleitpfade aus, entlang derer die Anionen durch die Membran transportiert

werden. Diese Ionenleitpfade beinhalten hauptsächlich Wasser, das unter anderem die funktionellen Gruppen und die Anionen hydratisiert. Ist der Hydratationsgrad der Membran hoch genug, beinhalten diese Ionenleitpfade zudem auch freies, ungebundenes Wasser.^[14] Als dominanter Transportmechanismus wird der Grotthuss-Mechanismus angesehen, bei dem jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung in eine kovalente Bindung umgewandelt wird und auf diese Weise das Hydroxid-Ion in Form eines Protonen-Lochs durch die Membran transportiert wird.^[15, 27] Diese Form des Protonen-Hoppings funktioniert analog zum Grotthuss-Mechanismus in PEMs, bei denen statt Hydroxid-Ionen Oxonium (H_3O^+)-Ionen transportiert werden.^[15, 27] Bei dieser Analogie lässt sich die fundamental geringere Leitfähigkeit von Hydroxid-Ionen leicht erklären. Während bei PEMs lediglich die relativ schwache OH-Bindung eines Oxonium-Ions gebrochen werden muss, um ein Proton auf das nächste Wassermolekül springen zu lassen, muss bei AEMs die relativ stabile OH-Bindung eines Wassermoleküls gebrochen werden, um ein Proton auf das nächste Hydroxid-Ion springen zu lassen.^[27] Darüber hinaus reagieren die Hydroxid-Ionen bei Kontakt der AEM zur Umgebungsluft mit dem darin enthaltenen Kohlenstoffdioxid zu Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Ionen. Da diese nicht am Grotthuss-Mechanismus teilnehmen können, verringert der Kontakt von AEMs mit Kohlenstoffdioxid die Ionenleitfähigkeit dramatisch.^[15, 27] Ebenso wie Hydroxid-Ionen werden Carbonat- und Hydrogencarbonationen in hydratisierter Form durch Konvektion aufgrund von hydraulischem Druck oder durch Diffusion aufgrund eines Konzentrations- oder elektrischen Potentialgradientens durch die Membran transportiert.^[15, 27] Dem Ion-hopping Mechanismus wird dagegen eine untergeordnete Rolle zugeschrieben, weil die funktionellen Gruppen der Membran als auch die Anionen durch eine Hydrathülle abgeschirmt werden, sodass eine direkte Interaktion der beiden Spezies miteinander erschwert wird.^[15]

Neben dem Anionentransport ist der Wassertransport eine sehr wichtige Aufgabe der Membran. Bei AEMFCs ist dies von besonderer Bedeutung, da im Vergleich zu den PEMFCs das Wasserungleichgewicht zwischen den Halbzellen grundsätzlich größer ist und dieses unter anderem durch den Wassertransport durch die Membran ausgeglichen werden kann. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, wird durch die Membran Wasser in beide Richtungen transportiert. Durch den elektro-osmotischen Zug werden Wassermoleküle in Form einer Hydrathülle mit den Anionen mittransportiert. In entgegengesetzter Richtung findet ebenfalls eine Rückdiffusion des Wassers von der Anode zur Kathode statt (siehe Abbildung 2).

Während die Transportmechanismen des Wassers von der Kathode zur Anode über den elektro-osmotischen Zug mit den Anionentransportmechanismen durch Diffusion und Konvektion verknüpft sind, bestehen zwei weitere Modelle für den Transport von Wasser durch Rückdiffusion, also von der Anode zur Kathode.^[14-15]

Das erste Modell wird vorzugsweise bei geringeren Hydratationsgraden der Membran angewendet, z.B. wenn die Membran nur in Kontakt mit gasförmigem Wasser steht und die RH des Betriebsgases unter 100 % liegt. Es beschreibt die hydratisierte Membran als eine homogene Phase, in der das Wasser aufgrund und entlang eines Konzentrations- bzw. chemischen Potentialgradienten transportiert wird.^[14] Das zweite Modell findet vorwiegend bei höheren Hydratationsgraden der Membran Anwendung, z.B. wenn die Membran in Kontakt mit flüssigem Wasser steht. Aufgrund des höheren Wassergehalts kommt es in der Membran zu einer Phasentrennung zwischen den hydrophoben Bereichen des Polymers und dem Wasser. Dies führt zur Ausbildung von wassergefüllten Kanälen. Die Rückdiffusion des Wassers wird in diesem Fall hauptsächlich durch einem hydraulischen Druckunterschied zwischen den Halbzellen verursacht.^[14]

Die Rolle der Rückdiffusion des Wassers durch die Membran ist von tragender Bedeutung, da sie in der Lage ist das Ungleichgewicht des Wassergehalts von Anode und Kathode auf direkte Weise auszugleichen.^[14, 27] Bei AEMFCs ist die Anode vorwiegend in Gefahr geflutet zu werden. Im Zuge der HOR (Gl. 2) wird an der Anode Wasser produziert, welches in flüssiger Form die Gaskanäle verstopfen und zu Massentransportlimitierungen führen kann. Im Gegensatz dazu kommt es an der Kathode leichter zu Austrocknungseffekten, weil Wasser im Zuge der ORR (Gl. 1) konsumiert wird. Dies wiederum kann zur Dehydratisierung des Ionomernetzwerkes und der Membran führen, wodurch dessen Ionenleitfähigkeit stark beeinträchtigt wird. Zudem kommt es zu Massentransportlimitierungen des Wassers als Edukt der ORR. Über eine möglichst hohe Rate an Rückdiffusion des Wassers durch die Membran können diese Limitierungen minimiert werden. Es wird davon ausgegangen, dass der größte Teil des Wassers, das als Edukt in der ORR an der Kathode konsumiert wird, aus der Rückdiffusion stammt.^[1] Eriksson et al. konnten zeigen, dass bei der Tokuyama A201 AEM zwei Drittel des durch die HOR produzierten Wassers über die Rückdiffusion zur Kathode transportiert werden. Dies übersteigt sogar die in der ORR konsumierte Menge an Wasser. Dadurch zeigt sich, dass bei einer ausreichend hohen Rückdiffusion und angemessenen Befeuchtung der Betriebsgase nie die Austrocknung der Kathode, sondern nur das Fluten der Elektroden ein limitierender Faktor des

Wassermanagements sein kann.^[14] Die Höhe der Rückdiffusion des Wassers kann dabei als direkte Funktion der Ionenleitfähigkeit als auch der Dicke der Membran angesehen werden.^[1, 27] Ein weit verbreiteter Ansatz in der aktuellen Forschung ist die Erhöhung der Rückdiffusion über möglichst dünne Membranen, da der Massentransferwiderstand für die Wasserdiffusion ungefähr dem Verhältnis von Membrandicke zum Diffusionskoeffizienten des Wassers entspricht.^[1] Um eine möglichst hohe Rückdiffusion zu gewährleisten, wurde daher in dieser Arbeit die dünnste verfügbare Schichtdicke der verwendeten AEM gewählt.

In der Literatur wurde bereits hoher Forschungsaufwand an AEMs betrieben, um ein Optimum aus hoher Ionenleitfähigkeit, dünnen Membranschichtdicken und hohem Wassertransport bei gleichzeitigem Schutz vor chemischer Degradation und mechanischer Destabilisierung zu finden. Dennoch sind weitere Forschungstätigkeiten auf diesem Feld notwendig, um die AEMFC der Kommerzialisierung näher zu bringen.^[6, 20]

3.3.2 Einfluss der Katalysatorschicht

Die CLs grenzen direkt an die Membran und beherbergen die eigentlichen Reaktionszentren, an denen die jeweiligen Halbzellenreaktionen stattfinden. Sie bestehen aus mehreren Komponenten, die jeweils verschiedene Funktionen besitzen. Das nach wie vor meist verwendete Elektrokatalysatormaterial ist Platin oder Platinmischkatalysatoren wie Platin-Ruthenium, die auch in dieser Arbeit verwendet werden. Es dient zur Absenkung der Aktivierungsenergie der Halbzellenreaktionen, indem die Eduktgase auf dem Katalysator adsorbiert werden, wodurch es zum Bruch derer Molekülbindung kommt.^[10] Entscheidend für eine hohe katalytische Aktivität ist dabei nicht die Masse, sondern die elektrochemisch aktive Oberfläche des Katalysators. Daher wird dieser meistens in Form von Nanopartikeln (2 – 5 nm Durchmesser) auf einem Trägermaterial wie Kohlenstoff in Form eines feinen Pulvers (Primärpartikel 10 - 40 nm Durchmesser) mit ebenfalls sehr hoher Oberfläche appliziert.^[10, 28-29] Der Träger verhindert die Sinterung der Nanopartikel und sorgt zudem für eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators in der CL. Die Kohlenstoffpartikel bilden die Perkolationspfade in der CL, über die der Katalysator mit dem externen Stromkreis verbunden ist. Zur Gewährleistung des Ionentransportes zu den aktiven Katalysatorzentren befindet sich darüber hinaus in der CL ein Ionomer, das ein Netzwerk aus Ionenleitpfaden ausbildet.^[10, 28] Im Herstellungsprozess der CL wird das Ionomer und das Elektrokatalysatormaterial meist mit einem oder mehreren Lösemitteln vermischt und anschließend auf die Membran oder die Gasdiffusionslage aufgetragen. Durch

das Verdampfen des Lösemittels im nachfolgenden Trocknungsprozess erhält die CL eine gewisse Porosität. Die infolgedessen entstandenen Gaskanäle gewähren einerseits den Eduktgasen Zugang zu den aktiven Zentren des Katalysators und bilden andererseits Transportwege für flüssiges Wasser.^[10, 22]

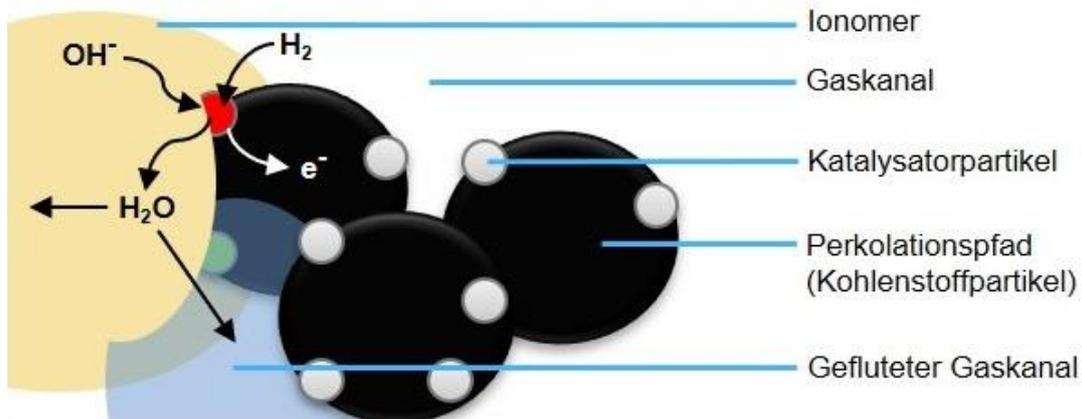


Abbildung 6: Drei-Phasen-Grenze der Anode der AEMFC

Die Halbzellenreaktionen können nur an den Teilen der Oberfläche des Katalysators ablaufen, die ionisch leitend mit dem Ionomernetzwerk sowie elektrisch leitend mit den Perkolationspfaden des Kohlenstoffnetzwerkes verbunden sind und zu denen die Eduktgase über die Gaskanäle Zugang haben.^[10, 28] Ausschließlich der in Abbildung 6 rot dargestellte Katalysatorpartikel ist chemisch aktiv, da er an der Drei-Phasen-Grenze liegt. Das hier entstehende Produktwasser kann entweder per Rückdiffusion durch das Ionomer abtransportiert oder in den Gaskanal abgegeben werden. Im Falle einer verstärkten Akkumulation können zuvor chemisch aktive Katalysatorpartikel, die grundsätzlich an einer Drei-Phasen-Grenze liegen, durch das Wasser vom Gaszugang abgeschnitten werden und dadurch inaktiv bleiben (dargestellt als grüner Katalysatorpartikel in Abbildung 6). Dieses Phänomen wird allgemein als Elektrodenfluten bezeichnet und muss durch ein geeignetes Wassermanagement der Zelle unterbunden werden.

Da in den CLs das Wasser produziert und konsumiert wird, ist es ein weit verbreiteter Ansatz das Wassermanagement der Zelle über die Eigenschaften der CL zu optimieren. Grundsätzlich muss eine Abwägung zwischen optimierten Bedingungen zur Vermeidung von Elektrodenfluten bei gleichzeitig geringen Spannungsverlusten durch Ohmsche Widerstände sowie hoher Katalysatorausnutzung gefunden werden.^[1]

Um das Elektrodenfluten zu verringern, kann beispielsweise die Porosität der CL durch einen höheren Anteil an Kohlenstoff erhöht werden, da die Poren sich zwischen den Kohlenstoffpartikeln befinden. Der Gasraum in der CL wird dadurch anteilig größer, wodurch Poren weniger schnell geflutet werden können und es den Gasen erleichtert wird die aktiven Katalysatorzentren zu erreichen.^[30-31] Auch hier muss eine Abwägung des Katalysator:Ionomer:Kohlenstoff-Verhältnisses gefunden werden, da bei zu geringen Anteilen an Ionomer oder Katalysator die Ohmschen- oder Ladungstransferwiderstände zum leistungslimitierenden Faktor werden können, was durch ein optimales Wassermanagement alleine nicht ausgeglichen werden kann.^[30-31]

Statt die Porosität der CL zu erhöhen besteht außerdem die Möglichkeit, die Hydrophobie der CL durch Einbau von Polytetrafluorethylen (PTFE) zu optimieren. Dies führt an der Anode und der Kathode zu unterschiedlichen Effekten. In einer Simulationsstudie zeigten Huo et al., dass eine geringe Hydrophobie der CL der Kathode die Rückdiffusion des Wassers durch die Membran erhöht. Auf diese Weise können das Anodenfluten und die Dehydratisierung der Kathode verringert werden.^[32] Weitere Studien haben gezeigt, dass eine höhere Hydrophobie der CLs zu einem besserem Austrag von Wasser aus der Zelle führt und dadurch insbesondere das Anodenfluten reduziert werden kann.^[33-34] Allerdings muss auch hier eine Abwägung gefunden werden, da PTFE als Isolator die Perkolations- und Ionenleitpfade unterbrechen kann und dadurch die elektrische sowie ionische Leitfähigkeit der CL verringert.^[33-34]

3.3.3 Einfluss der Mikroporösen Schicht

Die MPL ist eine optionale Komponente einer GDL. Im Falle, dass eine mikroporöse Schicht verwendet wird, grenzt sie direkt an die CL. Sie besteht aus einem feinen Kohlenstoffpulver (z.B. Carbon Black), das mit einem hydrophoben Binder, meist PTFE, vermischt und anschließend auf einer Gasdiffusionsschicht appliziert wird.^[35-36] MPLs haben kleinere Poren als GDLs (10 – 100 nm vs. 10 – 50 µm) und sind in der Regel hydrophober aufgrund ihres höheren PTFE-Anteils.^[36] Die Aufgaben der MPL sind unter anderem ein guter elektrischer Kontakt zwischen CL und GDL, eine einheitliche Verteilung der Reaktionsgase auf die CLs sowie die Beeinflussung des Wassertransports innerhalb der Elektrode.^[35-36]

Versuche bei PEMFCs zeigten, dass die Verwendung von MPLs das Elektrodenfluten mindern kann.^[36-37] Daher wurde analog versucht, auch bei AEMFCs mithilfe von MPLs das Wassermanagement zu kontrollieren. Die genaue Funktionsweise der MPL war allerdings lange nicht vollkommen aufgeklärt.^[36-37] Grundsätzlich gilt die MPL als eine Barriere für flüssiges Wasser.^[1, 38-39] Dadurch kann sie in der GDL akkumuliertes, flüssiges Wasser zurückhalten und ein Fluten der CLs verhindern.^[36] Aufgrund ihrer planaren Oberfläche liegt eine MPL deutlich dichter an der CL an als eine GDL und bietet somit weniger Freiräume zwischen CL und MPL. Auf diese Weise wird die Akkumulation von flüssigem Wasser an der Oberfläche der CL minimiert. Dies führt dazu, dass das in der CL der Anode produzierte Wasser aufgrund des sich bildenden hydraulischen Drucks vermehrt durch die Membran in Form von Rückdiffusion zur Kathode transportiert wird.^[37] Der Einfluss der MPL auf der Kathodenseite ist in der Literatur sehr umstritten. Auch hier hindert die MPL flüssiges Wasser (z.B. aus der Befeuchtung der Gase) an der Penetration der Katalysatorschicht. Da dies gegebenenfalls zu Austrocknungseffekten an der Kathode führen kann, empfehlen viele Studien die Verwendung einer MPL ausschließlich auf der Anodenseite.^[32, 40-41] Wie Eriksson et al. allerdings zeigen konnten, kann die Kathode bei Verwendung einer AEM mit ausreichend guten Wassertransporteigenschaften alleine über die Rückdiffusion mehr Wasser erhalten als in der ORR konsumiert wird.^[14] Daher muss die Verwendung einer MPL an der Kathode nicht zwangsweise negative Effekte haben. Diese These wird ebenfalls von den Ergebnissen von Truong et al. sowie Deng et al. gestützt, die sich mit der Funktion der MPL beschäftigten. Die höchsten Leistungen der AEMFCs konnten in diesen Studien unter Verwendung von MPLs an der Anode und der Kathode erzielt werden.^[39, 42] Allerdings wurde zugleich deutlich, dass die anodenseitige Verwendung einer MPL einen größeren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zellen hat. Gegenteilige Ergebnisse erhielten hingegen Kaspar et al., bei denen die Verwendung einer MPL an der Anode im Vergleich zur Verwendung keiner MPLs zu Leistungseinbußen führte. Als Erklärungsansatz wird beschrieben, dass die Poren der MPL durch das in der Schicht enthaltene PTFE verstopft und somit der Abtransport des Wassers an der Anode gehindert würde.^[38] Es ist aufgrund dieser widersprüchlichen Aussagen in der Literatur davon auszugehen, dass eine pauschale Aussage über den Einsatz einer MPL nicht getroffen werden kann. Der Einfluss der MPL ist vermutlich abhängig vom Zusammenspiel mit den anderen Zellkomponenten und den Betriebsbedingungen.

3.3.4 Einfluss der Gasdiffusionslage

Die GDL befindet sich zwischen der Bipolarplatte und der CL und besteht meist aus Kohlenstofffasern mit einer Porengröße von 10 – 50 µm, einer Porosität von 60 – 90 % sowie einer Dicke von 50 – 450 µm, die während des Verpressens in der Zelle allerdings um 10 – 40 % abnehmen kann.^[36] Sie soll die Betriebsgase homogen auf die CL verteilen und benötigt dazu eine hohe Gaspermeabilität.^[36, 42] Außerdem leitet sie die Elektronen aus den Halbzellreaktionen zum äußeren Stromkreis und sollte dazu eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen.^[36, 42]

Bezüglich des Wassermanagements spielt die GDL eine wichtige Rolle. Über sie wird überschüssiges Wasser aus der Zelle transportiert, das ansonsten die Gaszufuhr zur CL blockiert. Gleichzeitig muss durch die GDL genügend Wasser zur ausreichenden Hydratisierung des Polymers und Eduktversorgung der Kathode in der Zelle zurückgehalten werden.^[1, 42] Zu diesem Zweck kann die Hydrophobie der GDL über eine PTFE-Behandlung optimiert und an die jeweiligen Bedingungen angepasst werden. Eine höhere Hydrophobie erleichtert dem Gasstrom den Austrag von flüssigem Wasser durch Scherkräfte.^[42] Es ist allerdings in der Literatur umstritten, welcher PTFE-Gehalt für GDLs an der Anode und Kathode als optimal anzusehen ist. Omasta et al. zeigten, dass das Elektrodenfluten durch einen PTFE-Anteil von 5 Gew.-% der GDLs ohne MPL an Anode und Kathode im Gegensatz zu keinem PTFE verringert werden konnte.^[5] Truong et al. untersuchten die optimale Hydrophobie der GDL bei Verwendung einer MPL durch asymmetrische Variation des PTFE-Anteils der GDL an Anode und Kathode. Die höchsten Leistungen der MEAs konnten bei Verwendung eines PTFE-Anteils von 30 Gew.-% an beiden Elektroden erhalten werden.^[42] Dazu widersprüchliche Ergebnisse erhielten Kaspar et al., die ebenfalls den optimalen PTFE-Anteil der GDL bei Verwendung keiner MPL untersuchten. Sie kamen zu dem Schluss, dass auch schon geringe Mengen an PTFE in der GDL zu Leistungseinbußen führen, da es die Poren verkleinere bzw. blockiere und somit den Wassertransport erschwert statt erleichtert. Der PTFE-Anteil der kathodenseitigen GDL zeigte dabei jedoch kaum einen Einfluss auf die Leistung.^[38] Ähnlich wie zum Einfluss der MPL lässt sich somit anscheinend keine pauschale Aussage zum optimalen PTFE-Anteil einer GDL treffen. Vielmehr scheint dies vom Zusammenspiel mit anderen Wassermanagement beeinflussenden Parametern abzuhängen. Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluss des PTFE-Anteils der GDL, die Verwendung einer MPL und die Befeuchtung der Gase in Kombination untersucht.

3.4 Steuerung des Wassermanagements von Brennstoffzellen mit anionenleitender Membran über dessen Betriebsbedingungen

Im Folgenden sollen die Möglichkeiten erläutert werden, wie das Wassermanagement von AEMFCs über die Parameter der Betriebsweise kontrolliert werden kann.

3.4.1 Einfluss der Befeuchtung der Betriebsgase

Die Betriebsgase Wasserstoff und Sauerstoff bzw. Luft werden üblicherweise befeuchtet, indem sie fein zerstäubt durch einen beheizten Wassertank geleitet werden, um eine definierte RH der Gase einzustellen.^[43] Dies ist notwendig, da das Produktwasser aus der Zellreaktion in der Regel nicht zur angemessenen Hydratisierung des Polymers und Eduktversorgung der Kathode ausreicht.^[43] Das Wassermanagement der Zelle kann über die Befeuchtung der Gase direkt beeinflusst werden, da nicht nur der Eintrag, sondern vor allem der Austrag von Wasser aus der Zelle stark von der RH der Gase abhängig ist. Umso tiefer die eingestellte RH des Gases beim Eintritt in die Zelle ist, desto mehr Wasser kann es beim Durchströmen der jeweiligen Elektrode aufnehmen, austragen und somit ein eventuelles Fluten der Elektroden mindern. Eine zu geringe RH der Gase kann bei einer Zelle mit einem moderaten bis niedrigen Wassergehalt allerdings dazu führen, dass hydratisierte ionenleitende Polymerkomponenten dehydratisiert werden und es somit zu Austrocknungseffekten kommt. Die RH der Gase sollte daher sorgsam gewählt werden, um den Wassergehalt der Zelle auf dem schmalen Grat zwischen Fluten und Austrocknen balancieren zu können. Allerdings wird die optimale RH der Gase von vielen anderen Betriebsparametern wie der Stromdichte (und damit der Menge des produzierten Produktwassers), Temperatur und Druck der Zelle beeinflusst und ist daher nicht trivial einzustellen.^[1]

^{44]} Selbst die Eigenschaften der verwendeten Zellkomponenten haben signifikanten Einfluss auf die optimale RH der Gase. Omasta et al. untersuchten die asymmetrische Befeuchtung von Anode und Kathode und fanden ein Optimum zum Erreichen der maximalen Leistungsdichte bei einer RH von 87 % an der Anode und 79 % an der Kathode bei Verwendung von GDLs mit 0 % PTFE-Anteil. Beim Wechsel zu GDLs mit 5 % PTFE-Anteil verschoben sich die optimierten RHs zu 75 % an der Anode und 85 % an der Kathode. Allerdings führt vermutlich ebenfalls die höhere Leistungsdichte und damit die höhere Wasserproduktion, die bei Verwendung von GDLs mit PTFE erreicht werden konnte, zur Verschiebung der optimalen Befeuchtungen.^[5] Auch die Wassertransporteigenschaften der AEM

haben starken Einfluss auf die optimalen RHs der Gase. Umso ausgeprägter die Rückdiffusion des Wassers durch die Membran ist, desto mehr verschiebt sich die optimale Befeuchtung der Anode zu feuchteren und der Kathode zu trockeneren Bedingungen.^[1]

3.4.2 Einfluss des Volumenstroms der Betriebsgase

Der Volumenstrom der Betriebsgase bestimmt in erster Linie, in welchem stöchiometrischen Verhältnis die Zellreaktion mit Edukten versorgt wird. Dabei werden die Elektroden in der Regel mit deutlich überstöchiometrischen Mengen an Eduktgasen versorgt, als sie tatsächlich in der Zellreaktion umsetzen. Neben der Sicherstellung der ausreichenden Versorgung der aktiven Katalysatorzentren mit Eduktgasen dient dies vor allem dem Austrag von überschüssigem, flüssigem Wasser aus der Zelle. Oshiba et al. als auch Omasta et al. konnten deutlich zeigen, dass hohe Flussraten der Betriebsgase nötig sind, um bei hoher Stromdichte der Zelle ein Fluten der Anode und gegebenenfalls auch der Kathode zu vermeiden. Bei geringen Stromdichten und damit niedriger Wasserproduktion hatte die Flussrate der Betriebsgase jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Leistung der Zellen.^[5, 7] Omasta et al. lieferten dazu einen interessanten Erklärungsansatz. Aufgrund des hohen Volumenstroms stellt sich entlang des Serpentinflussfeldes in der Bipolarplatte ein signifikanter Druckgradient ein. Dadurch bewegt sich das Gas nicht nur entlang des Flussfeldes, sondern fließt ebenfalls über die Serpentinbahn hinüber und durch einen Teil der GDL sowie CL. Dabei verdrängt es akkumuliertes, flüssiges Wasser und transportiert dieses zum Ausgang der Zelle.^[5] Ökonomisch sind hohe Flussraten der Betriebsgase allerdings nicht sinnvoll, da überschüssiger Brennstoff im Falle ausbleibender Rezyklisierung verloren geht. Des Weiteren wird die Flussrate der Gase durch die Membranschichtdicke limitiert. Diese wird zugunsten einer hohen Rückdiffusion möglichst gering gewählt. Da dünnere Membranen eine höhere Gaspermeabilität aufweisen, kommt es bei höheren Flussraten zu einem stärkeren Gasdurchtritt und damit zu Mischpotentialen und Spannungsverlusten.^[1]

3.4.3 Einfluss der Betriebstemperatur

Die Betriebstemperatur einer AEMFC hat eine entscheidende Wirkung auf das Leistungsverhalten der Zelle, da sie mehrere Faktoren beeinflusst. Bei erhöhter Temperatur wird die Elektrodenkinetik begünstigt und die Membran sowie das Ionomer stärker hydratisiert, wodurch wiederum die Ionenleitfähigkeit sowie die Wassertransporteigenschaften verbessert werden.^[45-46] Dies führt in der Regel zu einer signifikant höheren Zellspannung bei gleicher Stromdichte und somit zu einer

Leistungssteigerung der AEMFC. Des Weiteren kann über eine höhere Temperatur auch das Wassermanagement positiv beeinflusst werden. Omasta et al. zeigten, dass durch Erhöhung der Betriebstemperatur von 60 °C auf 70 °C Massentransportlimitierungen, die bei einer Zellspannung zwischen 0,6 – 0,2 V auftraten, drastisch gesenkt werden konnten. Sie führten dies darauf zurück, dass sich bei erhöhter Temperatur ein höherer Anteil des Wassers in der Gasphase befindet. Dadurch kommt es in den Poren der GDL sowie der CL weniger zu Verstopfungen durch flüssiges Wasser. Zudem ist der Austrag von überschüssigem Wasser in der Gasphase durch den Betriebsgasstrom deutlich schneller. Die Gefahr von Austrocknungseffekten durch zu starken Austrag von Wasser aus der Zelle bleibt dabei trotzdem gering, da bei erhöhter Temperatur bereits generell eine höhere Hydratisierung der ionenleitenden Polymerkomponenten vorliegt.^[6] In der Literatur herrscht aufgrund der ausschließlich positiven Effekte Einigkeit darüber, dass AEMFCs bei möglichst hoher Betriebstemperatur betrieben werden sollten. Den limitierenden Faktor stellt dabei allerdings die Degradationsanfälligkeit der AEMs dar. Kommerzielle AEMs können in der Regel nicht über 60 °C betrieben werden ohne eine signifikante Degradation zu zeigen, da die höhere Temperatur ebenfalls die Kinetik der Degradationsreaktionen der Membranen begünstigt.^[1, 46] Neueste Forschungsergebnisse von Yassin et al. zeigten allerdings einen überraschenden Trend. Sie untersuchten erstmals Betriebstemperaturen im Hochtemperaturbereich und verglichen Leistungen und Stabilitäten von AEMFCs, die zwischen 45 °C und 120 °C betrieben wurden. Sie fanden bei 120 °C im Vergleich zu 45 °C neben einer Leistungssteigerung von 230 % zudem eine sehr überraschende, starke Steigerung der Stabilität der AEMFCs bei einer Stromdichte von 0,6 A/cm². Sie erklärten diesen Fund über die deutlich stärkere Hydratisierung der Membran bei höherer Temperatur, die die Degradation stärker hemmt als die begünstigte Degradationskinetik sie erhöht.^[46] Für diesen Trend der erhöhten Stabilität bei erhöhter Temperatur sind vermutlich sehr spezielle Membraneigenschaften nötig, die noch weiter erforscht und weiterentwickelt werden müssten. Dennoch zeichnet sich hier erstmals eine Aussicht auf ein neues Forschungsfeld der Hochtemperatur-AEMFCs ab, die sehr wahrscheinlich in Kinetik und Wassermanagement den herkömmlichen AEMFCs überlegen wären.^[46]

3.5 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Charakterisierungsmethoden erläutert, die in dieser Arbeit zur Anwendung kamen.

3.5.1 Spannungs-Stromdichte-Kennlinien

Über Spannungs-Stromdichte-Kennlinien, auch Polarisationskurven oder UI-Kennlinien genannt, kann in erster Linie das Leistungsverhalten von Brennstoffzellen charakterisiert werden, indem die Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte aufgetragen wird. Je höher die Stromdichte ist, desto niedriger ist im Allgemeinen die von der Zelle erzeugte Spannung. Dieses Verhalten begrenzt die von einer Brennstoffzelle lieferbare Leistung. In Kombination zur UI-Kennlinie wird üblicherweise die Leistungsdichtekurve der Brennstoffzelle dargestellt, die direkt aus der UI-Kennlinie berechnet werden kann.^[10] In der Leistungsdichtekurve kann das Leistungsdichtemaximum abgelesen werden, also die von der Zelle maximal erbringbare Leistung, die in der Literatur als wichtiger Vergleichswert verwendet wird. In Abbildung 7 ist eine exemplarische, kombinierte Polarisations- und Leistungsdichtekurve für eine Brennstoffzelle dargestellt.

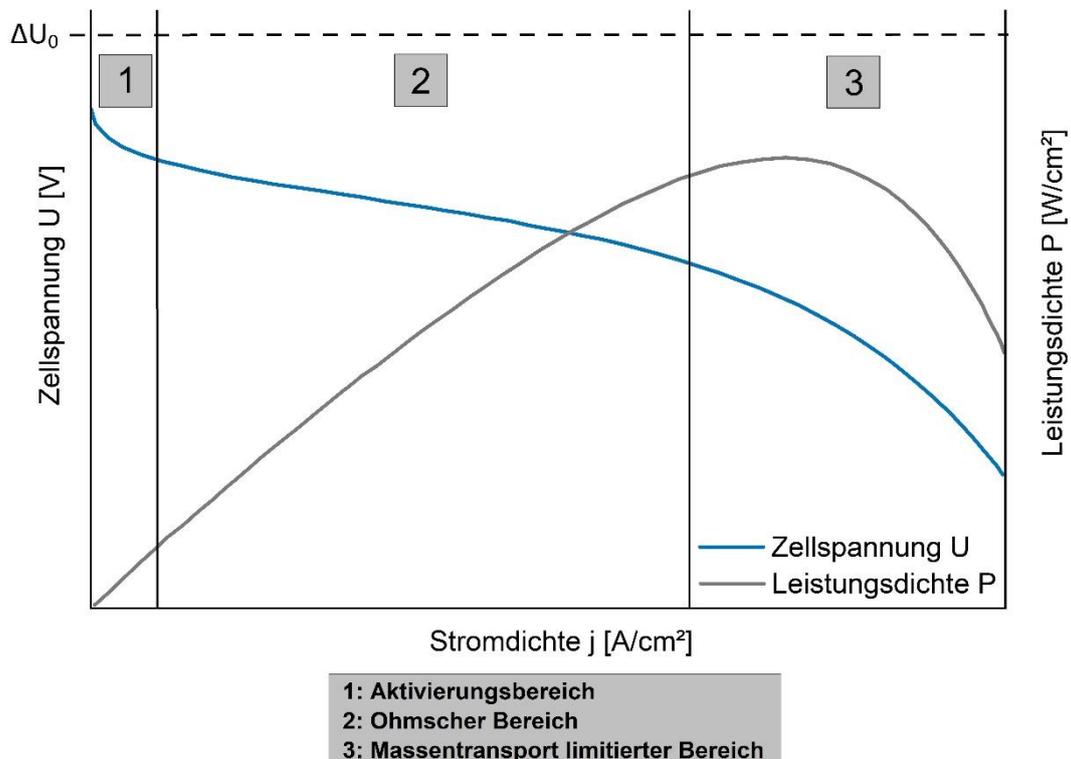


Abbildung 7: Bereiche einer klassischen Polarisationskurve^[9-10]

Die Polarisationskurve lässt sich in drei verschiedene Bereiche unterteilen, in denen jeweils unterschiedliche Effekte hauptverantwortlich für den Spannungsverlust bei Stromerhöhung sind.

Abgeleitet aus der Änderung der freien Enthalpie der Brennstoffzellen-Gesamtreaktion (siehe Gl. 3) wäre die thermodynamisch reversible Zellspannung im stromlosen Zustand $\Delta U_0 = 1,23 \text{ V}$ unter Standardbedingungen. Tatsächlich wird im OCV jedoch nur eine Spannung von circa 1 V aufgrund von parasitären Effekten erreicht. Polymerelektrolytmembranen sind nie vollständig gasdicht und besitzen nur einen endlichen elektrischen Widerstand. Durch Elektronen, die durch die Membran anstelle des äußeren Stromkreises fließen, aber vor allem durch die Permeation von Wasserstoff durch die Membran zur Kathode bildet sich ein Mischpotential aus, durch das die thermodynamisch reversible Zellspannung nicht erreicht werden kann.^[10, 47]

Bei sehr kleinen Stromdichten befindet sich die Polarisationskurve im Aktivierungsbereich. Charakteristisch für diesen Bereich ist ein starker Einbruch der Spannung, ausgehend vom OCV, der durch Aktivierungsüberspannungen verursacht wird. Dabei handelt es sich um den Energiebetrag, der nötig ist, um an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode die aktivierten Komplexe zu bilden, die den ionischen Teilchenfluss mit dem elektrischen Stromfluss verbinden.^[28] Die Höhe dieses Energiebetrages und damit des resultierenden Spannungsverlustes im Aktivierungsbereich ist stark abhängig von der Schnelligkeit der Elektrodenkinetik. Da die ORR deutlich langsamer als die HOR ist, wird der resultierende Spannungsverlust insbesondere von der Kathodenkinetik bestimmt. Diese wird wiederum beeinflusst vom Aufbau der Elektrode (Katalysatorwahl, aktive Katalysatoroberfläche) sowie von der Temperatur und dem Druck.^[10, 47]

Wird der Strom über den Aktivierungsbereich hinaus erhöht, befindet sich die Polarisationskurve im Ohmschen Bereich. Charakteristisch für diesen Bereich ist die nahezu lineare Abnahme der Spannung bei Stromerhöhung, die durch den ohmschen Zellwiderstand R_{Ohm} verursacht wird und dem Ohmschen Gesetz (Gl. (4)) folgt. Dieses besagt, dass sich die Änderung der Spannung ΔU linear zur Änderung der Stromstärke ΔI verhält.^[10, 28]

$$\Delta U = R_{Ohm} \cdot \Delta I \quad (4)$$

Der ohmsche Zellwiderstand R_{Ohm} setzt sich aus mehreren ohmschen Widerständen zusammen und besteht aus dem ionischen Widerstand des Elektrolyten, dem elektrischen Widerstand der elektrisch leitenden Komponenten der Zelle und des äußeren Stromkreises sowie den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen leitenden Zellkomponenten. Während der elektrische Widerstand

im Vergleich zu den anderen Widerständen vernachlässigbar klein ist, können ionischer- und Kontaktwiderstand der Zellkomponenten die Leistung der Brennstoffzelle maßgeblich limitieren.^[10, 28, 47] Der ionische Widerstand lässt sich durch hohe ionische Leitfähigkeiten der Polymerelektrolytkomponenten sowie durch möglichst dünne Membranschichtdicken verringern.^[10, 47] Eine Reduzierung des Kontaktwiderstandes kann durch eine gute Vernetzung der Ladungstransportwege (z.B. hohe Kontaktfläche zwischen dem Ionomernetzwerk in der CL und der Membran) erreicht werden.^[4, 10, 48]

Im Bereich hoher Ströme geht die Polarisationskurve in den Massentransport limitierten Bereich über, in dem sich in der Regel das Leistungsmaximum der Zelle befindet. Hier ist ein steilerer Spannungsabfall als im Ohmschen Bereich charakteristisch. Dieser wird verursacht, indem die Edukte durch die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden schneller verbraucht werden als sie zu den aktiven Reaktionszentren transportiert werden können.^[10, 28] In diesem Bereich der Polarisationskurve spielt das Wassermanagement der Zelle eine besondere Rolle, da die hier fließenden hohen Ströme eine hohe Wasserproduktion zur Folge haben. Dadurch kann der Massentransport neben den Diffusions-Limitierungen der Gase und die sich dadurch bildenden Konzentrations-Gradienten zusätzlich durch verstopfte Poren durch Produktwasser massiv behindert werden. Die Folge ist ein drastisch verschärfter Spannungsabfall in diesem Bereich.^[10]

Bei der Aufnahme von Polarisationskurven werden in der Regel zwei Kurven mit entgegengesetzter Scan-Richtung aufgenommen, indem die Last ausgehend vom OCV beim Vorwärts-Scan schrittweise bis zum Unterschreiten einer bestimmten Spannung erhöht wird. Beim anschließenden Rückwärts-Scan wird die Last schrittweise bis zum OCV verringert. Durch den Vergleich dieser beiden Kurven kann eine Aussage über das Wassermanagement in der Zelle getroffen werden. Nur wenn weder Flutungs- noch Austrocknungseffekte auftreten, können diese beiden Kurven übereinstimmen. Bei Flutung einer oder beider Elektroden zeigt der Rückwärts-Scan in der Regel höhere Leistungen als der Vorwärts-Scan. Der Rückwärts-Scan startet bei hohen Stromdichten, bei denen die Wärmeproduktion durch die Zellreaktion bereits sehr hoch ist. Dadurch verdampft überschüssiges Wasser schneller, wodurch die Flutungslimitierung verringert wird. Umgekehrt wird der Vorwärts-Scan höhere Leistungen zeigen als der Rückwärts-Scan, wenn die Zelle unter zu trockenen Bedingungen betrieben wird.^[5, 12]

3.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Wie im vorangegangenen Kapitel 3.5.1 beschrieben, treten in verschiedenen Arbeitsbereichen der Brennstoffzelle unterschiedliche spannungslimitierende Faktoren auf. Zu dessen Untersuchung eignet sich besonders die EIS. Hierbei wird die Zelle mittels sehr kleiner Störungen, durch Anlegen einer Wechselspannung eines bestimmten Frequenzbereichs, aus dem Gleichgewicht ausgelenkt und als Antwortsignal eine phasenverschobene Stromstärkefrequenz erhalten. Aufgrund unterschiedlicher Relaxationszeiten der Vorgänge in der Zelle und damit unterschiedlicher Phasenverschiebungen können so Widerstände innerhalb der Zelle differenziert und quantifiziert werden.^[28, 49]

Die Impedanz eines Systems bezeichnet dabei, analog zum Ohmschen Gesetz (Gl.(4)), das Verhältnis von zeitabhängiger Anregungsspannung $U(t)$ zu zeitabhängiger Antwortstromstärke $I(t)$ (Gl.(5)).^[28]

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (5)$$

Die zeitabhängige Anregungsspannung $U(t)$ kann dabei mit Gl.(6) ausgedrückt werden.^[28]

$$U(t) = U_0 \sin \bar{\omega} t \quad (6)$$

Hier steht $U(t)$ für die Spannung zur Zeit t , U_0 für die Spannungsamplitude und $\bar{\omega}$ für die Kreisfrequenz. Die zeitabhängige Antwortstromstärke, die in der Phase verschoben ist, lässt sich mit Gl.(7) beschreiben.^[28]

$$I(t) = I_0 \sin \bar{\omega} t + \Phi \quad (7)$$

Hier steht $I(t)$ für die Stromstärke zur Zeit t , I_0 für die Stromstärkenamplitude und Φ für die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom.

Die Impedanz Z ist eine Vektorgröße und besitzt einen Betrag $Z_0 = \frac{U_0}{I_0}$ und eine Phasenverschiebung Φ . In komplexer Schreibweise lässt sich die Impedanz somit nach Gl. (8) ausdrücken.^[28]

$$Z = Z_0(\cos \Phi + i \sin \Phi) = Z' + iZ'' = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (8)$$

Hier steht Z' für den Realteil, Z'' für den Imaginärteil der komplexen Impedanz und i für die imaginäre Einheit.

Dargestellt wird die Abhängigkeit der Impedanz von der Wechselspannungsfrequenz üblicherweise im so genannten Nyquist-Diagramm

durch Auftragung des Imaginärteils der Impedanz gegen dessen Realteil. In Abbildung 8 ist ein Nyquist-Diagramm dargestellt, mit dem der Zusammenhang zwischen Betrag Z_0 /Phasenverschiebung ϕ und Realteil Z' /Imaginärteil Z'' deutlich werden soll.^[28]

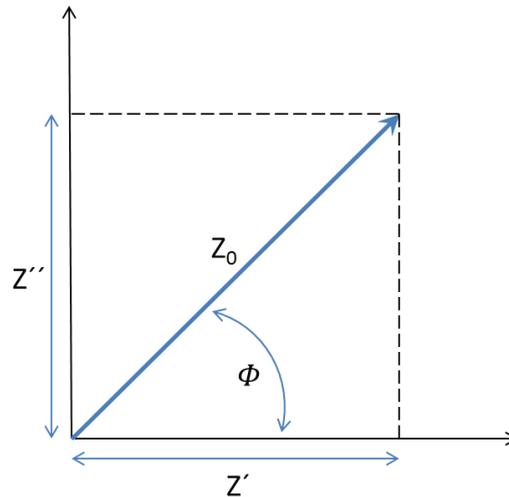


Abbildung 8: Beziehung zwischen Betrag Z_0 /Phasenverschiebung ϕ und Realteil Z' /Imaginärteil Z'' der Impedanz im Nyquist-Diagramm^[28]

Wird die Störung der Zelle, also die angelegte Amplitude der Wechselspannung, genügend klein relativ zu der Systemgröße gewählt, so verhält sich die Antwortstromstärke dazu linear und es kann ein Impedanzspektrum in Form eines Nyquist-Diagramms erhalten werden.^[28] Üblicherweise wird bei AEMFCs eine Spannungsamplitude im Bereich von 10 mV bei einem Frequenzbereich von 10 kHz – 100 mHz gewählt.^[41, 49] Abbildung 9 zeigt ein beispielhaftes Impedanzspektrum einer AEMFC.

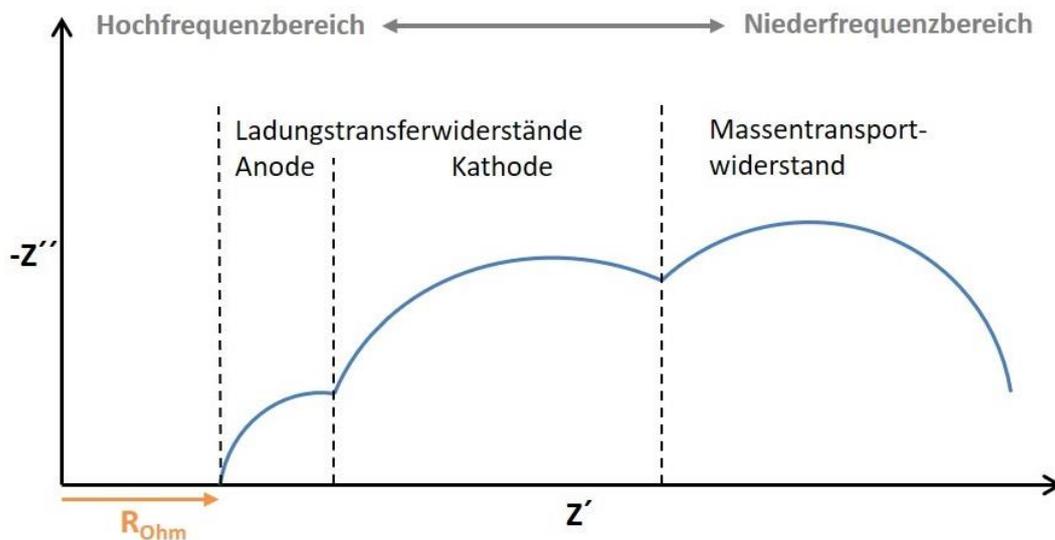


Abbildung 9: Impedanzspektrum einer AEMFC

Im Impedanzspektrum einer AEMFC können verschiedene Kreisbögen auftreten, die unterschiedlichen Widerständen in der Zelle zugeordnet werden können. Am Schnittpunkt des ersten Kreisbogens im Hochfrequenzbereich mit der X- bzw. Z' -Achse kann direkt der ohmsche Zellwiderstand R_{Ohm} abgelesen werden, der auch als Hochfrequenzwiderstand (engl. high frequency resistance, HFR) bezeichnet wird. Wie bereits in Kapitel 3.5.1 beschrieben, setzt sich dieser aus dem elektrischen und dem ionischen Widerstand der Zelle zusammen. Da der elektrische gegenüber dem ionischen Widerstand vernachlässigbar klein ist, wird der ohmsche Zellwiderstand generell gleichgesetzt mit dem ohmschen Widerstand des Polymerelektrolyten.^[41, 49] Dem Durchmesser des ersten Kreisbogens im Hochfrequenzbereich wird der Ladungstransferwiderstand der Anode zugeordnet. Der zweite Kreisbogen im Mittelfrequenzbereich spiegelt den Ladungstransferwiderstand der Kathode wieder. Dem dritten Kreisbogen im Niederfrequenzbereich wird der Massentransportwiderstand zugeordnet.^[41, 50] In der Praxis überlappen die Kreisbögen meistens miteinander und können daher nicht klar voneinander unterschieden werden.^[50] Es gibt es nur wenig Literatur zur Auswertung von Impedanzspektren von AEMFCs, weshalb es sich ohne Erfahrungswerte als äußerst schwierig darstellt die beschriebenen Widerstände korrekt quantifizieren zu können.^[41, 50] Lediglich der ohmsche Zellwiderstand R_{Ohm} , also der Polymerelektrolytwiderstand, lässt sich zuverlässig ausgehend von den Impedanzmessungen bestimmen. Deshalb wird für diese Arbeit die EIS nur zur Bestimmung des Polymerelektrolytwiderstandes verwendet.

4 Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel soll die Planung und die praktische Durchführung der Experimente dieser Arbeit im Detail erläutert werden.

4.1 Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten

Um in nachfolgenden Experimenten vergleichbare MEAs vermessen zu können, erfolgte die Herstellung der CCMs immer auf die gleiche Weise. In Tabelle 1 sind die Materialien aufgelistet, die im Herstellungsprozess der elektrochemisch charakterisierten MEAs verwendet wurden.

Tabelle 1: Im Herstellungsprozess der MEAs verwendete Materialien

Material	Eigenschaften / Hersteller
Anionenleitende Membran	AF2-HLE8-15-X, 15 μm Dicke, Ionomr Innovations Inc.
Pt/C Katalysator	40 Gew.-% Pt auf Vulcan XC72 carbon black, HiSPEC 4000, Johnson Matthey Fuel Cells
Pt/Ru/C Katalysator	40 Gew.-% Pt, 20 Gew.-% Ru auf Vulcan XC72 carbon black, Alfa Aesar
Vulcan XC72 carbon black	CABOT
Ionomer	AP2-HNN8-00-X, Ionomr Innovations Inc.
PTFE	60 Gew.-% in Wasser, Sigma-Aldrich
Sigracet GDL 22 BB	5 Gew.-% PTFE mit MPL, SGL CARBON
Sigracet GDL 29 AA	0 Gew.-% PTFE ohne MPL, SGL CARBON
Toray GDL Carbon-Paper TP-060-5	0 Gew.-% PTFE ohne MPL, TORAY Industries Inc.
Kaliumhydroxid	≥ 85 Gew.-%, Honeywell International Inc.
Reinstwasser	Millipore, 18,2 $\text{M}\Omega/\text{cm}^2$

Zur Vorbereitung der CCM-Herstellung erfolgte ein Zuschnitt der anionenleitenden Membranen auf 8x8 cm, auf denen eine Fläche von 5x5 cm mit Katalysatorsuspension beschichtet wurde. Die unbeschichtete Fläche diente im Teststand zur Gasabdichtung zwischen den Halbzellen. Zwischen Zuschnitt und Beschichtung erfolgte kein weiterer Behandlungsvorgang der Membranen.

4.1.1 Katalysatorsuspensionsherstellung

Zur Beschichtung der Anode und Kathode wurden unterschiedliche Katalysatorsuspensionen verwendet. An der Kathode wurde ein Pt/C-Katalysator verwendet, der in AEMFCs üblicherweise als Standard zum Einsatz kommt. An der Anode hingegen wurde ein Pt/Ru/C-Katalysator genutzt, da dieser im Vergleich zum Pt/C-Katalysator die Kinetik der HOR stärker begünstigt und somit höhere Leistungen der AEMFC erzielt werden können.^[51] Die Katalysatorsuspension der Anode enthielt zusätzliches Kohlenstoffpulver (Vulcan carbon black), um das gleiche Gewichtsverhältnis zwischen Kohlenstoff und Katalysator zu erzielen wie an der Kathode. In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der Katalysatorsuspensionen für Anode und Kathode gezeigt. Die Ionomer-Lösung wurde hergestellt, indem das anionenleitende Polymer in Methanol/Aceton im Volumenverhältnis 1:1 aufgelöst wurde. Die CCMs ohne PTFE in der CL kamen für sämtliche elektrochemischen Charakterisierungen dieser Arbeit zum Einsatz, mit Ausnahme einer Messung in Kapitel 5.2.6, für die eine CCM mit einem PTFE-Gehalt von 5 Gew.-% in der CL hergestellt wurde.

Tabelle 2: Massenanteile der Komponenten der Katalysatorsuspensionen

[Gew.-%]	Anode ohne PTFE	Kathode ohne PTFE	Anode mit PTFE	Kathode mit PTFE
Pt/C (40 Gew.-%)	0	2,17	0	2,07
Pt/Ru/C (60 Gew.-%)	1,45	0	1,38	0
Carbon black	0,72	0	0,69	0
Ionomer-Lösung (5 Gew.-%)	10,9	14,1	10,4	13,4
PTFE-Suspension (60 Gew.-%)	0	0	0,23	0,24
Ethanol absolut	32,7	29,5	32,7	29,5
Reinstwasser	54,3	54,3	54,3	54,3

Der Ionomeranteil der Anode wurde von Omasta et al. übernommen, die eine Optimierung des Verhältnisses von Pt/Ru/C-Katalysator zu Ionomer in der Katalysatorschicht durchgeführt haben.^[30] Zur Herstellung der Katalysatorsuspension wurden die Komponenten per Analysenwaage ((RADWAG XA 210/X, $\pm 0,01$ mg Gerätefehler) in ein Rollrandglas eingewogen. Anschließend erfolgte zur Vermeidung von Agglomeraten eine Vordispersierung der Katalysatorsuspensionen in einem Ultraschallbad für 30 min und nachfolgend eine Dispersierung per Ultraschall-Homogenisator der Firma Branson bei einer

Leistung von 10 % unter Kühlung in einem kalten Wasserbad für 22,5 min. Bei letzterer Homogenisierungsdauer wurde jeweils in Intervallen von 30 sec dispergiert und anschließend eine Wartezeit von 15 sec eingehalten. Vorversuche haben gezeigt, dass die Homogenisierungsprozedur auf diese Weise effektiver als eine permanente Ultraschallbeaufschlagung per Ultraschall-Homogenisator ist.

4.1.2 Beschichtungsverfahren

Die Herstellung der CCMs erfolgte über eine automatisierte Ultraschallsprühbeschichtung per Beschichtungsanlage ExactaCoat FC der Firma Sono-Tek. Die Katalysatorsuspension wurde während der Beschichtung von einer Ultraschall beaufschlagten Düse mit einem definierten Volumenstrom und Sprühdruk auf die Membran gesprüht. Zusammen mit der definierten Schwingungsfrequenz und Vibrationsleistung der Düse wurden dadurch hochgradig reproduzierbare Sprühnebel erzeugt und zudem eine Deagglomeration der Partikel erreicht.^[52] Während dessen wurden auf dem Substrat vom Beschichtungsarm serpentin förmige Bahnen mit einer definierten Geschwindigkeit abgefahren, sodass eine möglichst homogene Beschichtung resultiert. Tabelle 3 fasst die verwendeten Beschichtungsparameter zusammen.

Tabelle 3: Beschichtungsparameter

Beschichtungsparameter	Sollwert
Schwingungsfrequenz der Düse [kHz]	48
Vibrationsleistung der Düse [W]	2
Volumenstrom der Suspension [ml/min]	0,2
Sprühdruk [bar]	0,3
Geschwindigkeit Beschichtungsarm [mm/s]	70
Abstand der Düse zum Substrat [mm]	45
Bahnenabstand [mm]	4

Es wurden auf diese Weise insg. 76 Schichten auf die Membranen aufgesprüht. Dabei rotierte nach jeder Bahn die Beschichtungsrichtung um 90°. Bei parallelen Beschichtungsrichtungen wurde bei jeder zweiten Schicht ein Versatz der Bahnenpositionen eines halben Bahnenabstandes eingehalten, sodass die Bahnen möglichst wenig überlappen. Dieses Verfahren wurde in einer früheren Abschlussarbeit entwickelt. Dabei zeigte sich, dass auf diese Weise reproduzierbare CCMs hergestellt werden können, die sich in der elektrochemischen Charakterisierung vergleichbar verhalten.^[53] Die Beschichtung

erfolgte auf einer Heizplatte mit einer Temperatur von 40 °C, sodass zwischen den gesprühten Schichten auf Trocknungsphasen verzichtet werden konnte. Es wurden jeweils variierende Batch-Größen zwischen vier und neun MEAs hergestellt. Bei jedem Batch erfolgte zudem die Beschichtung eines Referenz-Substrates (GDL, Celtec P1200W, De Nora) (Beschichtungsfläche 5 cm²), das zur Bestimmung der Katalysatorbeladung per Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) diente. Die MEAs, die im Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte und im Bereich tiefer Taupunkte zur Anwendung kamen, stammten jeweils aus demselben Herstellungs-Batch, um ihre Vergleichbarkeit zu erhöhen.

4.1.3 Bestimmung der Katalysatorbeladungen der Membran-Elektroden-Einheiten

Die Bestimmung der Katalysatorbeladungen der MEAs erfolgte auf zwei verschiedene Arten. Bei der gravimetrischen Bestimmung wurden die Membranen bzw. CCMs jeweils vor- und nach der Beschichtung per Analysewaage (RADWAG AS 220.X2, ± 0,1 mg Gerätefehler) gewogen und über die Massendifferenz die aufgetragene Menge an Katalysator bestimmt. Ein Trocknungsschritt über Nacht an Raumluft diente dem Erreichen eines equilibrierten Zustandes vor der Wägung der CCMs.

Zusätzlich zur gravimetrischen Methode erfolgte die Bestimmung der Katalysatorbeladung über eine Platinanalyse per ICP-MS (XSeries2 der Firma Thermo Fisher Scientific GmbH), die von Jana Ewert durchgeführt wurde. Aus dem Referenz-Substrat eines jeden Beschichtungs-Batches wurde dazu eine definierte Fläche von 0,5 cm² ausgestanzt. Anschließend diente ein Königswasseraufschluss des beschichteten Referenz-Substrates als Probenvorbereitung zur Quantifizierung des Platins als Platin(IV)-Ionen per ICP-MS. Beim Königswasseraufschluss wurde die Probe zunächst mit 1,6 ml konzentrierter Salzsäure (Rotipuran Supra 30 %, Carl Roth) versetzt und in einem Ultraschallbad für 5 – 10 min dispergiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,2 ml konzentrierter Salpetersäure (Rotipuran Supra 69 %, Carl Roth). Die Lagerung der Suspension über Nacht diente der Sicherstellung der vollständigen Auflösung des Platins. Nachfolgend wurde die Suspension gefiltert und die Lösung auf ein Gesamtvolumen von 250 ml mit einer Salpetersäure mit einem Massengehalt von 2 % HNO₃ (Rotipuran Supra 35 %, Carl Roth) verdünnt. Es folgte eine weitere Verdünnung um den Faktor 5 mit Reinstwasser (Millipore; 18,2 MΩ/cm²) unter Zugabe von 0,3 ml konzentrierter Salpetersäure sowie 10 µl

einer Lutetium-Lösung als interner Standard (Konzentration in Probenlösung: 1 mg/l). Zur Kalibration wurde eine Kalibrierreihe mit Platinkonzentrationen von 100, 200, 400, 600 und 800 µg/l aus einer Platin-Standardlösung mit einer Konzentration von 1000 mg/l (Carl Roth GmbH & Co. KG) angefertigt. Dabei enthielt jede Lösung ebenfalls 1 mg/l Lutetium als internen Standard. Die Isotope ¹⁹⁴Pt, ¹⁹⁵Pt und ¹⁹⁶Pt wurden per ICP-MS Analyse detektiert und aus dessen Durchschnitt die Platin-Konzentration der Probe errechnet. Die verwendeten Kalibriergeraden hatten dabei einen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,999.

Es erfolgte die Bestimmung der Katalysatorbeladungen per ICP-MS für insg. vier CCM Beschichtungs-Batches. Über die gravimetrische Methode konnte die Katalysatorbeladung von 31 CCMs bestimmt werden. Tabelle 4 zeigt die per ICP-MS und per Gravimetrie bestimmten durchschnittlichen Katalysatorbeladungen für Anode und Kathode der in dieser Arbeit verwendeten CCMs. Da an der Anode Platin-Ruthenium im Massenverhältnis von 2:1 als Katalysator diente, wurde hier die gesamte Katalysatorbeladung durch Multiplikation der Platinbeladung mit dem Faktor 1,5 ermittelt.

Tabelle 4: Über verschiedene Methoden bestimmte durchschnittliche Katalysatorbeladungen der hergestellten CCMs

	Ø-Katalysatorbeladung Anode [mg/cm²]	Ø-Katalysatorbeladung Kathode [mg/cm²]
ICP-MS	0,55 ± 0,03	0,40 ± 0,04
Gravimetrie	0,68 ± 0,06	0,56 ± 0,04

Die gravimetrisch bestimmten Katalysatorbeladungen liegen leicht über denen der per ICP-MS analysierten Werte. Die gravimetrische Methode unterliegt einer durch wechselnde Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit bedingten Ungenauigkeit, die zu einer unterschiedlich starken Hydratation der Polymerelektrolytkomponenten und somit zu umgebungsabhängig variierenden Messergebnissen führt. Dennoch liegen die Standardabweichungen der Beladungen bei höchsten 10 %. Somit konnten über die Beschichtungen zufriedenstellend vergleichbare Katalysatorbeladungen der CCMs hergestellt werden.

4.1.4 Ionenaustausch der Membran-Elektroden-Einheiten

Vor der elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten CCMs erfolgte ein Ionenaustausch der Polymerelektrolytkomponenten, der zur Substitution der Iodid-Ionen der AEM gegen Hydroxid-Ionen diente. Die AEM erhält dadurch eine hohe Ionenleitfähigkeit und wird bereits hydratisiert, wodurch eine Beschleunigung der Einfahrprozedur am Teststand erreicht wird. Anders als in vorherigen Forschungsarbeiten im DLR-Institut in Oldenburg wurde der Ionenaustausch erst direkt vor der Charakterisierung vorgenommen. Dadurch sollte das Vorliegen der AEMs in dehydratisierter Hydroxid-Form vermieden werden, durch die eine Degradation der Polymerelektrolytkomponenten verstärkt werden kann.^[24]

Dazu wurde die CCM für 48 h in einer 1 M KOH-Lösung gelagert, wobei die Lösung zweimal ausgetauscht wurde. Der letzte Austausch erfolgte ca. 2 h vor der Weiterverarbeitung der CCM. Nach dem Ionenaustausch wurde die CCM lediglich mit einem Filterpapier abgetupft und ohne weitere Spülung feucht in die Messzelle eingebaut. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde sowohl der Ionenaustausch als auch der Einbau in die Messzelle unter Schutzgas durchgeführt, um einen Kontakt mit CO₂ und damit die Carbonationenbildung in der AEM zu vermeiden. Dazu diente ein Glove-Bag (Sekuroka, 690 x 690 x 380 mm, Roth), der in Abbildung 10 zu sehen ist. Dieser wurde mit Stickstoff befüllt und das innere Volumen mehrfach ausgetauscht, sodass die CCM in Hydroxid-Form keinen Kontakt zu atmosphärischer Luft hatte.



Abbildung 10: Glove-Bag für den Ionenaustausch und Einbau der MEA in die Messzelle unter Schutzgas

Der Einbau der MEA in die Messzelle (Fuel Cell Technologies Inc.) mit serpentinenförmigem Flow-Field erfolgte, indem die CCM und jeweils eine GDL mit einer Fläche von 25 cm² auf beiden Seiten der CCM zusammen mit einem auf der Anode und Kathode befindlichen PTFE-Dichtungsmaterials verbaut wurde. Die Dichtungen hatten ein Außenmaß von 8x8 cm und eine innere Aussparung von 5x5 cm und dienten der Vermeidung von Gasleckagen der Brennstoffzelle im Betrieb am Teststand. Die Messzelle wurde mit einem Drehmoment von 10 Nm verschraubt.

Für die Entwicklung des Taupunktscreenings sowie die Anwendung des Taupunktscreenings auf die GDL-Materialvariationen betrug die Dicke der PTFE-Dichtungen jeweils $209 \pm 4 \mu\text{m}$. Für die Anwendung des Taupunktscreenings auf die Variation der Kompression der MEA und auf die Variation des PTFE-Gehalts der CL betrug die Dicke der Dichtungen jeweils $242 \pm 3 \mu\text{m}$.

4.2 Elektrochemische Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten am Einzelzellen-Teststand

Die elektrochemische Charakterisierung der MEAs erfolgte über einen Einzelzellen-Teststand der Firma Greenlight Innovations vom Typ G100. Die Regelung der Betriebsparameter erfolgte über die Software HyWare II.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zahlreiche Änderungen an Betriebsparametern vorgenommen, die zur Entwicklung und Anpassung des Taupunktscreenings dienten. Diese werden im Detail in Kapitel 0 erläutert. Folgende Tabelle 5 zeigt die Betriebsparameter während der elektrochemischen Charakterisierung am Teststand, die unverändert blieben.

Tabelle 5: Unveränderte Betriebsparameter während der elektrochemischen Charakterisierung

Betriebsparameter	Sollwert
Anodengas	Wasserstoff
Anodendruck [kPa]	100
Anoden-Volumenstrom [l/min]	0,5
Kathodengas	Synthetische Luft (79 % N ₂ + 21 % O ₂)
Kathodendruck [kPa]	100
Kathoden-Volumenstrom [l/min]	1,0
Zelltemperatur [°C]	60

Der Fokus dieser Arbeit lag unter anderem auf der Optimierung der Befeuchtung der Betriebsgase hinsichtlich des Wassermanagements. Die Befeuchtung der Gase erfolgte über die Steuerung der RH durch die Einstellung der Taupunkte am Teststand.

Die RH beschreibt das prozentuale Verhältnis des Dampfdrucks des Wassers zum Sättigungsdampfdruck des Wassers im jeweiligen Gas. Der Taupunkt hingegen beschreibt, auf welche Temperatur sich ein Gas mit einem bestimmten Wassergehalt abkühlen muss, damit es (bei konstantem Druck) zur Kondensation kommt. Die RHs und die Taupunkte der Gase verhalten sich zueinander proportional. Tabelle 6 zeigt eine Zuordnung der RHs zu den jeweiligen Taupunkten, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Da immer mit einer Zelltemperatur von 60 °C gearbeitet wurde, ist diese Zuordnung innerhalb dieser Arbeit gültig.

Tabelle 6: Zuordnung der Taupunkte zu den RHs bei einer Gastemperatur von 60 °C

Taupunkt bei einer Gastemperatur von 60 °C [°C]	Relative Feuchte [%]
60,0	100
58,9	95
57,7	90
56,5	85
55,3	80
53,9	75
52,5	70
51,0	65
49,4	60
45,8	50
41,5	40
36,1	30
28,9	20

Während der elektrochemischen Charakterisierung kann die Zelltemperatur aufgrund unterschiedlicher Reaktionswärmeproduktion bei verschiedenen Auslastungen der AEMFC schwanken. Diese Schwankungen können kurzfristig nicht durch die Temperierung der Messzelle ausgeglichen werden. Um die RHs dennoch möglichst konstant zu halten, wurden die Taupunkte der Gase vom Teststand automatisiert an die Schwankung der Zelltemperatur angeglichen. Dazu

wurde die Zelltemperatur vom Teststand ausgelesen und die Differenz zur eingestellten Zelltemperatur von 60 °C zum jeweils eingestellten Taupunkt addiert.

Zur Einstellung der RH wurden die Gase durch einen Befeuchter geleitet. Der Befeuchter besteht aus einer mit Schüttgut und deionisiertem Wasser gefüllten Blasensäule und hat eine definierte Temperatur, die dem jeweils eingestellten Taupunkt gleicht. Beim Durchströmen dieser Säule nehmen die Gase so viel Wasser auf, bis sie vollständig mit Wasserdampf gesättigt sind. Anschließend werden die Gase erhitzt und über beheizte Zuleitungen zur Zelle geleitet. Den Taupunkt der Temperatur des Befeuchters behalten die Gase dabei bei. Die Eingangstemperatur der Gase wurde 5 °C höher gewählt als die Zelltemperatur, um eine Kondensatbildung in den Zuleitungen und der Messzelle zu vermeiden.

4.2.1 Konditionierung

Die Verwendung eines neuen, unerprobten AEM Materials machte die Entwicklung einer geeigneten Konditionierung notwendig. Ziel war es in möglichst kurzer Zeit einen equilibrierten Zustand der Zelle hoher Leistungsfähigkeit ohne signifikante Degradation herzustellen. Die Entwicklung der Konditionierung wird in Kapitel 5.1 im Detail erläutert. Im Taupunktscreening wurde die entwickelte Konditionierungsprozedur immer gleichermaßen angewendet. Dabei wurde die Zelle zunächst langsam auf die gewünschten Betriebsparameter wie Zelltemperatur, Druck und Befeuchtung der Betriebsgase eingestellt. Im Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte wurde während der gesamten Konditionierung eine RH der Gase von 90 % an beiden Elektroden eingestellt. Im Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte wurde dagegen während der gesamten Konditionierung eine Anoden-RH von 80 % und eine Kathoden-RH von 70 % verwendet. Es folgte eine potentiostatische Haltezeit von 75 min bei einer Spannung von 0,6 V. Die hier fließenden Ströme sind aufgrund der hohen Spannung und der noch nicht aktivierten MEA äußerst gering und dienen hauptsächlich der Bildung von Ionenleitpfaden im Polymerelektrolyten.^[5, 54] Nach dieser Phase folgt der so genannte Voltage-Bleeddown, der zu einer starken Aktivierung der Zelle führt. Dabei wird für 45 min potentiostatisch eine Spannung von 0,2 V eingestellt. Die resultierende hohe Stromdichte dient vorrangig dem Austrag der Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen aus dem Polymerelektrolyten und führt zur Erhöhung der Ionenleitfähigkeit der AEM (vgl. Kapitel 3.3.1).^[5, 54] Anschließend wurden die Zellen 19 h potentiostatisch bei einer Spannung von 0,4 V gehalten und danach das Taupunktscreening durchgeführt, dessen Aufbau und Funktionsprinzip Kernthema der Diskussion in Kapitel 0 ist. Durch Variation

der eingestellten Taupunkte der Gase wurde dabei die optimale Betriebsgasbefeuchtung zum Erreichen maximaler Leistungen der Zellen ermittelt.

4.2.2 Aufnahme von Polarisationskurven

Nach der Prozedur des Taupunktscreenings folgte die Aufnahme einer Polarisationskurve bei der optimalen Befeuchtung der Gase, um verschiedene Materialvariationen der MEA detaillierter miteinander vergleichen zu können. Vor Aufnahme der Polarisationskurve sollte die Zelle jedoch einen stationären Zustand erreichen. Deswegen erfolgte vor der Polarisationskurve eine Equilibrierung der MEA unter optimaler Befeuchtung für 75 min. Anschließend wurde die Spannung langsam in den OCV angehoben und mit der Aufnahme der Polarisationskurve begonnen.

Im Stromstärkebereich von 0 – 2 A wurde eine Schrittweite der Stromstärke von 1 A gewählt, um den Aktivierungsbereich besser aufzulösen. Im Stromstärkebereich oberhalb von 2 A bis zum Unterschreiten einer Spannung von 0,5 V betrug die Schrittweite 2 A. Im Spannungsbereich von 0,5 – 0,25 V wurde eine Schrittweite von 1 A gewählt, um den massentransport-limitierten Bereich der Polarisationskurve besser auflösen zu können, in dem normalerweise die maximale Leistungsdichte der Zelle auftritt, die für diese Arbeit als wichtiger Vergleichswert verwendet wurde.

Nach der Änderung der Stromstärke folgte jeweils eine variable Equilibrierungszeit vor der Aufnahme des Polarisationspunktes. Dabei wurde so lange equilibriert, bis die Änderung der Spannung mindestens 120 s lang kleiner war als 0,02 V pro 10 s, höchstens jedoch 400 s. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass die Spannung vor Aufnahme des Polarisationspunktes einen stationären Wert erreicht.

Auf diese Weise erfolgte ein Vorwärtsscan (Stromerhöhung) und ein Rückwärtsscan (Stromerniedrigung), bei denen die Schrittweiten in den jeweiligen Bereichen gleich gewählt wurden.

4.2.3 Bestimmung des Polymerelektrolytwiderstandes per Elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Im Taupunktscreening wurde am Ende jeder Haltezeit bei einer bestimmten Befeuchtung der Gase ein Impedanzspektrum aufgenommen, um den Polymerelektrolytwiderstand unter diesen Bedingungen zu ermitteln. Dazu wurde zunächst am Teststand die Last vom potentiostatischen in den galvanostatischen Modus gewechselt und eine Equilibrierungszeit von 60 s eingehalten.

Anschließend erfolgte die Impedanzmessung mit einem Potentiostaten des Typs EnergyLab XM der Firma Solartron Analytical mit internem 2 A Booster mit den Parametern aus Tabelle 7.

Tabelle 7: Parameter der Impedanzmessungen

Parameter	Sollwert
Messmodus	Frequency sweep
Amplitude des Anregungsstroms	200 mA
Frequenzbereich	100 mHz – 100 kHz
Messpunkte pro Dekade	10

In einer 4-Elektroden-Anordnung diente hier die Anode als Gegen- und Referenzelektrode und die Kathode als Arbeitselektrode. Bei der Kathode wurde über einen ersten Anschluss der Anregungsstrom aufgeprägt und über einen zweiten Anschluss die Antwortspannung gemessen.

Die Polymerelektrolytwiderstände wurden ermittelt, indem aus den jeweiligen Impedanzspektren der Schnittpunkt des Graphen mit der Z'-Achse im Hochfrequenzbereich abgelesen wurde.

4.3 Bestimmung der Dicke und Porosität von Gasdiffusionslagen per Mikro-Computertomographie

Die Bestimmung der Schichtdicke und Porosität der verwendeten GDL-Materialien erfolgte per Mikro-Computertomographie (engl. micro-computed tomography, μ -CT) mit einem Gerät des Typs Skyscan 1172 der Firma Bruker. Die Messungen wurden von Dr. Henrike Schmies durchgeführt. Nach dem Zuschnitt von 5x15 mm Probenstücken wurden diese horizontal im Probenhalter befestigt. Die Messparameter wurden für alle drei Materialien konstant gehalten und sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Parameter der μ -CT Messungen

Messparameter	Sollwert
Beschleunigungsspannung [kV]	80
Stromstärke [μ A]	100
Rotationsschrittweite [°]	0,2 °
Zufallsbewegung	4
Gemittelte Bilder	10
Pixel Größe [μ m]	2,5 – 2,9
Expositionszeit [ms]	1250
Temperatur [°C]	22 – 24

Zur Bestimmung der Schichtdicke der GDL-Materialien wurde die Dicke pro Material an zwei Querschnitten an jeweils 30 Positionen gemessen. Zur Bestimmung der Porositäten erfolgte eine 3D-Analyse in der GDL-Schicht mit Aussparung der Randbereiche. Durch eine Schwarz-Weiß-Binarisierung der aufgenommenen Bilder mit gleichem Threshold für alle drei Materialien konnten die Porositäten ermittelt werden. Tabelle 9 zeigt die Schichtdicken und Porositäten der verwendeten GDL-Materialien.

Tabelle 9: Schichtdicken und Porositäten der verwendeten GDL-Materialien

	Sigracet 22 BB 5 % PTFE mit MPL	Sigracet 29 AA 0 % PTFE ohne MPL	TP 060-5 5 % PTFE ohne MPL
Schichtdicke [μm]	180 \pm 20	160 \pm 15	175 \pm 12
Porosität [%]	76	88	57

5 Auswertung und Diskussion

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur Untersuchung des Einflusses der Befeuchtung der Betriebsgase auf das Leistungsverhalten sowie das Wassermanagement von AEMFCs entwickelt. Dieses Verfahren wurde anschließend auf verschiedene MEAs angewendet, bei denen systematisch einzelne Materialkomponenten variiert wurden. Auf diese Weise konnte untersucht werden, inwiefern die Wahl der Materialkomponenten das Leistungsverhalten der AEMFC bei verschiedenen Befeuchtungen der Gase beeinflusst. Letztendlich sollte ein optimiertes Wassermanagement der Zellen über eine optimierte Materialauswahl bei gleichzeitig optimierten Befeuchtungen der Gase erreicht werden.

In diesem Kapitel soll zunächst die Entwicklung des Verfahrens zur Untersuchung und Optimierung der Befeuchtung der Betriebsgase erläutert werden. Anschließend werden die Anwendung auf die Materialvariationen der MEAs sowie die dabei gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf das Wassermanagement und das allgemeine Leistungsverhalten im Detail diskutiert.

5.1 Entwicklung des Verfahrens zur Optimierung der Befeuchtung der Betriebsgase

Die Befeuchtung der Betriebsgase hat einen maßgeblichen Einfluss auf die in die Zellen ein- und ausgetragene Wassermenge. Aus diesem Grund wurde dieser Betriebsparameter unter Verwendung eines konstanten Volumenstroms der Betriebsgase zur Optimierung des Wassermanagements ausgewählt. Durch optimal befeuchtete Gase werden Austrocknungs- und Flutungseffekte an der Anode bzw. Kathode minimiert. Die MEA kann so ihre höchste Leistung erbringen.^[5, 12] Daher erfolgt eine Optimierung der Befeuchtung der Gase, indem die Leistung der Zelle bei Variation der Taupunkte beobachtet wird. Für das Optimierungsverfahren wurde eine potentiostatische Betriebsweise bei einer konstanten Spannung von 0,4 V gewählt, um zu gewährleisten, dass die Zelle nahe ihres Leistungsmaximums arbeitet. Zudem befindet sich die Zelle bei dieser Spannung im massentransportlimitierten Bereich, in dem das Wassermanagement den größten Einfluss zeigt (siehe Kapitel 3.5.1). Für die nachfolgende Untersuchung verschiedener Materialien war eine von der Leistungsfähigkeit der MEA unabhängige Betriebsweise besonders wichtig. Aufgrund der zu erwartenden starken Unterschiede in den Leistungsfähigkeiten der MEAs bei den Materialvariationen war eine galvanostatische Betriebsweise (konstante

Stromstärke) ungeeignet, da keine einheitliche Stromstärke bestimmt werden konnte, bei der alle Zellen in ähnlich hoher Auslastung arbeiten. Eine galvanostatische Betriebsweise wäre vorzuziehen, wenn nur geringe Unterschiede im Leistungsverhalten zu erwarten sind. Dadurch bietet sich der Vorteil, dass bei gleicher Stromstärke die produzierte und konsumierte Menge an Wasser pro Zeiteinheit konstant ist. Dies hat einen signifikanten Einfluss auf das Wassermanagement der Zellen.^[55] Zum Beispiel könnten auf diese Weise für eine MEA mit zuvor optimierter, festgelegter Materialauswahl die Taupunkte detaillierter optimiert werden.

Im Folgenden soll die Entwicklung des Verfahrens zur Optimierung der Betriebsgasbefeuchtung erklärt werden. Ausgehend von einem ursprünglich geplanten Ablauf der Optimierung traten Beobachtungen bezüglich Konditionierungs- und Degradationseffekten der Zelle auf, die zu Anpassungen der Messmethode und letztlich zur Entwicklung des Taupunktscreening-Verfahrens führten. Dies wird in den folgenden Kapiteln im Detail erläutert.

5.1.1 Grundlegender Aufbau des Taupunktoptimierungs-Verfahrens

Der geplante Ablauf des Verfahrens zur Taupunktoptimierung der Betriebsgase wurde an ein von Omasta et al. beschriebenes Vorgehen angelehnt.^[5] Sie nahmen Polarisationskurven bei verschiedenen Taupunkten an Anode und Kathode auf und ermittelten die jeweiligen Optima durch Vergleich der maximal erreichten Leistungsdichten. Diese Methode wurde abgewandelt und weiterentwickelt. Der zeitliche Verlauf einer exemplarischen Messung in Abbildung 11 visualisiert die entworfene Messmethode.

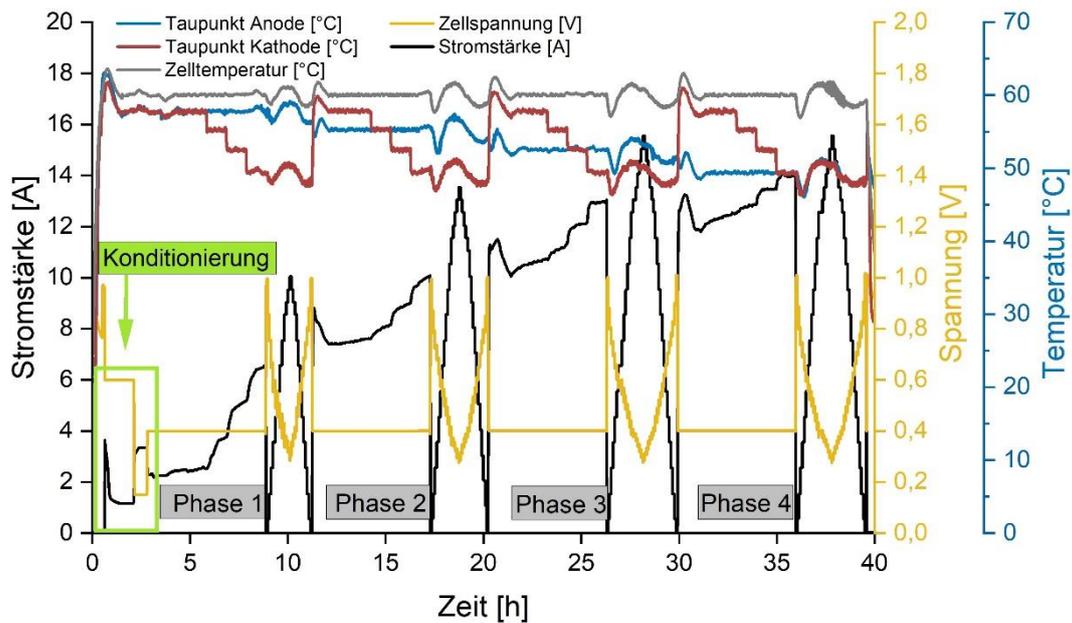


Abbildung 11: Ablauf des ursprünglich geplanten Taupunktoptimierungsverfahrens

Die Einfahrprozedur (0 – 3 h), auch Konditionierung genannt, erfolgte nach einem am Oldenburger DLR-Institut etablierten Standard für AEMFCs. Nach Einstellung der gewünschten Betriebsparameter durchlief die Zelle dabei eine Haltezeit von 90 min bei 0,6 V und anschließend eine weitere Haltezeit von 40 min bei 0,15 V. Nach der Konditionierung folgten vier Phasen, in denen jeweils die RH der Anode konstant gehalten und die RH der Kathode in drei Schritten zwischen 90 % und 60 % variiert wurde. Dabei wurde die Spannung potentiostatisch bei 0,4 V gehalten, sodass der Strom sich dementsprechend einstellen konnte. Am Ende jeder Phase erfolgte die Aufnahme einer Polarisationskurve unter Verwendung der RHs der Gase, unter denen in der jeweiligen Phase die höchste Stromstärke erreicht wurde. Die vier Phasen unterschieden sich in der Variation der Anoden-RH zwischen 90 % und 60 %. Resultat dieses Messverfahrens waren vier Polarisationskurven, die bei vier eingestellten RHs der Anode und den zugehörigen, optimierten Kathoden-RHs gemessen wurden. Die optimalen Taupunkte der Betriebsgase für die jeweilige Materialauswahl der charakterisierten MEA ergeben sich durch den anschließenden Vergleich der Polarisationskurven.

In Abbildung 11 fiel auf, dass die Stromstärke über den gesamten zeitlichen Verlauf der Messung anstieg. Eine mögliche Ursache ist die Reduzierung des Anodentaupunktes, der dadurch allerdings einen unerwartet großen Einfluss auf die Leistung der Zelle hätte. In Kombination mit dem Anstieg der Ströme während der Haltezeiten, in denen keine RH-Variation stattfand, führten diese

Beobachtungen zu der Schlussfolgerung, dass die Zelle im Verlauf der Messung konditioniert. Dies suggeriert, dass das Einfahren der Zelle vor Durchlaufen des Taupunktoptimierungsverfahrens noch nicht vollständig abgeschlossen war.

5.1.2 Konditionierungsanpassung – Einfluss von CO₂

Im Folgenden werden die Anpassungen der Konditionierungsprozedur und die dabei beobachteten Effekte bezüglich des Erreichens einer vollständigen Konditionierung der Zelle, einer Reduktion der Konditionierungsdauer und erhöhter Degradationstendenzen der Zellen während der Konditionierung erläutert.

Bei der Konditionierung einer Brennstoffzelle werden die Ionenleitpfade von CL und Membran miteinander verknüpft sowie die Polymerelektrolytkomponenten hydratisiert und von Verunreinigungen wie zum Beispiel Carbonat- und Hydrogencarbonationen befreit, die durch den Kontakt von Hydroxid-Ionen mit atmosphärischem CO₂ entstanden sein können.^[5, 54] Ist die Konditionierung nach der Einfahrprozedur noch nicht abgeschlossen, kann die Zelle noch nicht mit ihrer höchst möglichen Leistungsfähigkeit arbeiten. Die Folge ist, dass während des Beginns der elektrochemischen Untersuchungen geringere Leistungen erbracht werden als mit abgeschlossener Konditionierung. Des Weiteren wird die Zelle während der Messung fortlaufend weiter konditionieren, was zu einem stetigen Leistungsanstieg unabhängig von der elektrochemischen Untersuchung führt. Die Folgen sind dementsprechend verfälschte Messergebnisse, die in Abbildung 11 vermutet wurden. Daher ist eine vom bisherigen Standard abweichende Konditionierungsprozedur aufgrund der Nutzung eines neuen Membranmaterials notwendig.

Die in Abbildung 12 gezeigten Ergebnisse bestätigen diese Vermutung. In dieser Messung wurden die RHs der Betriebsgase an Anode und Kathode konstant bei 60 % gehalten und insgesamt acht Polarisationskurven mit jeweils vorgelagerter Haltezeit von 6 h bei einer Spannung von 0,4 V aufgenommen.

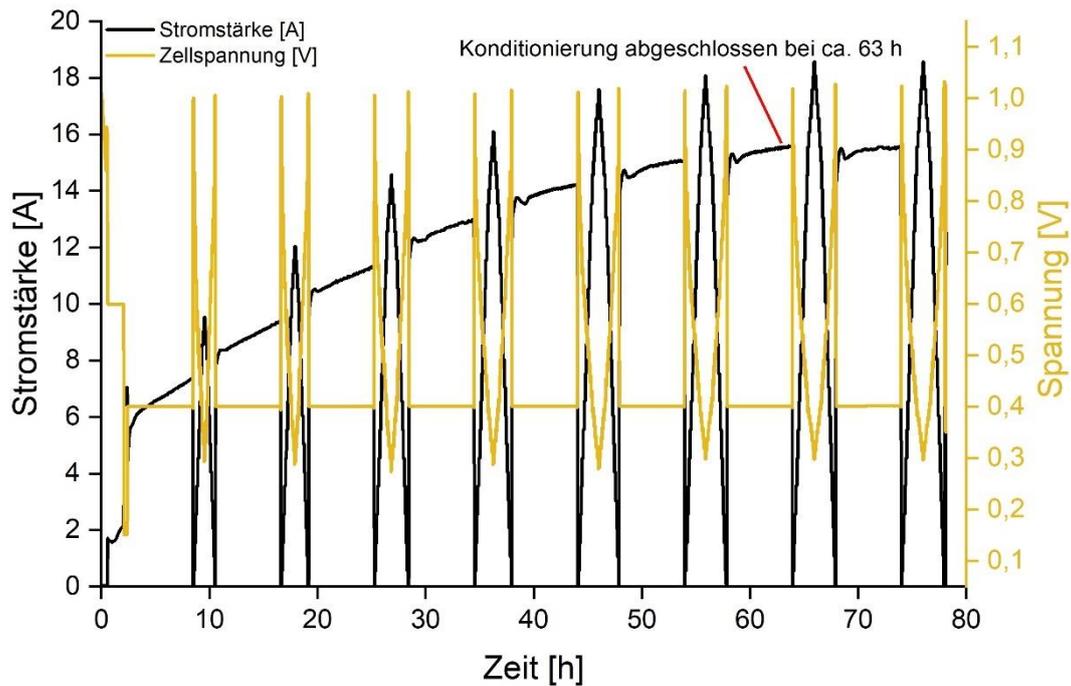


Abbildung 12: Bestimmung der Konditionierungsdauer, konstant 60 % RH an Anode und Kathode

Obwohl die Betriebsparameter über die gesamte Messdauer nicht geändert wurden, erhöhten sich die erreichten Stromstärken während der Haltezeiten als auch in den Polarisationskurven bis zu einer Messdauer von 63 h. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Zelle nicht vollständig konditioniert. Nach Herstellerangaben kann die Konditionierung der AEM bei Kontakt mit Umgebungsluft bis zu 72 h dauern.^[56] Dies wird bedingt durch die Bildung von Carbonat- und Hydrogencarbonationen in der Membran bei Kontakt der AEM in Hydroxid-Form mit dem CO_2 der Umgebungsluft. Diese senken die Ionenleitfähigkeit der Membran und somit die Leistung der Zelle. Zu deren Austreibung wird bei AEMFCs üblicherweise ein niedriges Potential an die Zelle angelegt (Voltage-Bleeddown).^[5] Durch die daraus resultierenden hohen Ströme stellt sich ein so genannter selbst-reinigender (engl. „self-purging“) Effekt ein, bei dem die Carbonat- und Hydrogencarbonationen durch die hohe Anzahl an generierten Hydroxid-Ionen aus der Membran verdrängt werden.^[5]

Diesen Effekt nutzend, konditionierten Wright et al. die von ihnen verwendeten MEAs durch langsame, zyklische Spannungsänderungen zwischen der OCV und 0,15 V.^[57] Es wurde dabei eine Vorgängerversion der in dieser Arbeit genutzten AEM verwendet. Die Konditionierung konnte dadurch nach 8 h abgeschlossen werden. Diese Methode wurde in der in Abbildung 13 dargestellten Messung getestet.

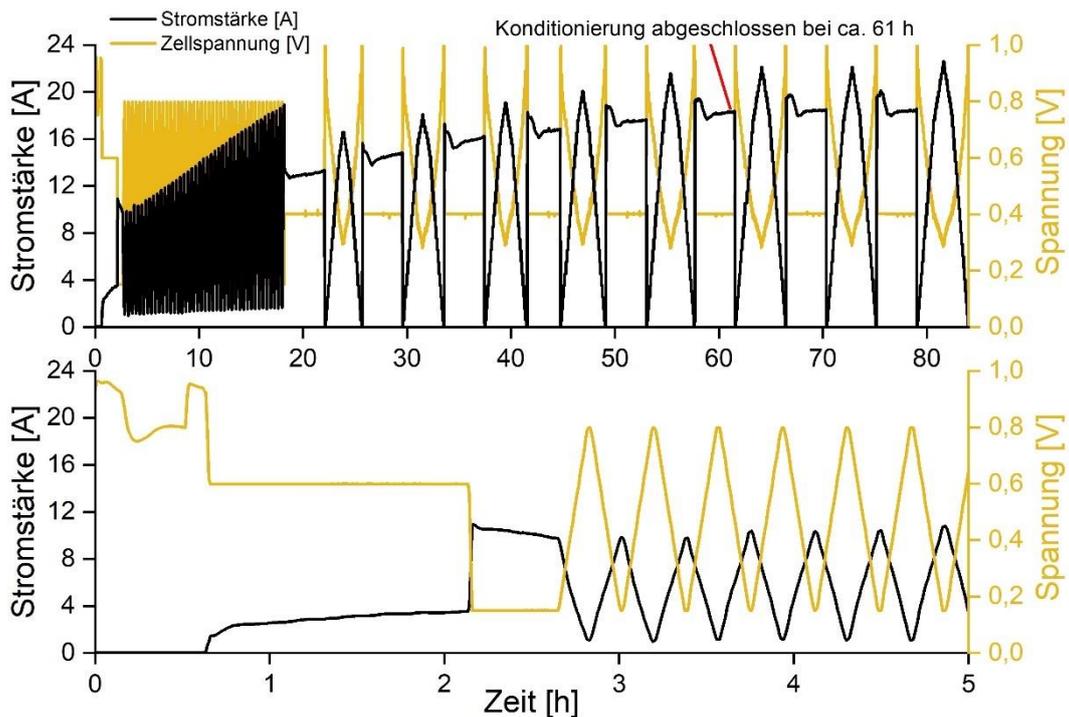


Abbildung 13: Dynamische Spannungsvariation zur Konditionierung der AEMFC; konstante RHs während der Messung: 90 % an der Anode und 60 % an der Kathode; Obere Abbildung: Gesamte Messung, Untere Abbildung: Ausschnitt der Messung

Während der gesamten Messdauer wurde die RH an der Anode konstant bei 90 % und an der Kathode bei 60 % gehalten. Die Konditionierung startete mit einer Haltezeit von 1,5 h bei 0,6 V und einer weiteren Haltezeit von 0,5 h bei 0,15 V. Anschließend wurde über insgesamt 15 h die Spannung zwischen 0,8 V und 0,15 V zyklisch mit einer Änderungsrate von 0,065 V/min variiert. Zur Überprüfung des Konditionierungsfortschritts wurden nachfolgend acht Polarisationskurven mit jeweils 4 h vorgelagerter Haltezeit bei einer Spannung von 0,4 V aufgenommen. In der gezeigten Messung bewirkten die zyklischen Spannungsänderungen keine signifikante Verkürzung der Konditionierungsdauer. Aus diesem Grund wurde ein zusätzlicher Voltage-Bleeddown-Schritt vor jeder Haltezeit eingebaut. Durch den resultierenden hohen Stromfluss sollen Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen besonders schnell durch den beschriebenen Self-Purging-Effekt ausgetragen und somit die Dauer der Konditionierung deutlich verkürzt werden.^[5] Die zugehörige Messung ist in Abbildung 14 gezeigt.

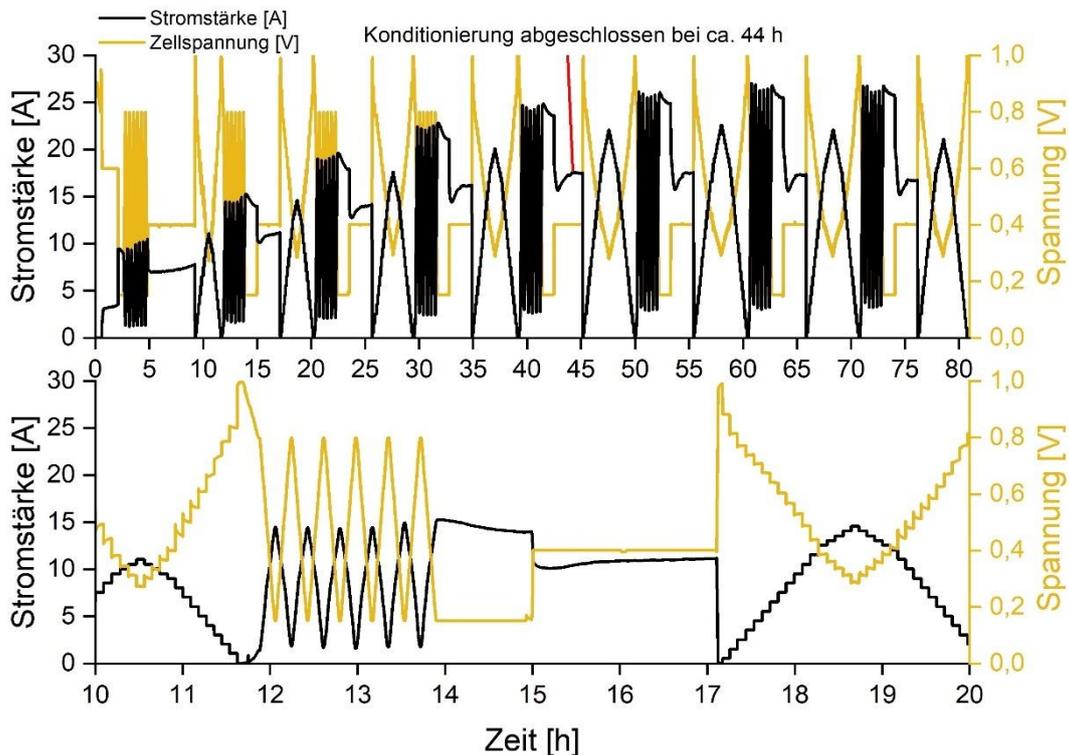


Abbildung 14: Wiederholter Voltage-Bleeddown zur Konditionierung der AEMFC; konstante RHs während der Messung: 90 % an der Anode und 60 % an der Kathode; Obere Abbildung: Gesamte Messung, Untere Abbildung: Ausschnitt der Messung

Am Anfang der Messung wurden die zyklischen Spannungsvariationen von 15 h auf 2 h verkürzt und nach jeder Polarisationskurve erneut durchgeführt. Nach der Spannungsvariation folgte jeweils ein Voltage-Bleeddown Schritt, bei dem die Spannung für 1 h bei 0,15 V und danach weitere 2 h bei 0,4 V gehalten wird. In Abbildung 14 stellt sich der konditionierte Zustand der Zelle durch den eingebauten Voltage-Bleeddown Schritt bereits nach 44 h ein. An diesem Punkt wird die höchste Stromstärke bei einer Zellspannung von 0,4 V erreicht. Die Stromstärken nehmen jedoch in den Haltezeiten bei 0,4 V als auch in den Polarisationskurven nach Erreichen des konditionierten Zustandes ab. Dies war in den vorherigen Messungen nicht zu erkennen und ist ein Indiz für eine eventuell erhöhte Degradation der Zelle durch den wiederholten Voltage-Bleeddown Schritt.

Auf Grundlage der bisherigen Messungen erfolgte eine weitere Modifizierung dieses Konditionierungsverfahrens. Nach einer anfänglichen Haltezeit bei 0,6 V für 1,5 h wird die Spannung innerhalb von 10 min auf 0,2 V eingestellt und für 30 min gehalten. Anschließend wird die Spannung zwischen 0,2 V und 0,8 V mit einer Änderungsrate von 0,06 V/min zyklisiert, wobei jeweils bei 0,2 V ein Voltage-Bleeddown Schritt von 30 min gehalten wird. Dieser Zyklus wird für insgesamt 26 h

wiederholt. Die Konditionierung durch wiederholte Voltage-Bleeddown Schritte vor der Taupunktoptimierung ist in Abbildung 15 gezeigt.

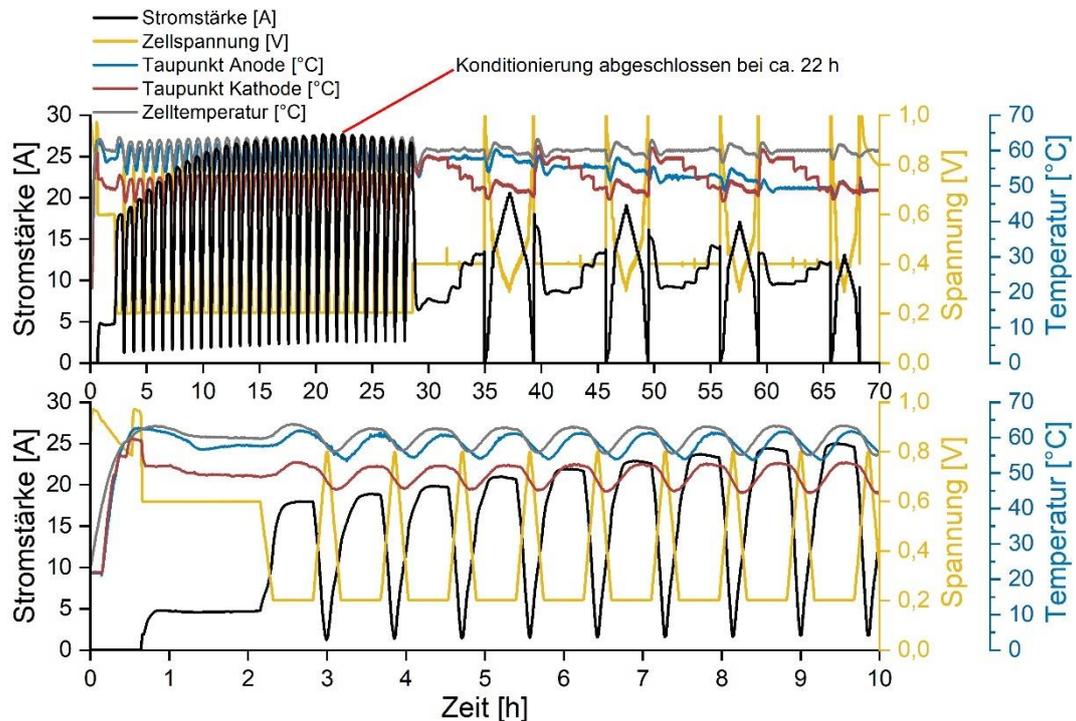


Abbildung 15: Konditionierung durch wiederholte Voltage-Bleeddown Schritte als Einfahrprozedur; RH während der Konditionierung: 90 % an der Anode und 60 % an der Kathode; Variation RH an Anode und Kathode in der nachfolgenden Taupunktoptimierung: 90 - 60 %; GDL an Anode und Kathode mit 5 % PTFE und MPL; Obere Abbildung: Gesamte Messung, Untere Abbildung: Ausschnitt der Konditionierung

Nach 22 h erreichte die Stromstärke bei 0,2 V ihr Maximum. Ab diesem Zeitpunkt wird von einer vollständigen Konditionierung der Zelle ausgegangen. Allerdings nehmen die Stromstärken, die in den Polarisationskurven erreicht wurden, im nachfolgenden Verlauf von Phase zu Phase signifikant ab. Daher wurde in einer weiteren Messung überprüft, ob diese Einfahrprozedur zu einer erhöhten Degradation der MEA führt.

Das Konditionierungsverfahren wurde dazu beibehalten. Nach Aufnahme der vierten Polarisationskurve folgt eine Haltezeit von 3 h bei 0,4 V. Um die Degradation beobachten zu können, werden anschließend vier weitere Polarisationskurven unter einheitlicher Befeuchtung aufgenommen. Dies ist in Abbildung 16 dargestellt.

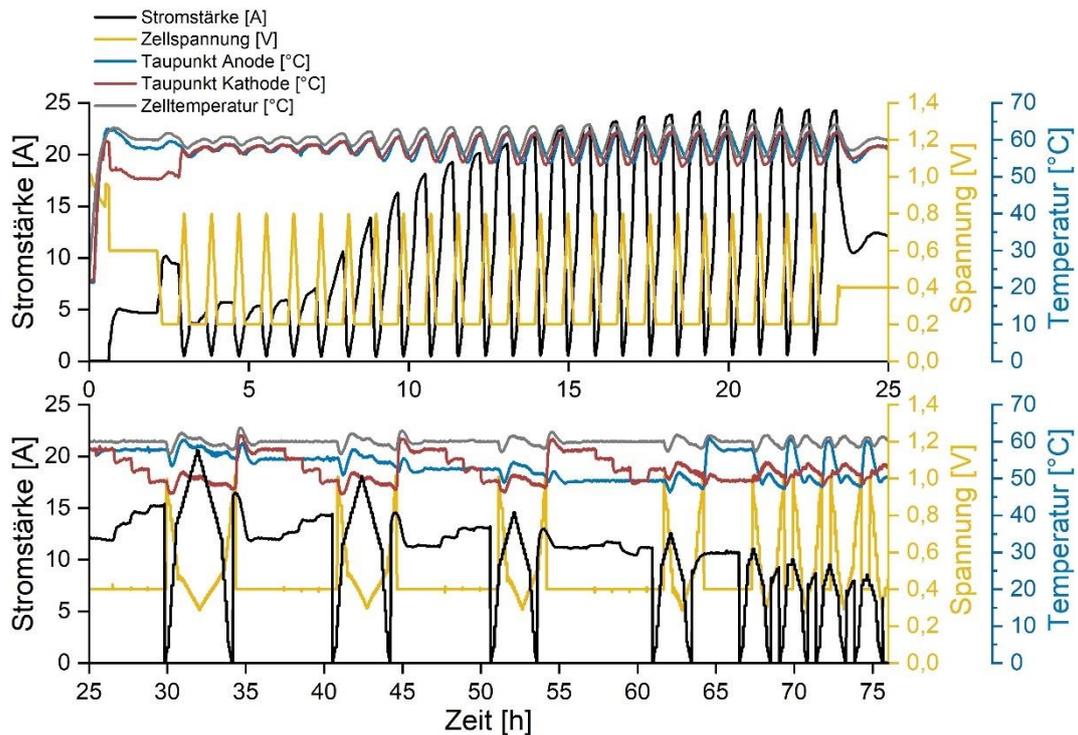


Abbildung 16: Degradationsuntersuchung nach Konditionierung durch wiederholte Voltage-Bleeddown Schritte; RH während der Konditionierung: 90 % an der Anode und Kathode; Variation RH an Anode und Kathode in der nachfolgenden Taupunktoptimierung: 90 - 60 %; GDL an Anode mit 5 % PTFE und MPL, GDL an Kathode mit 0 % PTFE ohne MPL; Obere Abbildung: Konditionierung, Untere Abbildung: Taupunktoptimierung und Degradationsuntersuchung

Die Konditionierung wurde bei Erreichen der maximalen Stromstärke bei 0,2 V nach 22 h beendet. Die maximal erreichten Stromstärken in den Polarisationskurven nehmen mit Fortschreiten des zeitlichen Verlaufs nahezu linear ab. Die Degradation der Zelle wird vor allem durch die lineare Abnahme des Stroms in den letzten vier Polarisationskurven deutlich, da diese bei denselben RHs aufgenommen wurden. In der Literatur wird eine Degradationsbeschleunigung der Membran durch lange Haltezeiten bei hoher Stromproduktion beschrieben.^[5] Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die beobachtete Degradation in den wiederholten Voltage-Bleeddown Schritten begründet ist. Als weitere Ursache für die Degradation wurden sowohl die drastischen Spannungsänderungen in der Konditionierung als auch bei Aufnahme der Polarisationskurven in Betracht gezogen. Die daraus resultierenden Änderungen der Messbedingungen bezüglich Wasserproduktion und Zelltemperatur verursachen zusätzlichen Stress für die Zelle.

Das geplante Verfahren zur Taupunktoptimierung hätte aufgrund der zu hohen Degradation während der Messung zu keinen verlässlichen Ergebnissen geführt, da eine Vergleichbarkeit der aufgenommenen Polarisationskurven nicht gegeben

war. Daher wurde nach einer alternativen Möglichkeit gesucht, die Konditionierung unter möglichst milden und stressfreien Bedingungen durchführen zu können, um die Degradation zu reduzieren. Der langsame Austrag von Carbonat- und Hydrogencarbonationen aus der Membran wurde als Ursache für die lange Dauer bis zum Erreichen des konditionierten Zustands der Zellen angesehen. Um den Eintrag dieser Ionen von vornherein zu vermeiden, wurde in den folgenden Messungen sowohl der Ionenaustausch der CCM als auch die Zusammensetzung der Zelle in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, sodass der Kontakt mit CO_2 unterbunden wird. Der resultierende Effekt soll anhand von Abbildung 17 verdeutlicht werden.

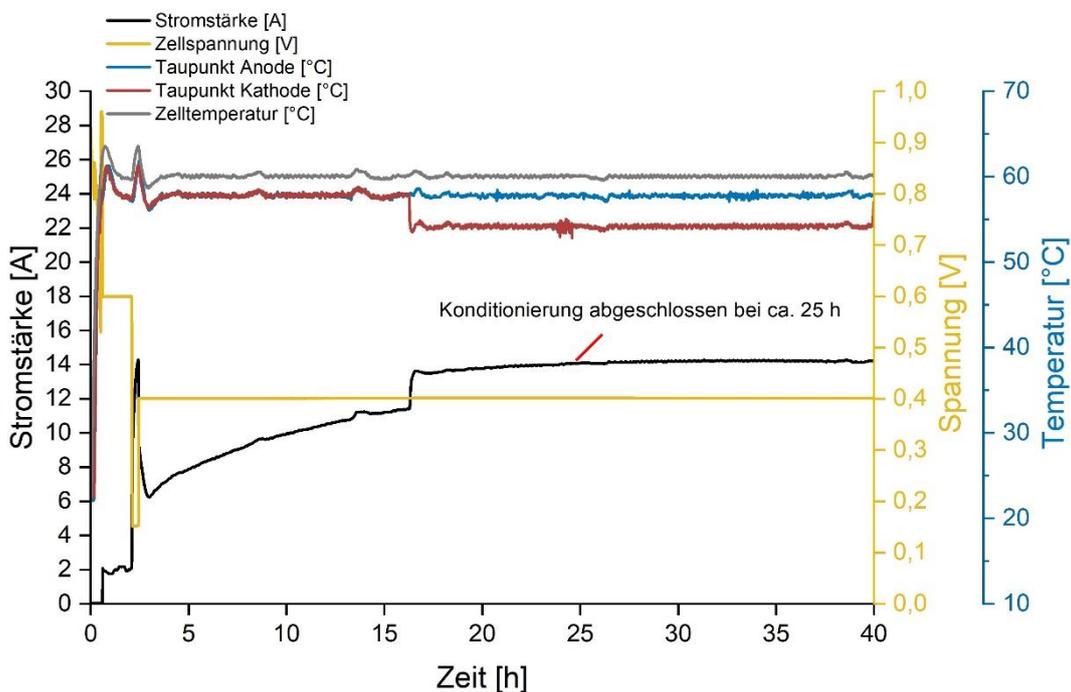


Abbildung 17: Konditionierung bei konstanter Zellspannung von 0,4 V nach Zusammensetzung der Zelle unter Schutzgas; konstante RHs während der Messung: 90 % an der Anode, 90 % bzw. 75 % an der Kathode; Verwendung von GDLs mit einem PTFE-Gehalt von 5 % und MPL an beiden Elektroden

Zunächst durchläuft die Zelle die im DLR etablierte Standard-Einfahrprozedur, bei der die Spannung für 1,5 h bei 0,6 V gehalten wird und anschließend ein Voltage-Bleeddown für 20 min bei 0,15 V erfolgt. Anschließend wird die Zelle unter konstanten Bedingungen bei 0,4 V betrieben. Der Sprung der Stromstärke bei ca. 16 h resultiert aus einem unbeabsichtigten Wechsel der Kathoden-RH von 90 % auf 75 %. Der konditionierte Zustand wird bereits nach 25 h erreicht. Ein Vergleich mit der Messung aus Abbildung 12 zeigt, dass durch die Vermeidung des Kontaktes zu CO_2 eine signifikante Verkürzung der Konditionierung von 63 h auf

25 h erreicht wird. Mit Ausnahme der Aufnahme der Polarisationskurven wurde in beiden Messungen das gleiche Messprotokoll verwendet.

In der elektrochemischen Charakterisierung, die auf die Konditionierung in Abbildung 17 mit derselben MEA folgte, wurde untersucht, wie stark die Degradation der MEA bei der abgeänderten Konditionierung ausfällt. Dazu erfolgte die Aufnahme von insgesamt 16 Polarisationskurven mit jeweils einer vorgelagerten Haltezeit von 1 h bei einer Spannung von 0,4 V. Vier aufeinander folgende Polarisationskurven wurden davon jeweils bei gleichen RHs gemessen. Die RH der Kathode wurde bei den nachfolgenden vier Polarisationskurven jeweils um 10 % reduziert (siehe Abbildung 18). Zugunsten der Übersichtlichkeit wurde hier auf die Darstellung der Zellspannung verzichtet.

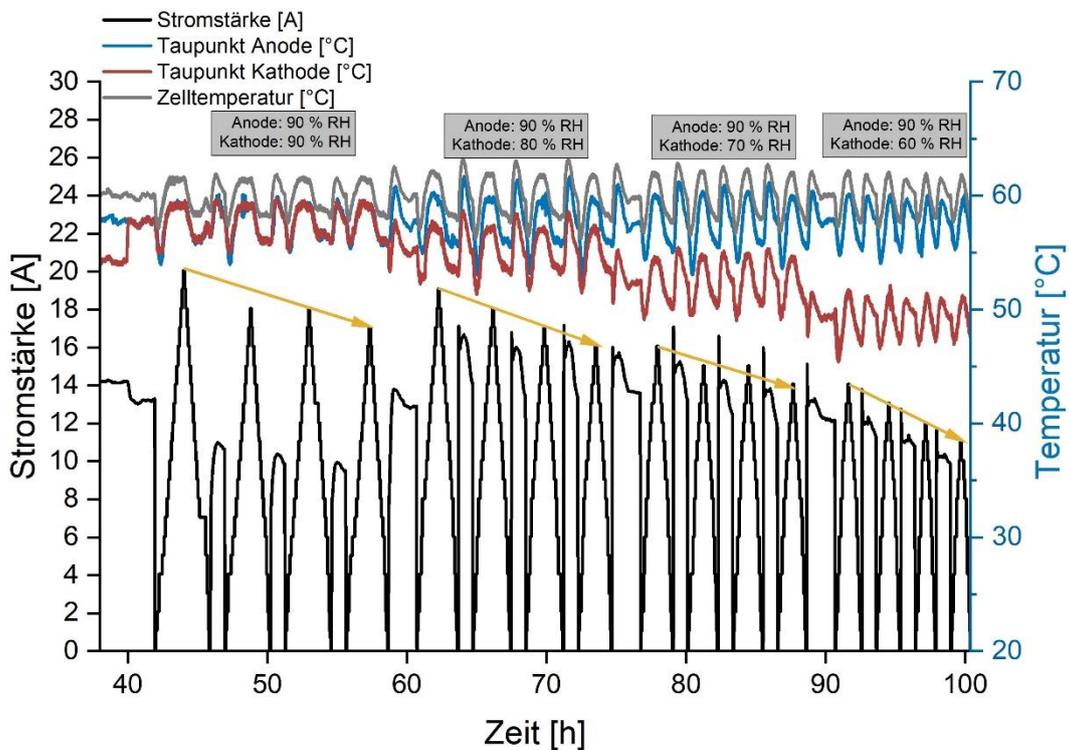


Abbildung 18: Degradationsuntersuchung nach der in Abbildung 17 gezeigten Konditionierung, zeitlicher Verlauf der Aufnahme von Polarisationskurven mit vorgelagerten Haltezeiten bei 0,4 V; Verwendung von GDLs mit einem PTFE-Gehalt von 5 % und MPL an beiden Elektroden

Die maximal erreichten Stromstärken in den Polarisationskurven nehmen unter gleichbleibender Befeuchtung ab (siehe gelbe Pfeile). Diese zeitliche Degradation ist bei unterschiedlichen RHs an der Kathode ähnlich ausgeprägt. Geringere Befeuchtungen zeigen jedoch eine leichte Zunahme der Degradation. Im Vergleich zu der Messung in Abbildung 16 scheint die Degradation über den zeitlichen Verlauf weniger ausgeprägt zu sein. Dies ist wahrscheinlich in der milderen Konditionierung begründet. Ein direkter Vergleich der Degradationsraten dieser

Messungen ist aufgrund unterschiedlicher Messbedingungen und verwendeter GDL-Materialien jedoch nicht möglich. Dennoch wurde die Konditionierung bei einer konstanten Zellspannung von 0,4 V nach Zusammensetzung der Zelle unter Schutzgas beibehalten.

Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel durchgeführten Messungen führten zu folgenden Ergebnissen:

- Die am Oldenburger DLR-Institut etablierte Standard-Konditionierungsprozedur reicht zur Konditionierung der in dieser Arbeit verwendeten Zellen nicht aus.
- Wird die AEM dem CO₂ der Umgebungsluft ausgesetzt, beträgt die Konditionierungsdauer bis zu 63 h.
- Lange Haltezeiten bei geringen Potentialen und damit hohen Stromstärken verkürzen die Konditionierungsdauer, führen aber zu einer erhöhten Degradation der Zelle.
- Durch die Vermeidung des Kontaktes der AEM mit CO₂ kann dennoch eine moderate Konditionierungsdauer unter milden Betriebsbedingungen erreicht werden.

5.1.3 Entwicklung des Taupunktscreening-Verfahrens

Im Folgenden wird auf die Entwicklung des Taupunktscreening-Verfahrens eingegangen, das im späteren Verlauf der Arbeit zur Anwendung kam. Nach Eliminierung der Problematiken bezüglich des CO₂-Kontaktes und der Degradation der MEA während der Konditionierungsphase wurden weitere Degradationseffekte beobachtet. Während in Abbildung 17 nach Erreichen des konditionierten Zustandes in den folgenden 15 h (zwischen 25 h und 40 h) keinerlei Abnahme der Stromstärke bei einer konstanten Zellspannung von 0,4 V vorhanden ist, tritt bei Aufnahme von Polarisationskurven unter gleichen RHs innerhalb von 15 h (siehe Abbildung 18 bei beispielsweise 60 h – 75 h) eine deutliche Degradation auf. Dies deutet auf eine degradationsbeschleunigende Wirkung durch die Aufnahme von Polarisationskurven hin. Durch diese Beobachtung stellte sich heraus, dass das ursprünglich geplante Taupunktoptimierungsverfahren (siehe Abbildung 11) zu keinen zuverlässigen Messergebnissen führen würde, da die vier während der Messung aufgenommenen Polarisationskurven durch die Degradation nicht miteinander vergleichbar wären.

Es wurde somit eine modifizierte Version dieses Verfahrens entworfen, bei der lediglich eine Polarisationskurve am Ende der Messung bei den optimalen Taupunkten aufgenommen wird. Die optimalen Taupunkte werden dabei danach beurteilt, welche Stromstärke sich bei einer Spannung von 0,4 V bei unterschiedlichen Befeuchtungen einstellt. Diese neue Methode wird später anhand von Abbildung 22 im Detail vorgestellt.

Zunächst wurde jedoch untersucht, ob mit der Variation der RH des Anoden- oder der Kathodengases innerhalb einer Phase bessere Erkenntnisse zum Einfluss der Befeuchtung gewonnen werden können. Dies soll anhand der folgenden zwei Messungen in Abbildung 19 und Abbildung 20 erläutert werden.

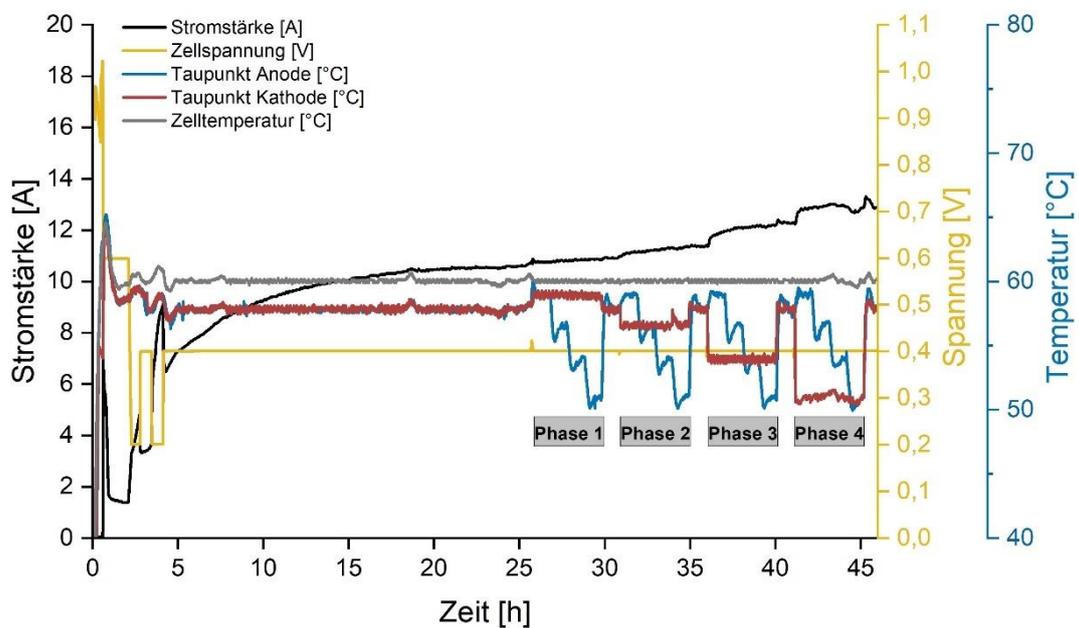


Abbildung 19: Taupunktscreening nach abgeschlossener Konditionierung; RH der Kathode wird innerhalb der Phasen konstant gehalten; RH-Bereiche: 95 % - 65 % an Anode und Kathode

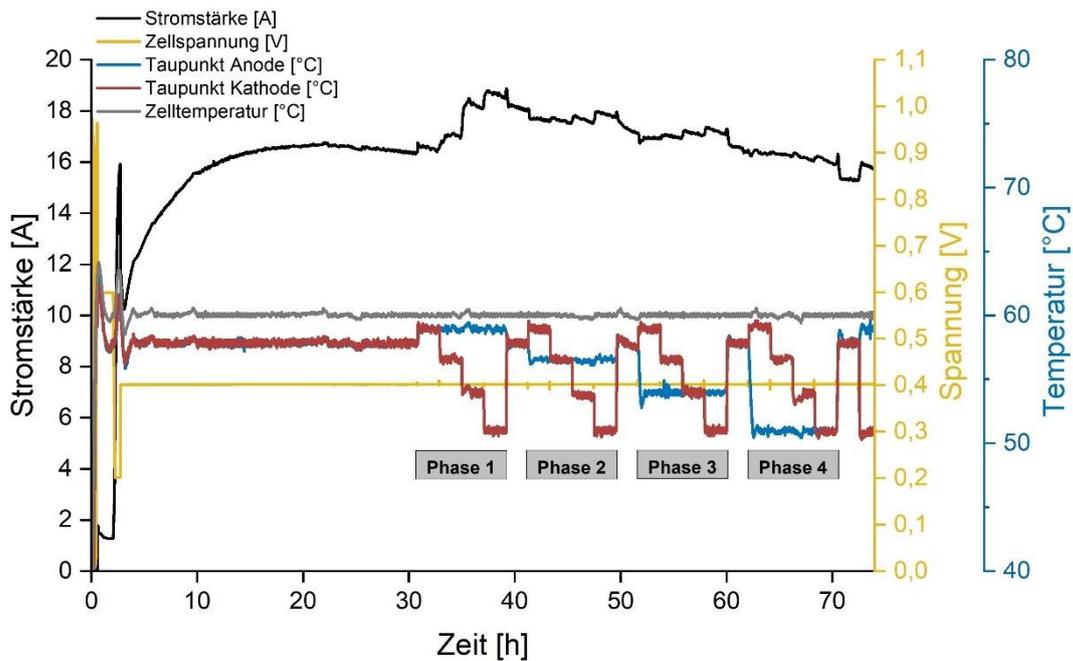


Abbildung 20: Taupunkt screening nach abgeschlossener Konditionierung; RH der Anode wird innerhalb der Phase konstant gehalten; RH-Bereiche: 95 % - 65 % an Anode und Kathode

In beiden Messungen wurde der konditionierte Zustand nach ca. 20 h bei einer Befeuchtung von 90 % RH an beiden Elektroden erreicht. Während der Strom nach diesem Zeitpunkt in Abbildung 19 konstant bleibt, nimmt er in Abbildung 20 danach ab. Dies ist wahrscheinlich in dem höheren erreichten Strom in Abbildung 20 begründet, da hohe Stromflüsse zu einer höheren Degradationsrate führen können.^[5] Ein denkbarer Grund könnte der Austrag von Katalysatormaterial oder Ionomer aus der CL aufgrund von hoher Wasserproduktion sein. Hohe Stromflüsse führen dabei jedoch nicht zwangsläufig zu erhöhten Degradationsraten. In Abbildung 19 wurde die RH der Kathode innerhalb einer Phase konstant gehalten und die RH der Anode variiert. Die Haltezeit bei einer definierten RH an Anode und Kathode betrug 1 h. Der Strom zeigte in dieser Zeit kein stationäres Verhalten. Deswegen wurde die Haltezeit in Abbildung 20 auf 2 h erhöht. Außerdem wurde innerhalb der Phasen die RH an der Anode konstant gehalten und an der Kathode variiert. Die RH der Anode scheint im Gegensatz zur Kathoden-RH kaum einen Einfluss auf die Höhe der Stromstärke der Zelle zu haben. In Abbildung 19 reagiert der Strom auf eine Änderung der RH nur dann, wenn diese an der Kathode vorgenommen wird. Innerhalb der Phasen findet bei Variation der Anoden-RH lediglich ein leichter, stetiger Anstieg des Stroms statt. Die Zelle reagiert somit entweder deutlich weniger oder deutlich langsamer auf eine Änderung der RH an der Anode. Außerdem kann die RH an der Anode vom Teststand nach einer Änderung anscheinend nur deutlich langsamer eingestellt werden als an der

Kathode. Mögliche Ursache ist der Volumenstrom an der Anode, der mit 0,5 l/min nur halb so hoch ist wie der Kathodengasstrom (vgl. Tabelle 5). Dadurch wären längere Haltezeiten und somit ebenfalls eine längere Gesamtmessdauer nötig. Für folgende Taupunktscreenings wurde daher innerhalb der Phasen die RH an der Anode konstant gehalten und an der Kathode variiert. Auf diese Weise können differenziertere Informationen über den Einfluss der Kathoden-RH gewonnen werden. Zudem wird so die Gesamtmessdauer zugunsten einer geringen Degradation verkürzt.

Zudem wurde ein Taupunktbereich gewählt, der sich zur Beurteilung des Einflusses der RH-Variationen auf das Leistungsverhalten der Zellen eignet. In Abbildung 21 ist das Taupunktscreening ohne die Konditionierung näher dargestellt.

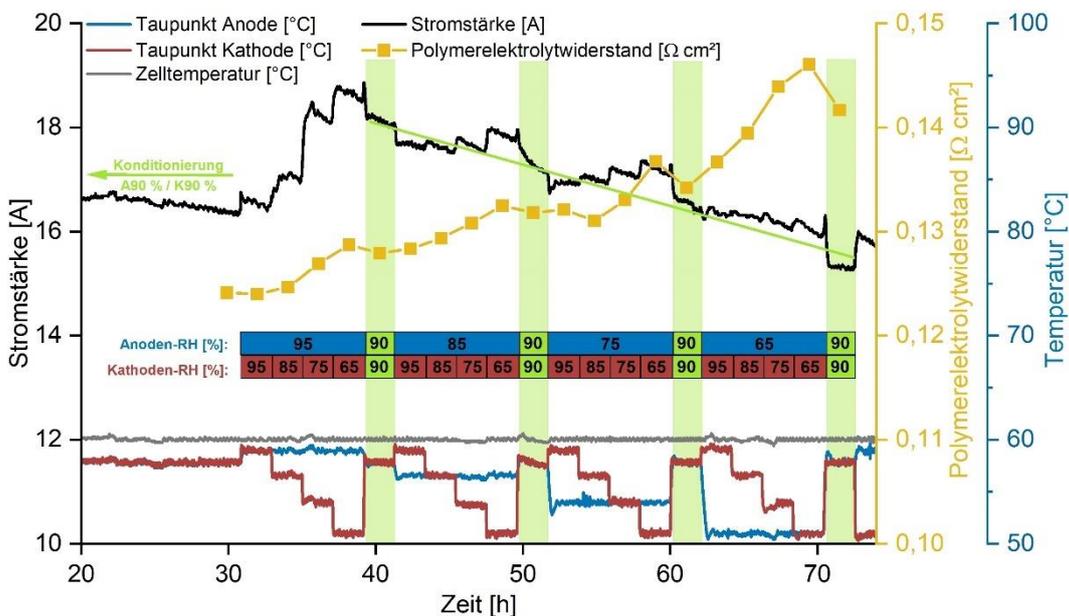


Abbildung 21: Taupunktscreening bei konstanter RH der Anode innerhalb der Phase; RH-bereiche: 95 % - 65 % an der Anode und Kathode

Zur Beurteilung der Degradation während des Taupunktscreenings dienen bei dieser Methode Referenzpunkte zwischen den Phasen (siehe Abbildung 21 grüne Bereiche), an denen jeweils die RH der Konditionierung eingestellt wird. Aufgrund der Annahme, dass unter gleichen Bedingungen gleiche Stromstärken erreicht werden, ist so die Beurteilung des Ausmaßes der Degradation möglich. Zusätzlich wurde bei jeder eingestellten RH ein Impedanzspektrum aufgenommen, aus dem sich der Polymerelektrolytwiderstand der Zelle unter den jeweiligen Bedingungen ergibt (siehe Abbildung 21). Hierüber können weitere Informationen zum Degradationsverhalten der Zellen gewonnen werden.

Es ist zu sehen, dass die erreichten Stromstärken an den Referenzpunkten nahezu linear abnehmen. Diese Abnahme fällt am letzten Referenzpunkt aufgrund einer vermuteten Dehydratisierung des Polymerelektrolyten und damit beschleunigten Degradation etwas stärker aus. Dies bestätigt ebenfalls der Polymerelektrolytwiderstand durch den stärkeren Anstieg des Widerstandes in Phase vier. Passend zu den nahezu linear sinkenden Strömen an den Referenzpunkten zeigen die Polymerelektrolytwiderstände an den Referenzpunkten einen ebenfalls linearen Anstieg. Dies deutet auf eine Degradation des Polymerelektrolyten hin. In Phase drei und vier beginnen die Polymerelektrolytwiderstände zum Ende der Phase bei geringen Kathoden-RHs anzusteigen. Dies deutet auf eine einsetzende Dehydratisierung des Polymerelektrolyten hin, die dessen Degradation zusätzlich beschleunigen kann. Zur Verminderung von Degradationseffekten wurde der RH-Bereich der Anode daher für das Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte auf 95 % - 80 % begrenzt.

Ausgehend von diesen Modifizierungen wurde die Entwicklung des Taupunktscreening-Verfahrens im Bereich hoher Taupunkte abgeschlossen. Im folgenden Kapitel wird dessen Funktionsweise noch einmal im Detail erläutert.

5.2 Anwendung des Taupunktscreenings

Im Folgenden wird die Funktionsweise des Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte im Detail erläutert. Anschließend folgt dessen Anwendung auf die GDL-Materialvariationen, bei dem sich die Notwendigkeit der weiteren Anpassung des untersuchten Taupunktbereichs herausstellte. Aufgrund dessen wurde im späteren Verlauf der Arbeit ein zweites Messprotokoll für einen tieferen Taupunktbereich entworfen, das anschließend auf weitere Materialvariationen der MEAs angewendet wurde. Die Modifikationen des Taupunktscreening-Verfahrens für den tiefen Taupunktbereich sowie die Ergebnisse der Materialvariationen werden nachfolgend detailliert diskutiert.

5.2.1 Funktionsweise des Taupunktscreenings für hohe Taupunkte

Anhand der exemplarischen Messung in Abbildung 22 soll das System des Taupunktscreenings erläutert werden, das zur Analyse hoher Taupunkte vorgesehen ist. Die gezeigte Messung soll lediglich die Funktionsweise der Auswertung verdeutlichen. Die Interpretation der Ergebnisse folgt im Kapitel 5.2.2.

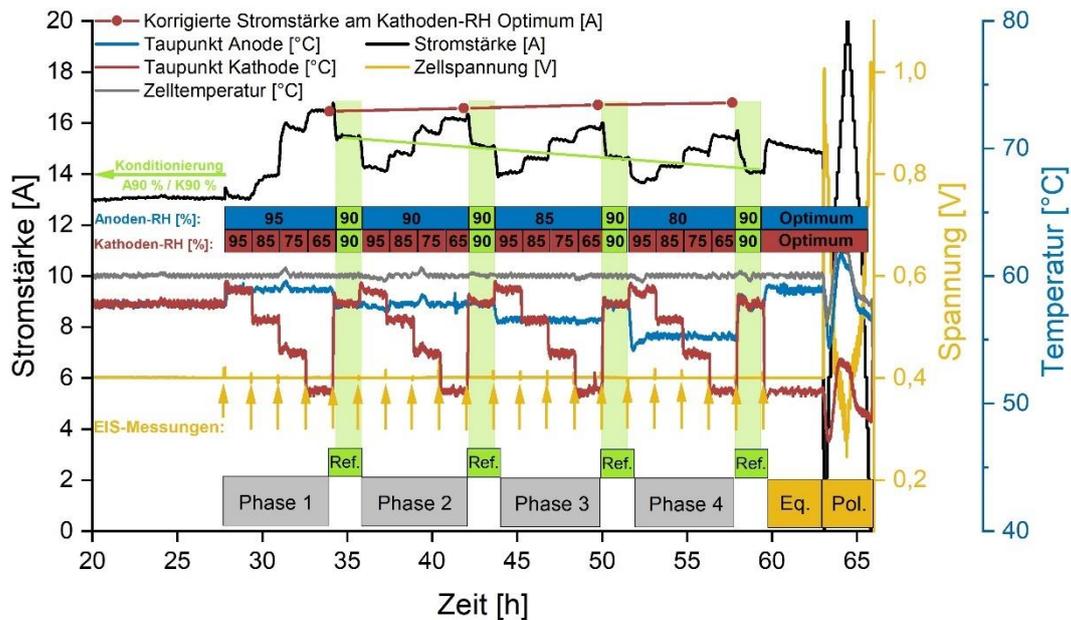


Abbildung 22: Funktionsweise des Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte

Auf die Darstellung der Konditionierung wurde hier verzichtet, da diese bereits intensiv erläutert wurde. Das Messprotokoll unterteilt sich in verschiedene Abschnitte, die im unteren Teil von Abbildung 22 hervorgehoben wurden. Nach abgeschlossener Konditionierung werden vier Phasen durchlaufen. Innerhalb einer Phase wird die RH an der Anode konstant gehalten und die RH an der Kathode in vier Stufen von 95 % - 65 % variiert. Jede eingestellte RH wird in der Phase für eine Haltezeit von 75 min konstant gehalten. Am Ende dieser Haltezeit erfolgt jeweils eine Impedanzmessung, über die der Polymerelektrolytwiderstand unter den jeweiligen Befeuchtungen bestimmt wird. Innerhalb einer Phase kann der unmittelbare Einfluss der RH an der Kathode auf die Leistung der Zelle anhand der sich verändernden Stromstärke beobachtet und ein Optimum für die Kathoden-RH bei der jeweiligen Anoden-RH abgelesen werden. Anschließend wird von Phase zu Phase die RH an der Anode in drei Schritten von 95 % - 80 % variiert.

Um die Degradation während der Messung zu quantifizieren, wird nach jeder Phase jeweils ein Referenzpunkt gemessen, an dem die Bedingungen der Konditionierung eingestellt werden. Ein Vergleich der Stromstärke an den Referenzpunkten gibt Aufschluss über die Degradationsrate während der Messung. In Abbildung 22 ist dies anhand der grünen Linie verdeutlicht. Innerhalb von 24,0 h sinken die erreichten Stromstärken an den Referenzpunkten annähernd linear um 1,38 A. Dies entspricht einer Degradationsrate der Zelle von 0,058 A/h. Der Anstieg der Stromstärke von der Konditionierung zum ersten Referenzpunkt wird vermutlich durch eine Reduzierung des Wassergehalts der Zelle in Phase eins

verursacht. Dabei wird ein während der Konditionierung aufgetretenes Fluten der Elektroden durch die geringen Kathoden-RHs behoben. Die Konditionierung kann daher nicht als Referenzpunkt zur Beurteilung der Degradation verwendet werden.

Das Optimum der Kathoden-RH wird in jeder Phase durch Erreichen der höchsten Stromstärke angezeigt und liegt jeweils bei 65 %. Um das Optimum der Anoden-RH zu bestimmen, kann ein Vergleich der Stromstärken bei einer definierten Kathoden-RH in den vier Phasen aufgestellt werden. Diese müssen jedoch zugunsten der direkten Vergleichbarkeit um die Degradationsrate nach Gl. (9) korrigiert werden.

$$I_{korr} = (t_{I_{gem}} - t_0) \cdot Degradationsrate + I_{gem} \quad (9)$$

Hier steht I_{korr} für die korrigierte Stromstärke, I_{gem} für die gemessene Stromstärke, $t_{I_{gem}}$ für den Zeitpunkt der gemessenen Stromstärke und t_0 für den Zeitpunkt der gemessenen Stromstärke bei der höchsten Anoden-RH. Falls die Zelle während der Messung statt Degradation eine Konditionierung zeigt, kann die Konditionierungsrate in Gl. (9) als negative Degradationsrate ausgedrückt werden.

Tabelle 10 zeigt die gemessenen und korrigierten Stromstärken an den jeweiligen Kathoden-RH Optima bei 65 % der vier Anoden-RHs zusammen mit den jeweiligen Zeitpunkten.

Tabelle 10: Gemessene und um die Degradationsrate korrigierte Stromstärken bei den Kathoden-RH Optima von 65 % in den vier Phasen von der exemplarischen Messung in Abbildung 22

Anoden-RH [%]	95	90	85	80
Zeitpunkt t [h]	33,95 (t_0)	41,86	49,76	57,67
Gemessene Stromstärke I_{gem} [A]	16,46	16,12	15,79	15,41
Korrigierte Stromstärke I_{korr} [A]	16,46	16,58	16,71	16,79

Die korrigierten Stromstärken für die Kathoden-RH Optima von 65 % sind ebenfalls in Abbildung 22 gezeigt. Das Anoden-RH Optimum liegt bei der höchsten korrigierten Stromstärke der Kathoden-RH Optima. In dem gezeigten, exemplarischen Fall unterscheiden sich die Werte allerdings nicht signifikant, sodass für die Anoden-RH kein eindeutiges Optimum zugeordnet werden kann.

Nach dem letzten Referenzpunkt werden in einer Equilibrierungszeit (siehe „Eq.“ in Abbildung 22) die beiden Optima der Anoden- und Kathoden-RH eingestellt und anschließend unter diesen Bedingungen die Polarisationskurve gemessen (siehe „Pol.“ in Abbildung 22).

5.2.2 Anwendung des Taupunktscreenings für hohe Taupunkte auf die GDL-Materialvariation

Das im vorherigen Kapitel beschriebene Taupunktscreening-Verfahren ermöglicht die Charakterisierung des Leistungsverhaltens in einem definiertem Taupunktbereich für eine bestimmte Materialauswahl einer MEA. Durch Anwendung dieses Verfahrens auf verschiedene MEAs, die in ihrer Materialkomposition bzw. in einzelnen Eigenschaften ihrer Materialauswahl variieren, kann der Einfluss der Materialparameter auf das taupunktabhängige Leistungsverhalten gezielt untersucht werden.

Die Materialparameter, die zu diesem Zweck ausgewählt wurden, sind der PTFE-Gehalt der GDL (0 % oder 5 %) sowie die Verwendung einer MPL (vorhanden oder nicht vorhanden). Bezüglich des Einflusses dieser Parameter des GDL-Materials kamen verschiedene Forschungsarbeiten zu unterschiedlichen Ergebnissen.^[5, 32, 38, 42] Es ist jedoch bekannt, dass eine wechselseitige Beeinflussung unter diesen drei Parametern (PTFE-Gehalt der GDL, MPL, Befeuchtung) bezüglich eines optimierten Wassermanagements besteht. Dadurch eignet sich das Taupunktscreening besonders dazu, die zwei genannten Materialparameter in Kombination zu untersuchen.

Im Folgenden wird zunächst die Variation der GDL-Materialien der Kathode und anschließend der Anode diskutiert. Dabei wird eine Nomenklatur der einzelnen Materialkombinationen verwendet, mit dessen Hilfe ein Verweis auf eine bestimmte Messung erleichtert werden soll. Diese Nomenklatur hat beispielsweise die Form „A5%MPL/K0%“ und beschreibt die Verwendung von einer GDL an der Anode mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL und einer GDL an der Kathode mit einem PTFE-Gehalt von 0 % ohne MPL.

GDL-Materialvariationen der Kathode im Bereich hoher Taupunkte

Im Folgenden sollen die Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte der GDL-Materialvariationen an der Kathode diskutiert werden. An der Anode wurde dabei jeweils eine GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL verwendet. An der Kathode wurde eine GDL mit 5 % PTFE mit MPL (A5%MPL/K5%MPL), eine

GDL mit 5 % PTFE ohne MPL (A5%MPL/K5%) und eine GDL mit 0 % PTFE ohne MPL (A5%MPL/K0%) verwendet. Abbildung 23 zeigt die drei Taupunktscreenings in Kombination mit den Polymerelektrolytwiderständen.

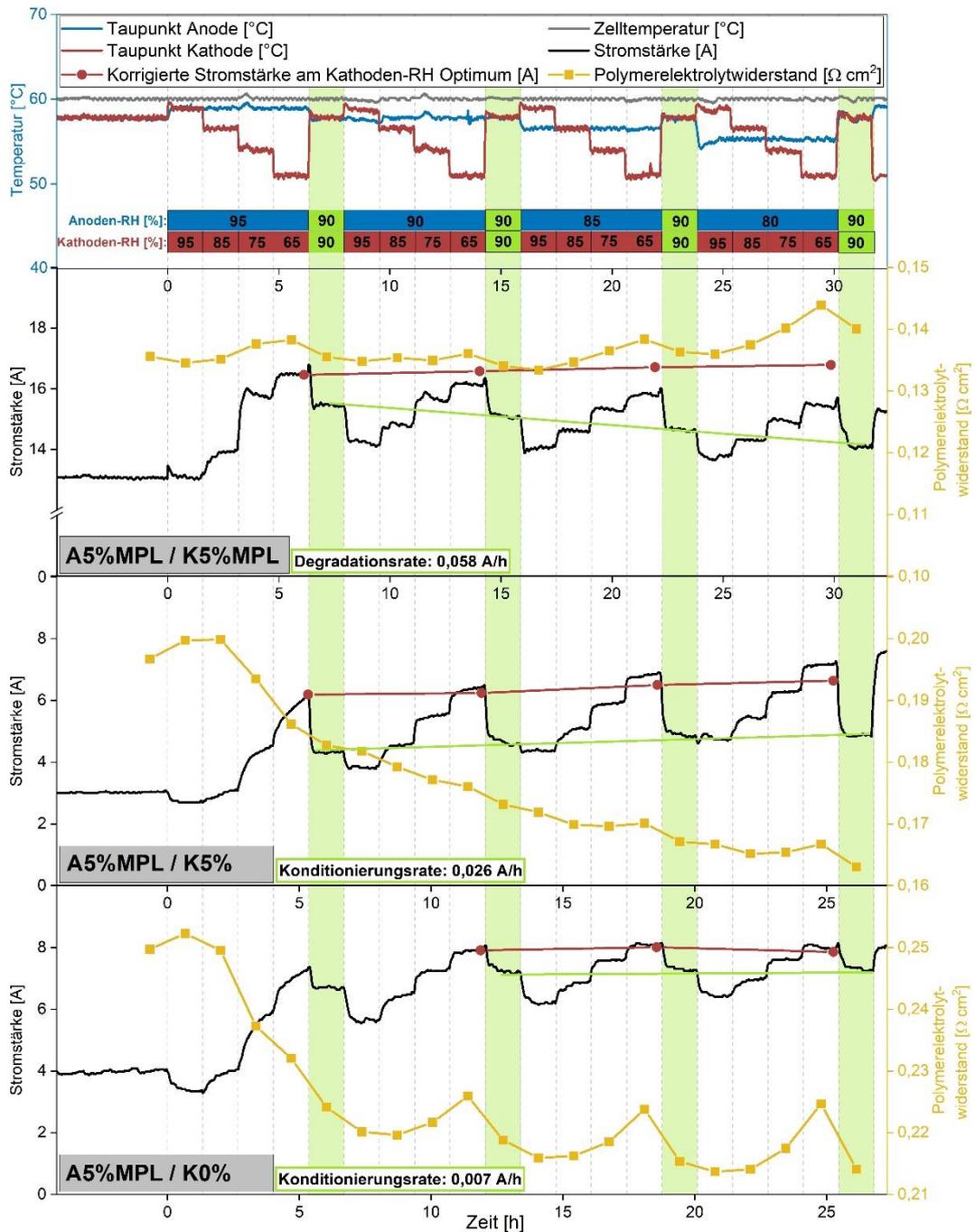


Abbildung 23: Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Kathode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Anode; Zellspannung beträgt konstant 0,4 V

Durch das Fehlen der MPL an der Kathode wird im Taupunktscreening durchschnittlich nur knapp die Hälfte der Stromstärke im Vergleich zur Verwendung einer MPL an beiden Elektroden erreicht. Die Stromstärke steigt in

allen drei Taupunktscreenings innerhalb jeder Phase stufenweise bis zum Erreichen der tiefsten Kathoden-RH an und deutet somit auf einen zu hohen Wassergehalt der Zellen bei hohen RHs hin. Das Optimum der Kathoden-RH liegt daher für alle drei Materialien bei 65 %. In allen drei Messungen zeigt die Anoden-RH keinen signifikanten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zellen, da sich die um die Degradations- bzw. Konditionierungsrate korrigierten Stromstärken an den Kathoden-RH Optima nicht signifikant unterscheiden. Aufgrund des anscheinend deutlich größeren Einflusses der Kathoden-RH auf die Leistungsfähigkeit der Zellen liegt die Schlussfolgerung nahe, dass in den Messungen eine Flutung der Kathode vorliegt. Allerdings kann als Ursache für die Leistungsminde rung die Flutung der Anode nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Die Reduzierung der RH an der Kathode verstärkt die Rückdiffusion durch die Membran aufgrund eines steileren Wassergradienten zwischen den Halbzellen, wodurch ebenfalls ein Fluten der Anode verringert werden kann. Aus diesem Umstand kann ohne weitere Analysemethoden keine eindeutige Aussage über die genaue Ursache der Leistungslimitierung bei hohen Befeuchtungen der Gase getroffen werden.

In A5%MPL/K5%MPL deuten sowohl die linear sinkenden Stromstärken als auch die linear ansteigenden Polymerelektrolytwiderstände an den Referenzpunkten auf eine Degradation der Zelle hin. Im Gegensatz dazu zeigen die MEAs ohne MPL an der Kathode (A5%MPL/K5% und A5%MPL/K0%) eine Konditionierung der Zellen während den Messungen durch die linear ansteigenden Stromstärken und linear fallenden Polymerelektrolytwiderständen an den Referenzpunkten. Die Ursache dafür sind vermutlich die deutlich geringeren Stromstärken während der Konditionierung von 3 A bzw. 4 A, die nicht zum vollständigen Austrag von Carbonat- und Hydrogencarbonationen aus der Membran ausreichen. Dies bestätigen ebenfalls die Polymerelektrolytwiderstände in Phase eins. Ab einer Kathoden-RH von 75 % werden in beiden Messungen erstmals höhere Stromstärken als in der Konditionierung erreicht und gleichzeitig beginnen die Widerstände stark zu sinken. In allen drei Messungen kommt es durch die Konditionierung bei 90 % RH an Anode und Kathode vermutlich zum Fluten der Elektroden, das besonders ausgeprägt beim Fehlen einer MPL an der Kathode auftritt und somit die deutlich geringeren Stromstärken verursacht. Die MPL fungiert als Barriere für flüssiges Wasser und kann bei zu hoher Befeuchtung den Wassergehalt in der CL senken, indem es das Wasser aus der Befeuchtung der Gase abschirmt.^[32, 36, 38, 58] Beim Durchlaufen von Phase eins wird überschüssiges Wasser durch die geringeren Kathoden-RHs aus der Zelle entfernt und somit die

Flutung reduziert. Daher sind die Stromstärken in allen drei Messungen an Referenzpunkt eins deutlich höher als in der Konditionierung. Auf den stetigen Austrag von überschüssigem Wasser in Phase eins deutet ebenfalls hin, dass in den Haltezeiten bei A5%MPL/K5% und A5%MPL/K0% die Stromstärken stetig ansteigen und kein Plateau erreichen. In A5%MPL/K0% scheint am Ende von Phase eins dieser Austrag noch nicht ausreichend abgeschlossen zu sein, da die Stromstärken sowohl beim Kathoden-Optimum als auch am Referenzpunkt verhältnismäßig tiefer liegen als in den anderen Phasen. Die Ursache könnte eine höhere Wasserakkumulation in der Kathoden-GDL durch das Fehlen von PTFE und somit geringerer Hydrophobie, sowie durch die höhere Porosität und damit Wasseraufnahmekapazität dieser GDL als der GDL mit 5 % PTFE ohne MPL sein.

Beim Vergleich von A5%MPL/K5% und A5%MPL/K0% fällt der deutlich stärkere Anstieg der Polymerelektrolytwiderstände bei Reduzierung der Kathoden-RH auf, wenn kathodenseitig die GDL mit 0 % PTFE verwendet wird. Dies deutet auf eine stärkere Dehydratisierung des Polymerelektrolyten unter trockeneren Bedingungen hin und ist wahrscheinlich in der höheren Porosität der GDL und damit besseren Zugänglichkeit des Gases zu den Polymerkomponenten begründet. Eine ausführlichere Diskussion dazu findet in Kapitel 5.2.5 statt. Trotz des Anstiegs des Polymerelektrolytwiderstandes steigen die Stromstärken bei Reduzierung der Kathodengasbefeuchtung an. Dies zeigt deutlich, dass das Wassermanagement die Leistung der Zelle limitiert und der Ohmsche Zellwiderstand lediglich einen untergeordneten Einfluss hat.

Abbildung 24 zeigt die Polarisationskurven, die jeweils nach den Taupunktscreenings aufgenommen wurden.

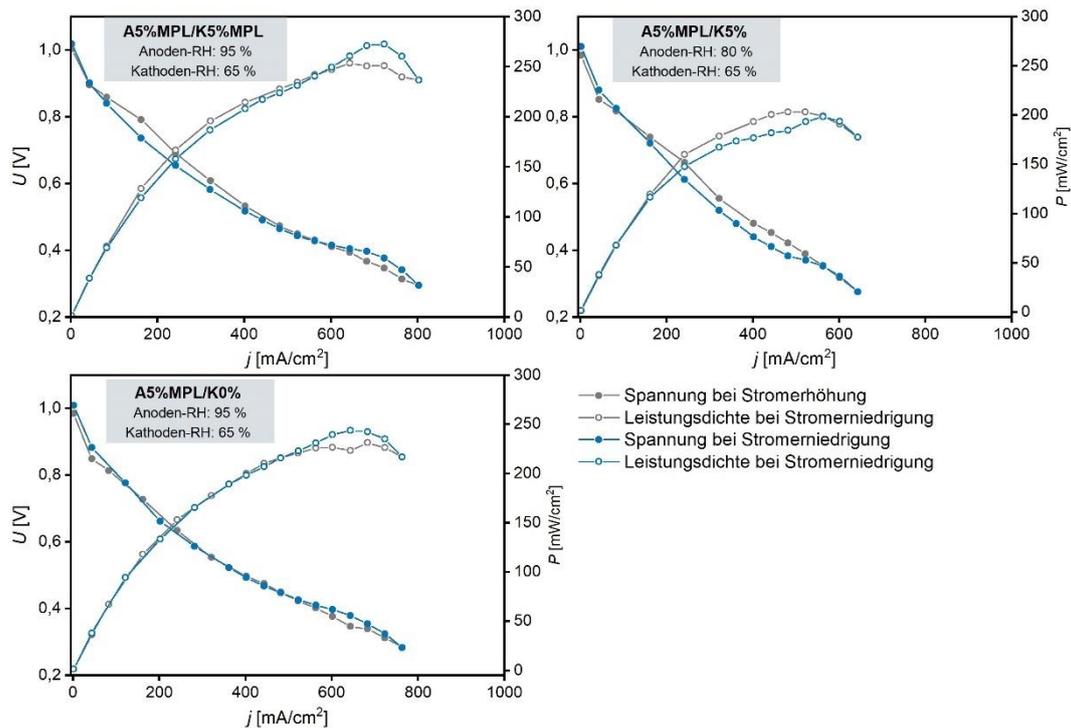


Abbildung 24: Polarisationskurven der Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Kathode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Anode

Die höchste Leistungsdichte erreichte hier A5%MPL/K5%MPL mit 273 mW/cm². A5%MPL/K0% erreicht eine nur leicht geringere maximale Leistungsdichte von 244 mW/cm². Dies ist bemerkenswert viel, da die Stromstärke im Taupunktscreening durchschnittlich nur halb so hoch war wie von A5%MPL/K5%MPL. Die maximale Leistungsdichte von A5%MPL/K5% liegt hier mit 203 mW/cm² deutlich tiefer als in A5%MPL/K0%. Eine Interpretation der maximalen Leistungsdichten findet in der abschließenden Diskussion im Kapitel 5.2.5 im Kontext der gesamten GDL-Materialvariationen statt.

GDL-Materialvariationen der Anode im Bereich hoher Taupunkte

Im Folgenden sollen die Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte der GDL-Materialvariationen an der Anode diskutiert werden. An der Kathode wurde dabei jeweils eine GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL verwendet. An der Anode wurde eine GDL mit 5 % PTFE mit MPL (A5%MPL/K5%MPL), eine GDL mit 5 % PTFE ohne MPL (A5%/K5%MPL) und eine GDL mit 0 % PTFE ohne MPL (A0%/K5%MPL) verwendet. Abbildung 25 zeigt die drei Taupunktscreenings in Kombination mit den Polymerelektrolytwiderständen. Bei A5%/K5%MPL konnten aus technischen Gründen keine Impedanzspektren aufgenommen werden.

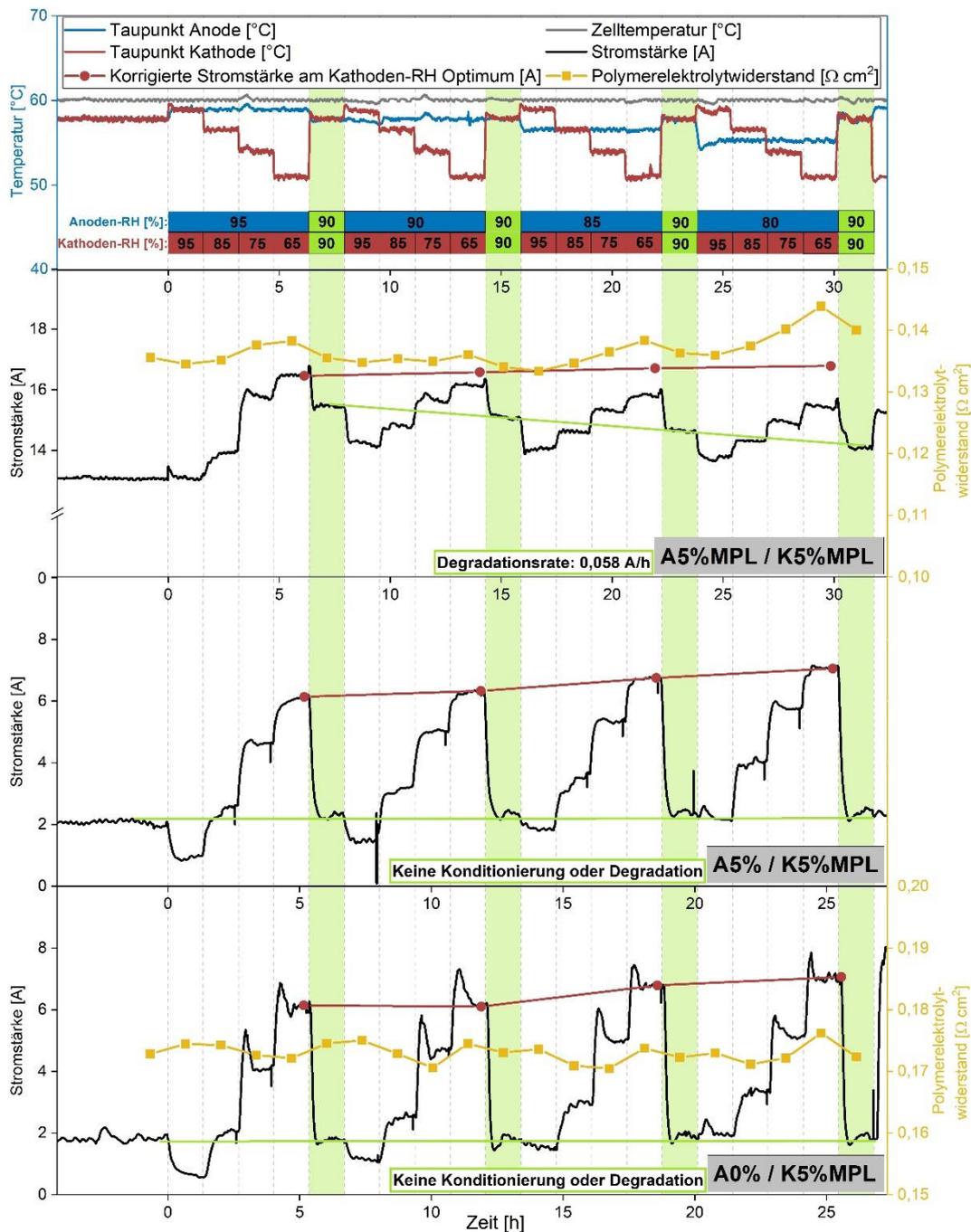


Abbildung 25: Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Anode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode; Zellspannung beträgt konstant 0,4 V

Ähnlich wie in der GDL-Materialvariation der Kathode führt das Fehlen der MPL an der Anode zu dramatisch reduzierten Stromstärken im Taupunktscreening. Dies scheint ebenfalls durch ein Fluten der Elektroden verursacht zu werden, da sich die Stromstärke der Zellen von A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL durch Verringern der RHs von 90 % zu den geringsten RHs ungefähr verdreifacht. Laut Literatur wird durch Verwendung einer MPL an der Anode das Produktwasser in der CL der Anode zurückgehalten und dadurch verstärkt über Rückdiffusion durch

die Membran zur Kathode transportiert.^[1] Da die erreichten Stromstärken und damit die Wasserproduktion in diesen Messungen sehr gering ist, kann dies nicht als Ursache für die höheren Leistungen bei Verwendung einer MPL an der Anode angesehen werden. Es kommt durch das Fehlen der MPL-Barriere wahrscheinlich eher zum Fluten der Anode, indem flüssiges Wasser aus der Befeuchtung des Anoden-Gases in die CL penetriert.^[36] Durch eine geringere Kathoden-RH kann das überschüssige Wasser über eine erhöhte Rückdiffusion durch die Membran abtransportiert werden, wodurch sich der große Einfluss der Kathoden-RHs auf die Leistung erklären lässt.

Das Kathoden-RH Optimum liegt hier in jeder Phase bei den trockensten RHs von 65 %. Da die Höhe der Stromstärke an den Kathoden-RH Optima mit sinkender Anoden-RH in A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL ansteigt (rote Linie), zeigt die Anoden-RH durch das Fehlen der MPL an der Anode hier erstmals einen Einfluss auf das Leistungsverhalten der Zellen. Im Gegensatz dazu war bei der GDL-Materialvariation an der Kathode kein Einfluss der Anode zu beobachten. Dies unterstützt die These, dass die Befeuchtung der Anode beim Fehlen der MPL einen direkteren Zugang zur CL hat und dadurch bei zu hoher Befeuchtung leichter geflutet werden kann.

Da die Stromstärke sowohl an den Referenzpunkten als auch in der Konditionierung ungefähr den gleichen Wert erreicht (grüne Linie), scheinen die Zellen von A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL über die gesamte Messdauer weder zu degradieren noch zu konditionieren. Darauf deuten ebenfalls die Polymerelektrolytwiderstände von A0%/K5%MPL hin, die während der Messung nur insignifikante Schwankungen aufweisen. Die Kathoden-RH Optima sind dadurch direkt miteinander vergleichbar, sodass das Anoden-RH Optimum in diesen Messungen bei 80 % zu finden ist.

Sowohl der PTFE-Anteil als auch die Porosität der GDL der Anode scheinen keinen Einfluss auf das Leistungsverhalten der Zellen zu haben, da die Höhe der Stromstärke bei der optimalen Befeuchtung der Anoden- und Kathodengase von A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL identisch sind.

Abbildung 26 zeigt die Polarisationskurven, die jeweils nach dem Taupunktscreenings aufgenommen wurden.

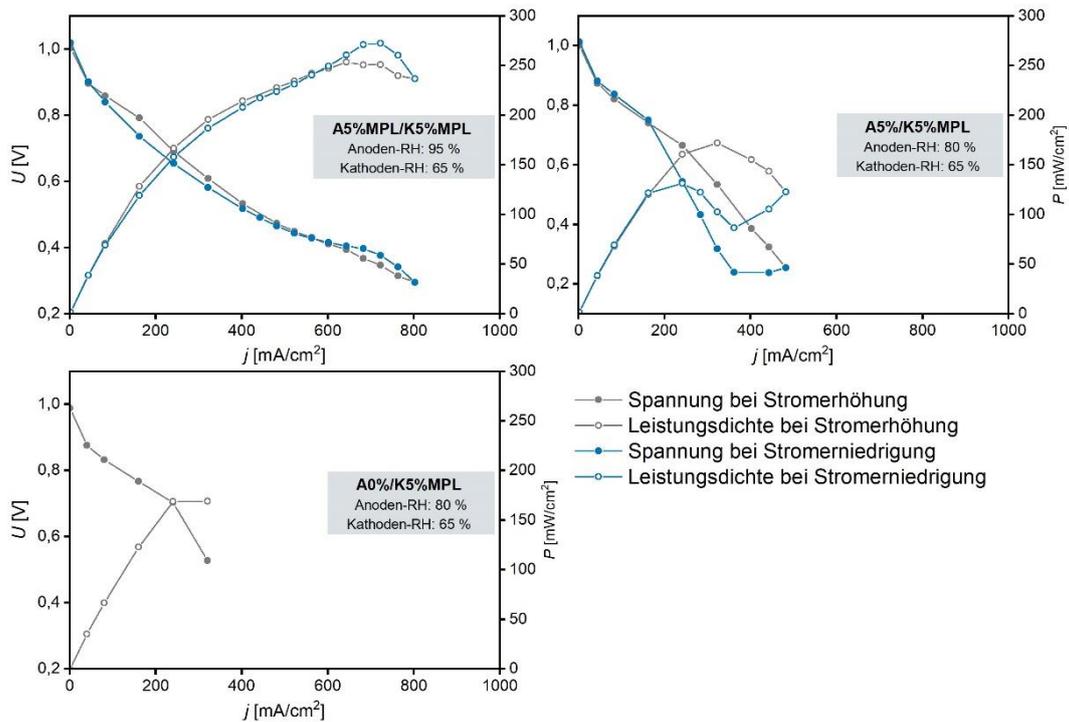


Abbildung 26: Polarisationskurven der Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Anode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode

Der Rückwärtsscan von A0%/K5%MPL konnte nicht aufgenommen werden. Die Schrittweite der Stromstärke am Umkehrpunkt der Polarisationskurve war zu groß, bedingt durch die geringe Leistungsfähigkeit der Zelle, sodass der Teststand aufgrund der Unterschreitung einer Grenzspannung von 0,2 V automatisch abgeschaltet wurde (siehe zeitlicher Verlauf der Polarisationskurve in Abbildung 38 im Anhang). Die Polarisationskurve von A5%/K5%MPL verhielt sich am Umkehrpunkt ebenfalls sehr instabil (siehe Abbildung 39 im Anhang). Da die Spannung am Anfang des Rückwärtsscans trotz Reduzierung der Stromdichte weiter sinkt, weist der Rückwärtsscan einen verfälschten Verlauf auf und eignet sich daher nicht zur Auswertung. Die maximalen Leistungsdichten von A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL sind mit 172 mW/cm² bzw. 169 mW/cm² im Vergleich zu A5%MPL/K5%MPL mit 273 mW/cm² stark reduziert. Das Fehlen der MPL an der Anode führt somit zu starken Leistungsminderungen sowie zum instabilen Betrieb in der Polarisationskurve als auch im Taupunktscreening, bei denen die Stromstärken bei der höchsten Befeuchtung unter 1 A lagen. Damit ist der Effekt der MPL an der Anode sogar noch größer als an der Kathode.

Als abschließendes Fazit des Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte lässt sich festhalten, dass keine der gezeigten GDL-Materialvariationen im Vergleich zu dem GDL-Material mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL zu einer

höheren Leistungsfähigkeit oder einem verbesserten Wassermanagement geführt haben. Es zeigte sich im Gegenteil, dass es vor allem durch das Fehlen der MPL an der Anode oder der Kathode zu starken Wassermanagementproblemen kommt. Dies äußerte sich unter anderem durch drastisch reduzierte Leistungen, die in der Konditionierung bei hohen RHs von 90 % an beiden Elektroden erreicht wurden. Durch Reduzierung der Kathoden-RH im Taupunktscreening konnten die Leistungen bei allen GDL-Materialkombinationen signifikant angehoben werden. Die Anoden-RH zeigte im Vergleich zur Kathoden-RH in keinem der gezeigten GDL-Materialkombinationen einen signifikanten Einfluss auf das Leistungsverhalten der Zellen. Lediglich beim Fehlen der MPL an der Anode kann ein schwach ausgeprägter Einfluss der Anoden-RH auf die Leistung der Zelle beobachtet werden. Gleichzeitig scheint das Fehlen der MPL an der Anode den negativsten Effekt auf das Wassermanagement zu haben. Hier wurde die Leistung der Zellen so stark eingeschränkt, dass der Betrieb am Teststand teilweise nicht aufrecht erhalten werden konnte.

Die höchsten Leistungsfähigkeiten der Zellen traten fast ausnahmslos unter den trockensten getesteten Bedingungen auf. Zudem konnte in dem untersuchten, hohen Taupunktbereich keine irreversible Degradation des Polymerelektrolyten aufgrund von zu trockener Betriebsweise, sondern nur eine reversible Dehydratisierung festgestellt werden. Um abschließende Aussagen zum tatsächlichen Optimum der Befeuchtungen der Gase treffen zu können, sollte daher in einer neuen Messreihe ein tieferer Taupunktbereich untersucht werden. Dies wird im folgenden Kapitel im Detail erläutert.

5.2.3 Entwicklung des Taupunktscreenings für tiefe Taupunkte

Aufgrund der Annahme, dass im gesamten Taupunktbereich des gezeigten Taupunktscreenings für hohe Taupunkte die Zellen unter einem zu hohen Wassergehalt leiden, sollte durch Untersuchung eines tieferen Taupunktbereichs ein eindeutiges Optimum der Befeuchtung der Gase gefunden werden. Geringe Befeuchtungen können jedoch zu Austrocknungseffekten führen, die wiederum die Degradation des Polymerelektrolyten stark beschleunigen können.^[24] Daher wurde zunächst ein geeigneter Taupunktbereich gesucht. Dies zeigt Abbildung 27.

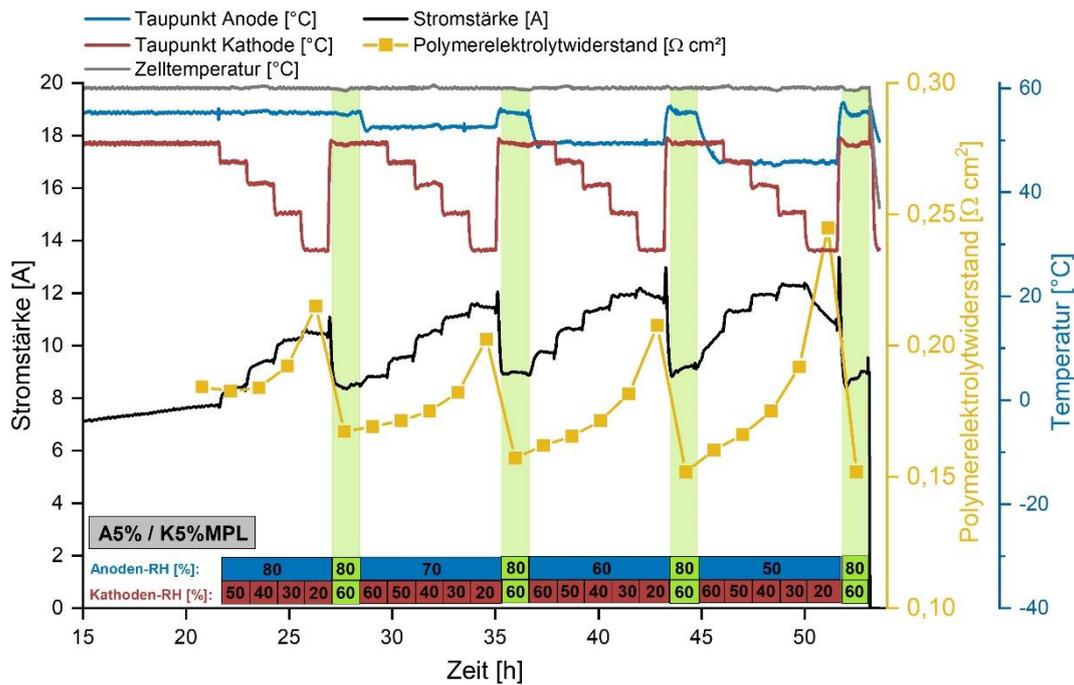


Abbildung 27: Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte, Anoden-RH: 80 - 50 %, Kathoden-RH: 60 - 20 %, Verwendung einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % ohne MPL an der Anode und einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode

An der Anode wurde eine GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % ohne MPL gewählt, da unter Verwendung dieses Materials die instabilste Betriebsweise der Zellen im Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte beobachtet wurde. Um die Stabilität zu erhöhen, wurde ein deutlich tieferer Taupunktbereich von 80 % - 50 % RH an der Anode und 60 – 20 % RH an der Kathode gewählt. Außerdem kann in dieser Methode erstmals der unmittelbare Einfluss der Anoden-RH auf die Zelleistung beobachtet werden, da jeweils beim Wechsel von einem Referenzpunkt zur nächsten Phase die Kathoden-RH konstant gehalten wird.

Die Reduzierung der Kathoden-RH bis zu 30 % wirkt sich unabhängig von der Anoden-RH positiv auf die erreichte Leistung aus. Bei weiterer Verringerung auf 20 % steigt der Strom nicht weiter an, sondern bricht im Laufe der Haltezeit ein. In den Polymerelektrolytwiderständen wird der Grund dafür ersichtlich. Ab einer RH von 30 % steigen die Widerstände jeweils deutlicher als zuvor. Bei einer Kathoden-RH von 20 % steigen die Widerstände sprunghaft an. Dies deutet auf eine starke Dehydratisierung des Polymers hin. Dennoch ist nicht von einer beschleunigten irreversiblen Degradationsreaktion der Membran auszugehen, da in den Referenzpunkten jeweils immer der Widerstand des vorherigen Referenzpunktes erreicht oder sogar unterschritten wird. Es scheint sich somit nur um eine reversible Dehydratisierung des Polymerelektrolyten zu handeln. Im dauerhaften Betrieb würde sich die Dehydratisierung des Polymers unter diesen trockenen

Bedingungen jedoch verschärfen und wahrscheinlich zu einer irreversiblen Degradation führen. Daher wurde ein Taupunktbereich der Kathoden-RH von 70 % - 40 % für das nachfolgende Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte gewählt, in dem keine dauerhafte Dehydratisierung des Polymers zu erwarten ist. Des Weiteren zeigt sich hier erstmals deutlich der Einfluss der Anoden-RH. Beim Übergang vom Referenzpunkt zwei zur Anoden-RH von 60 % zeigt sich eine Zunahme der Stromstärke von ca. 0,8 A. Beim Übergang von Referenzpunkt drei zur Anoden-RH von 50 % zeigt sich sogar eine Zunahme der Stromstärke von ca. 1,3 A. Es deutet sich hier erstmals an, dass die Anoden-RH bei tieferen Taupunkten einen größeren Einfluss zu haben scheint. Daher wurde der Bereich für die Anoden-RH von 80 % - 50 % für das Taupunktscreening im Bereich tiefer RHs beibehalten. In der Konditionierung wurde zudem eine Anoden-RH von 80 % und eine Kathoden-RH von 70 % gewählt, um ein Fluten während der Konditionierungsphase zu minimieren.

5.2.4 Anwendung des Taupunktscreenings für tiefe Taupunkte auf die GDL-Materialvariation

Analog zum Verfahren aus Kapitel 5.2.2 soll im Folgenden die Anwendung des Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte auf die GDL-Materialvariation erläutert werden.

GDL-Materialvariationen der Kathode im Bereich tiefer Taupunkte

Für die GDL-Materialvariationen der Kathode wurden an der Anode jeweils eine GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL verwendet. An der Kathode wurde eine GDL mit 5 % PTFE mit MPL (A5%MPL/K5%MPL), eine GDL mit 5 % PTFE ohne MPL (A5%MPL/K5%) und eine GDL mit 0 % PTFE ohne MPL (A5%MPL/K0%) verwendet. Abbildung 28 zeigt die drei Taupunktscreenings in Kombination mit den Polymerelektrolytwiderständen.

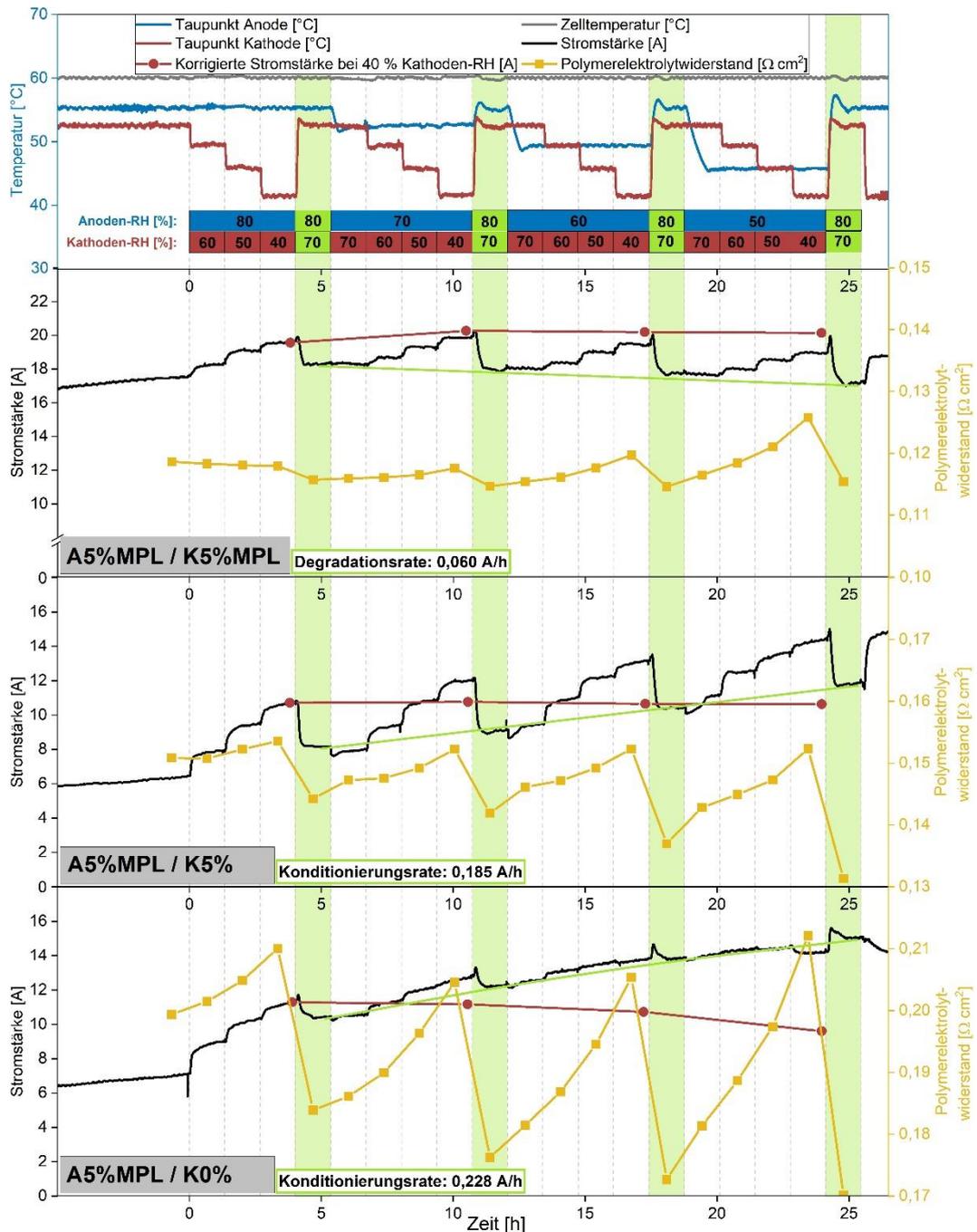


Abbildung 28: Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Kathode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Anode; Zellspannung beträgt konstant 0,4 V

Die erreichten Stromstärken sind in allen Messungen höher als im Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte. Beispielsweise erreicht A5%MPL/K5%MPL Stromstärken zwischen 17,5 A und 19,8 A im Gegensatz zu Stromstärken zwischen 13,1 A und 16,5 A bei hohen Taupunkten (siehe Abbildung 23). Durch den tieferen Taupunktbereich wird somit ein geeigneteres Wassermanagement der Zellen erreicht.

In A5%MPL/K5%MPL und A5%MPL/K5% befindet sich das Kathoden-RH Optimum in jeder Phase bei 40 %. Da die Polymerelektrolytwiderstände nicht auf eine übermäßige Dehydratisierung des Polymers hindeuten, befindet sich das absolute Optimum der Befeuchtung dieser Zellen eventuell bei noch tieferen Kathoden-RHs. Die Anoden-RH scheint in diesen Messungen keinen Einfluss auf das Leistungsverhalten der Zelle zu haben, da sich die um die Degradations- bzw. Konditionierungsrate korrigierten Stromstärken an den Kathoden-RH Optima nicht signifikant unterscheiden. Zudem ist keine signifikante Reaktion der Stromstärke zu sehen, wenn beim Wechsel von einem Referenzpunkt zur nächsten Phase nur die Anoden-RH variiert wird.

In A5%MPL/K0% ist der Einfluss der RHs schwierig zu beurteilen, da eine Änderung der RHs ab Phase drei keine signifikante Änderung der Stromstärke hervorruft. Bei einer Anoden-RH von 80 % ist ein klares Kathoden-Optimum bei 40 % zu beobachten. In Phase zwei bis vier steigen die Polymerelektrolytwiderstände jedoch innerhalb der Phasen stark an, sodass bei tieferen Kathoden-RHs keine signifikant höheren Stromstärken als an den Referenzpunkten erreicht werden. Ab Phase drei scheint die Befeuchtung der Anode so trocken zu sein, dass nicht genügend Wasser per Rückdiffusion zur Kathode gelangt und es dadurch zur Dehydratisierung des Polymers kommt, die die Stromstärke limitiert. Da die Widerstände an den Referenzpunkten jeweils sinken (Konditionierung der Zelle), handelt es sich dabei nicht um eine Degradation, sondern um eine reversible Dehydratisierung. Da die korrigierte Stromstärke bei 40 % Kathoden-RH in Phase eins am höchsten ist, eignet sich zur optimalen Befeuchtung dieser Zelle am ehesten eine Anoden-RH von 80 % und eine Kathoden-RH von 40 %.

Bei A5%MPL/K5% ist eine deutlich geringere Dehydratisierung des Polymers unter trockenen Befeuchtungen in den Polymerelektrolytwiderständen zu beobachten als in A5%MPL/K0%. Derselbe Trend trat bereits im Taupunktscreening bei hohen Taupunkten auf und wird in Kapitel 5.2.5 vertieft diskutiert.

Abbildung 29 zeigt die Polarisationskurven der Taupunktscreenings.

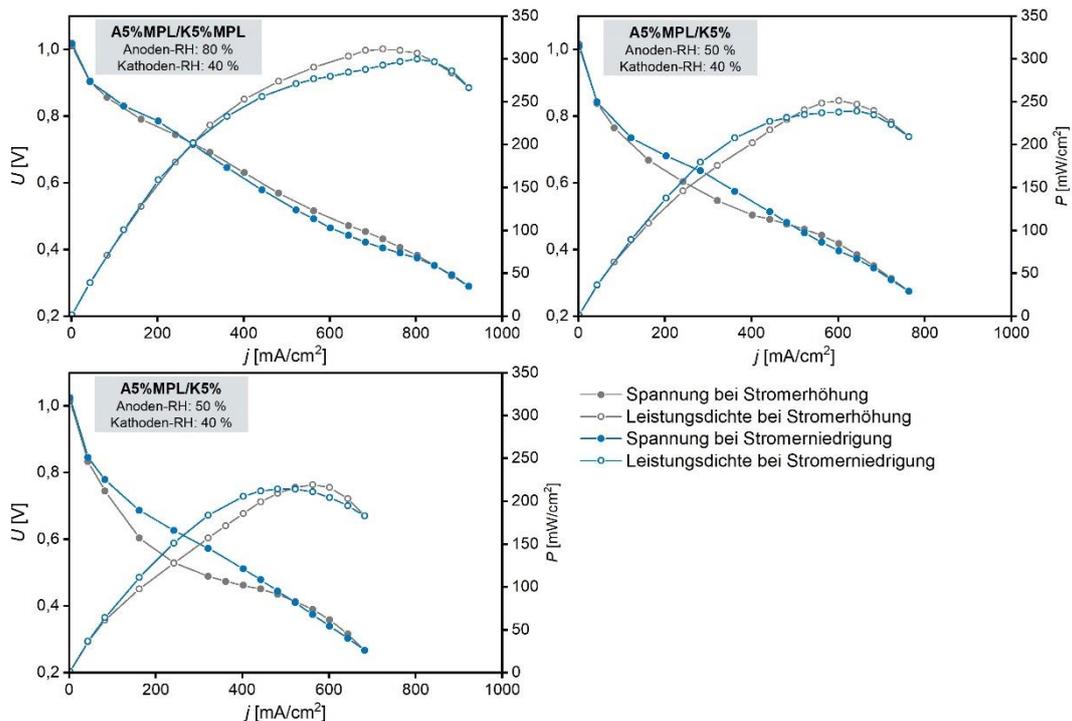


Abbildung 29: Polarisationskurven der Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Kathode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Anode

Die höchste Leistungsdichte erreicht A5%MPL/K5%MPL mit 312 mW/cm². Durch die tieferen Taupunkte im Vergleich zum Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte konnte die maximale Leistungsdichte somit um 38 mW/cm² gesteigert werden. Die insignifikante Hysterese von Vorwärts- und Rückwärtsscan deutet auf ein weitestgehend optimales Wassermanagement hin. In A5%MPL/K5% wird eine maximale Leistungsdichte von 251 mW/cm² erreicht. Durch die tieferen Taupunkte konnte die maximale Leistungsdichte dieser GDL-Materialkombination somit um 48 W/cm² gesteigert werden. Im Taupunktscreening verdoppelten sich die durchschnittlich erreichten Stromstärken von A5%MPL/K5%, während bei A5%MPL/K5%MPL nur eine Leistungssteigerung von ca. 20 % auftrat. Somit scheinen die Taupunktanpassungen bei A5%MPL/K5% einen größeren Effekt auf das Leistungsverhalten zu haben als bei A5%MPL/K5%MPL. Dies bestätigt die Vermutung, dass das Fehlen der MPL an der Kathode ein verstärktes Fluten der Elektroden verursacht und dadurch eine Anpassung der Taupunkte zu einer höheren Leistungssteigerung führt. Bei A5%MPL/K0% wird eine maximale Leistungsdichte von 219 mW/cm² erreicht und somit 25 mW/cm² weniger als bei hohen Taupunkten. Diese Polarisationskurve wurde bei einer Anoden-RH von 50 % aufgenommen, obwohl diese RH im Taupunktscreening als zu trocken

bewertet wurde. Dies trägt teilweise zur Leistungsminderung der Polarisationskurve bei. In Kapitel 5.2.5 wird dieser Trend vertieft diskutiert.

GDL-Materialvariationen der Anode im Bereich tiefer Taupunkte

Im Folgenden sollen die Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte der GDL-Materialvariationen an der Anode diskutiert werden. Abbildung 30 zeigt die Taupunktscreenings für A5%MPL/K5%MPL und A0%/K5%MPL in Kombination mit den Polymerelektrolytwiderständen.

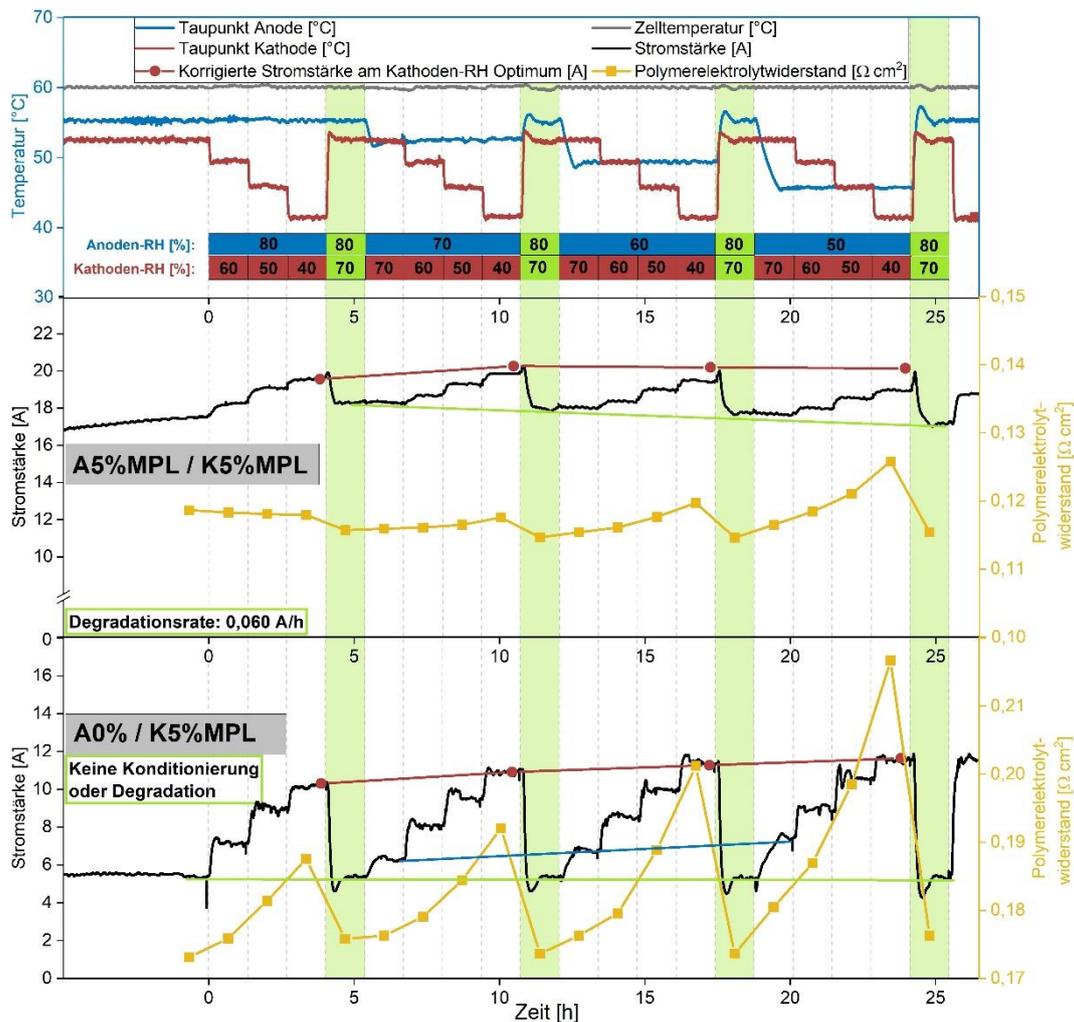


Abbildung 30: Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Anode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode; Zellspannung beträgt konstant 0,4 V

Das Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte von A5%/K5%MPL diente der Auswahl des Taupunktbereichs während der Entwicklung dieser Methode. Da bei dieser Messung ein anderer Taupunktbereich verwendet wurde, wird dieses Taupunktscreening getrennt dargestellt und ist in Abbildung 31 zu sehen.

Zugunsten der Vergleichbarkeit soll dabei nur Kathoden-RH Bereich von 60 % - 40 % betrachtet werden.

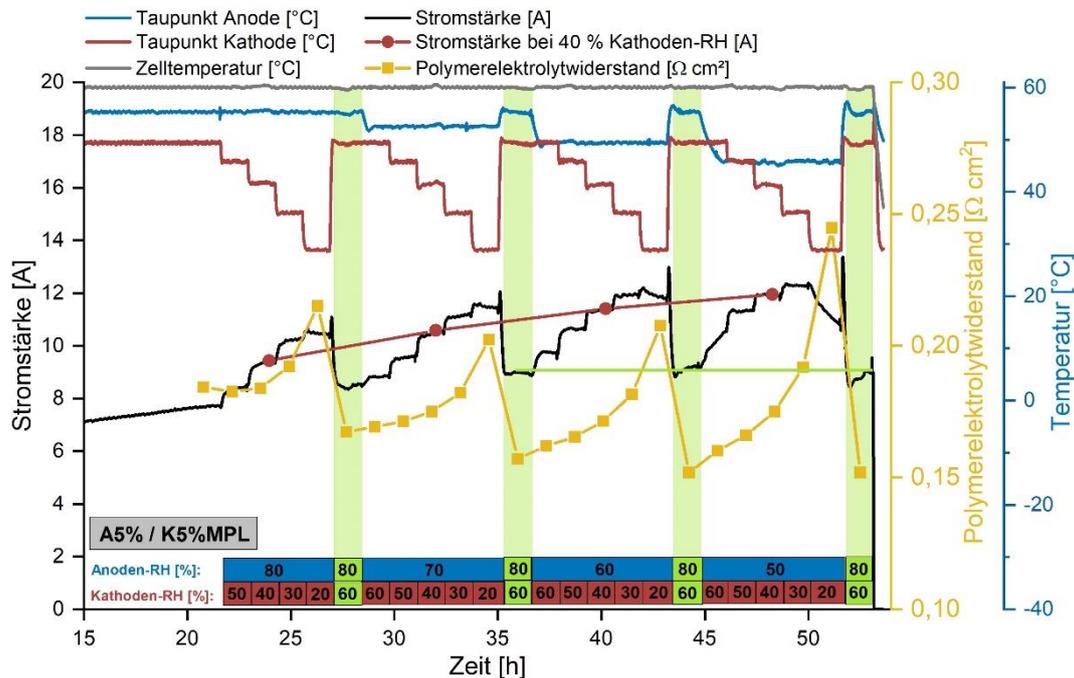


Abbildung 31: Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte bei Verwendung einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % ohne MPL an der Anode und einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode; Zellspannung beträgt konstant 0,4 V

Die erreichten Stromstärken bei A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL konnten durch den tieferen Taupunktbereich deutlich angehoben und somit die Flutung der Elektroden anscheinend reduziert werden (vergleiche hoher Taupunktbereich in Abbildung 25). Da die Zellen während der Messung weder degradieren noch konditionieren (siehe grüne Linie), sind die Stromstärken der Kathoden-RH Optima direkt miteinander vergleichbar. Die optimalen Kathoden-RHs dieser Messungen liegen jeweils bei den trockensten Bedingungen vor. Die Anoden-RH zeigt bei Fehlen der MPL an der Anode ebenfalls einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Zelle. Besonders deutlich wird dies bei A0%/K5%MPL. Je tiefer die Anoden-RH beim Übergang vom Referenzpunkt in die jeweils nachfolgende Phase eingestellt wird, desto höher ist der Anstieg der Stromstärke (blaue Linie). Da die die Steigung der blauen Linie hier die gleiche Steigung wie die rote Linie (Kathoden-RH Optima) aufweist, ist eindeutig die Anoden-RH ausschlaggebend für die verschiedenen Höhen der Stromstärken an den jeweiligen Kathoden-RH Optima. Die optimalen Anoden-RHs von A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL liegen somit ebenfalls bei den trockensten Bedingungen vor. Obwohl die Polymerelektrolytwiderstände in A0%/K5%MPL unter den niedrigsten Befeuchtungen der Gase drastisch erhöht sind, wird dennoch unter diesen

Bedingungen die höchste Stromstärke erreicht. Daher scheint tatsächlich das Wassermanagement die Leistung der Zellen zu limitieren und der Ohmsche Zellwiderstand einen untergeordneten Einfluss zu haben. Dennoch ist langfristig bei Dehydratisierung des Polymers eine Leistungsabnahme durch Degradation zu erwarten.

Wie auch für A5%MPL/K5%MPL konnte für diese Materialkombinationen kein absolutes Optimum der Befeuchtung im untersuchten Taupunktbereich gefunden werden, da im untersuchten Taupunktbereich die höchsten Leistungen unter den trockensten Bedingungen erreicht wurden. Eine noch trockenere Befeuchtung würde allerdings wahrscheinlich keine höheren Leistungen der Zelle bewirken, da die Polymerelektrolytwiderstände bei den untersuchten, trockensten Bedingungen bereits stark ansteigen und somit eine starke Dehydratisierung zu erwarten ist. Zudem hat sich in Abbildung 31 bereits der negative Effekt einer zu niedrigen Befeuchtung bei einer Kathoden-RH von 20 % gezeigt. Die Polymerelektrolytwiderstände von A5%/K5%MPL und A0%/K5%MPL sind in Abbildung 32 im Vergleich dargestellt.

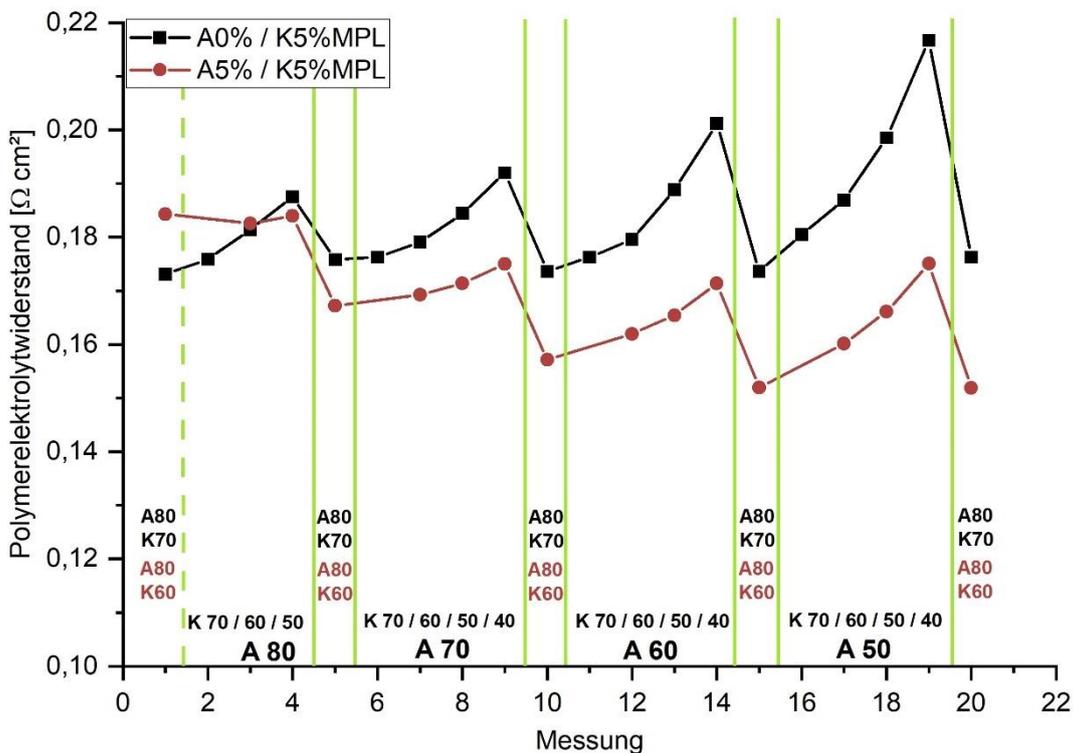


Abbildung 32: Polymerelektrolytwiderstände der Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte; A = Anode, K = Kathode, Zahlen geben die jeweilige RHs in % an, Referenzpunkte zwischen zwei grünen Balken; Verwendung einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode

Um die Polymerelektrolytwiderstände vergleichen zu können, wurden hier nur die Messwerte bei übereinstimmenden RHs abgebildet. Bei A0%/K5%MPL ist eine deutlich stärkere Dehydratisierung des Polymers unter trockenen Befeuchtungen in den Polymerelektrolytwiderständen zu beobachten als in A5%/K5%MPL. Derselbe Trend trat bereits in der GDL-Materialvariation an der Kathode auf. Daher scheint die Verwendung einer GDL mit geringerem PTFE-Anteil bzw. höherer Porosität an einer der beiden Elektroden zu einer stärkeren Dehydratisierung des Polymers zu führen. Im Folgenden Kapitel 5.2.5 wird dieser Effekt vertieft diskutiert.

Abbildung 33 zeigt die Polarisationskurven der GDL-Materialvariation an der Anode. Da A5%/K5%MPL vorrangig zur Entwicklung des Taupunktscreenings bei tiefen Taupunkten diente, wurde bei dieser Messung keine Polarisationskurve aufgenommen.

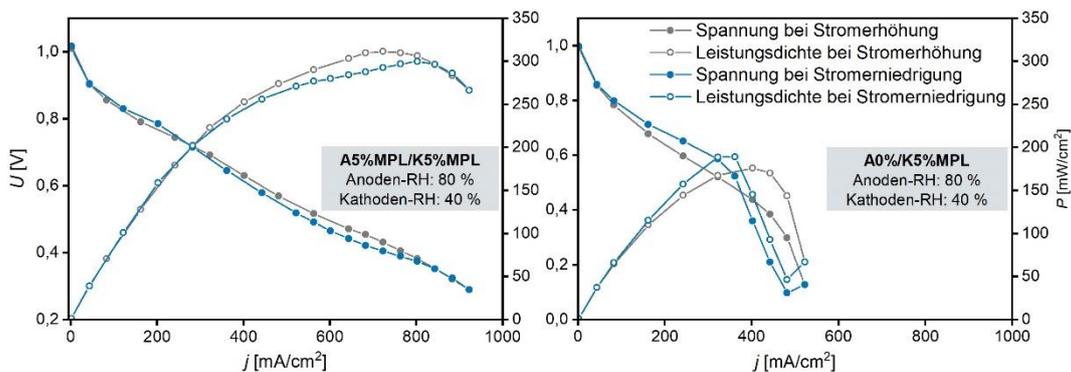


Abbildung 33: Polarisationskurven der Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte bei Verwendung verschiedener GDL-Materialien an der Anode; Verwendung des GDL-Materials mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode

Am Umkehrpunkt der Polarisationskurve von A0%/K5%MPL verhielt sich die Spannung unterhalb von 0,25 V sehr instabil (siehe zeitlicher Verlauf der Polarisationskurve in Abbildung 40 im Anhang). Dadurch kommt es am Beginn des Rückwärtsscans trotz Erhöhung der Stromdichte zu einem Spannungseinbruch. Im Taupunktscreening bei hohen Taupunkten kam es bei dieser GDL-Materialvariation zum Absturz der Zelle am Umkehrpunkt der Polarisationskurve (siehe Abbildung 38 im Anhang). Ein ähnlich instabiles Verhalten der Spannung am Umkehrpunkt der Polarisationskurve konnte ebenfalls bei A5%/K5%MPL im Taupunktscreening bei hohen Taupunkten beobachtet werden. Somit scheint ein Fehlen der MPL an der Anode zum instabilen Betrieb der Zellen bei sehr niedrigen Spannungen zu führen. Selbst durch weitestgehend optimierte Taupunkte konnte

dieses Verhalten nicht verhindert werden. Bei Fehlen der MPL an der Kathode trat dieses instabile Verhalten hingegen nicht auf.

Die maximale Leistungsdichte von A0%/K5%MPL liegt bei 189 mW/cm² und somit deutlich unter der maximalen Leistungsdichte von A5%MPL/K5%MPL mit 312 mW/cm². Im Taupunktscreening liegen die Stromstärken bei den jeweils optimalen Befeuchtungen von A0%/K5%MPL mit 11,5 A und A5%/K5%MPL mit 11,9 A nah bei einander, jedoch deutlich niedriger als von A5%MPL/K5%MPL mit 19,8 A. Die Verwendung einer MPL hat somit einen deutlich größeren Einfluss auf das Leistungsverhalten der Zellen als der PTFE-Gehalt von 0 % oder 5 % oder die Porosität der GDLs.

5.2.5 Abschließende Diskussion der GDL-Materialvariationen im Taupunktscreening

Im Folgenden sollen die Ergebnisse und Erkenntnisse des Taupunktscreenings der GDL-Materialvariation zusammenfassend diskutiert und in den Kontext der Literatur eingebunden werden. Allgemein ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass eine absolute Vergleichbarkeit mit der Literatur meistens nicht gegeben ist, da die Verwendung unterschiedlicher Materialien (Membranmaterial- und Dicke, Aufbau CLs, GDL-Material) oder Betriebsbedingungen (Temperatur, Volumenstrom, Befeuchtung, Druck) das elektrochemische Verhalten und das Wassermanagement der Zellen stark beeinflussen. Tabelle 11 und Tabelle 12 geben eine Übersicht über die Kerndaten, die bei den jeweiligen elektrochemischen Charakterisierungen gemessen wurden.

**Tabelle 11: Kerndaten des Taupunktscreenings im Bereich hoher Taupunkte
(Anoden-RH: 95 – 80 %, Kathoden-RH: 95 – 65 %)**

	A5%MPL K5%MPL	A5%MPL K5%	A5%MPL K0%	A5% K5%MPL	A0% K5%MPL
RH Optimum [%]	A: - * K: 65	A: - * K: 65	A: - * K: 65	A: 80 K: 65	A: 80 K: 65
Stromstärke nach Konditionierung [A]	13,1	3,0	4,1	2,1	1,8
Stromstärke am RH-Optimum [A]	16,5	7,2	8,1	7,0	7,0
Maximale Leistungsdichte der Polarisationskurve [mW/cm²]	273	203	244	172	169

* - Zeigte keinen signifikanten Einfluss

**Tabelle 12: Kerndaten des Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte
(Anoden-RH: 80 – 50 %, Kathoden-RH: 70 – 40 %)**

	A5%MPL K5%MPL	A5%MPL K5%	A5%MPL K0%	A5% K5%MPL	A0% K5%MPL
RH Optimum [%]	A: - * K: 40	A: - * K: 40	A: 80 K: 40	A: 50 K: 40	A: 50 K: 40
Stromstärke nach Konditionierung [A]	17,5	6,4	7,1	7,7	5,5
Stromstärke am RH-Optimum [A]	19,8	14,4	12,9 – 15,1**	11,9	11,5
Maximale Leistungsdichte der Polarisationskurve [mW/cm²]	312	251	219	Nicht auf- genommen	189

* - Zeigte keinen signifikanten Einfluss

** - Aufgrund starker Konditionierung kein eindeutiger Wert

Die Optimierung der Taupunkte für die in dieser Arbeit verwendeten Zellen stand im Fokus dieser Arbeit. Es hat sich gezeigt, dass die Kathoden-RH einen deutlich größeren Einfluss auf die Leistungen der Zellen hat als die Anoden-RH. Die Anoden-RH zeigte überhaupt nur dann einen Einfluss auf die Leistungen, wenn anodenseitig keine MPL verwendet wurde. Diese beiden Beobachtungen lassen sich bisher in der Literatur nicht wiederfinden. Wang et al. verwendeten die gleichen GDLs wie in dieser Arbeit mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL und sahen einen deutlichen Einfluss der Anoden-RH auf die Leistung der Zellen. Dieses unterschiedliche Verhalten kann jedoch durch die Verwendung eines anderen Membranmaterials bedingt sein. Aufgrund der Annahme, dass die Kathode bedingt durch den Wasserkonsum der ORR unter Austrocknung leide, wurde mit einer Kathoden-RH von 100 % gearbeitet.^[12] Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten hingegen eher auf ein Fluten der Kathode unter zu hohen Befeuchtungen hin, da die höchsten Leistungen der Zellen immer unter den

trockensten Kathoden-RHs erreicht werden konnten. Wie bereits erläutert kann ohne weitere Analysemethoden allerdings keine eindeutige Unterscheidung zwischen dem Fluten der Anode oder Kathode erfolgen. Omasta et al. konnten ebenfalls ein Fluten der Kathode unter zu hoher Befeuchtung beobachten und begründeten dies mit einer hohen Rückdiffusion des Wassers von der Anode zur Kathode. Dort konnte das Fluten jedoch bereits bei einer Kathoden-RH von 85 % und einer Anoden-RH von 75 % behoben werden.^[5] Da die in dieser Abschlussarbeit verwendete AEM mit einer Dicke von 15 µm relativ dünn ist, könnte ebenfalls eine hohe Rückdiffusion ein Fluten der Kathode bei zu hoher Befeuchtung begünstigen. Die optimalen Befeuchtungen der Gase, die in dieser Arbeit festgestellt wurden, sind mit Kathoden-RHs von 40 % und Anoden-RHs von 50 % (ausgenommen A5%MPL/K0%) ungewöhnlich tief. Obwohl bei so tiefen RHs der Polymerelektrolytwiderstand aufgrund von Dehydratisierung bereits signifikant ansteigt, erreichen die Zellen dennoch unter den trockenen Bedingungen die höchsten Leistungen. Daher scheint tatsächlich das Wassermanagement die Leistung der Zellen zu limitieren und der Ohmsche Zellwiderstand einen untergeordneten Einfluss zu haben. Meist werden AEMFCs in der Literatur bei RHs der Gase von 90 % - 100 %, jedoch in der Regel nie unter 75 % betrieben.^[1] Es existieren Forschungsarbeiten zu Betriebsweisen von AEMFCs, bei denen jeweils eine Elektrode bei einer RH von 0 % betrieben wird. Das Gas der anderen Elektrode wird dabei jeweils mit Wasser übersättigt. Oder es wird im Falle eines trockenen Anodengases kein Gasausgang verwendet, sodass das gesamte Gas konsumiert wird und somit anodenseitig kein Wasser aus der Zelle ausgetragen werden kann. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich dabei keinesfalls um die optimalen Taupunkte zum Erreichen maximaler Leistungen handelt.^[33, 38, 59]

Der geringe Einfluss der Anoden-RH auf die Leistung der Zellen lässt sich mit folgender These erklären. Die drastische Leistungssteigerung der Zellen durch die starke Reduzierung der Taupunkte der Gase deutete auf einen generell zu hohen Wassergehalt der Zellen hin. Die aktiven Katalysatorzentren können somit von flüssigem Wasser bedeckt sein, sodass der Zugang der Betriebsgase unterbunden wird. Da an der Anode permanent Produktwasser an den aktiven Katalysatorzentren produziert wird, kann diese Flutung über den Anodengasstrom weniger effektiv behoben werden als eine Flutung der CL der Kathode über den Kathodengasstrom. Durch das Fehlen einer MPL an der Anode ist denkbar, dass die Zugänglichkeit des Anodengases zu den Katalysatorzentren zu nimmt, da die MPL eine geringere Porengröße und höhere Dichte als die GDL besitzt.^[36, 38]

Dadurch könnte sich der in dieser Arbeit beobachtete steigende Einfluss der Anoden-RH auf die Zelleistung erklären. Durch die Verwendung tiefer Kathoden-RHs wird der Wassergradient zwischen den Halbzellen erhöht und somit die Rückdiffusion des Wassers durch die Membran verstärkt. Dadurch wird das produzierte Wasser an den Katalysatorzentren der Anode verstärkt über die Polymerelektrolytleitpfade abtransportiert und weniger in die Gaskanäle der CL abgegeben. Demnach ist der Einfluss der Kathoden-RH so dominant, weil auf diese Weise flüssiges Wasser an den Katalysatorzentren der Anode effektiver reduziert werden kann als über den Anodengasstrom.

Bei Betrachtung der Leistungsentwicklung der Zellen durch die Taupunktsanpassung wird der Einfluss der MPL auf das Wassermanagement ersichtlich. Die Anpassung der RHs von der Konditionierungsbefeuchtung des Taupunktscreenings bei hohen Taupunkten (90 % an beiden Elektroden) hin zu den optimalen Taupunkten des Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte erbrachte unter Verwendung von MPLs an beiden Elektroden eine Steigerung der Stromstärke von 13,1 A zu 19,8 A (siehe Tabelle 11 und Tabelle 12). Dies entspricht einer Leistungssteigerung von 51 %. Wurde an der Kathode auf eine MPL verzichtet, konnte die Stromstärke von 3,0 A auf 14,4 A angehoben werden (A5%MPL/K5%). Dies entspricht einer deutlich höheren Leistungssteigerung von 380 %. Wurde hingegen an der Anode auf eine MPL verzichtet, fiel die Leistungssteigerung mit 467 % - 539 % sogar noch höher aus. Die Stromstärke konnte dabei von 1,8 A – 2,1 A auf 11,5 A – 11,9 A angehoben werden. Die absoluten Leistungen sind jedoch bei Verwendung einer MPL an beiden Elektroden (A5%MPL/K5%MPL) am höchsten. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass durch das Fehlen der MPL an einer der Elektroden der Wassergehalt der Zelle erhöht und das Fluten der Elektroden verstärkt wird. Die Optimierung der Taupunkte reduziert die Flutung der Elektroden und hat dadurch ein höheres Potential zur Leistungssteigerung der Zellen. Dieser Effekt scheint an der Anode ausgeprägter zu sein als an der Kathode. Ohne MPL an der Anode kam es zu einem instabilen Betrieb und sogar zum Absturz der Zellen während der Aufnahme der Polarisationskurven im Spannungsbereich unterhalb von 0,25 V.

Da die MPL eine Barriere für flüssiges Wasser darstellt, entsteht der erhöhte Wassergehalt der Zelle beim Fehlen der MPL an einer der Elektroden vermutlich durch die Penetration flüssigen Wassers aus der Befeuchtung der Gase in die CLs.^[1, 36, 38-39] Verschiedene Studien zum Einfluss der MPL bei AEMFCs brachten sehr gegensätzliche Ergebnisse hervor. Teilweise wird der Einsatz von MPLs an

beiden Elektroden als optimal erachtet.^[39, 42] Andere Studien gehen wiederum von einem nachteiligen Effekt der Verwendung einer MPL an der Kathode aus.^[32, 40-41] Eine Studie von Kaspar et al. kommt hingegen zu dem Ergebnis, dass die Kathoden-MPL keinen Einfluss auf die Leistung der Zelle hat, die Anoden-MPL hingegen einen negativen Effekt zeigt.^[38] Eine generelle Aussage ist daher eher nicht möglich. Der Wassergehalt der Zelle entscheidet vermutlich darüber, ob durch den Einsatz einer MPL eine Leistungssteigerung erzielt werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass eine MPL den Wassergehalt der jeweiligen Elektrode senkt. Demnach ist der Einsatz einer MPL dann sinnvoll, wenn die jeweilige Elektrode eher unter Flutung als unter Austrocknung leidet.

Der PTFE-Gehalt der GDLs zeigte in dieser Arbeit keinen signifikanten Einfluss auf das Leistungsverhalten der Zellen. Im Taupunktscreening bei hohen Taupunkten wurden höhere Leistungen mit der GDL an der Kathode erreicht, die einen PTFE-Gehalt von 0 % und eine hohe Porosität von 88 % hatte (siehe Tabelle 11). Im Gegensatz dazu wurde bei tiefen Taupunkten eine höhere Leistung mit einer GDL an der Kathode erreicht, die einen PTFE-Gehalt von 5 % und eine niedrige Porosität von 57 % hatte (siehe Tabelle 12). Dieser Trend ist so zu interpretieren, dass bei hohen Taupunkten das teilweise Fluten der GDL durch die höhere Porosität und damit höhere Wasseraufnahmekapazität kompensiert werden kann. Dieser Effekt überwiegt anscheinend den Effekt des höheren PTFE-Anteils. Die höhere Hydrophobie der GDL sollte dafür sorgen, dass das Wasser vom Gasstrom leichter über Scherkräfte ausgetragen werden kann.^[42] Bei den optimierten, tiefen Taupunkten hingegen tritt nur eine deutlich geringere Flutung der Elektroden auf. Dadurch bietet die hohe Wasseraufnahmekapazität der porösen GDL keinen Vorteil. Somit überwiegt der positive Effekt der höheren Hydrophobie, wodurch die Zelle mit der GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % und niedrigerer Porosität höhere Leistungen erbringt. Es kann auf Basis der Messungen dieser Arbeit allerdings nicht eindeutig unterschieden werden, ob die höhere Leistung durch die niedrigere Porosität oder den höheren PTFE-Gehalt verursacht wird. Ein Vergleich mit der Literatur legt jedoch nahe, dass ein geringer PTFE-Anteil der GDLs vorteilhaft für das Wassermanagement von AEMFCs ist.^[5, 42, 60]

Bezüglich des PTFE-Gehalts der GDLs konnte ein weiterer Effekt festgestellt werden. Die Reduzierung der Taupunkte führt anscheinend zu einer signifikant stärkeren Dehydratisierung des Polymerelektrolyten, wenn eine GDL mit einem PTFE-Anteil von 0% und einer Porosität von 88 % anstatt einer GDL mit einem

PTFE-Anteil von 5 % und einer Porosität von 57 % verwendet wird. Dieser Effekt trat sowohl an der Anode und an der Kathode als auch bei hohen und tiefen Taupunkten gleichermaßen auf (siehe Abbildung 23, Abbildung 28 und Abbildung 32). Dieses Verhalten ist wahrscheinlich eher der unterschiedlichen Porosität als dem PTFE-Gehalt zuzuschreiben. Durch eine höhere Porosität besitzen die Gase eine bessere Gaszugänglichkeit zu den Polymerelektrolytkomponenten und können diese somit effektiver dehydratisieren. Durch die höhere Wasseraufnahmekapazität und den geringen PTFE-Anteil kann sich zudem mehr Wasser in der GDL anreichern, das dadurch nicht zur Hydratisierung des Polymers zur Verfügung steht. Allein auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit lässt sich jedoch nicht eindeutig unterscheiden, ob die stärkere Dehydratisierung vorrangig von dem unterschiedlichen PTFE-Gehalt oder der unterschiedlichen Porosität verursacht wird.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass sich für die CCMs dieser Arbeit am besten die Verwendung von der GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an beiden Elektroden zur Erreichung einer hohen Leistungsfähigkeit der Zelle eignet.

5.2.6 Anwendung des Taupunktscreenings auf Variation des PTFE-Gehalts der Katalysatorschicht

Ein weiterer interessanter Parameter zur Manipulation des Wassermanagements von AEMFCs ist die Hydrophobie der CLs. Durch Einbau von PTFE in die CL wurde untersucht, ob ein eventuelles Fluten der CLs gemindert werden kann und wie dies die Leistungscharakteristik der Zelle bei unterschiedlichen Taupunkten beeinflusst. Dazu wurden zwei MEAs mit einem symmetrischen PTFE-Gehalt von 0 % und 5 % in den CLs an beiden Elektroden auf identische Weise hergestellt. Der Taupunktbereich wurde hier für Anode und Kathode auf 100 % - 70 % festgelegt. In Vorversuchen zeigte sich, dass aufgrund der Verwendung dickerer Dichtungen und damit niedrigeren Kompression der MEA ein hoher Taupunktbereich bevorzugt wird. Die Taupunktscreenings der MEAs mit einem PTFE-Gehalt von 0 % und 5 % in den CLs sind im Vergleich in Abbildung 34 gezeigt. In beiden Messungen wurde das GDL-Material mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an beiden Elektroden verwendet.

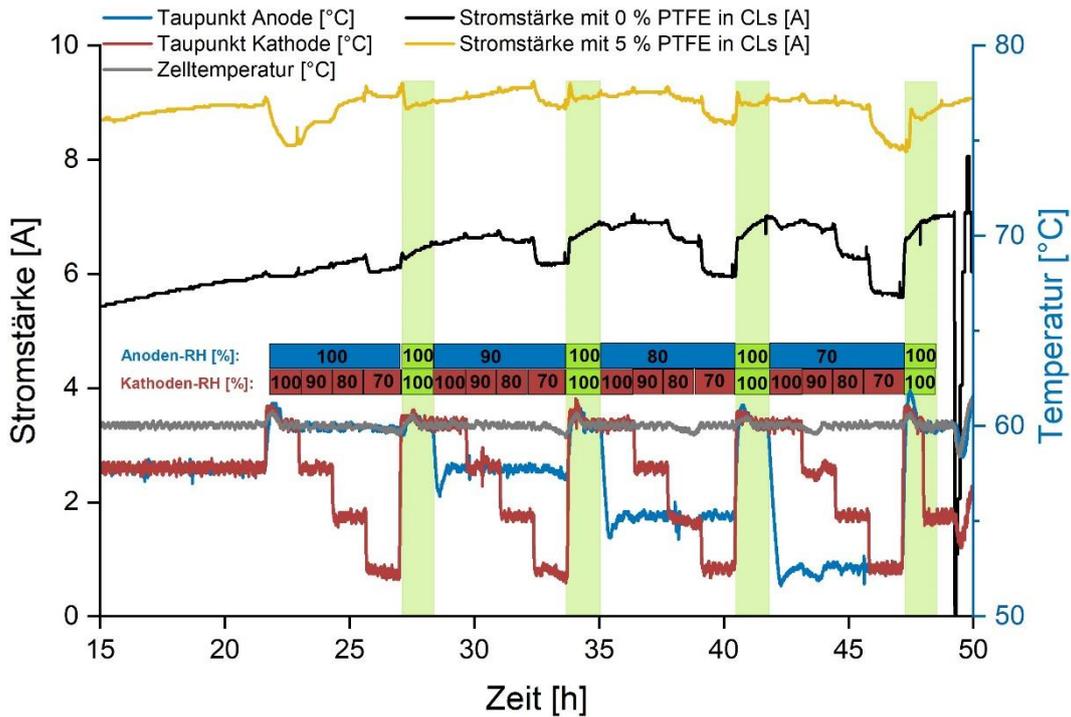


Abbildung 34: Taupunktscreening im RH Bereich von 100 % - 70 % bei Verwendung von GDLs mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an beiden Elektroden; Vergleich des Leistungsverhaltens bei Verwendung von einem PTFE-Gehalt in den CLs von 0 % (schwarz) und 5 % (gelb), Zellspannung beträgt konstant 0,4 V

Die MEA mit einem PTFE-Anteil von 5 % in den CLs erreicht durchschnittlich etwa eine um 2 A höhere Stromstärke. Beide Messungen zeigen ein ähnliches Verhalten der Stromstärke gegenüber den Taupunkten. In allen Phasen sinkt die Stromstärke bei einer Kathoden-RH von 70 %. In Phase drei und vier sinkt die Stromstärke ebenfalls bei einer Kathoden-RH von 80 %. Die optimalen Befeuchtungen befinden daher bei relativ hohen Taupunkten. Abbildung 35 zeigt die Polarisationskurven der Taupunktscreenings.

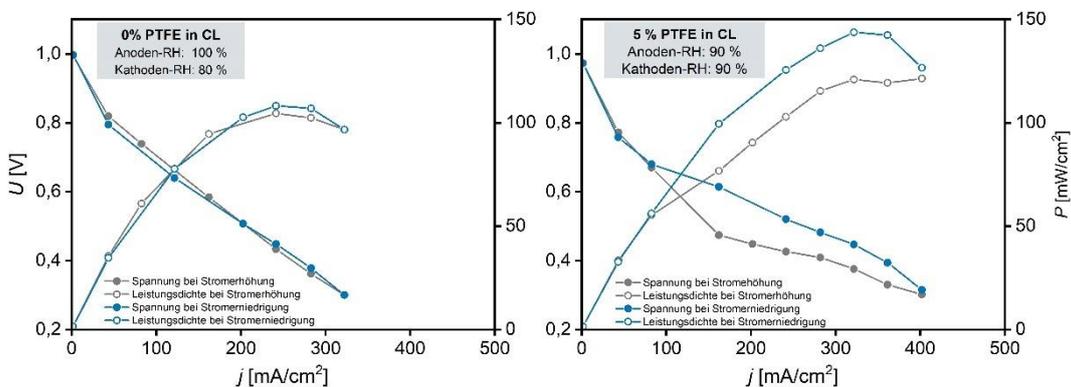


Abbildung 35: Polarisationskurven bei Verwendung von einem PTFE-Gehalt von 0 % der CLs (links) und einem PTFE-Gehalt von 5 % in den CLs (rechts); Verwendung der Standard GDL-Materialien an beiden Elektroden

Während ohne PTFE in den CLs ein Leistungsmaximum von 108 mW/cm^2 erreicht wurde, konnte bei Verwendung von einem PTFE-Anteil von 5 % in den CLs eine maximale Leistungsdichte von 144 mW/cm^2 erreicht werden. Die MEA mit einem PTFE-Anteil von 5 % in den CLs erbrachte somit im Taupunktscreening als auch in der Polarisationskurve höhere Leistungen. Die Hysterese in der Polarisationskurve mit einem PTFE-Anteil von 5 % in den CLs deutet darauf hin, dass das Wassermanagement dennoch nicht optimal zu sein scheint. Die Vergleichbarkeit der beiden MEAs ist jedoch eingeschränkt, da die CCMs nicht aus demselben Herstellungs-Batch stammen. Zudem wurde hier eine ungünstige Dicke der Dichtungen verwendet, die zu leistungsschwächeren und weniger aussagekräftigen Ergebnissen führt. Daher sollten die gezeigten Ergebnisse und Aussagen durch Reproduktion unter Verwendung einer geeigneten Dicke der Dichtungen validiert werden. Laut Literatur kann eine hohe Hydrophobie der CLs zu einem geringeren der Fluten der Elektroden beitragen, indem das Wasser leichter aus der CL ausgetragen werden kann.^[34] Leidet die Kathode allerdings unter Austrocknungseffekten, ist eine geringere Hydrophobie der Kathoden-CL vorteilhafter, da dadurch der Wassergehalt steigt und somit die Ladungstransfer- und Ohmsche Widerstände sinken.^[32] Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten eher auf Flutungseffekte an der Kathode hin. Daher ist ein gewisser PTFE-Anteil in den CLs wahrscheinlich vorteilhaft. Yang et al. berichten von einem optimalen PTFE-Gehalt der CLs von 20 %. Oberhalb dieses Optimums wurde die Leistung der Zelle durch die sinkende elektrische Leitfähigkeit der CL limitiert, da PTFE ein Isolator ist.^[34] Dieses Problem kann umgangen werden, wenn statt des Einbaus von PTFE in die CL ein hydrophoberes Ionomer verwendet wird. Dadurch kann auf Komponenten wie PTFE in der CL verzichtet werden, die keinen Beitrag zum Stoff- oder Elektronentransport leisten.^[33] Somit bietet sich für nachfolgende Arbeiten an, den PTFE-Gehalt in den CLs oberhalb des in dieser Arbeit gewählten Bereichs (0 % und 5 %) zu untersuchen, sowie neue Arten von hydrophoben Ionomeren zu testen.

5.2.7 Anwendung des Taupunktscreenings auf Variation der Kompression der MEA

Durch Verwendung von PTFE-Dichtungen unterschiedlicher Dicke wurde der Einfluss der Kompression der MEA auf das Leistungsverhalten und die bevorzugten Taupunkte untersucht. Abbildung 36 zeigt das Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte bei Verwendung von PTFE-Dichtungen mit einer Dicke

von $209 \pm 4 \mu\text{m}$ oder $242 \pm 3 \mu\text{m}$. In beiden Messungen wurde das GDL-Material mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an beiden Elektroden verwendet.

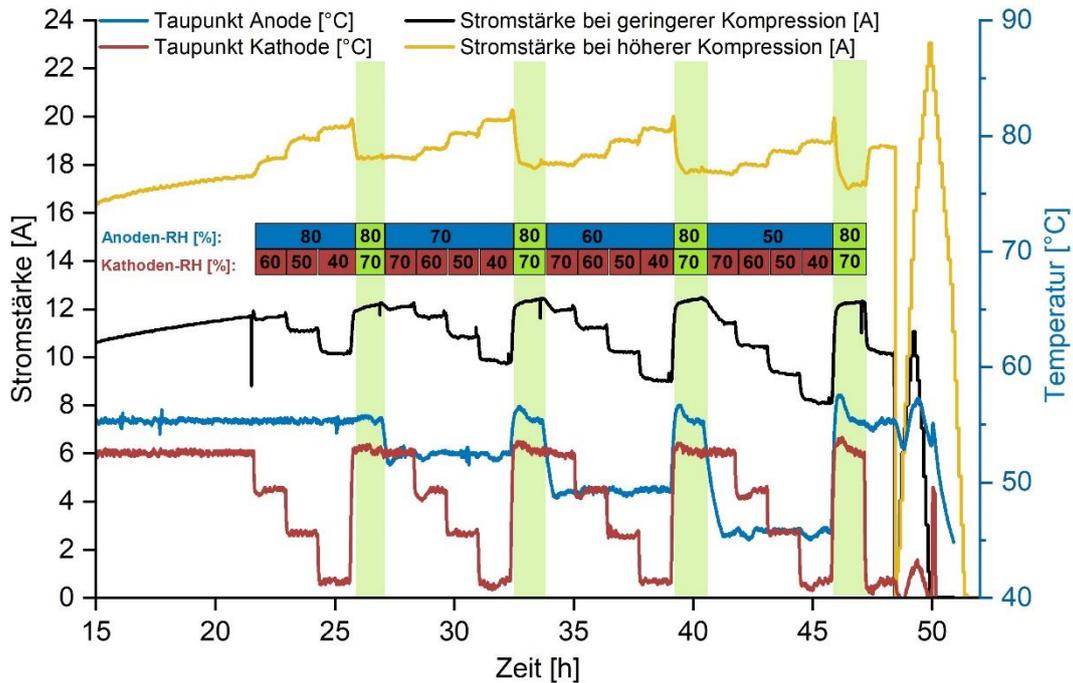


Abbildung 36: Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte bei unterschiedlicher Kompression der MEAs durch Verwendung unterschiedlicher Dicken der PTFE-Dichtungen; Verwendung von GDLs mit einem PTFE-Anteil von 5 % mit MPL an beiden Elektroden; Zellspannung beträgt konstant 0,4 V

Durch die geringere Kompression der MEA sind die Stromstärken im Taupunktscreening stark reduziert. Zudem liegen die optimalen Taupunkte bei geringerer Kompression der Zelle in einem deutlich höheren Bereich, da die höchsten Stromstärken unter den feuchtesten Bedingungen erreicht werden. Gegenteilig dazu werden unter höherer Kompression die höchsten Stromstärken unter den trockensten Bedingungen erreicht. In Abbildung 34 wurde ebenfalls eine geringe Kompression durch die dickeren PTFE-Dichtungen verwendet und ein hoher Taupunktbereich bei RHs von 100 – 70 % untersucht. Die optimalen RHs liegen durch die geringe Kompression mit 100 % an der Anode und 80 % an der Kathode weit außerhalb des Taupunktbereichs des Taupunktscreenings bei tiefen Taupunkten. Die Polarisationskurven der Messungen aus Abbildung 36 wurden dennoch beide zugunsten deren Vergleichbarkeit bei einer Anoden-RH von 80 % und einer Kathoden-RH von 40 % aufgenommen. Diese sind in Abbildung 37 zu sehen.

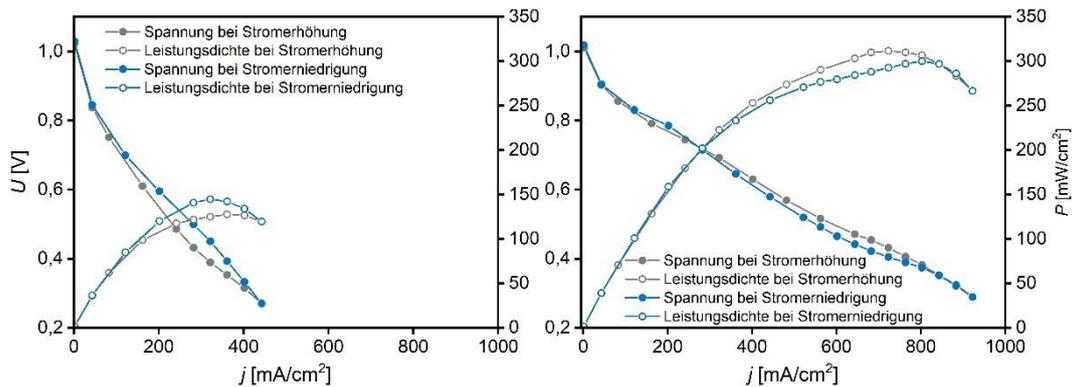


Abbildung 37: Polarisationskurven des Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte bei höherer (rechts) und niedriger (links) Kompression der MEAs durch Verwendung unterschiedlicher Dicken der PTFE-Dichtungen; Verwendung von GDLs mit einem PTFE-Anteil von 5 % mit MPL an beiden Elektroden; Anoden-RH: 80 %, Kathoden-RH: 40 %

Während die MEA mit höherer Kompression eine maximale Leistungsdichte von 312 mW/cm² erreicht, liegt die maximale Leistungsdichte der MEA mit geringerer Kompression lediglich bei 145 mW/cm². Dieser Leistungseinbruch liegt zum Teil an den ungünstigen Taupunkten. Dennoch würde eine Aufnahme der Polarisationskurve bei optimierten Taupunkten vermutlich nicht zu einer starken Leistungssteigerung führen. Dies zeigt die Polarisationskurve aus Abbildung 35 (links), in der nur geringe Leistungen von maximal 108 mW/cm² erreicht werden. Die dort verwendete MEA wurde ebenfalls bei geringer Kompression, aber bei optimierten Taupunkten charakterisiert. Die Kompression der Zelle scheint somit einen starken Einfluss auf die Leistungsfähigkeit als auch die Höhe der optimalen Taupunkte zu haben. Die GDL hat bei geringerer Kompression ein höheres Volumen. Dadurch vergrößert sich ihre Porosität und Wasseraufnahmekapazität. Ein Fluten der Elektroden tritt dadurch bei höheren Taupunkten weniger stark auf. Die Dicke der PTFE-Dichtungen übersteigt mit $242 \pm 3 \mu\text{m}$ sogar weit die Gesamtdicke der der GDL ($180 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$) zusammen mit der Katalysatorschicht ($8 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$). Die Komponenten werden innerhalb der Dichtungen somit nicht komprimiert. Ein unzureichender elektrischer Kontakt zwischen Bipolarplatte, GDL und CL kann dadurch die Leistungsminderung verursachen. Des Weiteren gelangt das Wasser der Befeuchtung bei einer zu hohen Wasseraufnahmekapazität der GDL bzw. bei zu viel Raum innerhalb der Dichtungen evtl. nicht zur CL und steht dort nicht zur Hydratisierung des Polymers sowie als Edukt für die ORR zur Verfügung. Zur Validierung des hier gezeigten Einflusses der Kompression wurden die Messungen reproduziert. Es sollte ausgeschlossen werden, dass eventuell eine unterschiedliche Herstellung der CCMs oder Abweichungen im Membranmaterial das unterschiedliche Verhalten verursachen. Die Reproduktion der Messungen zeigte dasselbe elektrochemische Verhalten wie in Abbildung 36

und ist im Anhang in Abbildung 41 gezeigt. Somit konnte die verschiedene Kompression der MEAs durch die Variation der Dicke der PTFE-Dichtungen als eindeutige Ursache für das unterschiedliche Verhalten im Taupunktscreening hinsichtlich optimaler Taupunkte und Leistungsfähigkeit festgestellt werden. In aktueller Literatur zu AEMFCs werden relativ einheitliche Kompressionen der verwendeten MEAs von 20 – 30 % verwendet.^[61-64] Selbst die in dieser Arbeit meistens verwendeten, dünneren Dichtungen mit einer Dicke von $209 \pm 4 \mu\text{m}$ komprimieren die GDL ($180 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$) und die CL ($8 \pm 3 \mu\text{m}$) kaum. Die Kompression der MEAs dieser Arbeit ist somit weit entfernt von der in der Literatur verwendeten Kompression. Da dieser Parameter einen dramatischen Einfluss auf das Leistungsverhalten sowie das Wassermanagement zu haben scheint, stellt sich die Kompression als interessanter Optimierungsparameter für zukünftige Arbeiten dar. Neben der Dicke der PTFE-Dichtungen kann die Kompression der MEA beispielsweise ebenfalls über die Dicke der verwendeten GDL-Materialien beeinflusst werden.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Optimierung des Wassermanagements von AEMFCs. Über die Manipulation bestimmter Betriebs- und Materialparameter sollte die Leistung der alkalischen MEAs gesteigert und ein tieferes Verständnis des wechselwirkenden Einflusses dieser Parameter auf das Wassermanagement gewonnen werden. Da AEMFCs aufgrund des komplexen Wassermanagements bei zu hohen und damit unökonomischen Gasflüssen betrieben werden, sollte so ein Beitrag zur Ermöglichung einer anwendungsnahen Betriebsweise geleistet werden.

Dazu wurde in dieser Arbeit ein Verfahren zur Optimierung der Befeuchtung der Betriebsgase von AEMFCs entwickelt. Der Einfluss der Befeuchtung auf das Leistungsverhalten der MEAs wurde dabei in einem definierten Taupunktbereich charakterisiert. Unter Berücksichtigung der Degradations- oder Konditionierungsrate der Zellen wurden mit diesem Verfahren die optimalen Taupunkte der Betriebsgase für MEAs bei einer definierten Materialauswahl bestimmt. In Kombination mit EIS-Messungen, über die der Polymerelektrolytwiderstand bestimmt wird, ist es mit diesem Verfahren möglich durch gezielte Variation einzelner Materialparameter deren Einfluss auf das Wassermanagement und das Leistungsverhalten der Zellen im untersuchten Taupunktbereich zu charakterisieren.

Im Rahmen der Entwicklung dieses Verfahrens zeigte sich eine unerwartet lange Konditionierungsdauer der Zellen. Es wurden verschiedene Methoden evaluiert, um die Dauer der Konditionierung zu verkürzen. Dabei traten einige Beobachtungen auf, die auf verschiedene degradationsbeschleunigende Messabläufe hindeuteten. Es ist davon auszugehen, dass eine schnellere Degradation der Zellen sowohl durch lange Haltezeiten bei sehr geringen Potentialen als auch durch die Aufnahme von Polarisationskurven auftritt. Um dennoch eine möglichst kurze Konditionierung bei geringer Degradation zu erreichen, wurden die CCMs unter Schutzgas in die Messzellen installiert, um den Kontakt zu CO_2 zu vermeiden. Dadurch wird der Eintrag von Carbonat- und Hydrogencarbonationen in die AEM unterbunden, wodurch die Konditionierungsdauer signifikant reduziert werden konnte.

Über das beschriebene Verfahren zur Optimierung der Befeuchtung der Gase wurden der Einfluss des PTFE-Gehalts der GDLs und der CLs sowie der Verwendung einer MPL untersucht. Den größten Effekt auf das

Wassermanagement zeigte in dieser Arbeit die Verwendung einer MPL. Beim Fehlen der MPL an einer der Elektroden konnten dramatische, durch Flutungseffekte bedingte Leistungseinbrüche beobachtet werden. Insbesondere bei Verwendung einer anodenseitigen GDL ohne MPL kommt es zu starken Leistungseinbußen und instabilem Betrieb der Zelle im Bereich geringer Potentiale. Durch die Optimierung der Befeuchtung der Gase wurden hingegen deutlich höhere Leistungssteigerungen der Zellen bei Verwendung einer MPL an einer der Elektroden im Vergleich zur Verwendung einer MPL an beiden Elektroden erzielt. Der Einfluss der Befeuchtung der Gase auf die Leistungsfähigkeit ist somit beim Fehlen der MPL an einer der Elektroden deutlich größer. Vermutlich werden die Elektroden ohne MPL durch den Eintrag von flüssigem Wasser aus der Befeuchtung der Gase stärker geflutet. Da diese Flutung über geringe RHs der Gase eliminiert werden kann, erklärt sich der starke Einfluss. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass die Verwendung einer MPL den Wassergehalt der Zelle senkt. In der Literatur wird oft die Ansicht vertreten, dass bei AEMFCs die Verwendung einer MPL an der Kathode keinen Effekt oder sogar Nachteile hat.^[38, 40-41] Unter Annahme von kathodenseitigen Austrocknungseffekten ist diese Aussage womöglich zutreffend, kann jedoch nicht für alle AEMFCs generalisiert werden. Die Ergebnisse sowohl dieser als auch weiterer Forschungsarbeiten belegen, dass die Verwendung einer MPL an der Kathode unter bestimmten Bedingungen zur Leistungssteigerung der Zelle führen kann.^[5, 39, 42] Es wird davon ausgegangen, dass die Verwendung einer MPL nur dann sinnvoll ist, wenn in der jeweiligen Elektrode Flutungs- anstatt Austrocknungseffekte auftreten.

Der PTFE-Gehalt der GDLs wurde in dieser Arbeit zwischen 0 % und 5 % variiert und zeigte keinen signifikanten Einfluss auf das Wassermanagement oder das Leistungsverhalten der Zellen. Da das GDL-Material mit 5 % PTFE eine deutlich geringere Porosität hatte als das GDL-Material mit 0 % PTFE, konnten die beobachteten Effekte bei Variation des Materials nicht eindeutig auf einen dieser Parameter zurückgeführt werden. Dennoch deutete sich in den Messergebnissen an, dass es bei Verwendung einer hohen Porosität des GDL-Materials zu einer stärkeren Dehydratisierung des Polymerelektrolyten unter trockenen Befeuchtungen kommt. Es wird vermutet, dass die Gase bei hoher Porosität der GDL einen besseren Zugang zum Polymer haben und dieses somit effektiver dehydratisieren können. Des Weiteren deuteten die Ergebnisse darauf hin, dass eine höhere Porosität der GDL ein auftretendes Fluten der Elektrode durch zu

hohe Befeuchtungen aufgrund der höheren Wasseraufnahmekapazität kompensieren kann. Bei optimalen Befeuchtungen hingegen werden höhere Leistungen der Zelle bei kleinerer Porosität bzw. höherem PTFE-Gehalt der GDL erreicht.

Bei Variation des PTFE-Gehalts der CLs konnte eine leichte Leistungssteigerung der Zellen unter Verwendung von 5 % PTFE statt 0 % festgestellt werden. Da die Elektroden in dieser Arbeit grundsätzlich eher einen zu hohen Wassergehalt aufwiesen, könnte die Leistungssteigerung durch einen effektiveren Austrag von Wasser aus den CLs bei Verwendung von einem PTFE-Gehalt von 5 % bedingt sein. Auf das Verhalten gegenüber den optimalen Befeuchtungen zeigte der PTFE-Gehalt der CLs hingegen keinen Einfluss.

Die optimalen Taupunkte für sämtliche verwendete Materialvariationen liegen in einem relativ tiefen Taupunktbereich, verglichen mit der Literatur. Die höchsten Leistungen der Zellen wurden fast immer unter den trockensten Bedingungen der Gase gemessen. Da unter trockeneren Bedingungen eine Leistungssteigerung trotz signifikant ansteigender Polymerelektrolytwiderstände auftrat, konnte eindeutig gezeigt werden, dass ein Elektrodenfluten die Leistungen der Zellen limitiert. Die Anoden-RH zeigte im Vergleich zur Kathoden-RH nur einen minimalen Einfluss auf die Leistung der Zellen. Bei Verwendung einer MPL an der Anode war sogar keinerlei Einfluss der Anoden-RH zu beobachten. Die Ursache wurde in der stetigen Wasserproduktion an der Anode vermutet, die ein Fluten der Katalysatorzentren verursacht. Der Anodengasstrom scheint das produzierte Wasser an den Katalysatorzentren, besonders bei Verwendung einer MPL, nicht schnell genug austragen zu können. Es wurde daher die These aufgestellt, dass das Fluten der aktiven Katalysatorzentren effektiver vermieden werden kann, indem die Rückdiffusion des Wassers durch die Membran über eine geringe Befeuchtung des Kathodengases erhöht wird.

Zuletzt erfolgte eine Variation der Kompression der MEAs durch Verwendung von PTFE-Dichtungen unterschiedlicher Dicke. Es zeigte sich ein sehr starker Einfluss auf das Leistungsverhalten bei verschiedenen Taupunkten. Bei einer niedrigeren Kompression wurden die höchsten Leistungen der Zellen unter den feuchtesten Bedingungen gemessen. Eine Ausdehnung des untersuchten Taupunktbereichs zeigte, dass die optimalen Befeuchtungen durch die geringere Kompression bei RHs von $90 \pm 10\%$ lagen. Die Ursache dafür wurde in der höheren Wasseraufnahmekapazität der GDL unter geringerer Kompression vermutet. Die

Verwendung von ca. 16 % dickeren PTFE-Dichtungen führte zu einer über 50 % geringeren maximalen Leistungsdichte in den Polarisationskurven. Diese geringen Leistungen wurden vermutlich nicht zuletzt durch elektrische Kontaktprobleme zwischen BPP, GDL und CL verursacht, da die Kompression der MEA zu gering war.

Es konnten somit viele wertvolle Erkenntnisse bezüglich des Wassermanagements von AEMFCs gewonnen werden. Die Arbeit hat jedoch auch gezeigt, dass dieses Themenfeld noch ein großes Forschungspotential für zukünftige Forschungsarbeiten beherbergt.

7 Ausblick

Im Folgenden sollen Vorschläge zur weiterführenden Untersuchung der Themengebiete dieser Arbeit gemacht werden.

Die Unterscheidung zwischen Anode und Kathode bezüglich auftretender Flutungs- und Austrocknungseffekte stellte sich in dieser Arbeit als schwierig dar. Zur Differenzierung des Wassermanagements zwischen Anode und Kathode würden sich Taupunktsensoren an den Gasausgängen der Halbzellen eignen, über die der Wasseraustrag aus der Zelle quantifiziert werden kann. Mit deren Hilfe ist eine Wasserbilanzierung möglich, indem der Wasserein- und Austrag in die Halbzellen verglichen wird. Somit könnte festgestellt werden, unter welchen Bedingungen der Wassergehalt der Halbzellen gehoben oder gesenkt wird. In dieser Arbeit wurde die Vermutung aufgestellt, dass ein Fluten der Katalysatorzentren der Anode effektiver durch eine erhöhte Rückdiffusion als durch eine geringere RH des Anodengases behoben werden kann. Zur Überprüfung dieser These könnte über die Taupunktsensoren untersucht werden, in welchem Ausmaß eine Reduzierung Kathoden-RH den Wassergehalt der Anode senkt. Eine ähnliche Methode zur Quantifizierung der Rückdiffusion wurde in einer Studie von Eriksson et al. vorgestellt.^[14] In dieser Abschlussarbeit wurde ein nicht unerheblicher Aufwand beim Versuch betrieben, diese Analysemethode anzuwenden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die erfolgreiche Umsetzung dieser Messmethode einige weitere Um- und Aufrüstungen des Teststandes erfordert. Zum einen wäre die Beheizung der Gasausgänge nötig, da die Temperatur der Betriebsgase vom Zellausgang bis zum Taupunktsensor bereits signifikant abfiel. Somit kam es vermutlich bereits vor dem Erreichen des Taupunktsensors zur Kondensation des Wassers. Zum anderen müssten Taupunktsensoren von höherer Qualität angeschafft werden, da es meistens während den Messungen zu Verbindungsproblemen mit den verwendeten Taupunktsensoren kam.

Über die per EIS-Messungen bestimmten Polymerelektrolytwiderstände ist es in dieser Arbeit gelungen, eine Dehydratisierung des Polymers unter zu trockenen Bedingungen zeigen zu können. Die Flutung der Elektroden war jedoch weniger eindeutig nachweisbar und wurde durch die höheren Leistungen der Zellen bei Verringerung der Taupunkte begründet. Zur besseren Quantifizierung des Ausmaßes der vermuteten Flutungen der Elektroden eignet sich ebenfalls die EIS, indem der Massentransportwiderstand der Zellen ausgewertet wird. Eine erhöhte

Flutung der Elektroden ließe sich durch einen starken Anstieg des Massentransportwiderstandes eindeutig belegen. Dadurch könnte zum Beispiel die geringere Flutung durch Verwendung einer MPL belegt werden, die in dieser Arbeit vermutet wurde. Die Auswertung des Massentransportwiderstandes ist allerdings nicht trivial und erfordert ein komplexes Fachwissen bezüglich AEMFC spezifischer Impedanzspektroskopie.

Die Variation der Kompression der MEA durch Verwendung von PTFE-Dichtungen unterschiedlicher Dicke zeigte einen unerwartet starken Einfluss auf das Leistungsverhalten der Zellen bei verschiedenen Taupunkten. Eine höhere Kompression der MEA führte zu deutlich höheren Leistungsfähigkeiten der Zellen. Daher sollte in zukünftigen Experimenten getestet werden, ob eine zusätzliche Erhöhung der Kompression durch Verwendung dünnerer Dichtungen, dickerer GDLs oder durch einen höheren Anpressdruck zu weiteren Leistungssteigerungen der Zellen führt. Die Porosität der komprimierten GDL-Materialien sollte dabei durch Verwendung einer Kompressionseinheit per μ -CT Messungen untersucht werden.

Des Weiteren bietet sich eine Anwendung des Taupunktscreenings auf Betriebsparametervariationen des Zelldrucks und der Zelltemperatur an, um deren Einfluss auf das Leistungsverhalten von AEMFCs unter verschiedenen Befeuchtungen der Gase zu untersuchen. Zudem könnte mit einem Taupunktscreeningverfahren, das auf einer galvanostatischen Betriebsweise der Zellen beruht, eine detailliertere Optimierung der Betriebsgasbefeuchtung für die optimierten GDL-Materialien vorgenommen werden.

Die Variation des PTFE-Gehalts der CL wurde unter zu geringer Kompression der MEAs durchgeführt, da PTFE-Dichtungen mit einer höheren Dicke als in den anderen Materialvariationen verwendet wurden. Diese Messungen sollten unter Verwendung einer geeigneten Kompression reproduziert werden, um die beobachtete Leistungssteigerung durch Verwendung eines PTFE-Gehalts von 5 % in der CL zu validieren. Falls die Reproduktion diesen Trend bestätigt, sollte ebenfalls ein höherer PTFE-Gehalt getestet werden, da Yang et al. von einem optimalen PTFE-Gehalt von 20 % in der CL berichteten.^[34]

Während der Konditionierungsanpassung bei der Entwicklung des Taupunktscreenings wurden Indizien gesammelt, die auf eine degradationsbeschleunigende Wirkung durch die Aufnahme von Polarisationskurven und Haltezeiten bei geringen Potentialen hindeuteten. Da die

durchgeführten Messungen unter Verwendung von verschiedenen GDL-Materialien und verschiedenen Taupunkten stattfanden, sollten diese Messungen unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls reproduziert werden.

Literatur

- [1] R. Gutru, Z. Turtayeva, F. Xu, G. Maranzana, B. Vigolo, A. Desforges, *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 19642-19663.
- [2] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K. R. Ward, *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 463-491.
- [3] W. Bernhart, S. Riederle, M. Yoon, W. G. Aulbur, *Auto Tech Review* **2014**, *3*, 18-23.
- [4] M. Klingele, M. Breitwieser, R. Zengerle, S. Thiele, *Journal of Materials Chemistry* **2015**, *3*, 11239-11245.
- [5] T. J. Omasta, L. Wang, X. Peng, C. A. Lewis, J. R. Varcoe, W. E. Mustain, *J. Power Sources* **2018**, *375*, 205-213.
- [6] D. R. Dekel, *J. Power Sources* **2018**, *375*, 158-169.
- [7] Y. Oshiba, J. Hiura, Y. Suzuki, T. Yamaguchi, *Journal of Power Sources* **2017**, *345*, 221-226.
- [8] B. Eide, PhD thesis, Universität Kassel, **2008**.
- [9] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 5-39.
- [10] H. Löhn, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
- [11] A. Alaswad, A. Omran, J. R. Sodre, T. Wilberforce, G. Pignatelli, M. Dassisti, A. Baroutaji, A. G. Olabi, *Energies* **2021**, *14*, 144.
- [12] T. Wang, L. Shi, J. Wang, Y. Zhao, B. Setzler, S. Rojas-Carbonell, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, F3305-F3310.
- [13] M. Rastedt, J. Büsselmann, V. Tullius, P. Wagner, A. Dyck, *Fuel Cells* **2018**, *18*, 113-122.
- [14] B. Eriksson, H. Grimler, A. Carlson, H. Ekström, R. Wreland Lindström, G. Lindbergh, C. Lagergren, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 4930-4939.
- [15] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, *Journal of Membrane Science* **2011**, *377*, 1-35.
- [16] A. Zhao, J. Masa, W. Xia, A. Maljusch, M.-G. Willinger, G. Clavel, K. Xie, R. Schlögl, W. Schuhmann, M. Muhler, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 7551-7554.
- [17] T. B. Ferriday, P. H. Middleton, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 18489-18510.
- [18] Y.-J. Wang, J. Qiao, R. Baker, J. Zhang, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 5768-5787.
- [19] B. Britton, S. Holdcroft, *Journal of the Electrochemical Society* **2016**, *163*, F353-F358.
- [20] C. G. Arges, L. Zhang, *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 2991-3012.
- [21] J. Cheng, G. He, F. Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 7348-7360.
- [22] J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer, London, **2008**.
- [23] M. Iravaninia, S. Azizi, S. Rowshanzamir, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 17229-17241.
- [24] D. R. Dekel, M. Amar, S. Willdorf, M. Kosa, S. Dhara, C. E. Diesendruck, *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 4425-4431.
- [25] M. G. Marino, K. D. Kreuer, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 513-523.
- [26] N. Ziv, A. N. Mondal, T. Weissbach, S. Holdcroft, D. R. Dekel, *Journal of Membrane Science* **2019**, *586*, 140-150.
- [27] T. J. Omasta, W. E. Mustain, in *Anion Exchange Membrane Fuel Cells: Principles, Materials and Systems*, Springer International Publishing, Cham, **2018**, pp. 1-31.

- [28] A. Reiner, PhD thesis, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **2007**.
- [29] T. Sobolyeva, PhD thesis, Simon Fraser University (Burnaby, BC, Canada), **2010**.
- [30] T. J. Omasta, A. M. Park, J. M. LaManna, Y. Zhang, X. Peng, L. Wang, D. L. Jacobson, J. R. Varcoe, D. S. Hussey, B. S. Pivovar, W. E. Mustain, *Energy and Environmental Science* **2018**, *11*, 551-558.
- [31] M. Mamlouk, K. Scott, J. A. Horsfall, C. Williams, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7191-7198.
- [32] S. Huo, J. W. Park, P. He, D. Wang, K. Jiao, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2017**, *112*, 891-902.
- [33] M. Hu, Q. Li, H. Peng, H. Ma, L. Xiao, G. Wang, J. Lu, L. Zhuang, *Journal of Power Sources* **2020**, *472*, 228471.
- [34] D. Yang, H. Yu, G. Li, W. Song, Y. Liu, Z. Shao, *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 1091-1097.
- [35] B. Millington, S. Du, B. G. Pollet, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 9013-9017.
- [36] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, O. Lottin, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2649-2658.
- [37] Y. Tabe, Y. Aoyama, K. Kadowaki, K. Suzuki, T. Chikahisa, *Journal of Power Sources* **2015**, *287*, 422-430.
- [38] R. B. Kaspar, M. P. Letterio, J. A. Wittkopf, K. Gong, S. Gu, Y. Yan, *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162*, F483-F488.
- [39] H. Deng, D. Wang, R. Wang, X. Xie, Y. Yin, Q. Du, K. Jiao, *Applied Energy* **2016**, *183*, 1272-1278.
- [40] C. M. Weiss, B. P. Setzler, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2022**, *169*, 054505.
- [41] X. Xie, J. Zhou, S. Wu, J. W. Park, K. Jiao, *International Journal of Energy Research* **2019**, *43*, 8522-8535.
- [42] V. M. Truong, C.-L. Wang, M. Yang, H. Yang, *Journal of Power Sources* **2018**, *402*, 301-310.
- [43] Y. Chang, Y. Qin, Y. Yin, J. Zhang, X. Li, *Applied Energy* **2018**.
- [44] S. Huo, H. Deng, Y. Chang, K. Jiao, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 18389-18402.
- [45] Y. S. Li, T. S. Zhao, W. W. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5656-5665.
- [46] K. Yassin, I. G. Rasin, S. Willdorf-Cohen, C. E. Diesendruck, S. Brandon, D. R. Dekel, *Journal of Power Sources Advances* **2021**, *11*, 100066.
- [47] F. J. Pinar, M. Rastedt, N. Pilinski, P. Wagner, in *High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells - Approaches, Status and Perspectives*, Springer, **2016**.
- [48] S. Vierrath, M. Breitwieser, M. Klingele, B. Britton, S. Holdcroft, R. Zengerle, S. Thiele, *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 170-175.
- [49] N. Wagner, *Technisches Messen* **2011**, *78*, 30-35.
- [50] T. Reshetyenko, M. Odgaard, D. Schlueter, A. Serov, *Journal of Power Sources* **2018**, *375*, 185-190.
- [51] Y. Wang, G. Wang, G. Li, B. Huang, J. Pan, Q. Liu, J. Han, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, *Energy and Environmental Science* **2015**, *8*, 177-181.
- [52] SONO-TEK, in *Ultraschall-Sprühbeschichtungs-System*, **2010**.
- [53] K. Obermann, Bachelor thesis, University of Oldenburg & DLR Institute of Networked Energy Systems, **2017**.
- [54] M. Carmo, G. Doubek, R. C. Sekol, M. Linardi, A. D. Taylor, *Journal of Power Sources* **2013**, *230*, 169-175.
- [55] W. E. Mustain, M. Chatenet, M. Page, Y. S. Kim, *Energy and Environmental Science* **2020**, *13*, 2805-2838.

- [56] IONOMR-Innovations, in *AEMION+ Application Note*, **2020**.
- [57] A. G. Wright, J. Fan, B. Britton, T. Weissbach, H.-F. Lee, E. A. Kitching, T. J. Peckham, S. Holdcroft, *Energy and Environmental Science* **2016**, *9*, 2130-2142.
- [58] H. Deng, D. Wang, X. Xie, Y. Zhou, Y. Yin, Q. Du, K. Jiao, *Renewable Energy* **2016**, *91*, 166-177.
- [59] T. Isomura, K. Fukuta, H. Yanagi, S. Ge, C. Wang, *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, 1594.
- [60] J. Zhang, W. Zhu, T. Huang, C. Zheng, Y. Pei, G. Shen, Z. Nie, D. Xiao, Y. Yin, M. D. Guiver, *Advanced Science* **2021**, *8*, 2100284.
- [61] V. M. Truong, N. B. Duong, H. Yang, *Processes* **2021**, *9*.
- [62] J. Lilloja, E. Kibena-Pöldsepp, A. Sarapuu, J. C. Douglin, M. Käärrik, J. Kozlova, P. Paiste, A. Kikas, J. Aruväli, J. Leis, V. Sammelselg, D. R. Dekel, K. Tammeveski, *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 1920-1931.
- [63] C. He, A. C. Yang-Neyerlin, B. Pivovar, *Journal of Power Sources* **2022**, *539*, 231534.
- [64] P. Veh, B. Britton, S. Holdcroft, R. Zengerle, S. Vierrath, M. Breitwieser, *RSC Advances* **2020**, *10*, 8645-8652.

Abkürzungsverzeichnis

AEM	Anionenleitende Membran (engl. anion exchange membrane)
AEMFC	Brennstoffzelle mit anionenleitender Membran (engl. anion exchange membrane fuel cell)
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran (engl. catalyst coated membrane)
CL	Katalysatorschicht (engl. catalyst layer)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. electrochemical impedance spectroscopy)
EOD	Elektro-osmotischer Zug (engl. electro-osmotic drag)
GDL	Gasdiffusionsschicht (engl. gas diffusion layer)
HFR	Hochfrequenzwiderstand (engl. high frequency resistance)
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion (engl. hydrogen oxidation reaction)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma mass spectrometry)
IEC	Ionenaustauschkapazität (engl. ion exchange capacity)
μ -CT	Mikro-Computertomographie (engl. micro-computed tomography)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly)
MPL	Mikroporöse Schicht (engl. microporous layer)
OCV	Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction)
PEFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (engl. polymer electrolyte fuel cell)
PEM	Protonenleitende Membran (engl. proton exchange membrane)

PEMFC	Brennstoffzelle mit protonenleitender Membran (engl. proton exchange membrane fuel cell)
QA	Quaternäre Ammoniumgruppe (engl. quaternary ammonium)
RH	Relative Feuchte (engl. relative humidity)
TEBA	Triethylbenzylammonium-Gruppen (engl. triethylbenzyl ammonium)
TMBA	Trimethylbenzylammonium-Gruppen (engl. trimethylbenzyl ammonium)

Symbolverzeichnis

ΔU_0	Thermodynamisch reversible Zellspannung im stromlosen Zustand
U	Spannung
j	Stromdichte
P	Leistungsdichte
R_{Ohm}	Ohmscher Zellwiderstand
ΔU	Änderung der Spannung
ΔI	Änderung der Stromstärke
Z	Impedanz
t	Zeit
$U(t)$	Zeitabhängige Spannung
$I(t)$	Zeitabhängige Stromstärke
U_0	Spannungsamplitude
$\bar{\omega}$	Kreisfrequenz
I_0	Stromstärkeamplitude
Φ	Phasenverschiebung
Z_0	Betrag der Impedanz
Z'	Realteil der komplexen Impedanz
Z''	Imaginärteil der komplexen Impedanz
i	Imaginäre Einheit
I_{korr}	Korrigierte Stromstärke
I_{gem}	Gemessene Stromstärke
$t_{I_{\text{gem}}}$	Zeitpunkt der gemessenen Stromstärke
t_0	Zeitpunkt der gemessenen Stromstärke bei der höchsten Anodenbefeuchtung

Anhang

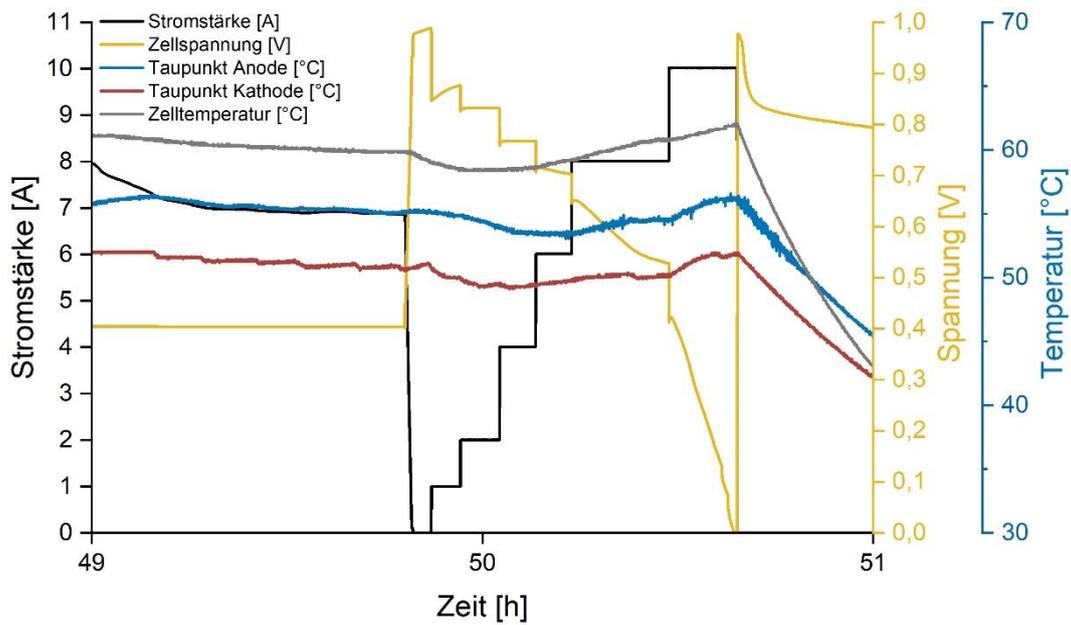


Abbildung 38: Abbruch der Messung in der Polarisationskurve beim Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte bei Verwendung einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 0 % ohne MPL an der Anode und einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode

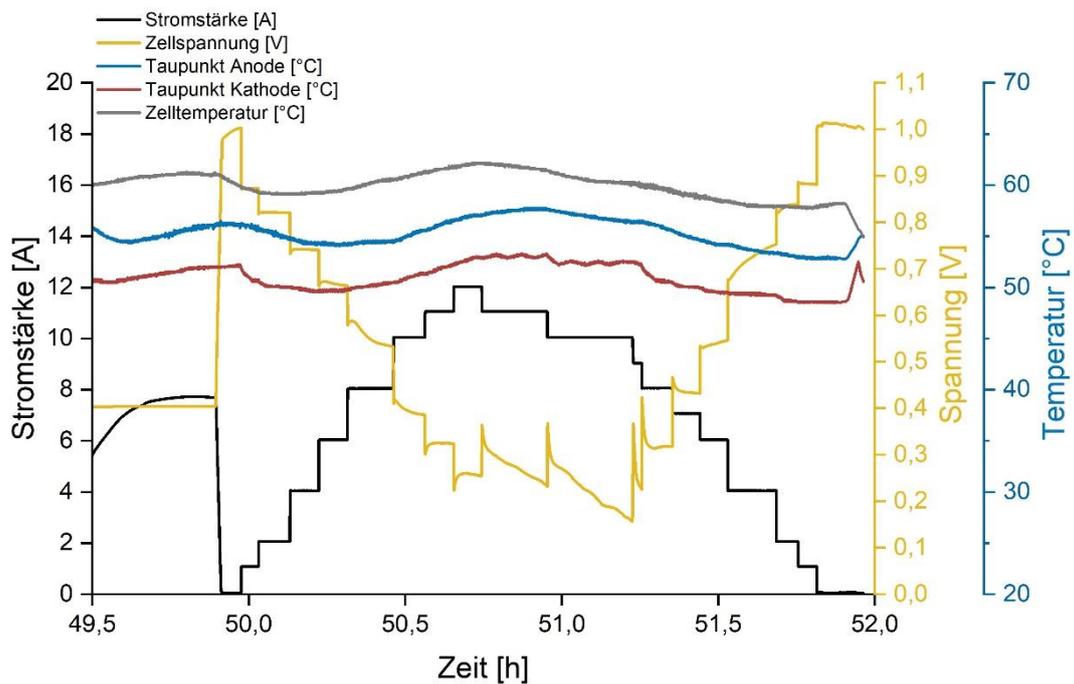


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Polarisationskurve beim Taupunktscreening im Bereich hoher Taupunkte bei Verwendung einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % ohne MPL an der Anode und einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode

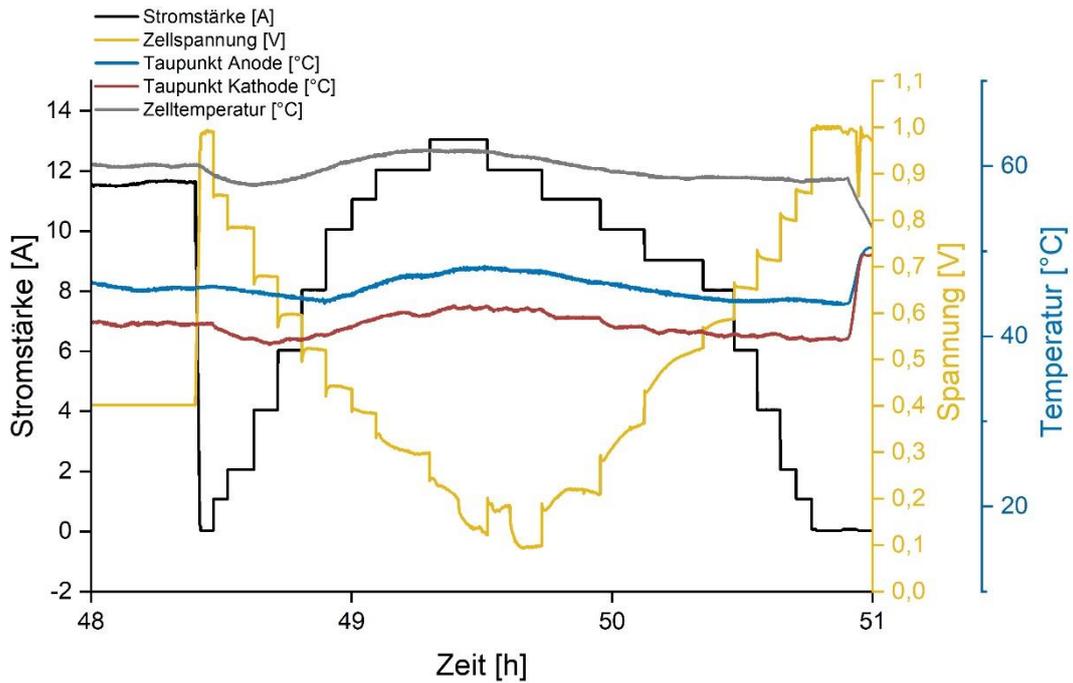


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der Polarisationskurve beim Taupunktscreening im Bereich tiefer Taupunkte bei Verwendung einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 0 % ohne MPL an der Anode und einer GDL mit einem PTFE-Gehalt von 5 % mit MPL an der Kathode

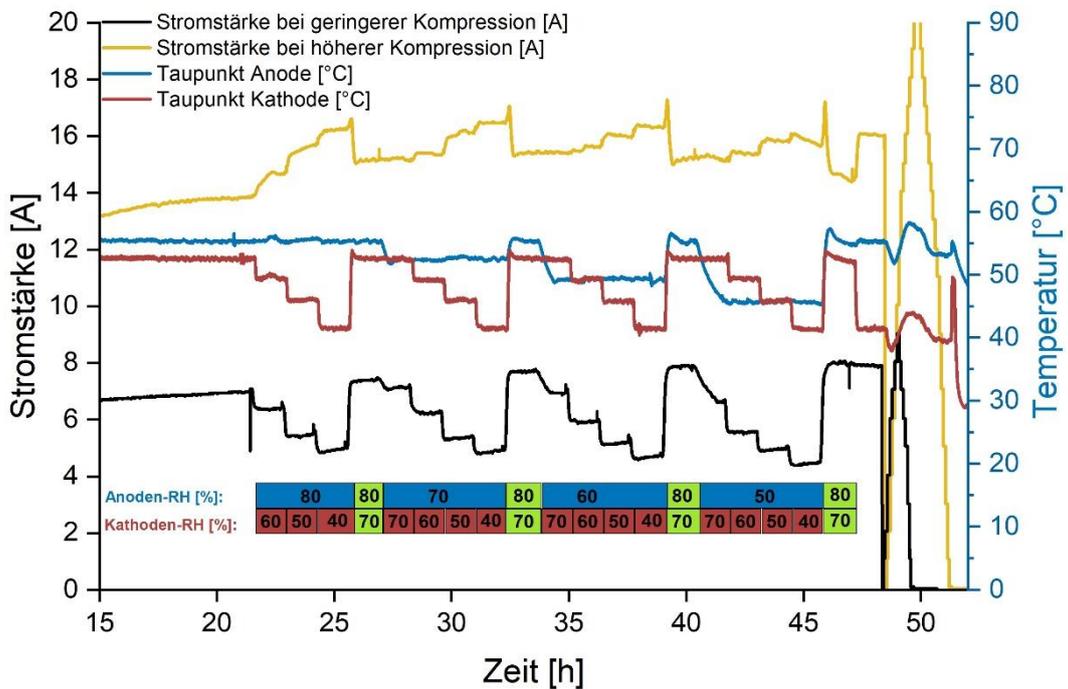


Abbildung 41: Reproduktion des Taupunktscreenings im Bereich tiefer Taupunkte bei unterschiedlicher Kompression der MEAs durch Verwendung unterschiedlicher Dicken der PTFE-Dichtungen; Verwendung von GDLs mit einem PTFE-Anteil von 5 % mit MPL an beiden Elektroden

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität festgelegt sind, befolgt habe.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "H. Oberman", written over a horizontal line.

Unterschrift