

Inhalt

1.	Einleitung.....	3
2.	Grundlagen.....	4
2.1.	Freie Oberflächenenergie	4
2.2.	Oberflächenspannung.....	5
2.3.	Vorgänge an den Grenzflächen	5
2.4.	Benetzbarkeit.....	7
2.5.	Rauheit/ Homogenität der Oberfläche.....	8
2.6.	Charakterisierung der Flüssigkeiten.....	10
2.7.	Temperatur- und Luftfeuchteabhängigkeit.....	11
2.8.	Charakterisierung der Festkörperoberflächen	12
2.8.1.	Gasdiffusionsschichten	12
2.8.2.	Gasdiffusionselektroden	13
2.8.3.	Polymer – Membran	14
3.	Messmethoden	15
3.1.	Kontaktwinkelmessung (Sessile Drop).....	15
3.1.1.	Statistische Messung.....	15
3.1.2.	Dynamische Kontaktwinkelmessung.....	16
3.2.	Auswertemethoden der Kontaktwinkelmessung.....	16
3.3.	Oberflächenspannungsmessung (Pendant Drop)	18
3.4.	Auswertmethode der Oberflächenspannungsmessung.....	19
4.	Aufbau eines Kontaktwinkelmessgerätes.....	20
4.1.	Das Kontaktwinkelmessgerät.....	20
4.2.	Die Temperierkammer TC 40.....	21
4.3.	Die Luftfeuchtekammer HC 10.....	21
5.	Messung.....	23
5.1.	Ablauf einer Kontaktwinkelmessung	23
5.2.	Ablauf einer Oberflächenspannungsmessung.....	24
6.	Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung	25
6.1.	Wasser	25
6.1.1.	Kontaktwinkelmessung bei Umgebungsbedingungen	25
6.1.2.	Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von Wasser	30
6.1.3.	Luftfeuchteabhängigkeit des Kontaktwinkels von Wasser	35
6.2.	Phosphorsäure	38

6.2.1. Kontaktwinkelmessung bei Umgebungsbedingungen	38
6.2.2. Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von Phosphorsäure	41
6.2.3. Luftfeuchteabhängigkeit des Kontaktwinkels von Phosphorsäure	45
7. Oberflächenspannung.....	48
7.1. Wasser	48
7.1.1. Zeitabhängigkeitsmessung	48
7.1.2. Temperaturabhängigkeit	49
7.1.3. Luftfeuchteabhängigkeit.....	51
7.2. Phosphorsäure	53
7.2.1. Zeitabhängigkeit	53
7.2.2. Temperaturabhängigkeit.....	54
7.2.3. Luftfeuchteabhängigkeit.....	56
8. Fazit.....	58
9. Aussichten	59
Literaturverzeichnis	60
Abbildungsverzeichnis.....	62
Tabellenverzeichnis.....	63

1. Einleitung

Wir leben in einer Zeit in der sich der Treibhauseffekt, hervorgerufen durch zu hohe CO₂ - Emissionen, auf unser Klima bemerkbar macht. Diese Emissionen stammen aus der Industrie und Energiewirtschaft, aber auch von jedem einzelnen Menschen. Im Jahr 2009 machte der weltweite Anteil an CO₂-Emissionen, die durch Verkehr hervorgerufen wurden, circa 20 % aus. Es sollte also ein wichtiges Anliegen sein, diese Emissionen drastisch zu senken, damit es nicht zu einer Klimakatastrophe kommt. Daher müssen alternative Energiequellen gefunden bzw. existierende Möglichkeiten verbessert werden, um einen rentablen Wirkungsgrad zu erreichen.

Ein bisher in den Medien noch nicht so präsent Thema sind die Brennstoffzellen. Anders als zum Beispiel Solar- oder Windenergie, ist die Brennstoffzelle nicht von äußeren Einflüssen (z.B. Sonne oder Wind) abhängig.

Wasserstoff und Sauerstoff werden in die Brennstoffzelle geleitet und es findet ein Prozess statt, der umgekehrt zur Wasserelektrolyse verläuft. Dieses Verfahren zur Stromerzeugung wurde erstmals im Jahr 1839 von Sir William Grove beschrieben. Die freie Reaktionsenthalpie aus diesem Prozess kann direkt in elektrischen Strom umgesetzt werden und unterliegt somit nicht dem Carnot-Prozess, der den Wirkungsgrad beschränken würde. Als Produkt der Brennstoffzellenreaktion erhält man elektrischen Strom und Wasser, es handelt sich also um einen Prozess, der ohne Emissionen abläuft. Wegen des steigenden Energieproblems wird momentan stark an dieser Technologie geforscht und einige große Automobilkonzerne planen im Jahr 2015 mit der Brennstoffzelle in Serienreife zu gehen [1].

Es gibt viele verschiedene Arten von Brennstoffzellen, die sich durch ihren Elektrolyten, ihre Betriebstemperatur oder die eingesetzten Stoffen unterscheiden. Im Temperaturbereich bis 200 °C spricht man von Niedertemperaturbrennstoffzellen, im Bereich von 650 °C – 1000 °C handelt es sich um Hochtemperaturbrennstoffzellen. Zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen zählen die alkalische Brennstoffzelle, die Phosphorsäure-Brennstoffzelle und die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen zählen die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle und die Festoxid Brennstoffzelle. Aufgrund der hohen Temperaturen der Hochtemperaturbrennstoffzellen wird diese Art der Brennstoffzelle in der Kraftwerkstechnik angewendet, wohingegen die Niedertemperaturbrennstoffzellen für den privaten Bereich nutzbar sind.

Um diese Technologie weiter zu verbessern, wird in dieser Arbeit auf das Benetzungsverhalten von Wasser und Phosphorsäure auf den Materialien einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) eingegangen. Diese Brennstoffzelle gehört zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen, da sie bei Temperaturen von 140 – 180 °C betrieben wird. Es soll untersucht werden, unter welchen Voraussetzungen die Flüssigkeiten die Oberfläche benetzen. Wasser und Phosphorsäure kommen beide in der Brennstoffzelle vor: Wasser in der Umgebung als Gas und als Produkt der Zellreaktionen, Phosphorsäure in der Membran, um die Leitfähigkeit und so den Wirkungsgrad zu erhöhen. Da diese Art von Brennstoffzelle bei Temperaturen bis 200 °C betrieben wird, muss das Benetzungsverhalten der Flüssigkeiten ebenfalls bei diesen Temperaturen gemessen werden. Außerdem soll untersucht werden, welchen Einfluss die Luftfeuchte auf das Benetzungsverhalten hat.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die einzelnen Kräfte, die in einem Tropfen vorherrschen können, gegeben werden. Es wird auf die Begriffe der Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung eingegangen und erklärt, wie daraus der Kontaktwinkel resultiert. Außerdem wird erklärt inwiefern die Oberflächenstruktur eines Festkörpers und die äußeren Gegebenheiten wie Luftfeuchte und Temperatur, Auswirkungen auf den Kontaktwinkel haben.

2.1. Freie Oberflächenenergie

Betrachtet man im einfachsten Fall einen Behälter mit Wasser, so erkennt man, dass hier zwei Arten von Molekülen vorherrschen. Der Großteil befindet sich innerhalb der Flüssigkeit und ist von gleichartigen Molekülen umgeben. Ein kleinerer Teil steht in Kontakt zur Atmosphäre (hier Luft) und bildet die Oberfläche aus. Beide Moleküle gehen Wechselwirkungen mit ihren Nachbarn ein. Diese Wechselwirkungen bestehen immer zu einem Teil aus Van-der-Waals-Kräften

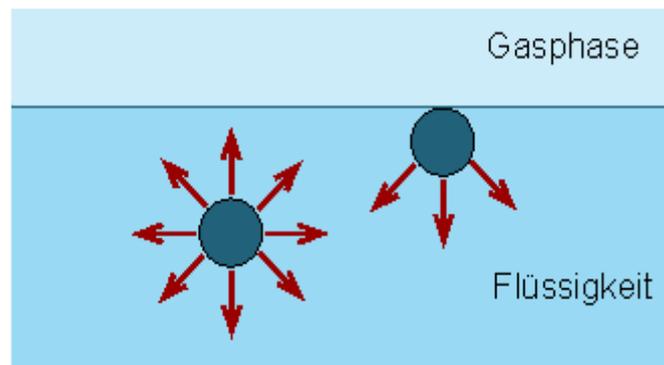


Abbildung 1: Intermolekulare Kräfte in Flüssigkeiten und an der Phasengrenze [2].

die dadurch entstehen, dass es zu einer spontanen Elektronenumverteilung im Molekül, und dadurch zu einem temporären Dipolmoment kommt. Diese Verschiebung in der Ladungsdichte wird von den Nachbarmolekülen induziert und es kommt über Coulomb'sche Wechselwirkung zur Anziehung der Moleküle. Diese Kräfte sind jedoch sehr klein und nehmen in sechster Potenz mit dem Abstand ab.

Außerdem kommt es bei Molekülen, die ein ständiges Dipolmoment haben, zu polaren Kräften innerhalb der Flüssigkeit. Diese Kräfte entstehen durch eine Differenz in der Elektronegativität der einzelnen Atome eines Moleküls. Atome mit einer hohen Elektronegativität ziehen Elektronen stärker an und es bilden sich ein negativer und ein positiver Pol innerhalb des Moleküls aus. Diese Kräfte sind deutlich stärker einzuschätzen als die Van-der-Waals-Kräfte.

Vergleicht man nun die Kräftebilanz eines Moleküls in der Flüssigkeit mit der eines Moleküls an der Oberfläche, so erkennt man, dass diese für das Molekül in der Flüssigkeit ausgeglichen ist, jedoch für das Molekül an der Oberfläche eine nach innen gerichtete Kraft resultiert, weil diesem Molekül Bindungspartner fehlen (s. Abb. 1). Um ein Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muss man gegen diese Kraft arbeiten. Das Molekül nimmt potenzielle Energie auf. Es gilt also: je größer die Oberfläche der Flüssigkeit, desto höher die Energie.

Für die freie Oberflächenenergie γ gilt folgende Gleichung [3], [4]:

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A} \quad (\text{Gl. 1: freie Oberflächenenergie})$$

Hier ist ∂W die Energie die nötig ist, um die Oberfläche bei konstanter Temperatur und Volumen um die Fläche ∂A zu vergrößern. Die freie Oberflächenenergie ist also diejenige Energie, die frei wird, wenn man bei gleichem Volumen die Oberfläche verkleinert. Da die Natur dazu bestrebt ist immer einen möglichst energiearmen Zustand einzunehmen, folgt daraus, dass Flüssigkeiten immer die kleinstmögliche Oberfläche bilden.

2.2. Oberflächenspannung

Zum Nachweis der Oberflächenspannung gibt es unterschiedliche Versuchsaufbauten. Eine Möglichkeit ist die Bügelmethode, bei der ein Bügel aus einem sehr dünnen Draht mit der Länge L in die Flüssigkeit gehängt wird, sodass dieser gerade in die Flüssigkeit eintaucht. Danach wird mittels einer Federwaage der Bügel langsam und mit ansteigender Kraft \vec{F} aus der Flüssigkeit gezogen. Der Bügel zieht einen Flüssigkeitsfilm mit sich, der eine bestimmte Fläche A einschließt und bei einer bestimmten Kraft abreißt. Aus dieser Kraft, der Abmessung des Bügels und der Dichte der Flüssigkeit lässt sich die aufgewendete Arbeit ΔW berechnen [3]:

$$\Delta W = |\vec{F}| \cdot \Delta x = \gamma \cdot \Delta A = \gamma \cdot 2L \cdot \Delta x \quad (\text{Gl. 2})$$

Hierbei ist Δx die Strecke um die der Draht angehoben wurde und γ die freie Oberflächenenergie.

Die tangential zur Oberfläche wirkende Zugspannung $\sigma = \frac{F}{2L}$ wird als Oberflächenspannung bezeichnet. Setzt man dies in Gl. 2 ein, ergibt sich, dass $\sigma = \gamma$ ist. Die Oberflächenspannung entspricht somit der freien Oberflächenenergie.

2.3. Vorgänge an den Grenzflächen

Im oben beschriebenen Beispiel erfahren die Wassermoleküle nur eine Kraft, die von gleichartigen Molekülen bzw. Molekülen im gleichen Aggregatzustand ausgeht. Diese Kraft ist nach innen gerichtet und wird Kohäsion genannt. Gelangt nun aber ein Wassertropfen auf eine Oberfläche so gehen die Wassermoleküle auch Wechselwirkungen mit den Molekülen des Festkörpers ein. Diese Kraft ist also nach außen gerichtet und wird Adhäsion genannt. Adhäsion kann zwischen fest/fest-, fest/flüssig-, und flüssig/flüssig- Grenzflächen wirken. Bei einem System aus einer fest/gasförmigen Grenzfläche spricht man von Adsorption. Hier kondensieren die Gasmoleküle an der Oberfläche und stellen einen Sonderfall der Adhäsion dar.

Wird durch die Adhäsion mehr Energie frei als durch die Kohäsion, so verteilt sich eine Flüssigkeit z. B. auf einem Festkörper. Das heißt, dass durch die Entstehung der neuen Grenzfläche mehr Energie frei wird als durch die Vergrößerung der Oberfläche verbraucht wird. Hier spricht man vom Spreiten der Flüssigkeit. Im Idealfall entsteht so eine monomolekulare Flüssigkeitsschicht auf der Festkörperoberfläche. Für die Berechnung der Grenzflächenspannung gilt die Dupré-Gleichung:

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - W_{sl} \quad (\text{Gl. 3: Dupré – Gleichung})$$

Die Dupré-Gleichung besagt, dass sich die Grenzflächenenergie γ_{sl} aus der Summe der beiden einzelnen freien Oberflächenenergien von Festkörper σ_s und Flüssigphase σ_l , subtrahiert mit der frei werdenden Adhäsionsenergie W_{sl} , zusammensetzt. Die Adhäsionsenergie ist hierbei definiert als diejenige Energie, die aufgebracht werden muss, um eine Flächeneinheit zweier Phasen im Vakuum unendlich weit auseinander zu bringen. Sie besitzt die Einheit $[W_{sl}] = \text{J/m}^2$.

Ist nun die Adhäsionsarbeit viel größer als die Kohäsionsarbeit, so spreitet die Flüssigkeit auf der Festkörperoberfläche. Ist die Kohäsion größer, dann zieht sich der Tropfen zu einer Kugel zusammen. Es gilt [4]:

$$S = W_{sl} - W_{ll} = \sigma_s - \gamma_{sl} - \sigma_l \quad (\text{Gl. 4: Spreitungskoeffizient})$$

- mit:
- S: Spreitungskoeffizient
 - W_{sl} : Adhäsionsenergie
 - W_{ll} : Kohäsionsenergie ($= 2\sigma_l$)
 - σ_s : Oberflächenspannung des Festkörpers
 - σ_l : Oberflächenspannung der Flüssigkeit
 - γ_{sl} : Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

Bei $S > 0$ spreitet die Flüssigkeit auf der Oberfläche.

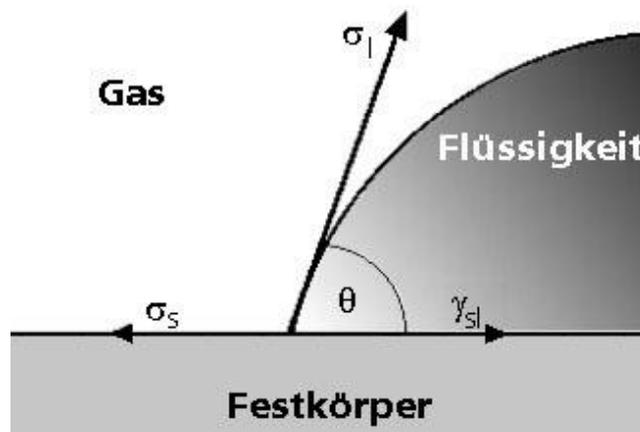


Abbildung 2: Liegender Tropfen auf Festkörper. Kräftegleichgewicht im Dreiphasenpunkt [5].

Bei der Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit bei umgebender Gasphase, bildet sich zwischen der festen und der flüssigen Phase ein Kontaktwinkel θ aus, der im Dreiphasenpunkt gemessen wird und der für dieses System charakteristisch ist (s. Abb. 2). Im Dreiphasenpunkt liegt ein Kräftegleichgewicht vor, das sich aus der Oberflächenspannung des Festkörpers, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit zusammensetzt. Außerdem ist zu bedenken, dass die Kräfte immer tangential zu ihrer Oberfläche angreifen.

Dies lässt sich durch die Young-Gleichung mathematisch beschreiben [4]:

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos(\theta) \quad (\text{Gl. 5: Young-Gleichung})$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, dass die Oberfläche des Festkörpers nicht durch den Tropfen deformiert wird. Es muss also immer auf einer glatten, horizontalen Oberfläche gemessen werden. Außerdem muss $S < 0$ sein, da sich sonst kein Kräftegleichgewicht einstellen kann.

Aus der Young-Gleichung kann die Definition der Benetzungsspannung σ_b abgeleitet werden:

$$\sigma_b = \sigma_s - \gamma_{sl} = \sigma_l \cos(\theta) \quad (\text{Gl. 6})$$

Da der Kontaktwinkel auch Werte über 90° annehmen kann, ist auch eine negative Benetzungsspannung möglich. In diesem Fall würde der Tropfen die Oberfläche nicht benetzen. Zusammenfassend ist also zu sagen, dass ein Flüssigkeitstropfen eine Festkörperoberfläche entweder benetzen, teilweise benetzen oder nicht benetzen kann.

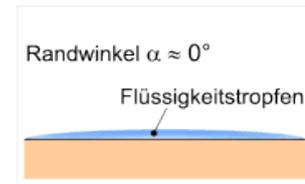
Außerdem kann durch Einsetzen der Dupré-Gleichung (Gl. 3) in die Young-Gleichung (Gl. 5) die Adhäsionsenergie durch das Messen des Kontaktwinkels direkt bestimmt werden, wie in Gl. 7 dargestellt.

$$W_{sl} = \sigma_l(1 + \cos(\theta)) \quad (\text{Gl. 7: Young –Dupré –Gleichung})$$

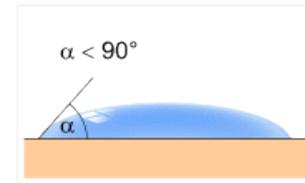
2.4. Benetzbarkeit

Unter Benetzbarkeit versteht man die Fähigkeit eines Tropfens, sich auf einer Oberfläche auszubreiten. Der Tropfen muss also die Möglichkeit haben, eine geschlossene Grenzfläche zu bilden. Dafür muss die Adhäsionskraft größer sein als die Kohäsionskraft. Spreitet der Tropfen auf der Oberfläche, ist dies mit einer ständigen Reduzierung des Kontaktwinkels (auf den folgenden Abbildungen Randwinkel genannt) verbunden. Insgesamt lässt sich die Benetzbarkeit in 5 Kategorien einteilen (s. Abb. 3):

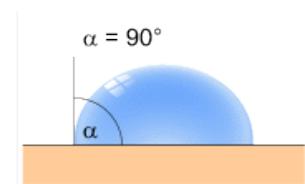
- Sehr gute Benetzung: $\theta = 0^\circ$; $\cos(\theta) = 1$



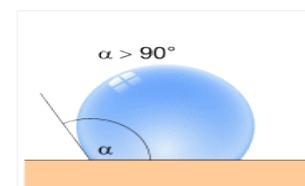
- Mäßige Benetzung: $\theta < 90^\circ$; $\cos(\theta) > 0$



- Kaum Benetzung: $\theta = 90^\circ$; $\cos(\theta) = 0$



- Schlechte Benetzung: $\theta > 90^\circ$; $\cos(\theta) < 0$



- Keine Benetzung: $\theta = 180^\circ$; $\cos(\theta) = -1$

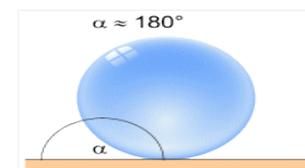


Abbildung 3:
Benetzungsverhalten
eines Tropfens [6].

2.5. Rauheit/ Homogenität der Oberfläche

Misst man den Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer Oberfläche mit der Liegenden-Tropfen-Methode, kann es je nach Auswertemethode vorkommen, dass man auf der rechten und auf der linken Seite des Tropfens einen unterschiedlichen Kontaktwinkel misst. Dies kann durch Verunreinigungen auf der Oberfläche verursacht werden, aber auch durch Inhomogenität der Oberfläche selber. Man kann vor Beginn der Messung die Oberfläche säubern, aber die Rauheit der durch das Material gegebenen Oberfläche sollte man nicht verändern, da die Messung sonst nicht mehr repräsentativ für dieses Material wäre. Deshalb sollte man verstehen, welchen Einfluss die Rauheit auf den Kontaktwinkel hat.

Die Veränderung des Kontaktwinkels durch die Rauheit der Oberfläche untersuchte Wenzel [7] schon in den 40er Jahren. Er definierte den Rauheitsfaktor r folgendermaßen:

$$r = \frac{\text{wahre Fläche}}{\text{geometrische Fläche}} \quad (\text{Gl. 8: Rauheitsfaktor})$$

Die Veränderung des Kontaktwinkels θ durch den Rauheitsfaktor lässt sich mit Gl. 9 beschreiben.

$$\cos(\theta_R) = \frac{\text{wahre Fläche}}{\text{geometrische Fläche}} \cos(\theta) \quad (\text{Gl. 9: Veränderung des Kontaktwinkel durch den Rauheitsfaktor})$$

Wenzels Berechnungen ergaben, dass für mikroskopisch raue Oberflächen und einen Kontaktwinkel von $\theta > 90^\circ$, bei zunehmender Rauheit der Kontaktwinkel ebenfalls zunehmen muss. Umgekehrt lieferten die Berechnungen das Ergebnis, dass bei einem Kontaktwinkel von $\theta < 90^\circ$ der Kontaktwinkel mit zunehmender Rauheit abnehmen muss. Da sich der Kontaktwinkel jedoch lokal auf der Oberfläche einstellt, man aber den Rauheitsfaktor für die ganze Fläche, auch die schon benetzte, berechnet, ist diese Methode vorwiegend für homogen angeraute Flächen zu verwenden.

Unterscheidet man zwischen mikroskopischen und makroskopischen Kontaktwinkeln, so erkennt man, dass makroskopische Strukturen auf den mikroskopischen Kontaktwinkel keinen Einfluss haben, den makroskopischen Kontaktwinkel jedoch sehr wohl beeinflussen. Da der Kontaktwinkel immer am Dreiphasenpunkt und immer tangential zur Oberfläche gemessen wird, ist der Kontaktwinkel abhängig von der lokalen makroskopischen Neigung in diesem Bereich. Dieses Phänomen analysierten Palzer *et al* [8]. Gibt man einen Tropfen ($\theta > 90^\circ$) auf eine raue Oberfläche, so spreitet der Tropfen und bewegt sich auf dieser Oberfläche vorwärts. Kommt es nun zu einer Vertiefung, so bewegt sich die Flüssigkeitsfront abwärts. Der Kontaktwinkel wächst an, da er tangential am Dreiphasenpunkt gemessen wird. Dies geschieht so lange, bis die Flüssigkeitsfront die nächste ansteigende Rauheitsflanke berührt. Bei der Berührung steigt die Dreiphasengrenzlinie spontan bis zum Scheitelpunkt der Rauheitsflanke. Dies geschieht, um das Flüssigkeitsvolumen im Tropfen unterbringen zu können. Somit ergeben sich auf der Oberfläche Stellen, an denen ein stabiles Anhaften der Flüssigkeit möglich ist.

Bei einem Kontaktwinkel von $\theta < 90^\circ$ beobachtet man ab einer bestimmten Rauheit eher eine Erniedrigung des Kontaktwinkels. Dies lässt sich durch die Kapillareffekte, die bei einem Kontaktwinkel $< 90^\circ$ auftreten können, erklären. Ein Teil der Flüssigkeit wird förmlich in die Vertiefungen eingesaugt. Dadurch kommt es an der Dreiphasenlinie zu einer Änderung des Vorrückwinkels zum Rückzugswinkel. Der Rückzugswinkel ist jedoch geringer als der vergleichbare Vorrückwinkel. Dadurch kommt es zur Erniedrigung des Kontaktwinkels.

Außerdem sollte geklärt werden, ab welchem Wert die Rauheit keinen Einfluss mehr auf den Kontaktwinkel hat. Dies untersuchten Busscher *et al.* [9] für polymere Oberflächen und kamen zu dem Ergebniss, dass bei einem Rauheitswert von 0,1 µm keine Veränderung des Kontaktwinkels mehr feststellbar sei.

2.6. Charakterisierung der Flüssigkeiten

In dieser Arbeit wurde nur mit Wasser und mit 85%-iger Phosphorsäure gemessen. Deshalb wird im Folgenden besonders auf diese beiden Flüssigkeiten eingegangen.

Die Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine dreiprotonige Säure, die auch als *ortho*-Phosphorsäure bezeichnet wird. Für die nachfolgenden Messungen wurde immer 85%-ige *ortho*-Phosphorsäure der Firma Merck verwendet. Diese hat eine Dichte von $\rho=1,71 \text{ g/cm}^3$ (25 °C) und einen Siedepunkt der mit 158 °C angegeben ist (Merck). Phosphorsäure ist äußerst hygroskopisch, das heißt wasseranziehend, und sollte deshalb immer verschlossen gelagert werden. Wird Phosphorsäure erhitzt, kann sich Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) unter Wasserabspaltung bilden (siehe Gl. 10). Die Diphosphorsäure kann sich unter Wasserzugabe zur *ortho*-Phosphorsäure zurückbilden.

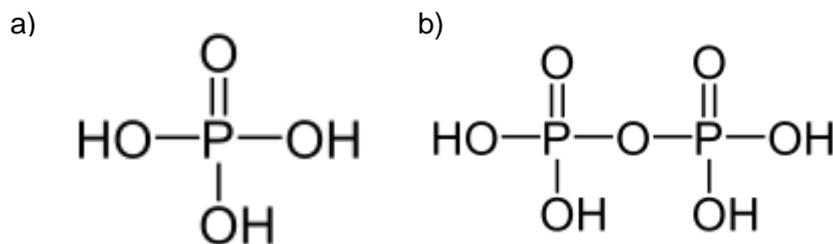


Abbildung 4: a) Phosphorsäure und b) Diphosphorsäure.

Konzentrierte Phosphorsäure gehört mit einem p_{ks}-Wert von 2,09 zu den starken Säuren. Wird sie erhitzt wirkt sie stark oxidativ und kann Löcher in Papier ätzen.

Außerdem wurde Millipore-Wasser, also Reinstwasser verwendet.

2.7. Temperatur- und Luftfeuchteabhängigkeit

Zunächst muss untersucht werden, ob die Oberflächenspannung der beiden Flüssigkeiten und somit der Kontaktwinkel direkt von der Temperatur beeinflusst werden. Um dieses Verhalten zu beschreiben entwickelte Eötvös 1886 folgende Formel [10]:

$$\sigma_m = k(T_c - T - 6K) \quad (\text{Gl.11: Eötvös'sche Regel})$$

Hier ist:

σ_m : die molare Oberflächenenergie/spannung ($\sigma_m = \sigma \cdot V_m^{2/3}$)

V_m : Molvolumen (= M/ρ , Volumen eines Mols)

k : Eötvös – Konstante [$2,1 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-2/3} \cdot \text{K}^{-1}$ für nicht assoziierte Flüssigkeiten]

T_c : Kritische Temperatur [K]

T : momentane Temperatur [K]

-6K: Korrekturfaktor, weil die Gerade der Oberflächenspannung die Temperaturachse schon 6 K vor dem Nullpunkt schneidet.

Diese Gleichung besagt, dass die Oberflächenenergie und somit der Kontaktwinkel sehr wohl von der Temperatur abhängig sind.

Außerdem ist zu beachten, dass mit einer Heizplatte gearbeitet wurde, die teilweise auf über 100 °C eingestellt werden musste. Der Wassertropfen wurde also verdampft und somit kleiner. Da aber der Kontaktwinkel nur exakt gemessen werden kann, wenn der Tropfen so groß ist, dass die Schwerkraft in einem ausreichenden Maße auf ihn wirkt, kann vermutet werden, dass die Werte des Kontaktwinkels immer ungenauer werden, je länger der Tropfen hohen Temperaturen ausgesetzt ist.

Bei hohen Temperaturen verdampft ebenfalls das in der Phosphorsäure befindliche Wasser. Dabei entsteht Diphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (s. Gl. 10), die andere Eigenschaften hat als herkömmliche Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure ist hygroskopisch, nimmt also Wasser aus der Umgebung auf. Der Tropfen vergrößert sich mit zunehmender Luftfeuchte schneller, was einer langsamen Vorrückwinkelmessung entspricht. Kommen nun Rauheitseffekte hinzu, wird dieser Kontaktwinkelvergrößerungseffekt, wie im entsprechenden Kapitel beschrieben, noch verstärkt.

Bei der Messung von Wassertropfen spielt die Luftfeuchte ebenfalls eine entscheidende Rolle. Nach dem Dalton'schen Gesetz setzt sich der Gesamtdruck eines idealen Gasgemisches aus den Partialdrücken der einzelnen Komponenten zusammen. Wasserdampf ist hierbei nur eine Komponente vom Gesamtsystem Luft. Der Wasserdampfpartialdruck kann nicht jeden beliebigen Wert annehmen, sondern ist abhängig von der Temperatur. Bei steigender Temperatur gibt es mehr Moleküle, denen so viel Energie zu Teil wird, dass sie die Bindungen des Wassers überwinden können und in die Gasphase übergehen. In der Dampfphase

kondensieren jedoch gleichzeitig Moleküle mit geringerer Energie und es stellt sich so in einem geschlossenen System ein Gleichgewicht ein. Dieser Zustand wird auch als Sättigungsdampfdruck p'_{H_2O} bezeichnet und ist ausschließlich temperaturabhängig.

Das Verhältnis aus aktuellem Wasserdampfdruck p_{H_2O} und Sättigungsdampfdruck wird als relative Feuchte $r.F.$ bezeichnet.

$$r.F. = \frac{p_{H_2O}}{p'_{H_2O}} \cdot 100 [\%] \quad (\text{Gl. 12})$$

Bei steigender Temperatur wird der Sättigungsdampfdruck erhöht. Dies führt dazu, dass die Luft mehr Feuchte aufnehmen kann und die relative Feuchte fällt. Kühlt man hingegen ein geschlossenes System mit hoher Feuchte ab, kommt es zur Kondensation, da mit der Abkühlung der Sättigungsdampfdruck ebenfalls abfällt und die relative Feuchte nie größer sein kann als 100 %.

2.8. Charakterisierung der Festkörperoberflächen

In diesem Versuch sollten die Eigenschaften von Materialien, die in der Membranelektrodeninheit (MEA) einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) verwendet werden, beschrieben werden. Zunächst wird auf den Aufbau der einzelnen Schichten eingegangen. Es handelt sich hierbei um Gasdiffusionsschichten, eine Polymermembran und eine Elektrode mit Katalysatorschicht.

2.8.1. Gasdiffusionsschichten

Der für die Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle nötige Gasstrom, wird mittels Gasdiffusionsschichten an die Elektrode herangeführt. Diese sorgen für eine möglichst homogene Verteilung der Gase auf einer breiten Fläche. Im Folgenden werden die in der Arbeit benutzten Gasdiffusionsschichten näher beschrieben.

H2315

H2315, ein Produkt der Firma Freudenberg FCCT KG, ist ein Vlies aus Kohlenstofffasern, die dem Vlies eine hydrophobe Eigenschaft verleihen. Die Oberfläche ist nicht glatt, es stehen Fasern ab. Im Vlies befinden sich Zwischenräume, in die Flüssigkeiten diffundieren können. Die Schichtdicke beträgt 0,212 mm bei einer Standardabweichung von 0,006 mm.

H2315 CX 165

H2315 CX 165, auch ein Produkt der Firma Freudenberg FCCT KG, besteht ebenfalls aus einem Kohlenstofffaservlies. Der Unterschied zum H2315 ist die mikroporöse PTFE-Schicht, mit der die Oberfläche überzogen ist. H2315 CX 165 ist deswegen deutlich hydrophober als H2315. Außerdem ist die Oberfläche abgeschlossener als bei H2315. Die Schichtdicke beträgt 0,229 mm bei einer Standardabweichung von 0,004 mm.

Toray Paper

Das verwendete Toray Paper der Firma Toray hat die Bezeichnung TGP-H-060 und unterscheidet sich zu den zuvor beschriebenen Gasdiffusionsschichten. Es handelt sich hier nicht um ein Vlies, sondern um Papier. Bei Papier werden kürzere Fasern verarbeitet, was zur Folge hat, dass Papierfasern Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Dadurch wird das Papier fester und dichter und auch die Hydrophobie wird gesenkt. Die Schichtdicke ist die dünnste aller Gasdiffusionsschichten und beträgt 0,187 mm, bei einer Standardabweichung von 0,006 mm.

2.8.2. Gasdiffusionselektroden

Die Gasdiffusionselektrode besteht aus einem H2315 CX 165-Vlies und einer Dispersion aus Katalysator (hier Platin) und PTFE. Der Katalysator besteht aus 20 wt.% Pt auf Carbon black von der Firma Johnson Matthey Fuel Cells und das PTFE hat 60 wt.% und stammt von der Firma Dyneon. Die Schicht besteht aus kleinen Katalysatorteilen und weist viele Risse auf, was zur Rauheit dieses Materials beiträgt. Die Elektrode ist mit einer Schichtdicke von 0,362 mm das dickste eingesetzte Material. Die Standardabweichung beträgt 0,012 mm. An der Katalysatorschicht werden die Gase zu Ionen umgewandelt. Die Elektronen werden abgeleitet und können für die Stromversorgung verwendet werden.

Um die Dispersion auf dem Vlies aufzubringen, wird ein Doctor-Blade-Verfahren verwendet, das im folgenden Abschnitt genauer erläutert wird.

Das Doctor-Blade-Verfahren wird benutzt um Gasdiffusionselektroden für die HT – PEFC Brennstoffzelle herzustellen. Zur Herstellung der Katalysatordispersion wird zunächst Platin in einem Becherglas abgewogen. Da Platinpulver leicht entzündlich ist, werden einige Tropfen Wasser hinzugegeben, um die Verbrennung des Platins durch Wärmeentwicklung zu verhindern. Anschließend werden Lösungsmittel (hier Isopropanol und Propanol im Verhältnis 1:1) und eine kleine Menge an PTFE hinzugegeben und mit dem Ultraschallfinger homogenisiert. Danach wird die erhaltene Dispersion in die Rakel gegeben und mechanisch über die Gasdiffusionsschicht verteilt. Damit das Lösungsmittel verdampfen kann, wird die Elektrode in zwei Schritten getrocknet: 1. Über Nacht bei Raumtemperatur und 2. 30 min. bei 60 °C. Anschließend wird die Platinladung bestimmt, die in diesem Fall 1,56 mg Pt/cm² beträgt.

2.8.3. Polymer - Membran

Die Polymer-Membran trennt in der MEA den Kathoden- vom Anodenraum. Als Membran wird Poly-(2,5-benzimidazol) (ABPBI) genutzt, das eine hohe thermische, chemische, und mechanische Stabilität besitzt. Durch Phosphorsäuredotierung wird eine protonenleitende Phase gebildet, in der der Protonentransport unabhängig von der Anwesenheit von Wasser stattfindet, jedoch bei der Anwesenheit von Wasser ansteigt. Dies erlaubt höhere Betriebstemperaturen in der Brennstoffzelle. Sie ist ionendurchlässig wodurch sich ein elektrisches Potenzial zwischen den beiden Elektrodenräumen ausbilden kann. Mit einer Schichtdicke von 0,039 mm und einer Standardabweichung von 0,001 mm ist die Membran das dünnste eingesetzte Material [11] [12] [13].

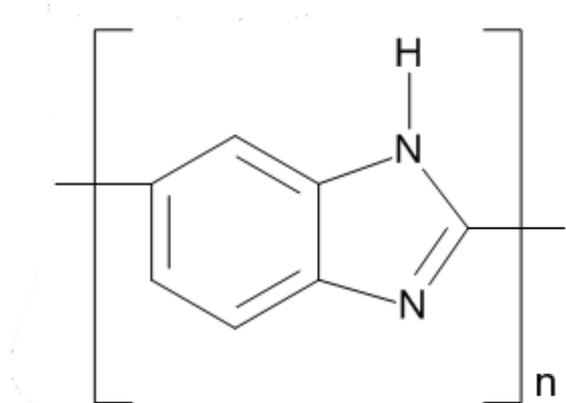


Abbildung 5: Struktur von ABPBI.

3. Messmethoden

Im folgenden Kapitel sollen die verschiedenen Mess - und Auswertemethoden erläutert werden. Hierbei wird zwischen Kontaktwinkel- und Oberflächenspannungsmessung unterschieden. Bei den Auswertemethoden werden die fünf wichtigsten erklärt und die am häufigsten benutzten, näher erläutert.

3.1. Kontaktwinkelmessung (Sessile Drop)

Die Kontaktwinkelmessung wird verwendet, um die Benetzbarkeit einer Flüssigkeit auf einem Festkörper zu charakterisieren. Außerdem lässt sich mit dem Kontaktwinkel und der Grenzflächenspannung über die Young-Gleichung die Oberflächenspannung des Festkörpers berechnen.

3.1.1 Statistische Messung

Die statistische Kontaktwinkelmessung macht einen großen Teil der vorliegenden Arbeit aus. Mittels einer Spritze wird ein Tropfen entweder direkt auf der Oberfläche erzeugt oder dort abgelegt. Der Tropfen wird mittels einer Kamera aufgenommen, um eine zeitliche Änderung des Kontaktwinkels dokumentieren zu können. Diese Änderung kann auf

- Sedimentationseffekten,
- Verdampfen der Tropfenflüssigkeit,
- Anlösen und/oder Anquellen des Festkörpers,
- Spreiten oder
- chemisch-physikalischen Effekten

beruhen. Nachdem der Tropfen aufgenommen wurde, kann das Video mittels einer entsprechenden Software ausgewertet und der Kontaktwinkel bestimmt werden. Abbildung 6 zeigt das Bild eines Tropfens auf einer Oberfläche. Zunächst muss die Basislinie, im Bild die horizontale Linie, manuell oder per Software angelegt werden. Die beiden Tangenten werden von der Software angelegt. Aus ihrer Steigung lässt sich der Kontaktwinkel berechnen.

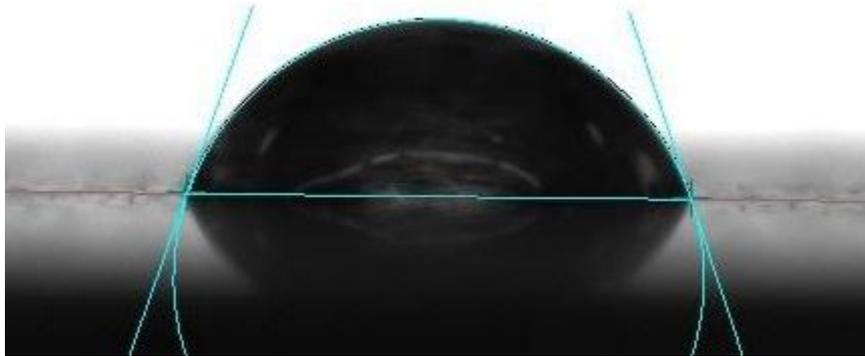


Abbildung 6: Statistische Kontaktwinkelmessung.

3.1.2. Dynamische Kontaktwinkelmessung

Bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung werden zeitliche Veränderungen des Kontaktwinkels dadurch kompensiert, dass immer wieder eine neue Fläche benetzt wird. Bei der dynamischen Messung werden zwei Winkel unterschieden, der Vorrückwinkel und der Rückzugswinkel. Der Vorrückwinkel ist wie in Kapitel 2.5. beschrieben immer etwas größer. Er wird für die Berechnung der Oberflächenenergie herangezogen. Der Rückzugswinkel wird beim Aufsaugen des Tropfens gemessen und gibt Aufschluss über die Rauheit der Oberfläche.

Bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung können zwei verschiedene Methoden unterschieden werden:

1. Volumenveränderungsmethode:

Hier wird ein Tropfen auf einen Festkörper gegeben. Die Spritze verbleibt jedoch im Tropfen und es wird entweder hinzu dosiert (Vorrückwinkel) oder aufgesaugt (Rückzugswinkel).

2. Schiefe-Platten-Methode:

Hier wird der Tropfen auf eine schräge Oberfläche aufgegeben und der Kontaktwinkel in Abhängigkeit zum Neigungswinkel der Oberfläche gemessen. Der tiefer liegende Winkel entspricht hier dem Vorrück- und der höher liegende Winkel dem Rückzugswinkel.

3.2. Auswertemethoden der Kontaktwinkelmessung

Nachdem man den Tropfen auf die Oberfläche gebracht und als Video aufgenommen hat, wird dieses ausgewertet. Hierbei helfen einige Auswertemethoden, die häufig unterschiedliche Ergebnisse liefern, da sie die Tropfenkontur durch verschiedene mathematische Modelle beschreiben. Im folgenden Teil werden die für die durchgeführten Messungen wichtigsten Methoden kurz erläutert [14].

- **Tangenten – Verfahren 1:**

Das Tropfenprofil wird analysiert und an eine allgemeine Kegelschnittgleichung angepasst. Es wird die Ableitung an der Stelle gebildet, an der sich Konturlinie und Basislinie schneiden. So erhält man die Steigung am Dreiphasenpunkt, die dem Kontaktwinkel entspricht. Bei diesem Verfahren erhält man für die rechte und linke Seite des Tropfens denselben Kontaktwinkel.

- **Tangenten – Verfahren 2:**

Hier wird der Teil des Tropfens, der sich in der Nähe der Basislinie befindet, an eine Polynomfunktion der Form: $y = a + bx + cx^{0,5} + \frac{d}{\ln(x)} + \frac{e}{x^2}$ angepasst. Die Parameter werden durch Iteration ermittelt, die Steigung im Dreiphasenpunkt berechnet und daraus der Kontaktwinkel bestimmt.

Da bei diesem Verfahren nur die Bereiche in der Nähe der Basislinie berücksichtigt werden, ist dieses Verfahren anfällig für Fehler, die durch Verzerrung des Tropfens in diesem Bereich hervorgerufen werden. Grund für diese Verzerrungen können Unebenheiten oder Verschmutzungen der Oberfläche sein.

Bei dieser Methode erhält man für die rechte und linke Seite des Tropfens einzeln berechnete Kontaktwinkel. Unterscheiden sich diese, lässt das auf eine Verunreinigung oder auf Unebenheit der Oberfläche schließen.

- **Kreissegmentverfahren (Circle fitting):**

Bei dieser Methode wird die Tropfenkontur an eine Kreissegmentfunktion angepasst. Daraus kann dann mit Einbeziehen der Basislinie der Kontaktwinkel bestimmt werden. Diese Methode hat den Nachteil, dass beide Kontaktwinkel zusammen berechnet werden und man so keinen Unterschied zwischen dem rechten und dem linken Winkel feststellen kann.

- **Young – Laplace:**

Das Young-Laplace-Fitting ist die wohl aufwendigste, aber auch theoretisch genaueste Methode, um den Kontaktwinkel zu berechnen. Hier wird die gesamte Tropfenkontur ausgewertet, jedoch wird nicht, wie bei den anderen Methoden, nur von Grenzflächeneffekten ausgegangen, sondern es werden auch das Eigengewicht und die damit verbundene Verformung des Tropfens mit einbezogen. Mit Hilfe eines Iterationsverfahrens wird eine Gleichung aufgestellt, die die Kontur möglichst genau beschreibt. Anschließend wird der Kontaktwinkel aus der Ableitung am Dreiphasenpunkt berechnet. Bei diesem Verfahren werden jedoch auch nicht zwei, sondern nur ein gemittelter Winkel berechnet.

- **Zusammenfassung:**

Ein universelles Verfahren für alle Tropfenformen und -größen gibt es nicht. Zu diesen beiden Parametern der Tropfencharakterisierung kommt noch erschwerend hinzu, dass Einflüsse wie Symmetrie und der Kontaktwinkel selber sich auf die Auswertemethoden auswirken und somit von manchen Methoden mehr oder weniger berücksichtigt werden. Die folgende Tabelle soll einen kurzen Überblick darüber geben, wofür welche Methode geeignet ist. Sie wurde aus dem Krüsshandbuch zur Kontaktwinkelmessung entnommen.

Tabelle 1: Auswertemethoden der Kontaktwinkelmessung.

	Tangente 1	Tangente 2	Kreis	Young Laplace
Messbereich				
0 - 20°			✓	
10 - 100°	✓	✓		✓
100 - 180°		✓		✓
Tropfengewicht				
klein	✓	✓	✓	✓
groß	✓	✓		✓
sehr groß		✓		✓
Konturform				
symmetrisch	✓	✓	✓	✓
leicht asymmetrisch	✓	✓		
stark asymmetrisch		✓		

3.3. Oberflächenspannungsmessung (Pendant Drop)

Mit der Pendant-Drop-Methode kann die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit gemessen werden. Hierzu wird ein Tropfen an der Nadel erzeugt und mit einer Kamera aufgenommen. Außerdem müssen die Dichte der Flüssigkeit und die Dichte des umgebenden Mediums angegeben werden. Zuletzt muss auch der Nadeldurchmesser angegeben werden, um von dem Durchmesser der Nadel auf den Durchmesser des Tropfens schließen zu können. Das Video wird mittels einer Software ausgewertet und die Oberflächenspannung berechnet.

Hängt der Tropfen an der Nadelspitze, so weist er eine charakteristische Größe und Form auf. Dafür muss sich der Tropfen im hydromechanischen Gleichgewicht befinden. Dies bedeutet, dass die Gravitationskraft die höhenabhängig auf den Tropfen wirkt, dem Laplace-Druck, der sich aus der Krümmung der Tropfenkontur an dieser Stelle ergibt, entspricht.

Der Laplace-Druck, auch Krümmungsdruck genannt, ergibt sich dadurch, dass der Tendenz eines Flüssigkeitstropfens, die Oberfläche aufgrund der Oberflächenspannung zu verkleinern, durch den dadurch resultierenden Innendruck entgegengewirkt wird. Gleichen sich diese Kräfte aus, befindet sich der Tropfen im Gleichgewicht. Die Krümmung der Tropfenoberfläche führt demnach zu einer Druckdifferenz zwischen dem inneren Druck und dem Außendruck. Der Druck im Inneren ist immer höher als der Außendruck. Diese Druckdifferenz lässt sich mit Hilfe der Laplace – Gleichung berechnen:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{Gl.13: Laplace – Gleichung})$$

Diese Gleichung beschreibt die Druckdifferenz an einer gekrümmten Oberfläche. Hierbei ist Δp die Druckdifferenz zwischen der Innen- und der Außenseite dieser Oberfläche, σ ist die Oberflächenspannung und $r_{1/2}$ sind die Hauptkrümmungsradien an dieser Stelle.

3.4. Auswertmethode der Oberflächenspannungsmessung

Betrachtet man einen in z-Richtung rotationssymmetrischen hängenden Tropfen, so lassen sich die Hauptkrümmungsradien analytisch-geometrisch beschreiben. Die Tangente am Scheitelpunkt des Tropfens (Apex) bildet die x-Achse. Das Tropfenprofil ergibt sich aus den Koordinaten xz (s. Abb. 7).

Im hydromechanischen Gleichgewicht muss gelten:

$$\Delta p_{Apex} - \Delta p_P = z \cdot \Delta \rho \cdot g \quad (\text{Gl.14: hydromechanisches Gleichgewicht})$$

Hierbei ist Δp_{Apex} die Druckdifferenz am Scheitelpunkt, Δp_P die Druckdifferenz am Punkt P, $\Delta \rho$ die Dichtedifferenz zwischen Flüssigkeit und Umgebung, und g die Gravitationskonstante.

Nach einigen Umformungen, Einsetzen in die Young-Laplace-Gleichung und Überführung in analytische Ausdrücke für die Krümmung der Hauptnormalschnitte am Punkt P, erhält man eine Formel, nach der die Tropfenkontur nur von einem Formparameter B abhängig ist. Außerdem kann nun bei bekannter Dichtedifferenz und bekanntem Verhältnis von relativer gemessener Tropfengröße zur theoretischen Tropfengröße, die Oberflächenspannung σ berechnet werden. Das Problem beim Messen der Oberflächenspannung besteht also darin, die Tropfenkontur zu erkennen und exakt zu modellieren.

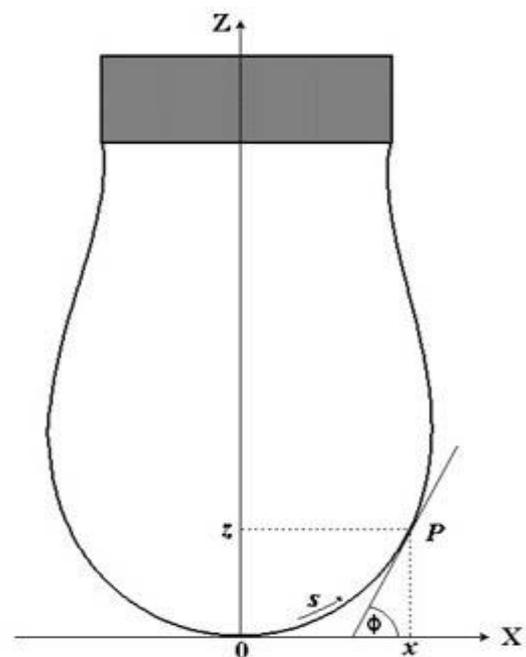


Abbildung 7: Oberflächenspannung [15].

4. Aufbau eines Kontaktwinkelmessgerätes

Für die hier vorliegenden Messungen wurde ein Gerät der Firma Krüss verwendet (DSA 30). Zusätzlich zum Kontaktwinkelmessgerät wurden eine Temperierkammer (TC 40) und eine Kammer zum Einstellen der Luftfeuchte genutzt (HC 10).

4.1. Das Kontaktwinkelmessgerät

Wie oben beschrieben wurde für die Kontaktwinkelmessung das DSA 30 (s. Abb 8) der Firma Krüss verwendet. Das Gerät besteht aus einer in x-Richtung verstellbaren Vorrichtung, die mit einer Spritze mit austauschbaren Nadeln ausgestattet ist. Darunter befindet sich ein Tisch, der in x-, y- und z-Richtung verstellbar ist und auf dem ein Festkörper befestigt werden kann.



Abbildung 8: DSA 30 der Firma Krüss [16].

Links vom Proben­tisch auf der z-Achse befindet sich eine Lampe, die für die nötige Beleuchtung sorgt sowie eine Kamera, die den Tropfen, der auf dem Festkörper aufgegeben wird, aufnimmt. Anschließend kann mit dieser Aufnahme der Kontaktwinkel ausgewertet werden. Die Lampe, die Kamera und die Nadel lassen sich mit der mitgelieferten Software (DSA4) bedienen. Vor allem bei der Ausleuchtung des Tropfens und der Kamerakonfiguration gibt es viele Einstellungsmöglichkeiten. Hier sollte darauf geachtet werden, dass der Tropfen nicht zu hell dargestellt wird, da es sonst durch Reflektionen zur Fehlinterpretation der Tropfenkontur kommt.

4.2. Die Temperierkammer TC 40

Um die Abhängigkeit des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung zur Temperatur untersuchen zu können, wurde bei den Messungen die Temperierkammer TC 40 verwendet (s. Abb 9). Diese Temperierkammer besteht aus einem Peltierelement, das sich unterhalb der Probenaufgabe befindet. Ein Peltierelement besteht aus zwei verschiedenen elektrisch leitenden Materialien (meist Halbleiter), die elektrisch verbunden sind und die eine Temperaturdifferenz ausbilden, wenn ein Strom angelegt wird. Dadurch lässt sich auf der Heizplatte schnell eine weite Temperaturspanne einstellen, von -30 °C bis $+160\text{ °C}$. Dieses Peltierelement ist in die Schublade der Temperierkammer eingearbeitet.

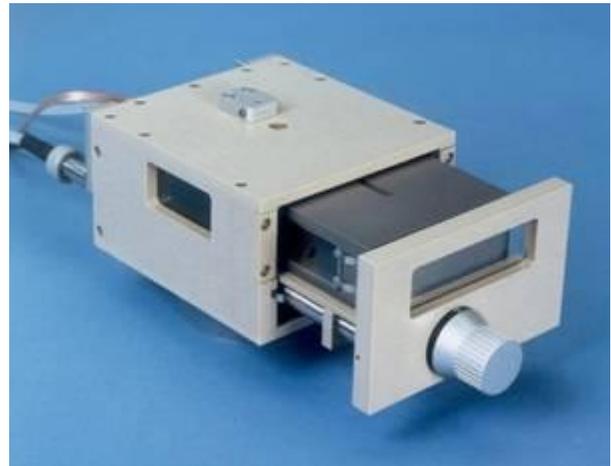


Abbildung 9: TC 40 mit Wärmeleithaube [17].

An der Vorderseite der TC 40 befindet sich der Drehknopf zur Einstellung des inneren Probestisches. So kann man genau die Position einstellen, an der der Tropfen abgelegt werden soll, ohne die Kammer zu öffnen. Auf der oberen Außenseite der Kammer befindet sich das Loch zum Nadeleinlass. Um eine bessere Temperaturkonstanz zu erzielen, kann an die Nadel ein PTFE-Plättchen angebracht werden, dass beim Nadeleinlass auf dem Loch aufliegt und somit die Kammer abschließt. Neben dem Loch zum Nadeleinlass befindet sich die Vorrichtung zur Einführung des Temperatursensors.

An der Rückseite befinden sich eine verschließbare Öffnung zum Anbringen der Luftfeuchtekammer und die Anschlüsse für die Kühlung. Diese wird über einen wasserbetriebenen Thermostaten realisiert. Bei angeschlossener Luftfeuchtekammer dient der Thermostat ausschließlich der Temperierung der Kammer.

Durch einen konstanten Luftstrom in der Kammer, kann ein Beschlagen der Fenster an der Seite und an der Front verhindert werden. Die Anschlüsse für die dafür benötigten Schläuche sind seitlich an der Kammer angebracht.

4.3. Die Luftfeuchtekammer HC 10

Um die Messungen bei unterschiedlichen Luftfeuchten vornehmen zu können, gibt es für die TC 40 einen Aufsatz zur Regulierung der Luftfeuchte. Hierzu muss zuerst die Luftfeuchtekammer auf die Temperierkammer gesetzt werden. Nun kann die Luftfeuchte über die Software eingestellt werden. Hier ist jedoch zu beachten, dass dies nur in einem beschränkten Rahmen möglich ist, da es schon bei Temperaturen ab 30 °C und hohen Luftfeuchten ($> 40\%$ r.F.) zur Kondensation kommt. Nutzt man jetzt den Luftstrom, der genau dies verhindern soll, lässt sich die Luftfeuchte nicht mehr genau einstellen. Außerdem können hohe Luftfeuchten nicht mehr realisiert werden.

An der Oberseite der HC 10 befindet sich eine Öffnung, in die man das für die Regulierung der Luftfeuchte notwendige Wasser einfüllen kann. Bei einem zu geringen Wasserstand kann die Luftfeuchte in der Kammer nicht mehr präzise eingestellt werden. Deshalb sollte dies bei Dauerbetrieb ungefähr alle drei Stunden kontrolliert werden.

5. Messung

Im folgenden Kapitel soll erläutert werden, wie eine Messung vorgenommen wurde. Dazu wird jeder Schritt der Messung beschrieben.

5.1. Ablauf einer Kontaktwinkelmessung

Im folgenden Kapitel soll der genaue Ablauf einer Kontaktwinkelmessung beschrieben und erklärt werden.

Als erstes beginnt man mit der Probenvorbereitung. Hierzu wird zunächst die Spritze mit Wasser bzw. mit Phosphorsäure befüllt. Es ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeiten analysenrein sind, da es sonst zu Messfehlern durch Verunreinigungen kommt. Anschließend wird die Spritze an der dafür vorgesehenen Vorrichtung am Kontaktwinkelmessgerät befestigt. Ein weiterer Schritt der Probenvorbereitung ist die Befestigung der Festkörper. Es wird ein kleiner dünner Streifen des zu messenden Feststoffes abgeschnitten. Dieser wird auf einen Objektträger gelegt, damit der Probestisch bzw. die Heizplatte des Kontaktwinkelmessgerätes nicht beschädigt wird. Da die Kontaktwinkelmessung nur auf makroskopisch ebenen Flächen aussagekräftig ist, muss der Streifen so angebracht werden, dass er gerade auf dem Objektträger aufliegt. Bei der Messung bei Raumtemperatur wurde dies durch Fixierung mit einem Klebestreifen realisiert. Bei der Messung bei verschiedenen Temperaturen wurden zwei weitere Objektträger auf die Ränder des Streifens gelegt, um diesen zu beschweren. Die gewünschte Temperatur und Luftfeuchte werden eingestellt und es wird gewartet bis beide Werte konstant sind (circa 5 Minuten), bzw. keine großen Änderungen mehr aufweisen. Die Nadelposition wird so eingestellt, dass die Nadelspitze am oberen Rand des Bildschirms zu sehen ist. Diese Position wird als sogenannte Standard Position festgelegt. Die Helligkeit und Schärfe des Bildes werden optimiert, anschließend die Nadelspitze so weit heruntergefahren, bis diese kurz vor der Probe ist. Hier wird die sogenannte Deposition Position festgelegt. Nachdem die Nadel wieder auf die Standard Position gebracht worden ist, wird die Dosiermethode festgelegt. Bei fast allen Messungen wurde mit einem Tropfen von 10 μl gemessen. Danach muss festgelegt werden, wie lange und wie viele Bilder pro Sekunde aufgenommen werden sollen.

Nachdem all diese Konfigurationen vorgenommen wurden, kann die eigentliche Messung gestartet werden. Der Tropfen wird an der Nadelspitze erzeugt, die Nadel bis zur Deposition Position heruntergefahren und der Tropfen auf der Oberfläche abgelegt. Danach wird die Nadel wieder bis zur Standard Position hochgefahren. Der abgelegte Tropfen wird mit der Kamera aufgenommen. Nach dem Ende der Aufnahmen beginnt die Auswertung. Diese sollte an dem Punkt beginnen, an dem sich der Tropfen nach der Abgabe durch die Nadel stabilisiert hat. Deshalb wurde der Anfang des Videos (ca. 5 s) nicht in die Analyse mit einbezogen. Außerdem muss die Basislinie, an der der Kontaktwinkel gemessen wird, festgelegt werden.

5.2. Ablauf einer Oberflächenspannungsmessung

Bei einer Messung der Oberflächenspannung verfährt man mit der Spritzenvorbereitung genauso wie bei der Kontaktwinkelmessung. Die zu analysierende Flüssigkeit wird in die Spritze aufgenommen und die Spritze in der dafür vorgesehenen Vorrichtung fixiert. Die gewünschte Temperatur und Luftfeuchte werden eingestellt und es wird gewartet, bis diese beiden Werte konstant sind, bzw. keine großen Änderungen mehr aufweisen. Danach beginnt die Messung. Es wird so lange manuell dosiert, bis der Tropfen die nötige Größe erreicht hat. Danach sollte über die Zeit der Messdauer das Gerät oder der Tisch nicht mehr berührt werden, da der Tropfen sehr empfindlich auf Erschütterungen reagiert. Nach Ende der Messung wird der Tropfen mit der entsprechenden Methode ausgewertet und die Daten in die Datenbank übertragen.

6. Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung

Im folgenden Kapitel werden die aufgenommenen Messwerte analysiert und beschrieben. Zuerst werden die Wasserwerte und danach die Phosphorsäurewerte diskutiert. Die Messwerte werden in Messung bei Umgebungsbedingungen-, Temperatur-, und Luftfeuchteabhängigkeit gegliedert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, wird im Folgenden das Hauptaugenmerk auf die erstellten Diagramme gelegt. Leider konnte für die einzelnen Kontaktwinkel kein Literaturwert gefunden werden.

6.1. Wasser

6.1.1. Kontaktwinkelmessung bei Umgebungsbedingungen

Um die Kontaktwinkelmessung bei Umgebungsbedingungen charakterisieren zu können, werden ausschließlich die Messungen verwendet, bei der die Temperatur und Luftfeuchte nicht verändert, das heißt die TC 30 sowie die HC 10 nicht benutzt wurden. Der Kontaktwinkel wurde also im „offenen“ Raum gemessen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sich die an diesem Tag vorherrschenden Umgebungsbedingungen (hier 23,7 °C und 29 % r.F.) nicht verändert haben. Bei den Messungen ohne Temperatur- und Luftfeuchteammer wurde jede Messung zehn Mal wiederholt, um Unregelmäßigkeiten durch Oberflächenrauheit ausschließen, bzw. erkennen zu können. Da bei den Messungen jede Sekunde zwischen 3 und 4 Werte aufgenommen wurden, werden hier nur Werte nach einer bestimmten Zeit miteinander verglichen. Bei den Messungen bei Umgebungsbedingungen wird zum Beispiel ein Intervall von 10 bis 30 Sekunden festgelegt, indem der Tropfen aufgezeichnet wird. Da es jedoch bei manchen Tropfen länger gedauert hat, bis diese sich stabilisiert hatten, oder die Messung durch abstehende Fasern gestört wurde, fehlen leider zum Teil bei einigen Tropfen einzelne Messwerte. Im Folgenden wird anhand der Wassertropfen auf H2315 der Ablauf einer Kontaktwinkelmessung verdeutlicht.

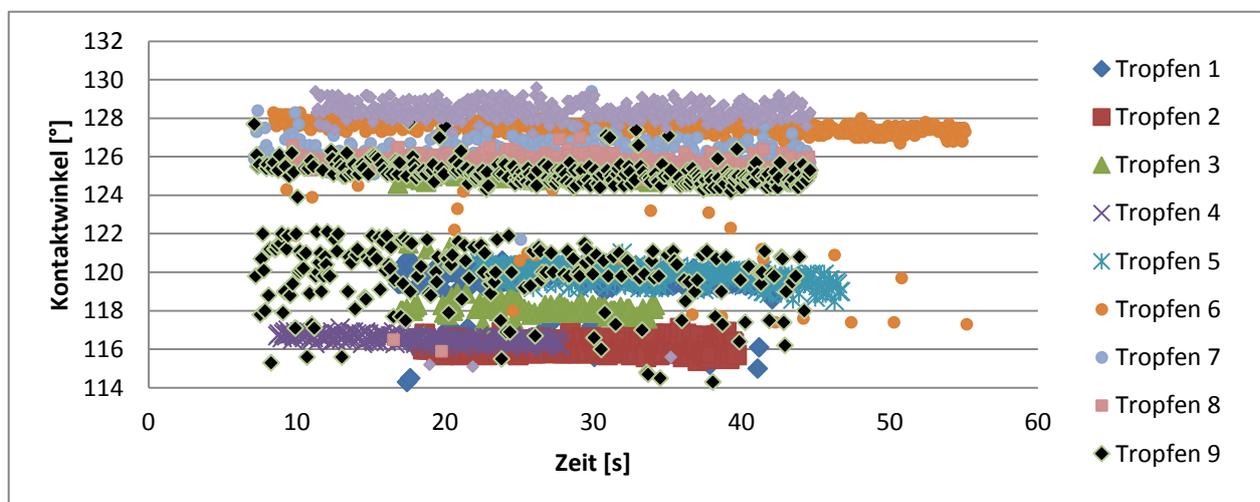
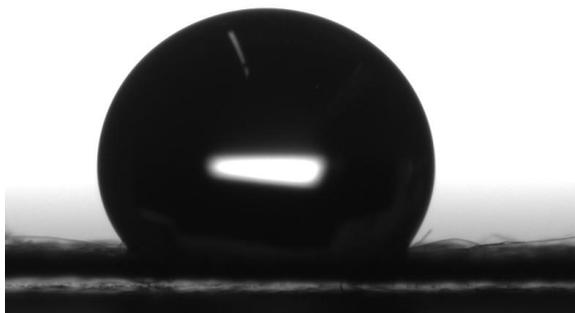


Abbildung 10: Kontaktwinkel von Wasser auf H2315.

Für die erste Messung auf H2315 wurde ein 15 μl Wassertropfen auf der Oberfläche abgelegt und bis zu 55 Sekunden mit dem Tangenten-1-Verfahren gemessen. Die Längen der Messungen unterscheiden sich deshalb, da die Tropfen am Anfang unterschiedlich lange brauchen, um sich zu stabilisieren. Zum Ende hin kann es durch Verunreinigungen (oder hier speziell durch abstehende Fasern) dazu kommen, dass der Tropfen nicht mehr richtig erkannt wird und es zu unlogischen Werten im Kontaktwinkel kommt. Diese Werte wurden im Diagramm nicht berücksichtigt. Tropfen 9 weist dieses Phänomen in einer abgeschwächten Form auf. Sieht man sich die oberen Kontaktwinkel an so erkennt man, dass diese alle in einer sehr engen Spanne liegen. Die unteren Werte können als Ausreißer bzw. Fehlinterpretationen durch die Software erklärt werden. Insgesamt fällt auf, dass die einzelnen Kontaktwinkel sehr konstant sind, sich jedoch zum Teil stark von denen der anderen gemessenen Tropfen unterscheiden. Dies ist durch die Unebenheit der Oberfläche zu erklären. Der Kontaktwinkel auf H2315 ist abhängig von der Position des Tropfens. Wird der Tropfen so abgelegt, dass er mit dem Randbereich auf einer hochstehenden Faser liegt, stellt sich ein anderer Kontaktwinkel ein, als wenn der Tropfen auf einem glatteren Teil der Oberfläche abgelegt wird. Auf den nachfolgenden Bildern sind mit Tropfen 7 und Tropfen 8 die beiden Tropfen zu sehen, die die größte Differenz im Kontaktwinkel aufweisen.

a)



b)

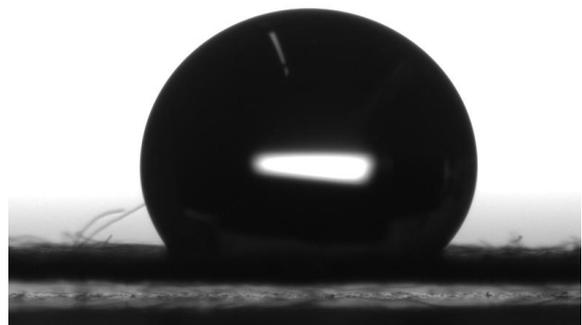


Abbildung 11: a) Tropfen 7 und b) Tropfen 8 auf H2315.

Es ist sehr gut zu erkennen, dass sich der Bereich um den Dreiphasenpunkt der beiden Tropfen deutlich unterscheidet. Bei Tropfen 7 sind die kleinen abstehenden Fasern um den Dreiphasenpunkt deutlich zu sehen. Bei Tropfen 8 erscheint die Oberfläche um den Dreiphasenpunkt fast eben. Zu dem Problem, dass der Kontaktwinkel sich durch abstehende Fasern wirklich verändert, kommt außerdem noch das Problem bei der Auswertung. Abstehende Fasern, die sich im Auswertbereich befinden, kann die Software irrtümlich für die Kontur des Tropfens halten. So wird der ausgegebene Kontaktwinkel zusätzlich verfälscht. Bei Tropfen 7 ist es außerdem sehr schwierig die Basislinie, an der der Kontaktwinkel gemessen wird, an den Dreiphasenpunkt zu legen, weil man diesen nicht exakt erkennen kann. Durch die Wahl des Tangenten-1-Verfahrens kommt es auf der linken und der rechten Seite des Tropfens zu unterschiedlichen Kontaktwinkeln. Falls nicht explizit erwähnt, wird hier immer von dem gemittelten Kontaktwinkel ausgegangen. Um zu zeigen welche Auswirkungen die Differenz der beiden Kontaktwinkel haben kann, werden der rechte und linke Kontaktwinkel von Tropfen 4 betrachtet.

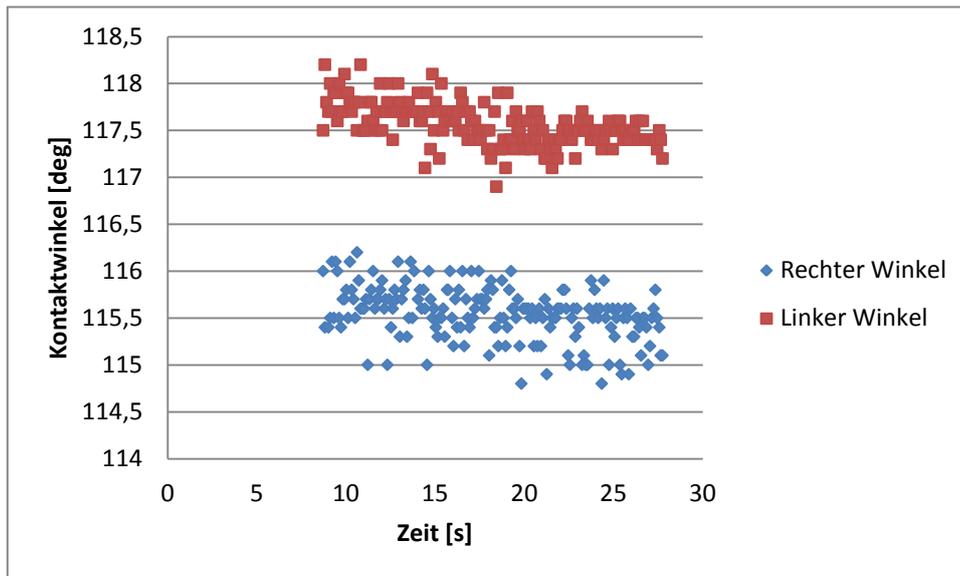


Abbildung 12: linker und rechter Kontaktwinkel von Tropfen 4 auf H2315.

Man sieht, dass sich die Kontaktwinkel eines Tropfens stark unterscheiden können. Dies ist auf Verschmutzung und Oberflächenrauheit zurückzuführen.

Im folgenden Abschnitt werden die Kontaktwinkel auf den oben beschriebenen Oberflächen dargestellt. Um die Messwerte übersichtlich darstellen zu können, werden die Messwerte von 10 bis 30 Sekunden in einem Intervall von 5 Sekunden miteinander verglichen und danach graphisch gegenübergestellt. Die ermittelten Kontaktwinkel und deren Fehler ergeben sich aus dem Mittelwert der jeweiligen Tropfen zu dieser Zeit und aus der Standardabweichung.

Tabelle 2: Messwerte der Messung bei Umgebungsbedingungen.

		Kontaktwinkel [°]				
		H2315	H2315 CX 165	Toray Paper	GDE	ABPBI
Zeit [s]	10	123,56 ± 3,70	145,04 ± 2,36	134,78 ± 1,49	106,91 ± 12,59	75,59 ± 4,17
	15	124,41 ± 4,10	146,65 ± 2,39	135,45 ± 0,82	106,06 ± 12,38	75,76 ± 4,14
	20	123,66 ± 4,60	146,18 ± 2,37	135,40 ± 1,23	103,80 ± 12,95	75,68 ± 4,09
	25	123,03 ± 4,50	145,65 ± 3,26	135,58 ± 0,87	106,94 ± 12,28	75,46 ± 4,08
	30	123,03 ± 4,50	146,3 ± 2,39	135,27 ± 1,13	109,57 ± 12,47	75,57 ± 4,08

In der oben angeführten Tabelle sieht man, dass sich die Kontaktwinkel sowie die Standardabweichung der Wassertropfen auf unterschiedlichen Materialien deutlich unterscheiden. Beginnend mit H2315 soll erklärt werden wie diese Varianz im Kontaktwinkel und im Fehler zustande kommt. Wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt, besteht H2315 aus einem unbeschichteten Kohlefaservlies. Es ragen zum Teil Faserenden aus dem Verbund heraus. Diese Faserenden können - wie oben beschrieben - den Kontaktwinkel direkt beeinflussen, wenn sie sich direkt am Dreiphasenpunkt des Tropfens befinden. Indirekt

beeinflussen die Faserenden den Kontaktwinkel, indem sie die Auswertung stören und ein Erkennen der Tropfenkontur verhindern.

Betrachtet man nun H2315 CX 165, so fällt auf, dass der Kontaktwinkel hier um circa 20° höher, jedoch die Standardabweichung zum Teil um die Hälfte geringer ist. Dies ist durch die PTFE-Beschichtung, mit der H2315 CX 165 überzogen ist, zu erklären. Die Kohäsion, also das Zusammenziehen des Tropfens, ist hier deutlich begünstigt. Durch diese Beschichtung wird zum einen die Hydrophobie des Materials erhöht, auf der anderen Seite aber die Homogenität der Rauheit der Oberflächenstruktur positiv beeinflusst. Folglich unterscheiden sich die Kontaktwinkel der einzelnen Tropfen nicht so sehr wie bei H2315 und der Fehler wird geringer.

Toray Paper weist von allen Materialien die kleinste Standardabweichung auf. Sie liegt zwischen 0,82° und 1,49°. Beim Kontaktwinkel liegt Toray Paper mit circa 135° zwischen H2315 und H2315 CX 165. Toray Paper besteht auch aus Kohlenstoffasern, jedoch sind die Faserstränge deutlich kürzer als bei H2315. Konnte bei H2315 noch durch herausragende Faserstränge der Kontaktwinkel verkleinert werden, so ist dies hier nicht mehr möglich. Nimmt man die Standardabweichung als Maß für die Homogenität der Oberflächenrauheit, so würde die Oberfläche eine sehr homogene Rauheit aufweisen. Die Kontaktwinkel der zehn aufgenommenen Tropfen liegen alle nahe beieinander.

Bei der Messung der Gasdiffusionselektrode wurden der Tropfen und somit der Kontaktwinkel durch herausragende Katalysatorstücke beeinflusst. Es musste ein geeigneter Ablageplatz für den Tropfen gefunden werden und zum Teil konnte nur ein Kontaktwinkel des Tropfens ausgewertet werden. Die Gasdiffusionselektrode weist von allen Oberflächen den größten Wert in der Standardabweichung auf. Der Kontaktwinkel liegt bei circa 106° und ist damit um 17° geringer als bei H2315. Die große Standardabweichung ist durch die unterschiedlich verteilte Rauheit der Oberfläche zu erklären. Diese ist von Rissen durchzogen, die mit dem bloßen Auge erkennbar sind und den Kontaktwinkel stark beeinflussen können. Die Oberfläche ist mit einer Platinkatalysatorschicht überzogen. Dies erklärt den niedrigen Kontaktwinkel. Wegen des Platins ist die Adhäsion, die Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Fest- und Flüssigphase, stärker bevorteilt als die Kohäsion, was zu einem niedrigeren Kontaktwinkel führt.

ABPBI ist das Material mit dem niedrigsten Kontaktwinkel. Dieser liegt bei 75°. Die Standardabweichung beträgt 4°. Daraus ist zu schließen, dass ABPBI das Material ist, das die meisten Wechselwirkungen mit Wasser eingeht und somit die Adhäsion hier am stärksten ist. Der Wert der Standardabweichung ist auch hier mit der Oberflächenrauheit zu begründen. ABPBI hat eigentlich eine glatte Oberfläche. Jedoch kann es durch Verunreinigungen und Beschädigungen der Oberfläche dazu kommen, dass die Homogenität der Oberflächenrauheit und somit der Unterschied im Kontaktwinkel der einzelnen Tropfen beeinflusst wird. Außerdem ist bei ABPBI ein Quellen des Materials zu beobachten, was den Kontaktwinkel zusätzlich beeinflusst. Da der Kontaktwinkel immer tangential am Dreiphasenpunkt gemessen wird, führt das Quellen zu einer Vergrößerung des Kontaktwinkels. Diese Vergrößerung ist beim einzelnen Tropfen zu erkennen, ist aber durch die Mittelwertberechnung zu einer bestimmten Zeit irrelevant.

Es wurde des Weiteren auf PTFE gemessen, um die anderen Oberflächen mit einer möglichst homogen glatten Oberfläche vergleichen zu können. Die Messwerte sind in Tabelle 3 zu sehen. Es fällt auf, dass die Standardabweichung hier im Vergleich zu den anderen Materialien besonders gering ist, was auf eine homogene Verteilung der Oberflächenrauheit schließen lässt. Es fällt auch auf, dass sich der Kontaktwinkel mit der Zeit minimal verkleinert. Dies ist jedoch auf Verdunstungseffekte zurückzuführen, die auch den Kontaktwinkel beeinflussen können.

Tabelle 3: Messwerte von Wassertropfen auf PTFE.

	Kontaktwinkel [°]				
	10 s	15 s	20 s	25 s	30 s
Tropfen 1	104,8	104,7	104,6	104,6	104,4
Tropfen 2	105,8	105,7	105,6	105,7	105,4
Tropfen 3	104,6	104,6	104,5	104,7	104,6
Tropfen 4	104,9	104,7	104,6	104,5	104,5
Tropfen 5	104,7	104,5	104,3	104,3	104,2
Tropfen 6	104,2	104,1	103,8	103,8	103,8
Tropfen 7	103,9	104	103,8	103,7	103,8
Tropfen 8	104,4	104,6	104,2	104,4	104,5
Mittelwert	104,66	104,61	104,43	104,46	104,40
Standardabweichung	0,57	0,51	0,57	0,62	0,51

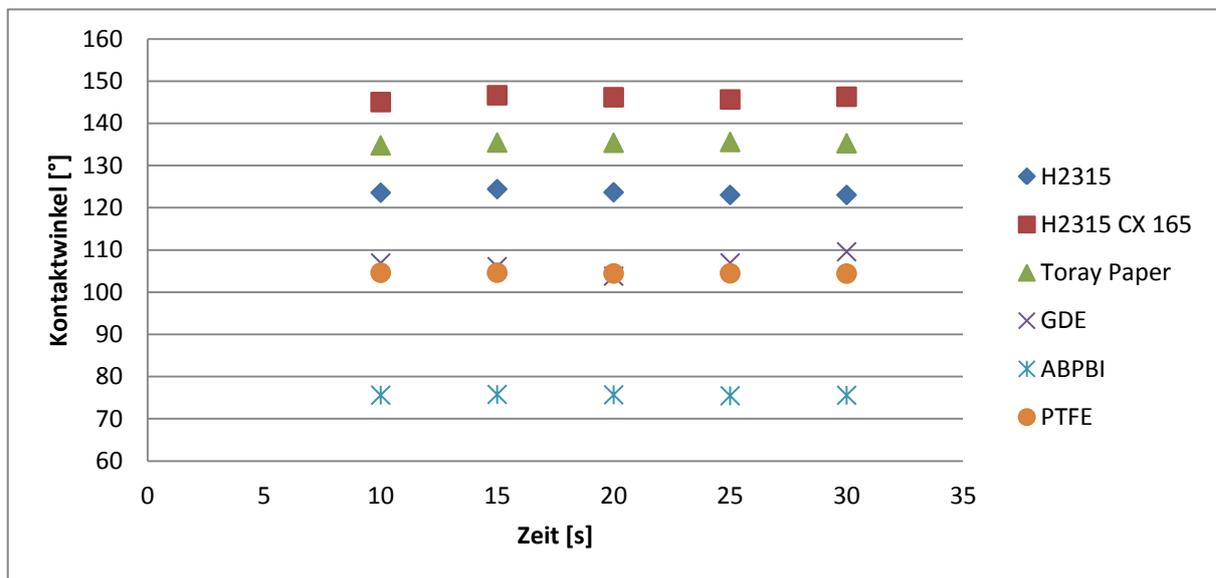


Abbildung 13: Übersicht über die Kontaktwinkel auf den einzelnen Materialien.

Abschließend ist zu sagen, dass die Kontaktwinkel jedes Tropfens zeitlich konstant waren. Auf den gleichen Oberflächen gab es bei verschiedenen Tropfen Unterschiede im Kontaktwinkel, die auf die Homogenität der Rauheit der Oberfläche zurückzuführen sind und durch die Standardabweichung ausgedrückt werden. Auf unterschiedlichen Materialien bilden sich unterschiedliche Kontaktwinkel, aufgrund von anderen Wechselwirkungen zwischen Flüssig-

und Festphase aus. Der kleinste Kontaktwinkel mit Wasser wurde bei ABPBI gemessen. Daraus folgt, dass hier die Adhäsionsenergie am größten sein muss. Der größte Kontaktwinkel ist bei H2315 CX 165 zu beobachten. Hier muss die Kohäsionsenergie überwiegen.

6.1.2. Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von Wasser

Um die Temperaturabhängigkeit zu charakterisieren, wurde die Temperierkammer TC30 der Firma Krüss an das Kontaktwinkelmessgerät angeschlossen. Um eine definierte Luftfeuchte in der Kammer zu erzeugen, die sich durch Verdampfung nicht ändert, wurde zusätzlich die Luftfeuchtechammer HC10 installiert. Die Messungen fanden bei 0% r.F. und bei 20% r.F. statt. Höhere Luftfeuchten konnten wegen Kondensation an den Scheiben nicht erreicht werden. Es wurden alle Tropfen circa 300 Sekunden ausgewertet. Hierzu wurde soweit es möglich war, die Laplace-Young-Methode verwendet. Konnte diese Methode nicht mehr angewendet werden, weil der Kontaktwinkel zu klein wurde, wurde das Tangenten-1-Verfahren benutzt.

Zunächst wird auf die Messung bei 0 % r.F. eingegangen. In der folgenden Tabelle werden die Messwerte nach 50, 100 und 150 Sekunden bei den angegebenen Temperaturen aufgelistet.

Tabelle 4: Messwerte der Temperaturabhängigkeitsmessung bei 0 % r.F.

	Kontaktwinkel [°]														
	H2315			H2315 CX 165			Toray Paper			Gasdiffusionselektrode			ABPBI		
	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s
30°C	139,1	137,2	137,3	151,9	152,8	159,7	142	141,2	142,4	124,3	121,7	122	82,1	81,6	78,1
40°C	124,7	125,2	119,6	166,5	165,3	166,3	121,1	120,5	117	103,1	103	98,1	84,4	81,8	78,9
50°C	118,9	114,9	108,6	156,5	160,3	151,6	120,4	105,2	99,9	113,7	103,3	101,4	78,4	74,7	70
60°C	117	113,6	111,5	156,6	163	163,5	117,3	91,8	63,5	109,5	105,8	95,6	79,2	72,2	-
70°C	113,7	132,4	31,6	157,7	150,9	125,4	107,7	-	-	118,7	105,9	102,4	80,4	64,2	46,5

Im Folgenden werden die Kontaktwinkel auf den unterschiedlichen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert.

Betrachtet man die Messung von H2315 so erkennt man, dass der Kontaktwinkel mit Temperaturzunahme abnimmt. Dies ist durch das Verdampfen des Tropfens zu erklären. Das Tropfenvolumen verringert sich mit Temperaturzunahme immer schneller und beeinflusst so den Kontaktwinkel. So ist auch die zeitliche Varianz im Kontaktwinkel zu erklären. Nach 50 s hat der Tropfen weniger Zeit gehabt zu verdampfen, als nach 150 s. Deshalb ist der Kontaktwinkel nach 100 s bzw. nach 150 s immer kleiner als am Anfang. Um das zeitliche Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen charakterisieren zu können, wird Diagramm 14 hinzugezogen.

Hier ist zu erkennen, dass mit der Erhöhung der Temperatur im Bereich von 30 °C bis 50 °C der Kontaktwinkel immer schneller abnimmt. Die Linearität der Geraden ist aber immer noch gegeben. Bei 60 °C nimmt der Verlauf des Kontaktwinkels am Ende eine Kurvenform ein (Abb. 15). Der Kontaktwinkel fällt in diesem Bereich viel schneller. Dieser Effekt verstärkt sich bei der Messung bei 70 °C noch. Hier ist der Kontaktwinkel schon nach circa 170 s so stark gefallen, dass er mit keiner Methode mehr zu erfassen ist. Bei den Messungen bei höheren Temperaturen, vor allem bei 60 °C und 70 °C, war zu beobachten, dass der Tropfen stark an Volumen verlor, was durch Verdunstung zu erklären ist. Die Sprünge in den Messungen bei 60 °C und 70 °C sind durch einen Wechsel der Auswertmethode zu erklären. Dieser war nötig, weil die zuvor gewählte Methode den Tropfen nicht mehr ausreichend beschreiben konnte. Außerdem sieht man bei der Messung bei 70 °C sehr gut, dass der Kontaktwinkel im Bereich von 80 s zunächst steigt. Dieses Verhalten ist durch Auswertefehler zu begründen, da hier die gewählte Auswertmethode den Tropfen nicht mehr genau beschreibt und es so zu Fehlern im Kontaktwinkel kommt. Erst durch das Wechseln der Methode kann der Kontaktwinkel wieder richtig erfasst werden.

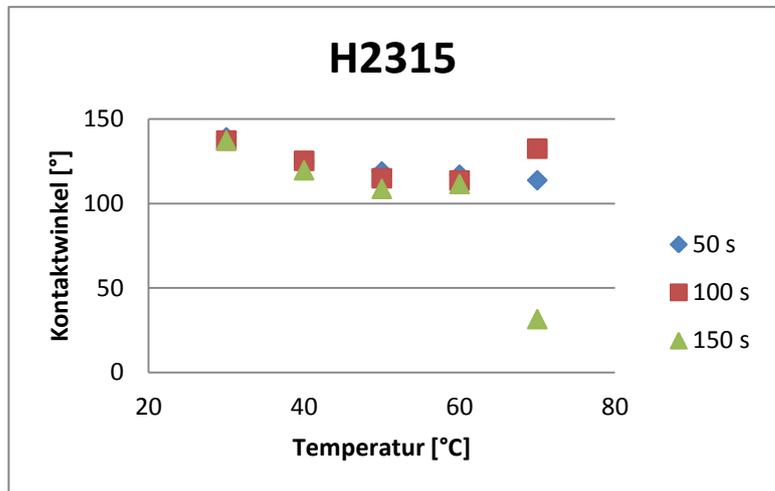


Abbildung 14: Wasser auf H2315 bei 0 % r.F.

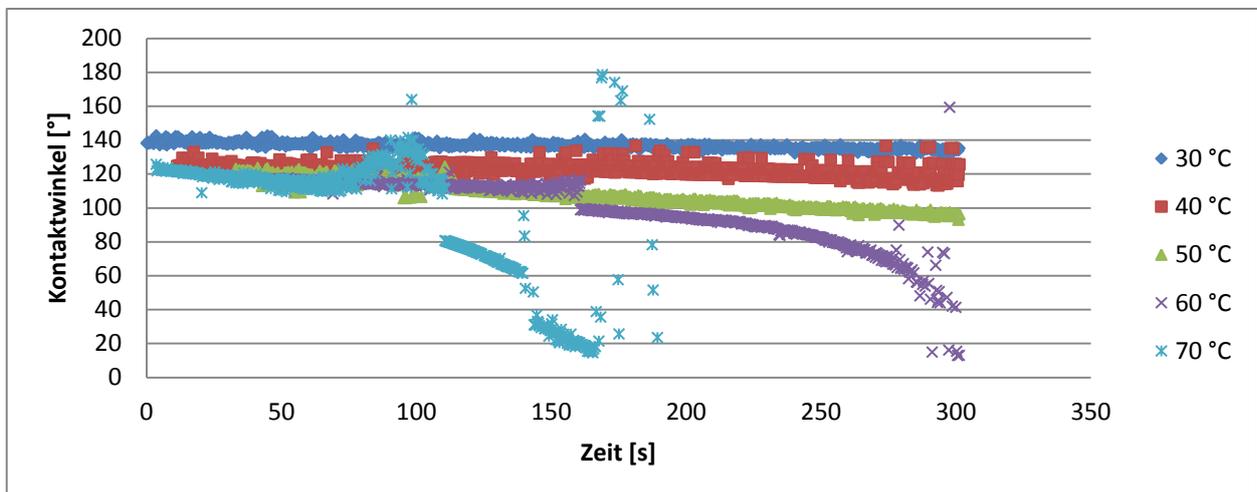


Abbildung 15: Zeitliches Verhalten von Wasser auf H2315 bei 0 % r.F. und verschiedenen Temperaturen.

Bei H2315 CX 165 ist die Temperaturabhängigkeit erst bei der Messung bei 70 °C und nach 150 s zu erkennen. Erst hier nimmt der Kontaktwinkel stark ab (125°). Die anderen Messwerte befinden sich zwischen 150° und 166° sodass man hier nicht von einer Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels sprechen kann. Dieses Verhalten ist durch die Dicke des Materials zu erklären. H2315 CX

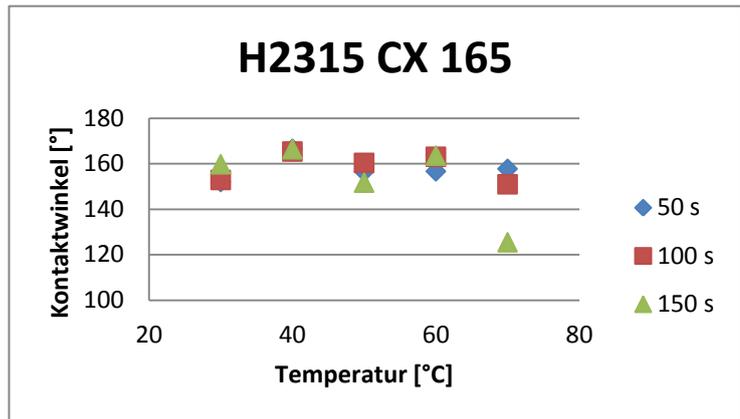


Abbildung 16: Wasser auf H2315 CX 165 bei 0% r.F.

165 ist - anders als H2315 - zusätzlich mit einer PTFE-Schicht überzogen, die den Wärmetransport behindert. Außerdem ist H2315 CX 165 dadurch dichter, sodass sich keine Hohlräume bilden können, in denen Luft die Wärme leiten könnte.

Auf Toray Paper ist die Temperaturabhängigkeit sofort zu erkennen. Der Kontaktwinkel fällt beim Erhöhen der Temperatur. Dies ist ebenfalls durch das Verdampfen des Tropfens auf der Oberfläche zu erklären. Auch das zeitliche Verhalten des Abfalls des Kontaktwinkels spricht dafür. Der Kontaktwinkel wird niedriger, je länger der Tropfen den

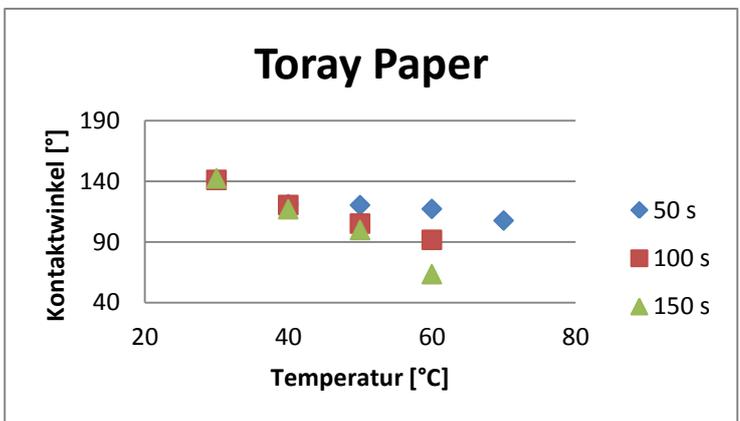


Abbildung 17: Wasser auf Toray Paper bei 0 % r.F.

Umgebungsbedingungen ausgesetzt ist und so mehr Zeit hatte zu verdampfen. Um den zeitlichen Verlauf zu verdeutlichen wird in Diagramm 18 der Kontaktwinkel gegen die Zeit aufgetragen.

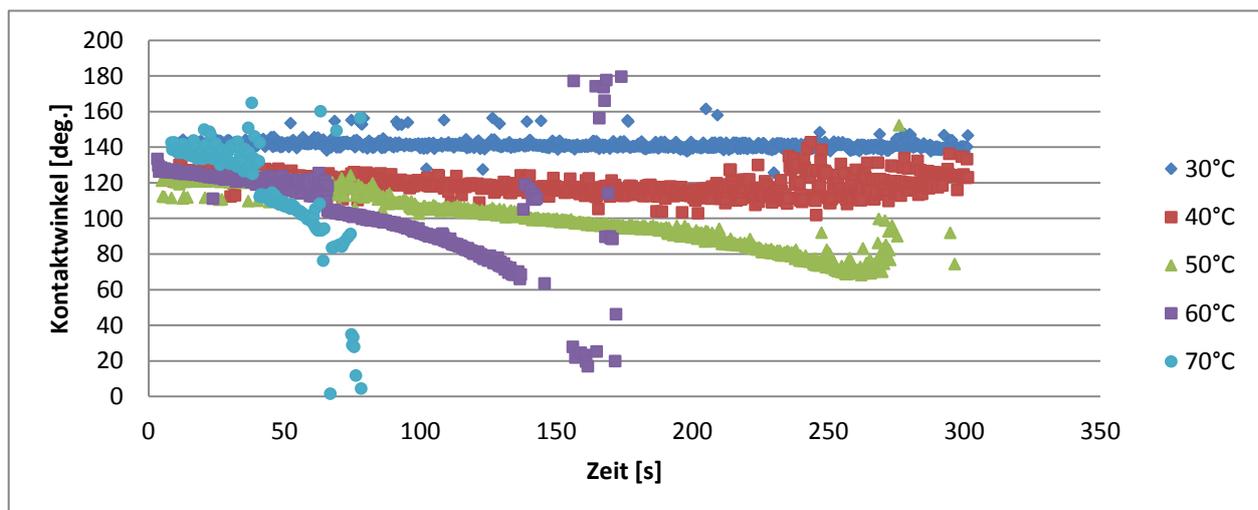


Abbildung 18: Wasser auf Toray Paper bei 0 % r.F.

Der Anfangskontaktwinkel liegt hier zwischen 120° und 140°. Die Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels ist klar sichtbar, denn der Kontaktwinkel fällt umso schneller und tiefer je höher die Temperatur ist. Die Messung bei 70 °C muss schon nach 75 Sekunden abgebrochen werden, weil der Tropfen vollständig verdampft ist. Von allen GDL-Schichten verdampft hier der Wassertropfen am schnellsten. Dies ist mit der Dicke von Toray Paper zu erklären. Von allen GDL-Schichten ist Toray Paper das dünnste, wodurch die Wärme am besten geleitet wird.

Auch bei der Gasdiffusionselektrode ist eine Temperaturabhängigkeit festzustellen. Ist der Wert für 30 °C noch für alle Zeiten gleich, so erkennt man, dass der Kontaktwinkel nach längerer Zeitspanne tiefer abfällt. Den größten Abfall des Kontaktwinkels beobachtet man bei allen drei Zeiten von 30 °C auf 40 °C. Danach stabilisiert sich der Kontaktwinkel und es sind nur noch kleinere Änderungen festzustellen.

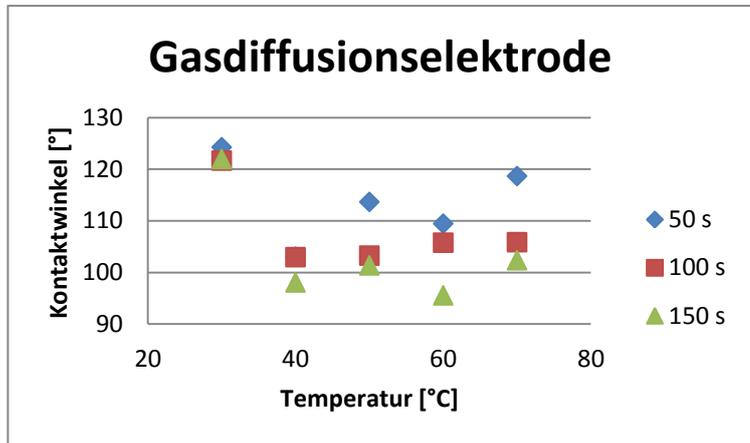


Abbildung 19: Wasser auf Gasdiffusionselektrode bei 0% r.F.

Auf der Membran ist ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels festzustellen. Diese ist nach 50 Sekunden noch nicht so ausgeprägt wie nach 150 Sekunden. Auch hier wird der Kontaktwinkel durch das Verdampfen des Tropfens beeinflusst. Um das Verdampfungsverhalten besser darstellen zu können, wird auch hier ein Diagramm angeführt, indem der Kontaktwinkel gegen die Zeit aufgetragen ist.

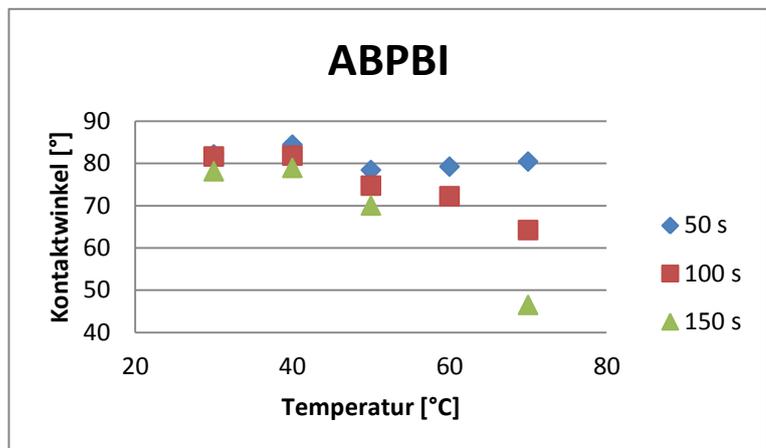


Abbildung 20: Wasser auf ABPBI bei 0% r.F.

Man sieht in Abbildung 21 die Messung von Wasser auf ABPBI bei 0 % r.F. Man erkennt, dass die Kontaktwinkel aller Tropfen mit der Zeit abnehmen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Kammer bei jeder Messung beheizt werden muss und so der Tropfen mit der Zeit verdampft. Es ist zu erkennen, dass, je höher die Temperatur eingestellt wird, der Kontaktwinkel umso schneller und tiefer fällt. Ist der Kontaktwinkel nach Ende der Messungen bei 30 °C und 40 °C bei circa 70°, so fällt er bei der 70 °C-Messung bis auf 0°, da der Tropfen hier vollständig verdampft.

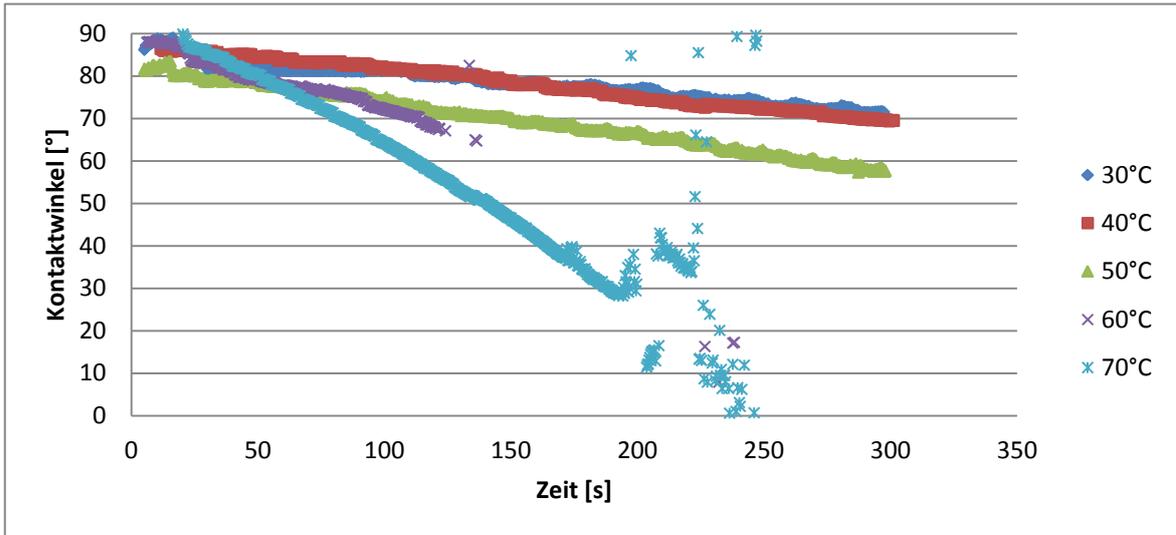


Abbildung 21: Wasser auf ABPBI bei 0 % r.F.

In der folgenden Tabelle sind die Messwerte der Messung des Wassertropfens bei 20 % r.F. dargestellt. Auch hier werden die Messwerte nach 50, 100 und 150 Sekunden betrachtet.

Tabelle 5: Messwerte zur Temperaturabhängigkeit bei 20 % r.F.

	Kontaktwinkel [°]														
	H2315			H2315 CX 165			Toray Paper			Gasdiffusionselektrode			ABPBI		
	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s
30°C	140,2	141,8	141,4	154,1	151,8	153,1	126,7	125,5	124,6	127,3	127,7	121,7	77,2	77,4	74,5
40°C	135,2	134,2	133,4	155,8	156,6	154,5	155,8	156,6	153,6	117,2	114,8	112,6	86,2	82,7	80,8
50°C	116,9	114,9	114,3	166	163,8	165,4	133,3	128,7	131,6	118,3	118,9	125,3	81,7	78	75
60°C	134,3	131,3	131,4	156,9	157,9	157,6	129,5	105,7	90,2	117,9	111,9	99,6	84,5	80,1	74
70°C	110,8	98,1	89,6	157,7	153,1	149,7	107,7	-	-	120,7	106,3	95,9	70,8	60,1	46,4

Die gemessenen Werte decken sich größtenteils mit denen der Messung bei 0 % r.F. Bei den Materialien, bei denen bei 0% r.F. eine Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels zu beobachten war, ist auch hier ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Allerdings ist zu bemerken, dass der Kontaktwinkel bei höheren Temperaturen nicht so schnell fällt wie bei der 0 % r.F.-Messung. Dies kann durch die erhöhte Luftfeuchte erklärt werden. In der Umgebung sind schon Wassermoleküle vorhanden, die es den Molekülen im Tropfen erschweren in die Gasphase überzugehen. Dadurch verdunstet der Tropfen langsamer und der Kontaktwinkel ändert sich nicht so schnell. Dies wirkt sich vor allem auf die Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels aus. Die Messwerte zwischen 50 und 150 s liegen enger zusammen, was eine größere zeitliche Konstanz des Kontaktwinkels bedeutet.

Zum Vergleich sind in der folgenden Abbildung, die Messungen bei 60 °C und 70 °C und 0 % r.F. und 20 % r.F. auf H2315 dargestellt.

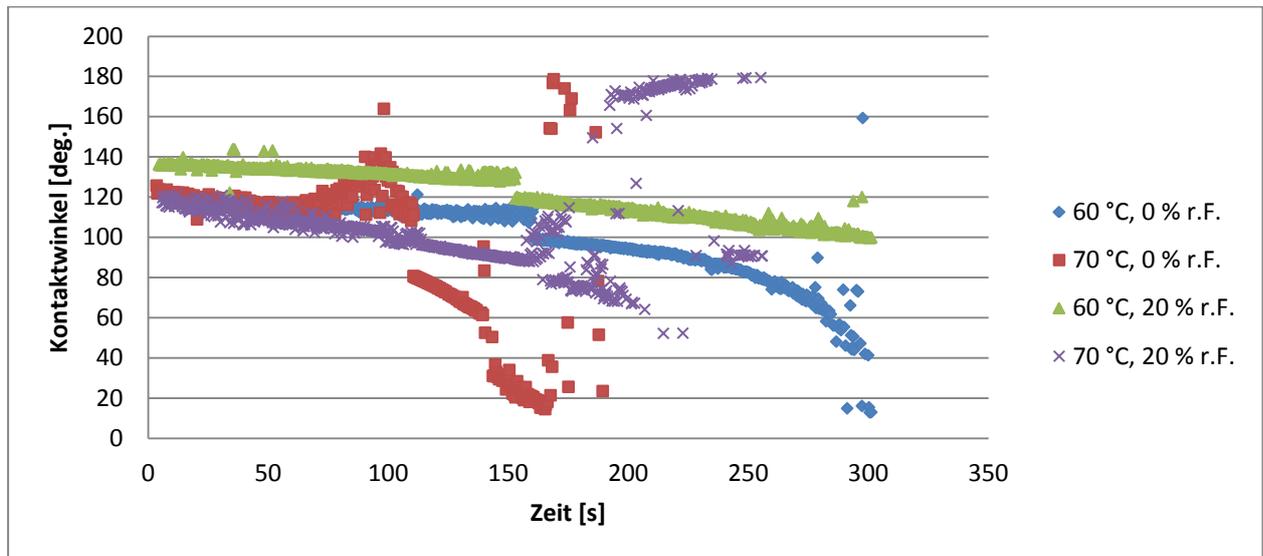


Abbildung 22: Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten.

6.1.3. Luftfeuchteabhängigkeit des Kontaktwinkels von Wasser

Um die Luftfeuchteabhängigkeit beurteilen zu können, wurden auf den verschiedenen Materialien Messungen bei Luftfeuchten zwischen 0 % und 80 % r.F. gemacht. An das Kontaktwinkelmessgerät wurde die Temperierkammer TC30 sowie die Luftfeuchtechamber HC10 angeschlossen. Es konnten nur Messungen bei 25 °C gemacht werden, da es bei höheren Temperaturen zur Kondensation an den Scheiben gekommen wäre und so keine Messung mehr möglich gewesen wäre.

Tabelle 6: Messwerte zur Luftfeuchteabhängigkeit.

	Kontaktwinkel [°]														
	H2315			H2315 CX 165			Toray Paper			Gasdiffusionselektrode			ABPBI		
	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s
0 % r.F.	127,5	126,8	128	156,1	151,3	151,1	-	-	-	125,6	117,3	114,2	91,8	90,7	87,7
10 % r.F.	123,2	123,4	122,6	162,3	162,9	161,1	136,7	135,7	134,5	112,9	112,1	110,5	84,2	83,6	84,1
20 % r.F.	124,4	123,8	122,6	160,2	156,3	164,1	133,2	132,1	134,3	104,4	105,8	104,6	84,5	82,7	83,3
30 % r.F.	124,2	123	122,9	159	154,5	159,2	134,4	133,3	133,1	117,7	121,6	115,8	82,7	82,6	82,4
40 % r.F.	127,4	127,7	127,4	155,5	158,9	159,5	134	134,9	127,3	115,9	115,2	114,4	79,9	79,3	79,1
50 % r.F.	112,8	112	111,1	160,4	158,1	160,9	127,3	127,8	128,1	110	111,4	103,4	81,6	80,9	80,7
60 % r.F.	110,1	118,6	112,4	162,9	162,4	165	131,6	128,8	129,5	109,2	109,4	108,5	85,4	83,7	84,9
70 % r.F.	121,4	118	118,9	153,1	152,4	150,3	134,1	132,7	132,2	112,5	119,5	115,6	82,4	81,7	81,5
80 % r.F.	133,8	126,4	133,6	134	141,9	132,9	134	133,3	133,6	116,7	120	117,6	88,2	87	86,3

Für alle Tropfen wurde ein Diagramm angefertigt, auf dem der Kontaktwinkel gegen die Feuchte aufgetragen wurde. In allen Diagrammen ist zu erkennen, dass sich der Kontaktwinkel der einzelnen Tropfen unterscheidet. Dies ist allerdings nicht auf die Änderung der Luftfeuchte zurückzuführen, da kein Trend erkennbar ist. Vielmehr ist dieser Effekt durch die Oberflächenrauheit, die wie oben gezeigt, einen großen Effekt auf den Kontaktwinkel haben kann, zu erklären. Der berechnete Mittelwert und die Standardabweichung unterscheiden sich kaum von den Werten der Messung bei Umgebungsbedingungen. Für H2315 beträgt die Standardabweichung beispielsweise 6,27°. Dieser Wert ist etwas höher als der für die Umgebungsbedingungen (ca. 4,5°), liegt aber noch in der gleichen Größenordnung. Außerdem wurde hier deutlich länger gemessen als bei der Messung bei Umgebungsbedingungen. Für die anderen Oberflächen ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Die folgenden Diagramme zeigen, dass der Kontaktwinkel unabhängig von der Luftfeuchte ist. Die Unterschiede der einzelnen Messungen sind durch die Oberflächenrauheit bzw. die Standardabweichung zu erklären.

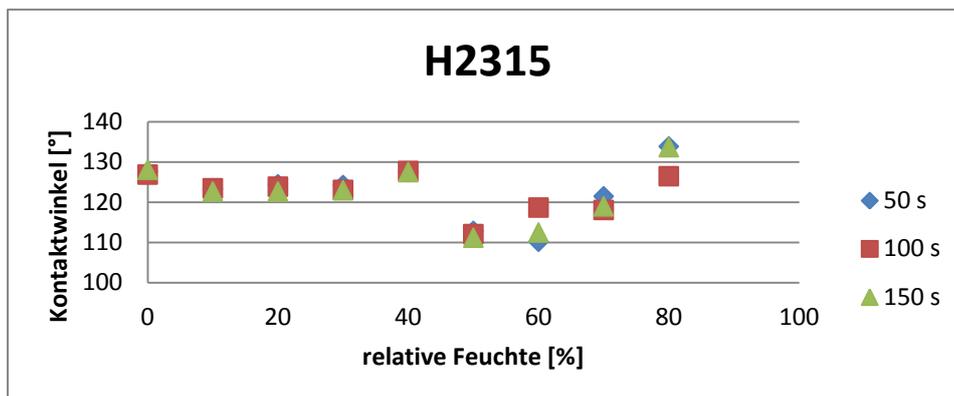


Abbildung 23: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf H2315.

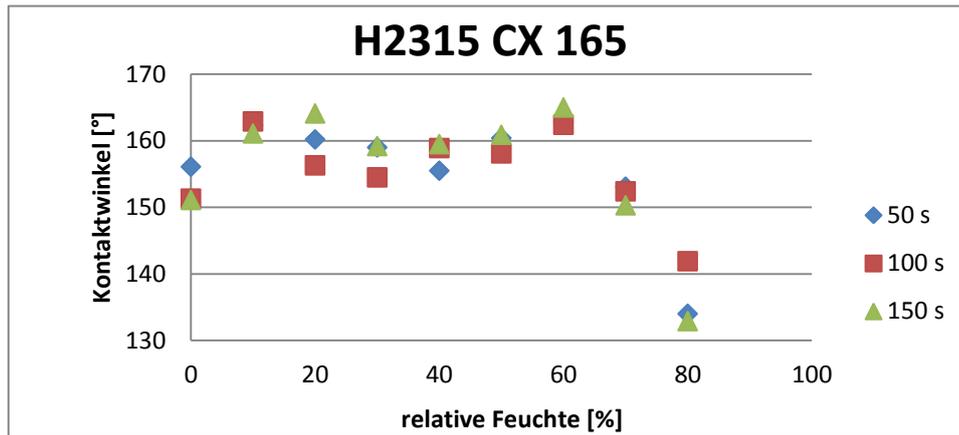


Abbildung 24: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf H2315 CX 165.

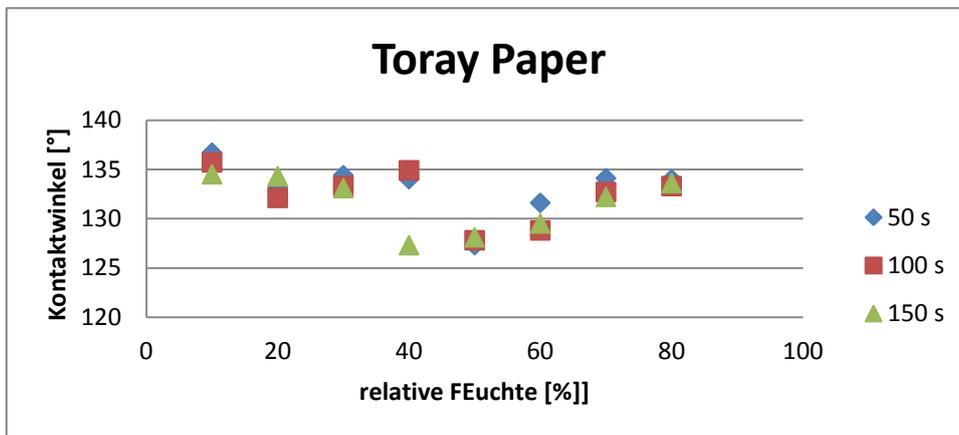


Abbildung 25: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf Toray Paper.

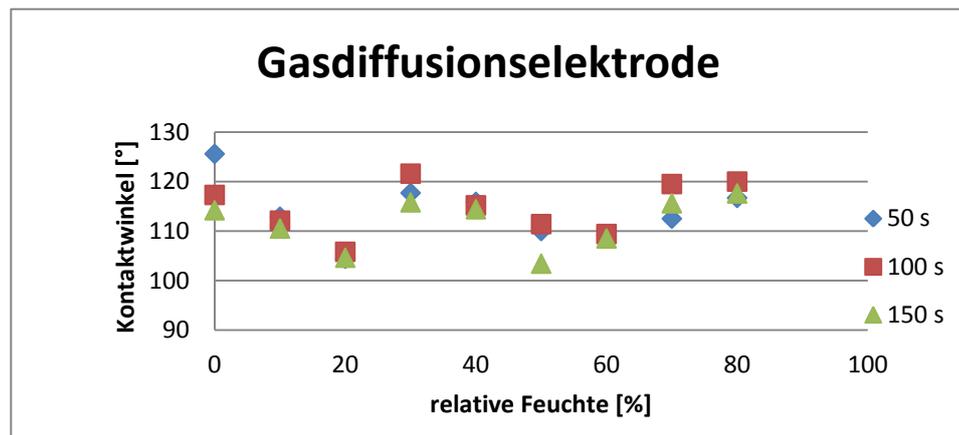


Abbildung 26: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf einer GDE.

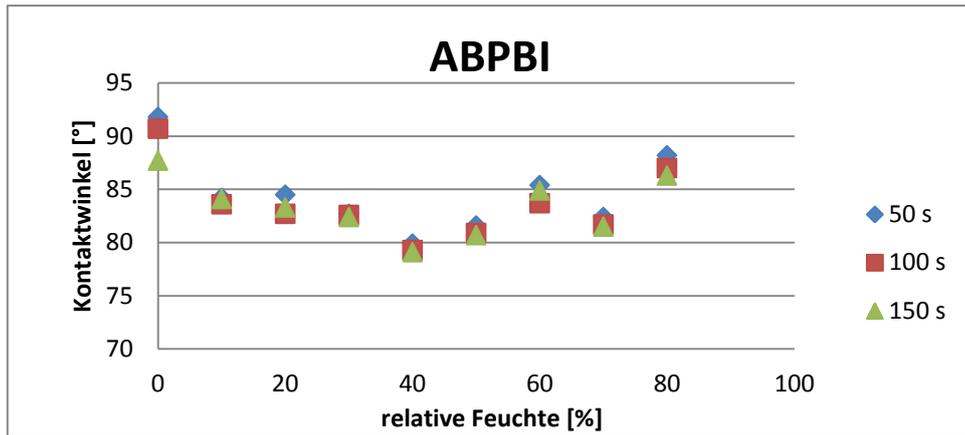


Abbildung 27: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf ABPBI.

6.2. Phosphorsäure

6.2.1. Kontaktwinkelmessung bei Umgebungsbedingungen

Bei der Messung bei Umgebungsbedingungen eines Phosphorsäuretropfens wurde genauso verfahren wie bei der Wassermessung. Es wurden jeweils 10 Tropfen auf den verschiedenen Oberflächen für circa 30 Sekunden vermessen. Im Folgenden werden jeweils die Werte nach 10, 15, 20, 25, und 30 Sekunden mit ihren Standardabweichungen in einer Tabelle dargestellt. Anschließend wird der Kontaktwinkel gegen die Zeit aufgetragen.

Tabelle 7: Messwerte bei Umgebungsbedingungen.

		Kontaktwinkel [°]				
		H2315	H2315 CX 165	Toray Paper	GDE	ABPBI
Zeit [s]	10	46,21 ± 24,24	144,02 ± 2,1	136,86 ± 2,73	89,87 ± 3,81	52,35 ± 5,48
	15	40,65 ± 16,81	143,76 ± 2,52	134,72 ± 3,49	87,36 ± 4,48	50,75 ± 5,08
	20	36,88 ± 4,23	143,76 ± 3,22	134,58 ± 3,41	91,67 ± 12,4	49,45 ± 4,88
	25	29,31 ± 4,39	144,13 ± 2,33	134,47 ± 3,67	90,15 ± 16,05	48,26 ± 4,62
	30	22,28 ± 5,95	144,02 ± 2,3	134,05 ± 3,77	80,46 ± 32,53	47,44 ± 4,47

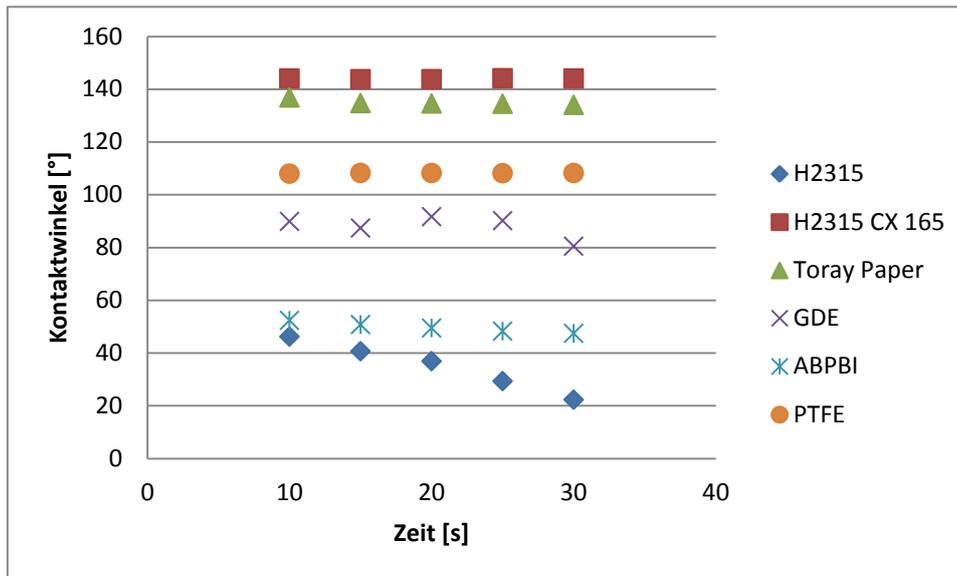


Abbildung 28: Verlauf des Kontaktwinkels von Phosphorsäure.

Wie man aus den vorherigen Abbildungen erkennen kann, ist der Kontaktwinkel des Phosphorsäuretropfens auf manchen Materialien zeitabhängig. Auf H2315 CX 165 und Toray Paper ist keine Zeitabhängigkeit zu erkennen. Hier ist auch die Standardabweichung über die Zeit konstant. Der Kontaktwinkel von H2315 CX 165 beträgt circa 144° und ist damit der höchste gemessene Kontaktwinkel in dieser Messreihe. Toray Paper liegt mit circa 134° etwas darunter. Diese beiden Kontaktwinkel sind deutlich größer als die anderen Kontaktwinkel. Hier überwiegt die Kohäsion, die Verkleinerung der Oberfläche. Die anderen Kontaktwinkel liegen deutlich darunter. Ab einem Kontaktwinkel kleiner als 90° überwiegt die Adhäsion, die Vergrößerung der Tropfenoberfläche durch Wechselwirkungen der Flüssigphase mit der Festphase. Dies ist bei H2315, ABPBI und der Gasdiffusionselektrode gegeben. Bei der GDE gab es das Problem, dass sich die Katalysatorschicht mit der Zeit ablöste und somit den Kontaktwinkel beeinflusste bzw. die Messung unmöglich machte. Dies erklärt den steigenden Wert der Standardabweichung. Bei H2315 ist eine deutliche Zeitabhängigkeit zu erkennen. Der Tropfen spreitet auf der Oberfläche, bis zu einem Kontaktwinkel von 0° . Dieser Vorgang geschieht äußerst schnell, sodass der Tropfen schon nach circa 50 Sekunden nicht mehr zu messen ist (siehe Abbildung 29). So ist auch die große Standardabweichung zu erklären. Die Messung kann erst begonnen werden, wenn sich der Tropfen stabilisiert hat. Deshalb kann es hier zu einem Zeitunterschied beim Start der Messung kommen. Einige Tropfen, die sich schneller stabilisiert haben, können von Anfang an gemessen werden, andere nicht. Am Ende der Messung ist die Standardabweichung nicht mehr so groß, da hier die Tropfen genug Zeit zum spreiten hatten. Der Grund für das Spreiten ist, dass hier die freiwerdende Adhäsionsenergie gegenüber der Kohäsionsenergie überwiegt und der Tropfen durch Oberflächenvergrößerung einen energieärmeren Zustand einnehmen kann.

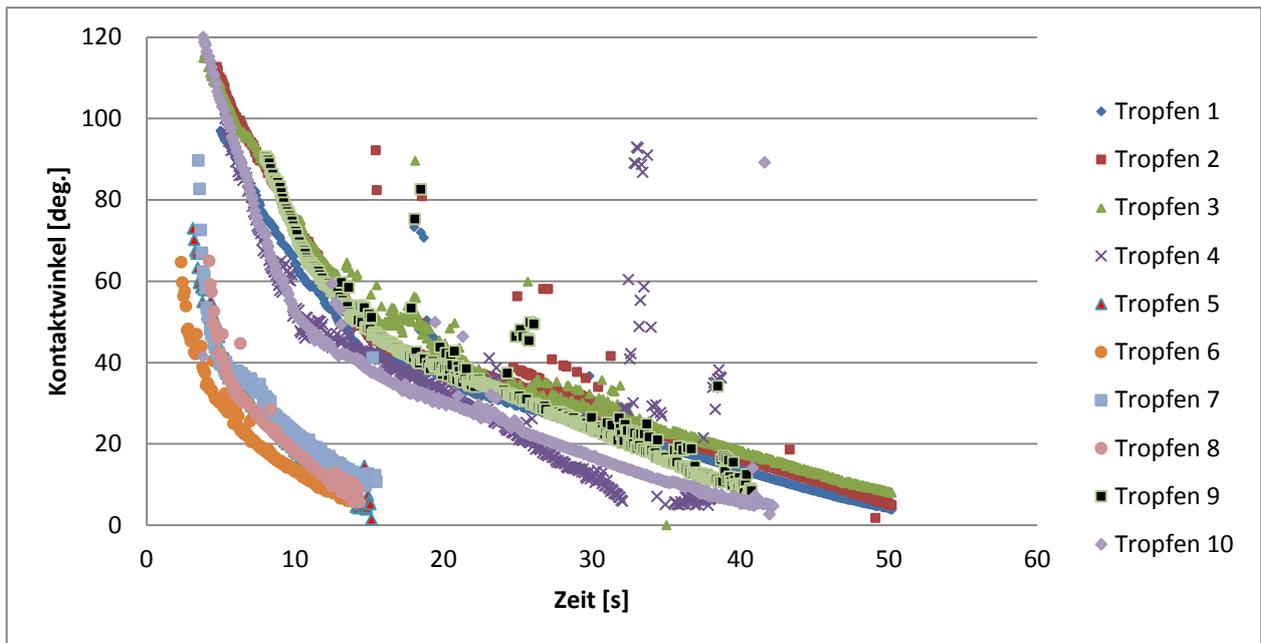


Abbildung 29: Verlauf des Kontaktwinkels von Phosphorsäuretropfen auf H2315.

Auf der Oberfläche der Membran ist ebenfalls eine Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels festzustellen. Jedoch geschieht dies langsamer als bei H2315. Deshalb wurde diese Messung länger als die restlichen Messungen vorgenommen. Nach ungefähr 500 Sekunden fällt der Kontaktwinkel auf einen Wert zwischen 40° und 45° und nimmt weiter ab. Dieses langsamere Abfallen des Kontaktwinkels ist durch eine schwächere Wechselwirkung der Phosphorsäure mit der Oberfläche und durch das Eindringen der Phosphorsäure in die Membran zu erklären. Beim Spreiten wird nicht so viel Adhäsionsenergie frei wie bei H2315, deshalb fällt der Kontaktwinkel hier langsamer (siehe Abbildung 30).

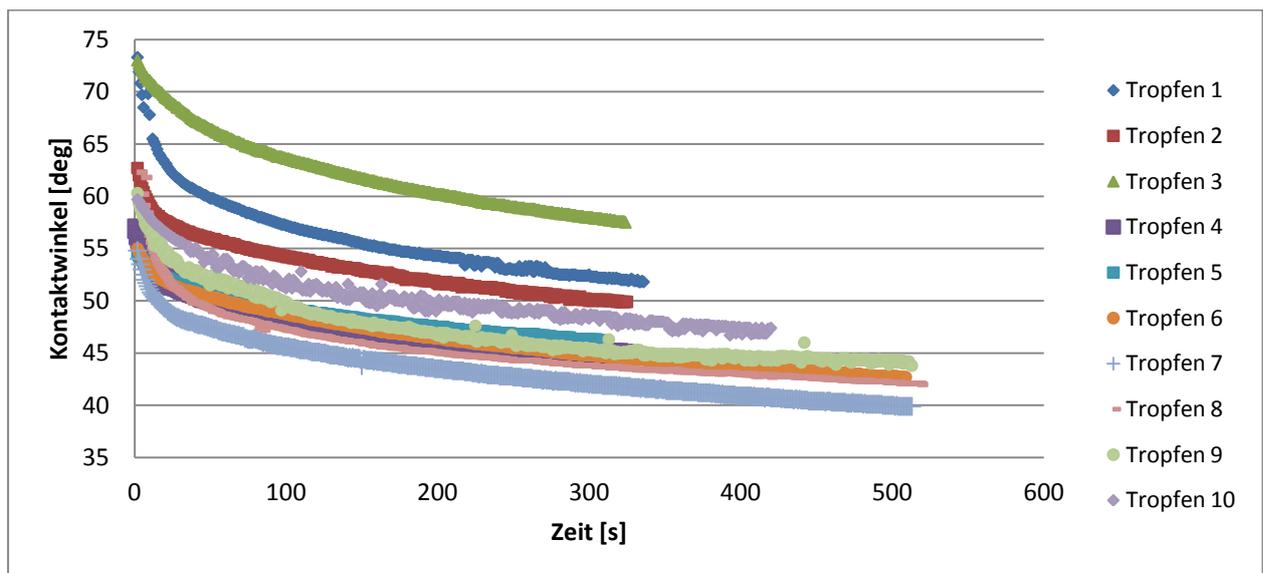


Abbildung 30: Verlauf des Kontaktwinkels von Phosphorsäuretropfen auf ABPBI.

Auch hier wurde, wie bei der Messung mit Wasser, eine Messung auf PTFE vorgenommen, um die anderen Messungen mit einer solchen zu vergleichen, die auf einer möglichst glatten

Oberfläche durchgeführt wurde. Die Standardabweichungen sind auch hier sehr gering, was auf eine glatte Oberfläche mit homogen verteilter Rauheit schließen lässt. Es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel mit der Zeit zunimmt. Dies ist mit der hygroskopischen Wirkung der Phosphorsäure zu erklären. Der Tropfen nimmt Wasser aus der Umgebung auf und vergrößert so seinen Kontaktwinkel. Die folgende Tabelle zeigt die Messwerte.

Tabelle 8: Messwerte von Phosphorsäure auf PTFE.

	Kontaktwinkel [°]				
	10 s	15 s	20 s	25 s	30 s
Tropfen 1	108,3	108,6	108,6	108,4	108,3
Tropfen 2	107,9	108	108	108	108
Tropfen 3	107,8	107,4	107,5	107,9	108,1
Tropfen 4	108,5	108,4	108,4	108,4	108,5
Tropfen 5	107,8	107,6	107,5	107,8	107,8
Tropfen 6	108,6	108,6	108,6	108,5	108,7
Tropfen 7	108,4	108,4	108,4	108,3	108,4
Tropfen 8	106,5	108,9	108,7	107,7	107,9
Mittelwert	107,98	108,24	108,21	108,13	108,21
Standardabweichung	0,63	0,49	0,46	0,29	0,29

6.2.2. Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels von Phosphorsäure

Wie bei der Wassermessung, wurde auch hier die Temperierkammer und die Luftfeuchtekammer an das Kontaktwinkelmessgerät angeschlossen. Es wurde ebenfalls bei 0 % r.F. und bei 20 % r.F. gemessen. In der folgenden Tabelle sind die Messwerte bei 0 % r.F. nach 50, 100 und 150 Sekunden aufgelistet. Zur Auswertung wurde vorzugsweise die Young-Laplace-Methode verwendet.

Tabelle 9: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäuretropfen bei 0 % r.F.

	Kontaktwinkel [°]														
	H2315			H2315 CX 165			Toray Paper			Gasdiffusionselektrode			ABPBI		
	4 s	6 s	8 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s
30 °C	91,9	43,1	23,6	156,6	154,1	155,7	130,6	131,4	126,3	91,2	91,8	90,2	56,7	52,7	50,1
40 °C	96,7	36,4	24,2	156	155,2	156,7	132,6	132,3	130,3	94,6	94,4	92,4	48,7	36,4	33,4
50 °C	93,4	21	-	146,5	137,9	153,3	125,6	120,7	119	93,2	93,2	92,2	51,4	49,9	48,4
60 °C	24	12,6	13,6	140,2	138,6	141,5	120,4	115,9	41,3	94,8	92,6	91,9	50,1	49,5	48
70 °C	23,5	-	-	158,6	156,1	156,4	81,4	43,5	4	95,8	94	92,5	52,7	51,8	-

Um überhaupt Messwerte darstellen zu können, wurde das Zeitintervall bei der Messung auf H2315 zwischen 4 und 6 Sekunden gelegt. Der Tropfen spreitet so schnell auf diesem Material, dass er schon nach ungefähr 8 bis 10 s nicht mehr zu messen ist. In Abbildung 31 sieht man den Verlauf der Kontaktwinkel bei den gegebenen Temperaturen und Zeiten. Es ist zu erkennen, dass der Kontaktwinkel nach 4 s zunächst konstant bleibt und erst ab 60 °C stark abfällt. Hier wirkt sich die Temperatur schon nach kurzer Zeit stark auf den Kontaktwinkel

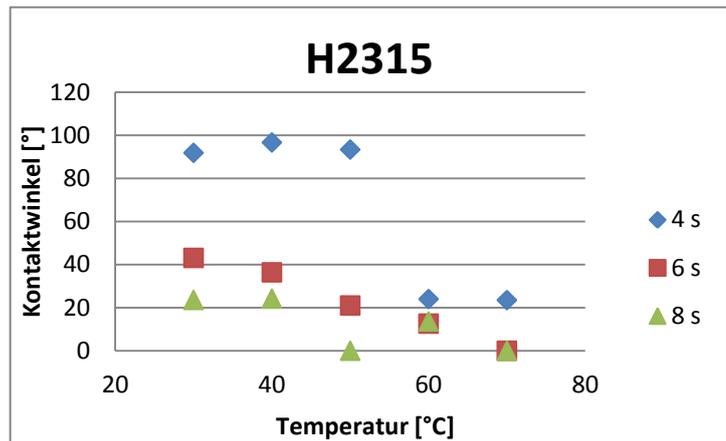


Abbildung 31: Phosphorsäure auf H2315.

aus. Die Messwerte nach 6 s weisen eine klassische Temperaturabhängigkeit auf. Je höher die Temperatur, desto geringer ist der Kontaktwinkel. Dieser Verlauf ist auch nach 8 Sekunden zu erkennen. Jedoch war der Kontaktwinkel hier zum Teil schon so gering, dass es zu Fehlern bei der Auswertung gekommen ist. In der Abbildung erkennt man außerdem die Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels. Je länger sich der Tropfen auf der Oberfläche befindet, desto kleiner wird der Kontaktwinkel. Es wird Adhäsionsenergie frei und der Tropfen kann einen energieärmeren Zustand erreichen.

In Abbildung 32 sieht man den Verlauf des Kontaktwinkels von Phosphorsäure auf H2315 CX 165. Es ist keine Temperaturabhängigkeit im Kontaktwinkel zu erkennen. Die Messwerte bei 50 °C und 60 °C weichen stark von den anderen ab. Hier muss der Kontaktwinkel anders, zum Beispiel durch eine beschädigte Oberfläche, beeinflusst werden.

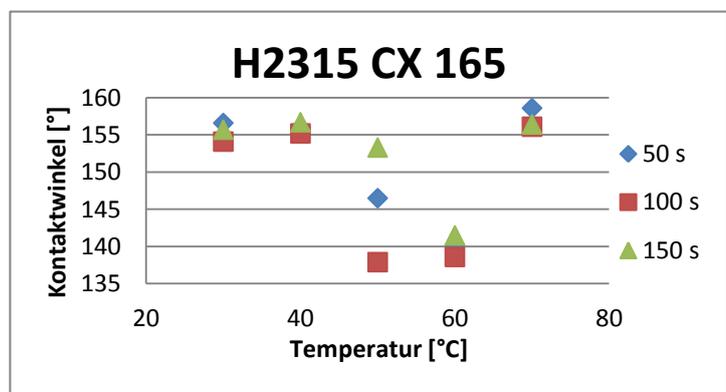


Abbildung 32: Phosphorsäure auf H2315 CX 165.

Auf Toray Paper bleibt der Kontaktwinkel bei 30 °C und 40 °C zunächst konstant. Danach beginnt er langsam zu fallen, bis er bei 70 °C stark abfällt. Dies ist durch das Verdampfen des Wasseranteils in der Phosphorsäure zu erklären. Da für die Messung eine 85 %-ige Phosphorsäure verwendet wurde, liegt der Wasseranteil bei 15 %. Dieses Wasser verdampft und reduziert das Tropfenvolumen sowie den Kontaktwinkel.

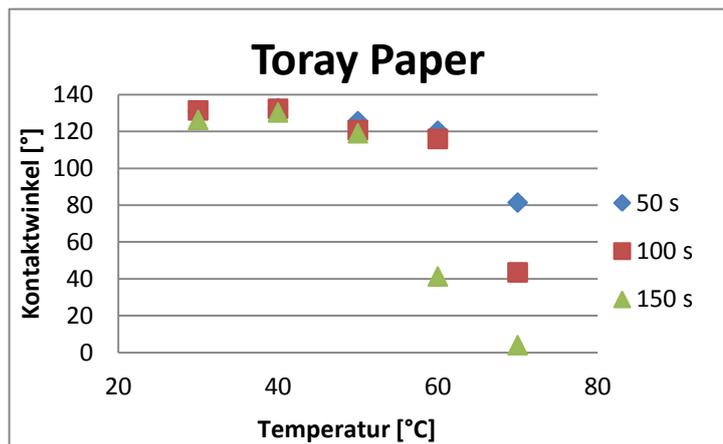


Abbildung 33: Phosphorsäure auf Toray Paper.

Bei der Gasdiffusionselektrode ist keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Die Messwerte liegen alle in dem Bereich, der bei der Messung bei Umgebungsbedingungen ($90^\circ \pm 16^\circ$) bestimmt wurde. Dies liegt vor allem an der großen Standardabweichung die durch das Ablösen der Katalysatorschicht begründet ist.

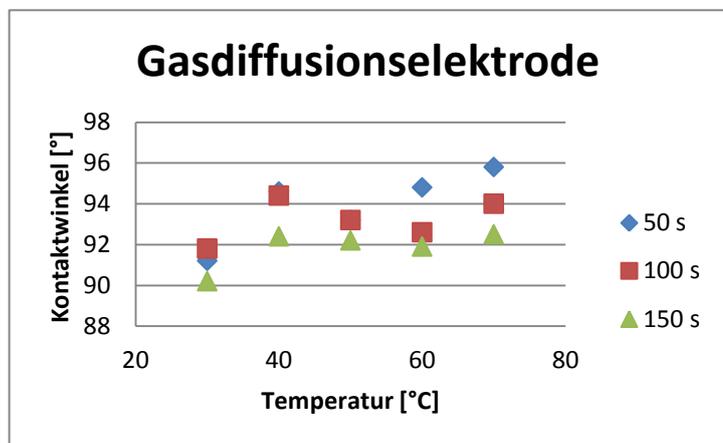


Abbildung 34: Phosphorsäure auf GDE.

Auch auf ABPBI ist keine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Temperatur festzustellen. Hier stimmen die gemessenen Werte mit denen der Messung bei Umgebungsbedingungen überein. ($49,45 \pm 4,88$) Einzig die Werte bei 40 °C sind etwas zu niedrig. Diese Abweichung ist jedoch durch einen Messfehler oder durch eine beschädigte Oberfläche zu erklären.

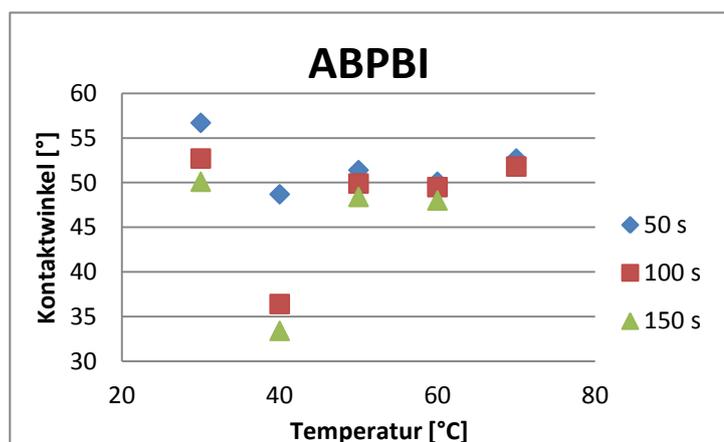


Abbildung 35: Phosphorsäure auf ABPBI.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Phosphorsäure nur auf H2315 und auf Toray Paper eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Temperatur aufweist. Beide Materialien bestehen aus Kohlenstofffasern, jedoch ist das Fasernetz bei H2315 nicht so eng, was erklärt, warum die Phosphorsäure hier schneller spreitet.

Im folgenden Diagramm werden nun die Messwerte bei 20 % r.F. betrachtet.

Tabelle 10: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäuretropfen bei 20 % r.F.

	Kontaktwinkel [°]														
	H2315			H2315 CX 165			Toray Paper			Gasdiffusionselektrode			ABPBI		
	4 s	6 s	8 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s
30 °C	83,3	36,9	22,5	172	172,5	172	144,8	140,1	146,9	99,5	99,8	99,9	60,2	56,4	55,2
40 °C	34,4	24,2	36	150,9	149,4	152,6	134,1	131	130,7	94,1	94,7	93,7	52,8	50,3	47,9
50 °C	23,1	15	-	155	155,8	155,4	126,5	130	125	110,2	109,9	92,9	61,1	62,2	61,7
60 °C	17,2	2	-	152,7	150,5	168,6	135,6	133,4	130,6	120,1	119,1	117,3	54,4	54,6	54,7
70 °C	36,8	20,9	-	156,2	150,8	154,2	118,5	118,8	107,9	110,8	109,8	109,6	56,3	55	55,6

Bei der Messung bei 20 % r.F. konnte festgestellt werden, dass sich der Tropfen auf den Oberflächen ähnlich verhält wie bei der Messung mit 0 % r.F. Der einzige Unterschied ist, dass eine mögliche Spreitung langsamer bzw. später geschieht. Bei H2315 hat die angehobene Luftfeuchte noch nicht so große Auswirkungen, da hier die Adhäsionsenergie groß ist und der Tropfen sich extrem schnell verkleinert. Betrachtet man aber Toray Paper so erkennt man, dass die Kontaktwinkelverkleinerung viel langsamer von statten geht. Dies ist mit der hygroskopischen Eigenschaft der Phosphorsäure zu erklären. Der Reduzierung des Volumens durch Verdampfen, wird durch Volumenvergrößerung durch Wasseraufnahme aus der Umgebung entgegengewirkt. Dieses Verhalten ist sehr gut in Abbildung 36 zu erkennen. Bei höheren Temperaturen fällt der Kontaktwinkel bei 0 % r.F. stärker als bei 20 % r.F.

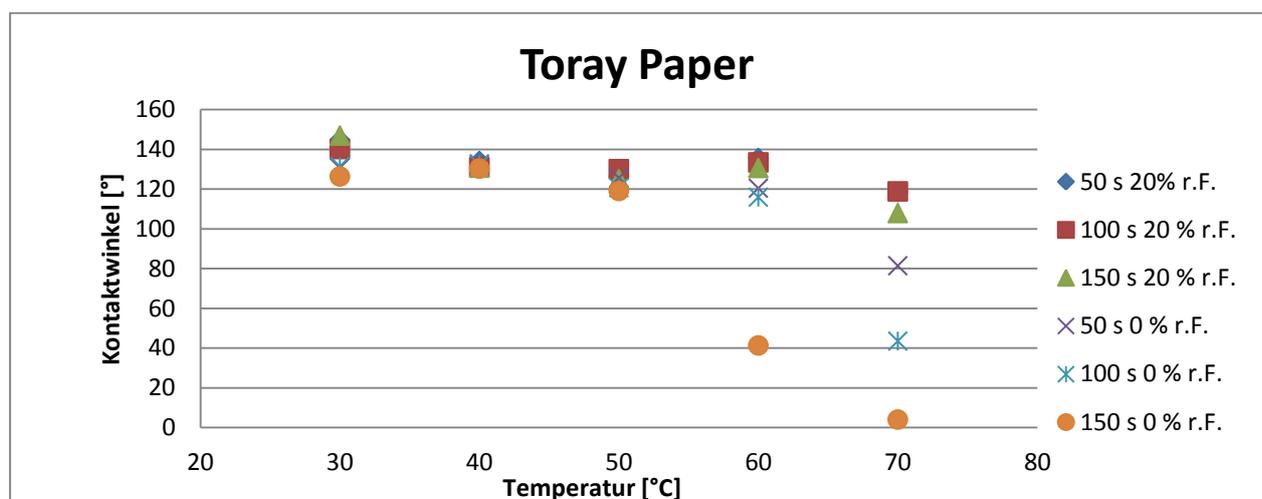


Abbildung 36: Vergleich Phosphorsäure auf Toray Paper bei 0 und 20 % r.F.

6.2.3. Luftfeuchteabhängigkeit des Kontaktwinkels von Phosphorsäure

Um die Luftfeuchteabhängigkeit von Phosphorsäure zu bestimmen wurde das selbe Verfahren wie bei den Messungen mit Wasser angewandt. An das Kontaktwinkelmessgerät wurde die Temperierkammer, sowie die Luftfeuchteammer angeschlossen. Danach wurde im Luftfeuchtebereich von 0 % r.F. bis 80 % r.F. gemessen. Die folgende Tabelle zeigt die Messwerte auf den Oberflächen nach 50 s, 100 s und 150 s. Eine Ausnahme bildet hier H2315. Hier wurde wegen des schnellen Spreitens ein Zeitintervall von 10 bis 50 s gewählt.

Tabelle 11: Luftfeuchteabhängigkeitsmessung von Phosphorsäuretropfen.

	Kontaktwinkel [°]														
	H2315			H2315 CX 165			Toray Paper			Gasdiffusionselektrode			ABPBI		
	10 s	30 s	50 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s	50 s	100 s	150 s
0 % r.F.	40,5	13,2	11,9		137,5	137	-	-	-	96,4	96,4	96,3	59,2	58,4	56,4
10 % r.F.	55,8	16,1	25,9	161,3	159,4	161,6	132,8	134,5	131,9	91,7	91,9	92	58,9	55,7	55,1
20 % r.F.	30,9	12,6	13,5	150,2	153,3	157,9	129,7	127,4	128,1	99,2	99,1	99,5	60,1	56,8	54,8
30 % r.F.	58,9	13,7	-	142,9	140,8	148	134,5	132,1	132,9	109,2	110,2	109,3	60,6	57,5	56
40 % r.F.	79,1	18,9	15,5	154,5	153,6	153,4	136,7	130	130	98,2	98,2	99	58,4	56,7	57
50 % r.F.	73,1	19,1	14,3	151,8	151,6	155,2	133,7	128,6	128,1	105	104,4	105,8	50,1	44,9	44,5
60 % r.F.	14,2	10,4	10,9	155,3	146,6	145,9	142,5	142,6	142,7	109,1	108,5	109,2	58,9	56,6	55,5
70 % r.F.	108,1	30,4	23,2	151,4	151,6	151,5	143,3	138,8	-	113,3	108,3	108,3	62,1	59,9	59,6
80 % r.F.	87,8	21,8	-	154,8	157	155,9	141,8	139,1	138,3	110	106,6	108,5	62,8	61,4	61,4

In Abbildung 37 sieht man die Messwerte von Phosphorsäure auf H2315 bei verschiedenen Luftfeuchten. Man erkennt sehr gut, dass der Kontaktwinkel abhängig von der Luftfeuchte ist. Bei der Messung nach 50 s ist ein klarer Anstieg zu beobachten. Nach 30 Sekunden ist der Kontaktwinkel deutlich kleiner, steigt aber immer noch leicht an. Nach 50 Sekunden ist kein Anstieg mehr zu erkennen. Das Wachsen des Kontaktwinkels ist durch die Hygroskopie der Phosphorsäure zu erklären.

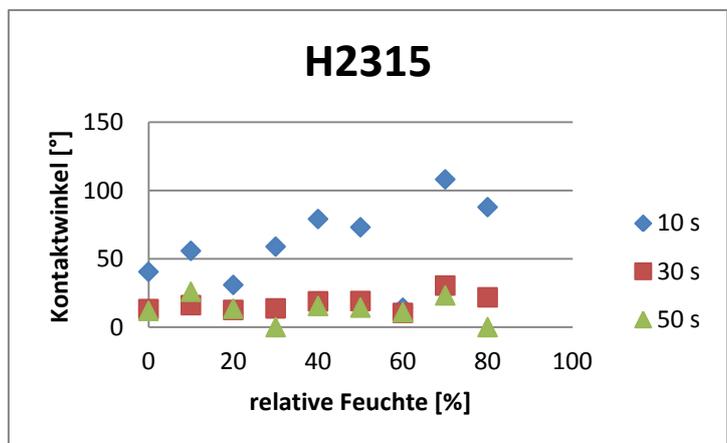


Abbildung 37: Phosphorsäure auf H2315.

Sie nimmt Wasser auf und vergrößert so das Tropfenvolumen und den Kontaktwinkel. Da die Phosphorsäure auf H2315 spreitet, konkurrieren diese beiden Vorgänge. So ist auch zu erklären, warum der Kontaktwinkel nach 30 Sekunden kaum und nach 50 Sekunden gar nicht mehr zunimmt. Die Adhäsionsenergie, die frei wird wenn sich die Oberfläche vergrößert, ist so groß, dass der Spreitvorgang überwiegt. Das Tropfenvolumen nimmt ab. Dadurch kann auch weniger Wasser durch die Phosphorsäure aufgenommen werden und der Anstieg des Kontaktwinkels wird gestoppt.

Auf H2315 CX 165 ist keine Luftfeuchteabhängigkeit des Kontaktwinkels zu erkennen. Jedoch kann es durchaus sein, dass dieser Eindruck durch Fehler in der Auswertung durch die Software entsteht. Dies sollte überprüft werden.

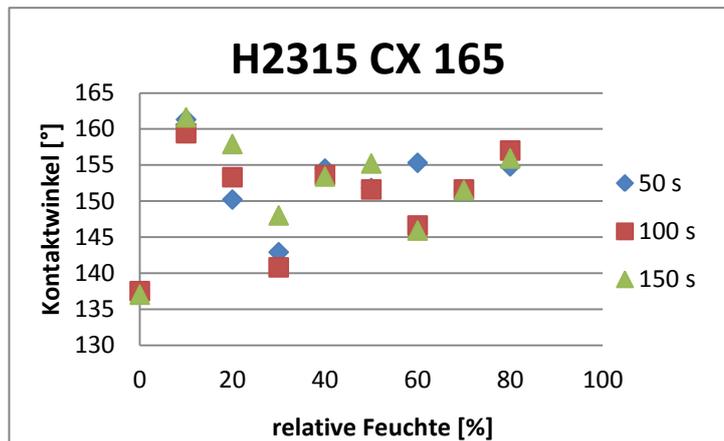


Abbildung 38: Phosphorsäure auf H2315 CX 165.

Auch auf Toray Paper spreitet Phosphorsäure. Jedoch ist hier der Spreitvorgang deutlich langsamer als bei H2315, was durch die geringere freiwerdende Adhäsionsenergie zu erklären ist. So ist auch zu begründen warum in Abbildung 39 auch die Kontaktwinkel nach 100 und 150 s ansteigen. Hier ist das hygroskopische Verhalten, also die Volumenzunahme durch Wasseraufnahme, größer als die Adhäsion.

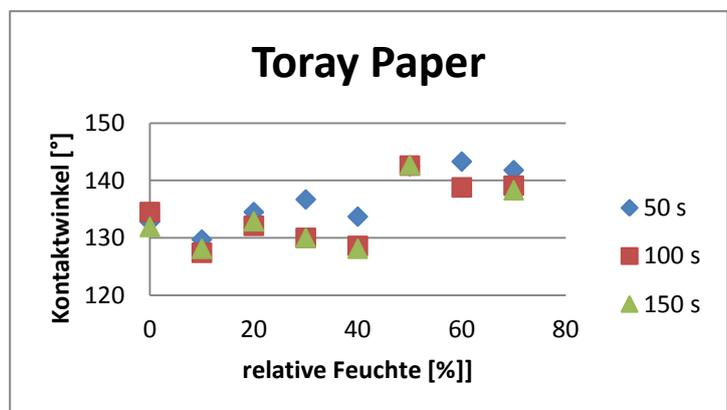


Abbildung 39: Phosphorsäure auf Toray Paper.

In Abbildung 40 und 41 sind die Messungen auf einer Gasdiffusionselektrode und auf der Membran dargestellt. Bei beiden Messungen ist eine Luftfeuchteabhängigkeit des Kontaktwinkels zu erkennen, die, wie bei den anderen Messungen auch, durch das hygroskopische Verhalten der Phosphorsäure erklärt werden kann. Auch hier nimmt das Tropfenvolumen durch Wasseraufnahme zu, wodurch sich ebenfalls der Kontaktwinkel vergrößert. Vergleicht man die Messwerte von ABPBI mit denen der Messung bei Umgebungsbedingungen ($47,44^\circ \pm 4,47^\circ$), so ist hier ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels, hervorgerufen durch die gesteigerte Luftfeuchte, zu belegen. Die Standardabweichung der GDE ist jedoch zu groß, um eine wirkliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Luftfeuchte

feststellen zu können. Allerdings kann aufgrund des ansteigenden Kurvenverlaufs auch hier eine Abhängigkeit vermutet werden.

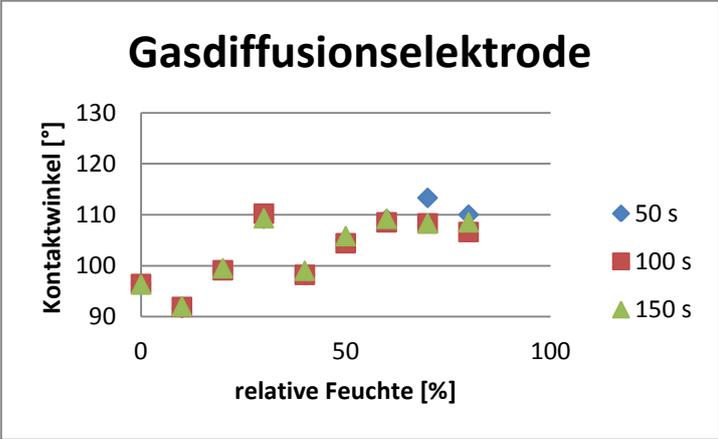


Abbildung 40: Phosphorsäure auf GDE.

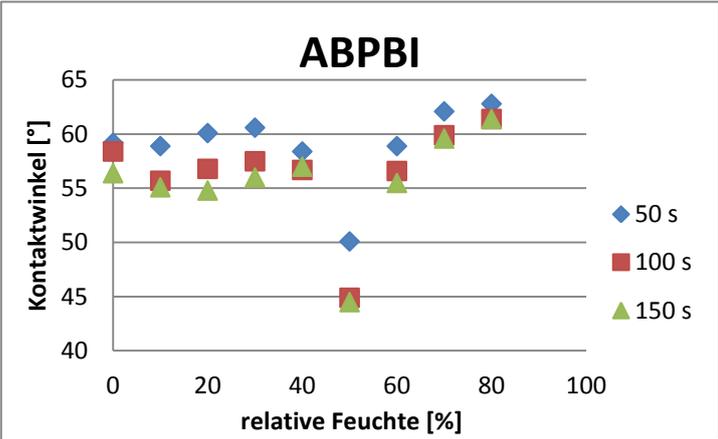


Abbildung 41: Phosphorsäure auf ABPBI.

7. Oberflächenspannung

Zur Messung der Oberfläche wurde wie in Kapitel 5.4. beschrieben vorgegangen. Der Tropfen wurde an der Nadelspitze erzeugt und danach aufgenommen. Anschließend wurde er durch die Software ausgewertet. Hier konnte für Wasser ein Literaturwert von 72,8 mN/m [18] und für Phosphorsäure ein Wert von 79,72 mN/m [19] bei 20 °C gefunden werden.

7.1. Wasser

7.1.1. Zeitabhängigkeitsmessung

Zur Messung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung wurde das Kontaktwinkelgerät der Firma Krüss ohne Zusätze verwendet. Hier war darauf zu achten, dass der Tropfen durch Erschütterung oder durch einen Luftzug nicht in Schwingung gebracht wird. Dies würde die Messung verfälschen. Der Tropfen wurde bei einer Temperatur von 23,7 °C und bei einer Luftfeuchte von 29 % aufgenommen.

In der folgenden Tabelle sind die Messwerte der Zeitabhängigkeitsmessung dargestellt. Um die Tabelle übersichtlicher zu gestalten, werden hier nur die Werte zwischen 100 und 600 s in einem Intervall von 100 s betrachtet. Der Mittelwert und die Standardabweichung werden aber für alle Messwerte berechnet.

Tabelle 12: Zeitabhängigkeitsmessung von Wasser.

t [s]	Oberflächenspannung [mN/m]	Oberfläche [mm ²]
100	72,297	44,536
200	72,346	43,07
300	72,243	42,017
400	72,144	41,132
500	72,103	40,38
600	72,168	39,564

In Tabelle 12 sieht man, dass sich die Oberflächenspannung kaum über die Zeit ändert. Der Mittelwert aller Messwerte liegt bei 72,17 mN/m bei einer Standardabweichung von 0,094 mN/m. Dieser Wert der Oberflächenspannung liegt im Bereich des Literaturwerts, der bei Standardbedingungen aufgenommen wurde und sich deshalb leicht vom gemessenen Wert unterscheidet. Betrachtet man jedoch die Oberfläche des Tropfens, so erkennt man eine starke Veränderung. Aufgrund von Verdunstungseffekten wird die Oberfläche und somit auch der Tropfen kleiner. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die Oberflächenspannung nur bedingt von der Größe des Tropfens abhängig ist. Dies soll durch Abbildung 42 nochmals verdeutlicht werden. In dieser Abbildung sieht man die Oberflächenspannung und die Oberfläche gegen die Zeit aufgetragen. Die Oberfläche nimmt stark ab, die Oberflächenspannung bleibt nahezu konstant.

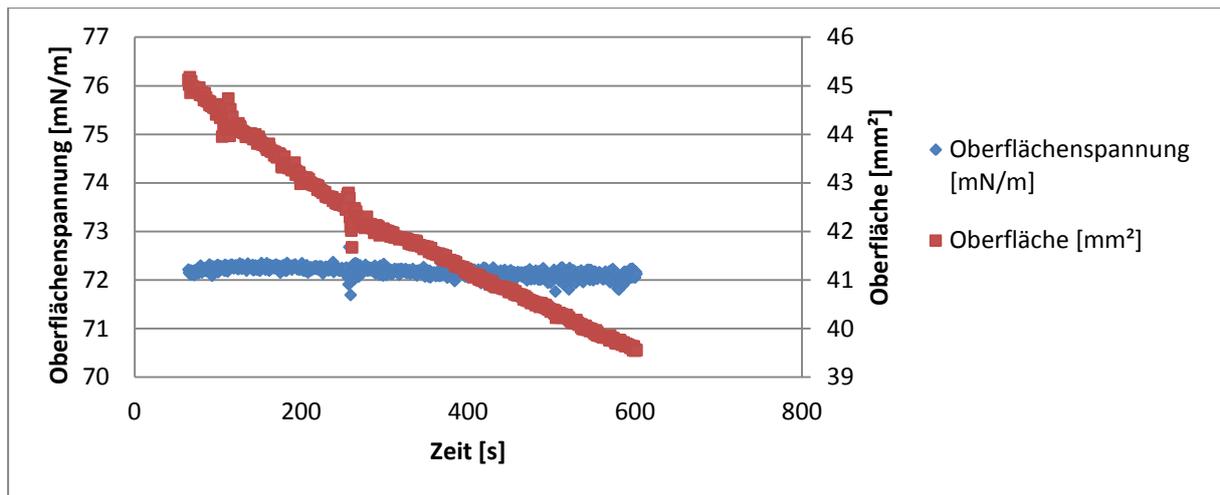


Abbildung 42: Verlauf der Zeitabhängigkeitsmessung.

Daraus kann geschlossen werden, dass das Tropfenvolumen manuell eingestellt werden kann, da die Tropfengröße keinen allzu großen Einfluss auf die Oberflächenspannung hat. Es sollte ein möglichst großer Tropfen erzeugt werden.

7.1.2. Temperaturabhängigkeit

Hier wurde wie bei der Kontaktwinkelmessung die Temperierkammer sowie die Luftfeuchtekammer an das Kontaktwinkelmessgerät angeschlossen, um für definierte Bedingungen zu sorgen. Ansonsten verlief die Messung wie die Zeitabhängigkeitsmessung. In der folgenden Tabelle sind die Messwerte für die Messung bei 0 % r.F. aufgelistet.

Tabelle 13: Temperaturabhängigkeitsmessung von Wasser bei 0 % r.F.

	Oberflächenspannung [mN/m]			Oberfläche [mm ²]		
	100 s	200 s	300 s	100 s	200 s	300 s
30 °C	71,688	71,524	71,685	43,354	41,496	39,596
40 °C	71,439	71,165	71,487	43,725	41,095	38,74
50 °C	70,555	69,551	62,541	40,494	35,383	30,542
60 °C	69,463	69,312	68,567	39,527	34,258	29,077
70 °C	67,712	64,121	56,6	33,919	27,65	21,211

Man erkennt, dass der Wert der Oberflächenspannung mit der Temperatur und der Zeit abnimmt. Das ist zum einen durch die Eötvös'sche Regel zu erklären, wonach die Oberflächenspannung von der Temperatur abhängig ist. Zum anderen verdunstet der Tropfen bei höheren Temperaturen schneller. Jeder Tropfen bildet bei ausreichender Größe eine charakteristische Form aus. Wird das Tropfenvolumen so klein, dass er seine Form nicht mehr ausbilden kann, wird die Oberflächenspannung verfälscht und kleiner. Wird der Tropfen

länger höheren Temperaturen ausgesetzt, hat er mehr Zeit zu verdampfen. Dies erklärt die hier vorgefundene Zeitabhängigkeit. In den folgenden Abbildungen werden die Abhängigkeit von Oberflächenspannung und Tropfenoberfläche zur Temperatur gezeigt.

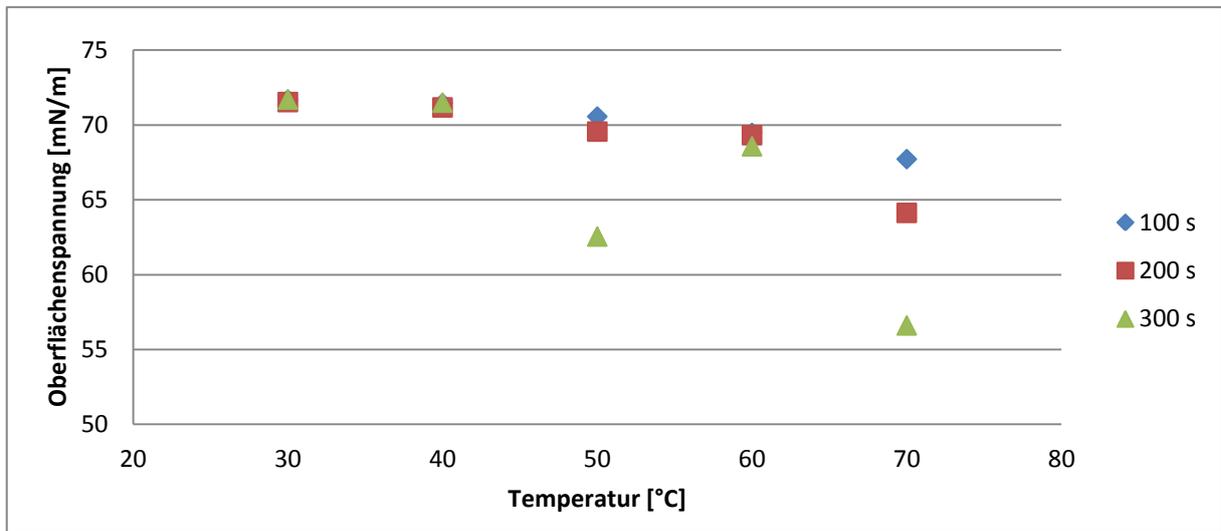


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser.

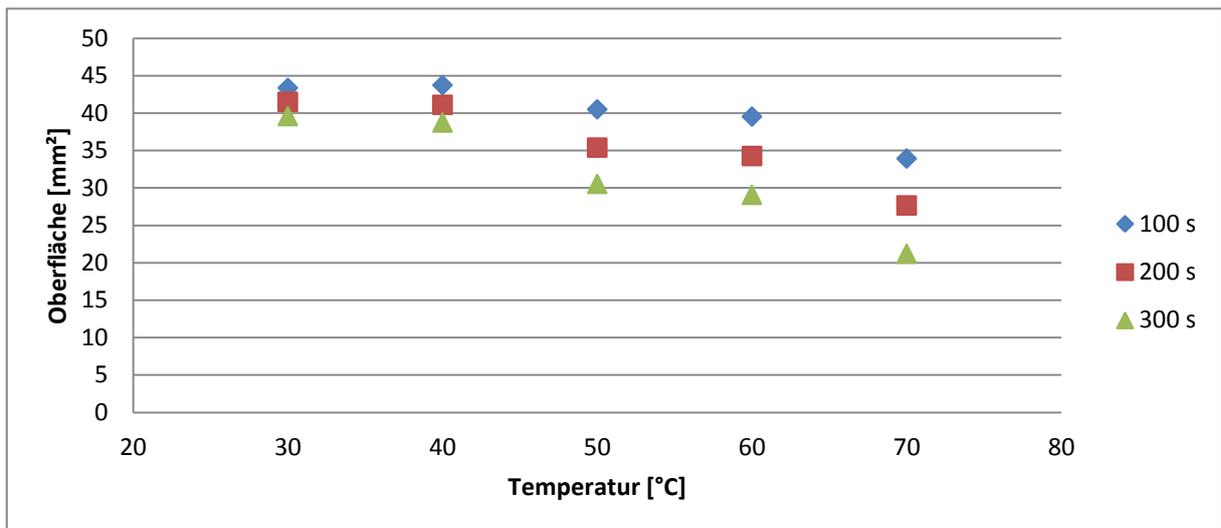


Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der Oberfläche von Wasser.

Man sieht sehr gut, dass sich die Oberflächenspannung bei 30 °C und 40 °C nur geringfügig unterscheidet. Auch die Oberfläche der Tropfen verändert sich nur wenig. Bei Erhöhung der Temperatur erkennt man, dass sich die Oberflächenspannungen der Tropfen untereinander sowie auch die Oberflächenspannung über die Zeit eines einzelnen Tropfens stark unterscheiden. Betrachtet man die Oberfläche des Tropfens, so sieht man, dass diese mit steigender Temperatur stärker abnimmt. Die Oberflächenspannung hängt also auf zwei Arten von der Temperatur ab. Durch die Eötvös'sche Regel ist eine direkte Abhängigkeit gegeben. Dadurch, dass der Tropfen bei höheren Temperaturen verdampft, ist die Oberflächenspannung

auch indirekt mit der Temperatur verknüpft. Wenn der Tropfen aufgrund von Verdampfung nicht mehr seine charakteristische Form ausbilden kann, fällt die Oberflächenspannung ebenfalls ab.

Wie bei der Kontaktwinkelmessung wurde auch hier zusätzlich eine Messung bei 20 % r.F. durchgeführt. Die Messwerte finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 14: Temperaturabhängigkeitsmessung von Wasser bei 20 % r.F.

	Oberflächenspannung [mN/m]			Oberfläche [mm ²]		
	100 s	200 s	300 s	100 s	200 s	300 s
30 °C	72,207	72,12	72,175	46,004	44,603	42,98
40 °C	70,821	70,854	70,799	45,478	43,834	42,214
50 °C	70,543	69,54	62,531	40,248	35,137	30,383
60 °C	68,384	67,789	67,656	42,002	38,293	34,57
70 °C	67,374	66,393	61,737	39,576	34,242	28,14

Hier ist, wie bei der Kontaktwinkelmessung, der Verlauf der Oberflächenspannung ähnlich wie bei der Messung bei 0 % r.F. Allerdings fällt die Oberflächenspannung nicht in diesem Maße ab, weil sich bereits Feuchte in der Umgebung befindet und so das Verdampfen des Tropfens erschwert wird. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung durch die Eötvös'sche Regel ist auch hier gegeben, jedoch verkleinert sich das Tropfenvolumen nicht so stark wie bei der Messung bei 0 % r.F. Dies erklärt den Unterschied in der Oberflächenspannung.

7.1.3. Luftfeuchteabhängigkeit

Auch hier wird die Temperatur- und Luftfeuchtechamber an das Kontaktwinkelmessgerät angeschlossen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Messwerte. Anschließend werden diese Messwerte in Diagrammen dargestellt.

Tabelle 15: Luftfeuchteabhängigkeitsmessung von Wasser.

	Oberflächenspannung [mN/m]			Oberfläche [mm ²]		
	100 s	200 s	300 s	100 s	200 s	300 s
0 % r.F.	73,015	73,018	72,926	44,899	43,305	41,849
10 % r.F.	74,051	74,116	72,871	42,824	41,24	39,458
20 % r.F.	73,617	73,277	73,068	44,493	42,941	41,411
30 % r.F.	76,284	75,343	75,275	44,514	42,85	40,657
40 % r.F.	72,906	73,029	73,026	44,903	43,608	42,673
50 % r.F.	72,871	72,912	72,971	45,442	44,614	43,635
60 % r.F.	72,764	73,016	72,777	45,101	44,451	43,556
70 % r.F.	72,01	72,485	72,164	45,675	45,388	44,784
80 % r.F.	72,37	72,371	70,799	46,391	46,167	42,214

Es besteht keine Abhängigkeit der Oberflächenenergie mit der Luftfeuchte. Es gibt zwar einige Abweichungen, jedoch sind diese durch Messungenauigkeiten zu erklären. Der Großteil der Messwerte zur Oberflächenspannung liegt aber im selben Bereich (ca. 73 mN/m), weswegen

eine Abhängigkeit ausgeschlossen werden kann. Auffällig ist aber, dass das Tropfenvolumen mit steigender Luftfeuchte größer wird. Der Tropfen nimmt aus der Umgebung Wasser auf und vergrößert so sein Volumen. Ähnlich wie bei der Temperaturabhängigkeit, hat dies jedoch keine große Auswirkung auf die Oberflächenspannung. Außerdem wird so dem Effekt der Verdunstung entgegengewirkt. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Tropfen über die Zeit nehmen mit steigender Luftfeuchte ab.

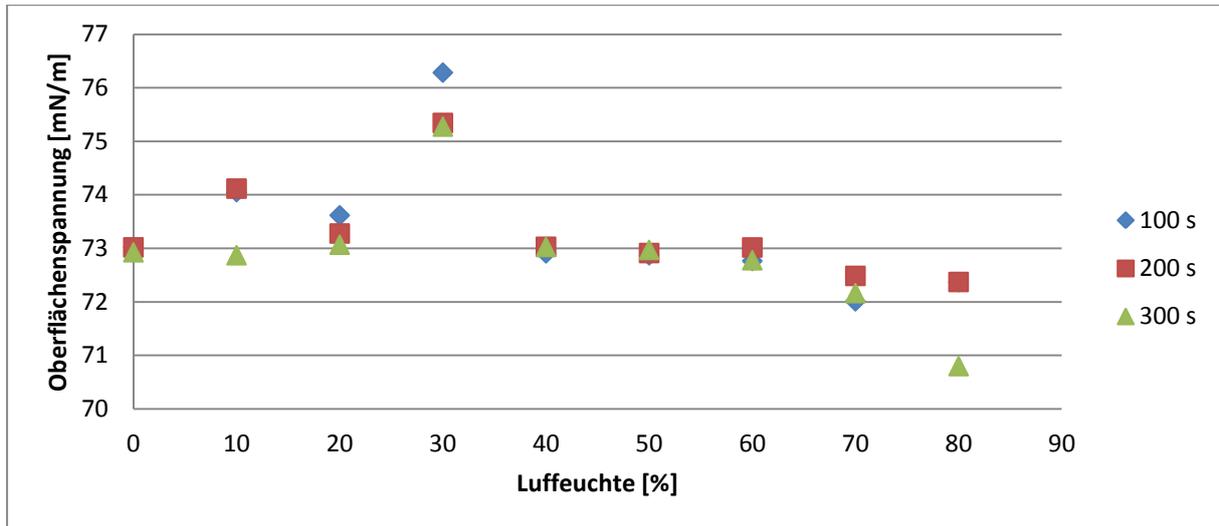


Abbildung 45: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Luftfeuchte.

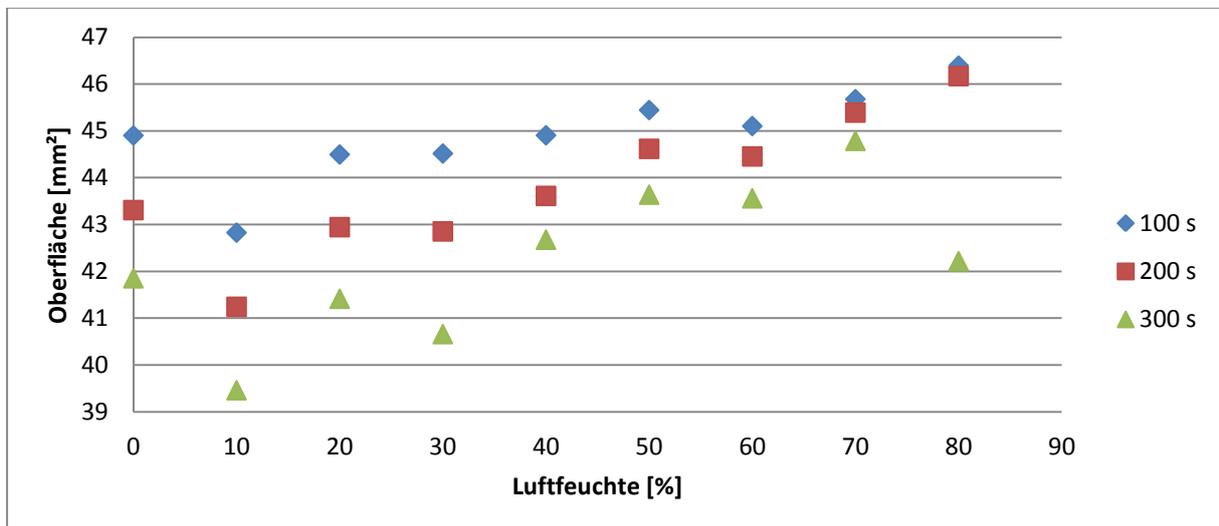


Abbildung 46: Abhängigkeit der Oberfläche von der Luftfeuchte.

7.2. Phosphorsäure

Die Phosphorsäuremessung wurde genauso wie die Wassermessung vorgenommen. An das Kontaktwinkelmessgerät wurde die Temperatur- und die Luftfeuchtekammer angeschlossen. Danach wurde der Tropfen aufgenommen und anschließend ausgewertet. Da der Tropfen durch die Luftfeuchte an Volumen zunahm und dadurch abriss, konnten nicht alle Messungen gleich lang durchgeführt werden.

7.2.1. Zeitabhängigkeit

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Zeitabhängigkeitsmessung dargestellt. Diese wurde bei einer Temperatur von 23,4 °C und einer Luftfeuchte 42 % r.F. durchgeführt.

Tabelle 16: Zeitabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure.

t [s]	Oberflächenspannung [mN/m]	Oberfläche [mm ²]
100	78,049	34,182
200	78,108	34,619
300	78,213	35,06
400	78,296	35,623
500	78,301	36,118

Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenspannung leicht, sowie die Oberfläche stärker ansteigt. Der Anstieg der Oberfläche ist mit der hygroskopischen Eigenschaft der Phosphorsäure zu erklären. Diese nimmt Wasser aus der Umgebung auf und vergrößert so ihr Volumen. Dies ist sehr anschaulich in Abbildung 47 zu dargestellt. Der Mittelwert der Oberflächenspannung aller Messwerte liegt bei 78,21 mN/m und die Standardabweichung bei 0,14 mN/m. Dieser Wert liegt etwas unterhalb des Literaturwerts, der aber schon 1953 aufgenommen wurde und bei dem die vorherrschenden Bedingungen auch nicht bekannt sind. Die geringe Standardabweichung verdeutlicht nochmals, dass die Oberflächenspannung der Phosphorsäure nicht zeitabhängig ist und dass sie sich auch nicht drastisch ändert, wenn man das Tropfenvolumen in einem bestimmten Maße verändert.

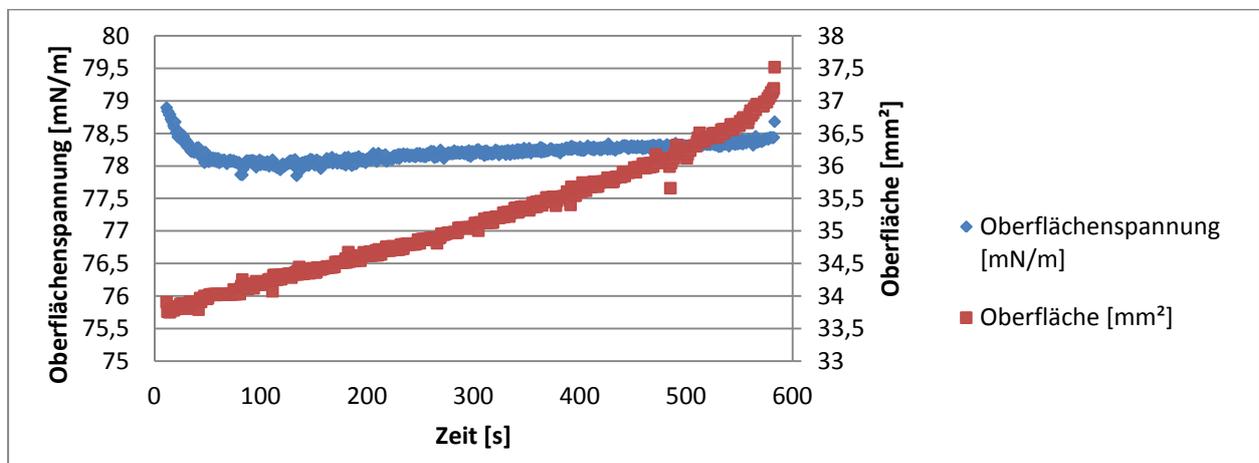


Abbildung 47: Verlauf der Zeitabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure.

7.2.2. Temperaturabhängigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit des Phosphorsäuretropfens charakterisieren zu können, wird an das Kontaktwinkelmessgerät die Temperier- sowie die Luftfeuchteammer angeschlossen.

In der folgenden Tabelle sind die Messwerte bei 0 % r.F. dargestellt.

Tabelle 17: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure bei 0% r.F.

	Oberflächenspannung [mN/m]			Oberfläche [mm ²]		
	100 s	200 s	300 s	100 s	200 s	300 s
30 °C	79,355	78,846	78,445	33,36	33,105	32,811
40 °C	77,007	76,428	75,686	33,835	33,54	32,369
50 °C	76,044	74,988	73,744	34,1	33,837	33,338
60 °C	73,298	70,589	67,335	31,771	31,033	30,486
70 °C	67,268	61,469	-	29,241	28,58	-

Man sieht, dass die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur abnimmt. Außerdem nimmt die Oberflächenspannung über die Zeit ab. Betrachtet man die Oberfläche die ebenfalls temperatur- und zeitabhängig ist, kommt man zu dem Schluss, dass dies ein Einfluss der Temperatur sein muss, da bei der vorherigen Messung keine Zeitabhängigkeit zu erkennen war. Das in der Phosphorsäure befindliche Wasser verdampft und senkt so den Wert der Oberfläche und die Oberflächenspannung des Tropfens. Die Temperaturabhängigkeit des Tropfens ist in Abbildung 48 und 49 zu sehen.

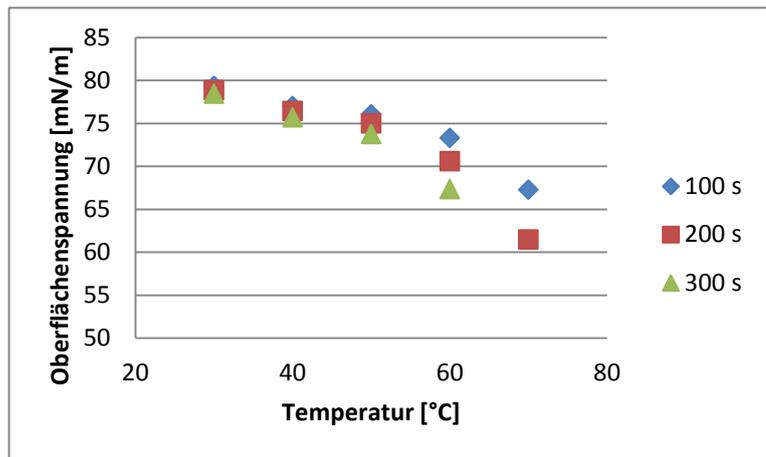


Abbildung 48: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur.

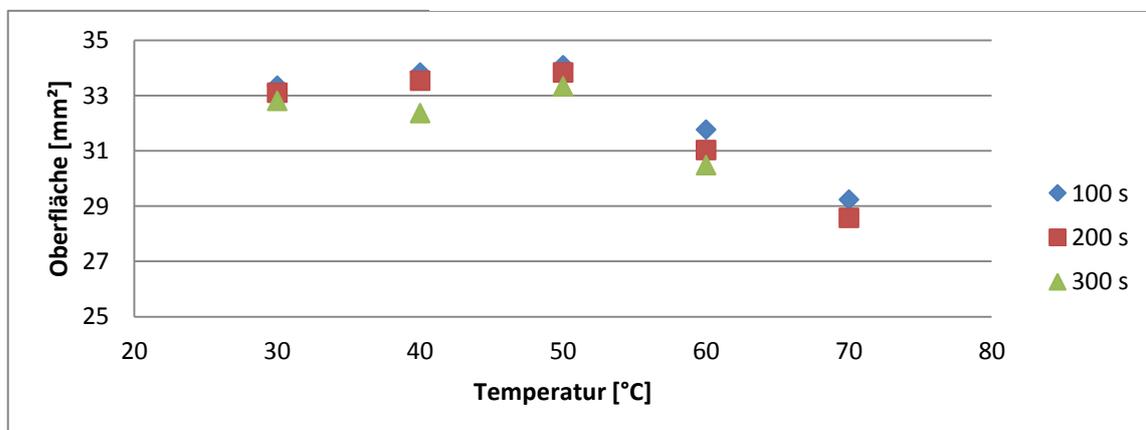


Abbildung 49: Abhängigkeit der Oberfläche von der Temperatur.

In der folgenden Tabelle sind die Messwerte bei 20 % r.F. dargestellt. Die fehlenden Werte sind dadurch zu erklären, dass der Tropfen nach einiger Zeit so groß wurde, dass er abbriss.

Tabelle 18: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure bei 20 % r.F.

	Oberflächenspannung [mN/m]			Oberfläche [mm ²]		
	100 Sek.	200 Sek.	300 Sek.	100 Sek.	200 Sek.	300 Sek.
30 °C	77,855	-	-	38,695	-	-
40 °C	74,872	-	-	37,412	-	-
50 °C	75,02	74,186	73,458	35,616	35,453	35,322
60 °C	74,191	73,008	71,866	36,592	36,064	35,684
70 °C	71,779	-	-	35,261	-	-

Dies ist durch das hygroskopische Verhalten der Phosphorsäure zu erklären. Diese nimmt Wasser aus der Umgebung auf und vergrößert so das Volumen. Der Prozess des Verdampfens wirkt dem entgegen. So ist auch zu erklären, dass bei dieser Messung die Oberflächenspannung nicht ganz so weit absinkt wie bei der vorangegangenen Messung, der Verlauf aber ähnlich ist. Der Verdampfungsprozess ist ab einer gewissen Temperatur stärker, sodass dann der Tropfen und die Oberflächenspannung kleiner werden. Dieser Zustand wurde hier bei 50 °C erreicht und ist in Abbildung 50 dargestellt.

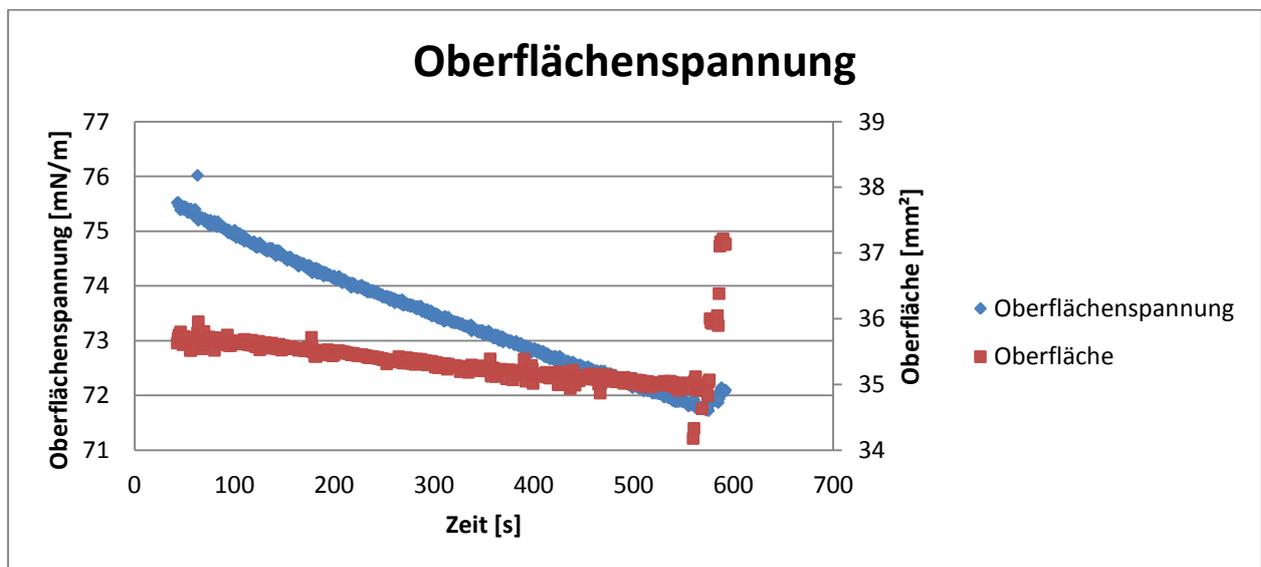


Abbildung 50: Phosphorsäure bei 50 °C und 20 % r.F.

7.2.3. Luftfeuchteabhängigkeit

Auch hier wurde die Temperier- und Luftfeuchteammer angeschlossen und auch sonst wie bei den vorherigen Messungen vorgegangen.

Tabelle 19: Luftfeuchteabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure.

	Oberflächenspannung [mN/m]			Oberfläche [mm ²]		
	100 s	200 s	300 s	100 s	200 s	300 s
0 % r.F.	78,555	78,061	77,646	34,299	34,136	34,194
10 % r.F.	78,243	78,093	77,916	34,396	34,469	34,547
20 % r.F.	79,155	-	-	35,573	-	-
30 % r.F.	79,576	-	-	35,103	-	-
40 % r.F.	79,44	-	-	35,092	-	-
50 % r.F.	66,483	-	-	3,378	-	-
60 % r.F.	80,618	-	-	35,455	-	-
70 % r.F.	79,065	-	-	35,546	-	-
80 % r.F.	80,575	-	-	36,969	-	-

In der vorherigen Tabelle sieht man die Messwerte zur Luftfeuchteabhängigkeit. Es konnte bis 10 % r.F. ein Wert über die komplette Zeitspanne ausgegeben werden. Danach nahm der Tropfen so schnell an Volumen zu, dass er nach circa 120 Sekunden abbriss. Es ist zu erkennen, dass der Wert der Oberflächenspannung sowie die Oberfläche mit zunehmender Luftfeuchte zunehmen. Auch hier ist dieses Verhalten mit der hygroskopischen Eigenschaft der Phosphorsäure zu erklären. Ist die Luftfeuchte höher, kann der Tropfen mehr Wasser in derselben Zeit aufnehmen. Dadurch wird das Volumen erhöht und der Tropfen ändert seine Form. Diese ist jedoch charakteristisch für die Oberflächenspannung. In Abbildung 51 und 52 sind die Verläufe der Oberflächenspannung und der Oberfläche bei Luftfeuchterhöhung dargestellt.

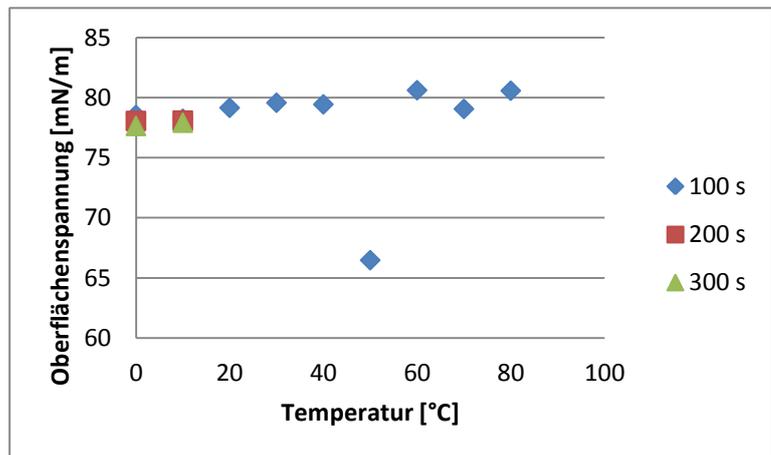


Abbildung 51: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Luftfeuchte.

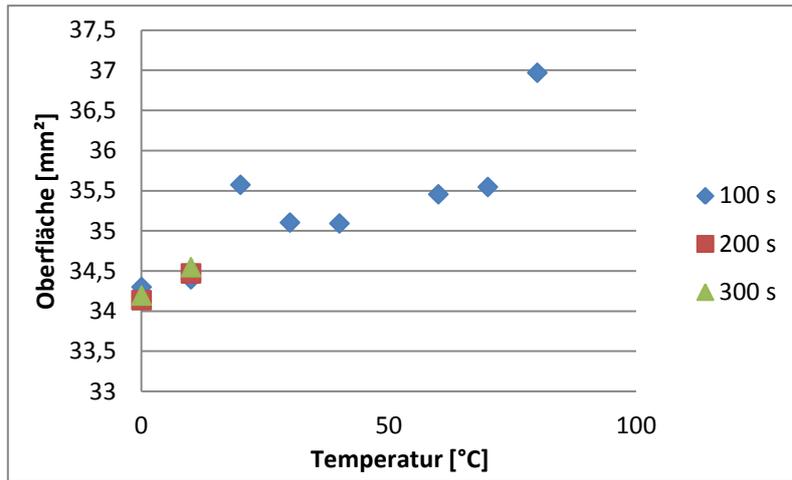


Abbildung 52: Abhängigkeit der Oberfläche von der Luftfeuchte.

8. Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde die Abhängigkeit des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung von Tropfenalter, Temperatur und Luftfeuchte aufgezeigt. Für die beiden Flüssigphasen konnten Unterschiede im Verhalten festgestellt werden, die durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen und hygroskopischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zu erklären sind. Es konnte ebenfalls ein Unterschied bei den Festphasen festgestellt werden, der aufgrund von Oberflächenstruktur - und Beschaffenheit zustande kommt.

Leider konnte beim verwendeten Kontaktwinkelmessgerät die Temperatur die in einer Brennstoffzelle herrscht (ca. 160 °C) nicht erreicht werden. Jedoch kann bei den Messungen bis 70 °C eine klare Tendenz erkannt werden. Mit steigender Temperatur verkleinert sich der Kontaktwinkel über die Zeit aufgrund von Verdampfungseffekten. Die unterschiedlichen Materialien beeinflussen durch ihre unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der Flüssigkeit nur den Anfangskontaktwinkel. Durch die verschiedenen Dicken der Materialien verdampft der Tropfen auf den dünneren Schichtdicken schneller, da er sich näher an der Heizplatte befindet. Ansonsten ähneln sich die Kurvenverläufe bei allen Messungen.

Misst man mit Phosphorsäure, so fällt auf, dass die Messungen auf H2315 und Toray Paper einen anderen zeitlichen Verlauf zeigen, als die Messungen auf anderen Materialien. Der Kontaktwinkel nimmt auf diesen Oberflächen mit der Zeit ab. Die Adhäsion überwiegt und der Tropfen kann durch Oberflächenvergrößerung einen günstigeren Energiezustand einnehmen. Hier ist kein so starkes Verdampfen zu beobachten wie bei Wasser, jedoch ist dieser Effekt auch bei Phosphorsäure nicht zu vernachlässigen. Die Phosphorsäure besteht aus 15 % Wasser, das bei höheren Temperaturen verdampft. Durch diese Wasserabspaltung verliert der Tropfen an Volumen, jedoch macht dies einen geringeren Teil aus als bei Wasser. Es ist zu beobachten, dass der Spreitvorgang auf H 2315 und Toray Paper schneller vonstattengeht, wenn die Temperatur angehoben wird.

Es konnte keine Luftfeuchteabhängigkeit bei der Messung mit Wasser festgestellt werden. Bei Phosphorsäure war auf allen Materialien ein Anstieg des Kontaktwinkels mit der Luftfeuchte festzustellen, was durch die hygroskopische Wirkung der Phosphorsäure erklärt werden kann. Durch Wasseraufnahme vergrößern sich der Tropfen und der Kontaktwinkel.

Bei der Messung der Oberflächenspannung war bei der Wassermessung keine zeitliche Änderung festzustellen. Der gemessene Wert lag im Bereich des Literaturwerts, der bei Standardbedingungen gemessen wurde. Das Tropfenvolumen verkleinerte sich zwar aufgrund von Verdunstungseffekten, dieser Effekt war jedoch nicht stark genug um sich auf die Oberflächenspannung auszuwirken. Erst durch Erhöhung der Temperatur konnte eine so starke Verdunstung erzielt werden, dass sich die Oberflächenspannung aufgrund der Verdunstung änderte. Dieser Effekt war, etwas weniger stark, auch bei Phosphorsäure zu beobachten. Das in der Phosphorsäure vorhandene Wasser verdampft und verringert so die Tropfengröße

Bei der Messung mit unterschiedlichen Luftfeuchten, konnte festgestellt werden, dass bei Wasser keine Abhängigkeit der Oberflächenspannung mit der Luftfeuchte vorliegt.

Bei Phosphorsäure, war zu beobachten, dass sich der Tropfen mit ansteigender Luftfeuchte immer schneller vergrößerte. Durch diese Vergrößerung änderten sich die charakteristische

Form des Tropfens und damit auch die Oberflächenspannung. Hier entsprach ebenfalls der gemessene Wert bei 30 °C ohne Änderung der Luftfeuchte dem Literaturwert.

9. Aussichten

Mit der hier vorgestellten Arbeit ist es möglich eine Aussage über das Benetzungsverhalten von Wasser und Phosphorsäure auf den Materialien einer HT-PEFC zu treffen. Da noch keine vergleichbaren Werte für den Kontaktwinkel zur Verfügung standen, gibt diese Arbeit einen ersten Einblick, wie sich die eingesetzten Flüssigkeiten auf den Oberflächen verhalten. Auch die Temperatur- und die Luftfeuchteabhängigkeit konnte untersucht werden. Allerdings konnte mit dem verwendeten Kontaktwinkelmessgerät die Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle nicht erreicht werden, sodass hier nur Vermutungen über den Verlauf bei höheren Temperaturen geäußert werden können.

Des Weiteren ist nun zu klären, inwiefern das Benetzungsverhalten der Flüssigkeiten mit der Leitfähigkeit und somit mit der erzielten Leistung der Brennstoffzelle zusammenhängen, damit optimale Betriebstemperaturen- und Feuchten eingestellt werden können.

Zusätzlich zum Kontaktwinkel wurde die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten untersucht. Auch hier kann nun eine Aussage über das zeitliche Verhalten und über eine mögliche Temperatur – und Luftfeuchteabhängigkeit gemacht werden. Auch hier sollte die optimale Konfiguration gefunden werden, um die Brennstoffzelle möglichst effizient zu verbessern.

Literaturverzeichnis

- [1] Zeit
<http://www.zeit.de/auto/2012-05/batterie-brennstoffzelle-elektroauto>
(Zugriff am 08.08.2012)
- [2] chemgapedia
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_7/vlu/einfuehrung.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_7/text1c.vscml.html (Zugriff am 13. Juni 2012).
- [3] W. Demtröder; Experimentalphysik 1; 5. Auflage, 184 -189,(2008)
- [4] R. Probst; Physicochemical Hydrodynamics, 2. Auflage, 305-312
- [5] kruss
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/einfuehrung.html> (Zugriff am 13. Juni 2012).
- [6] dorel
http://www.dorel.de/index.php?show=comp_benetzung (Zugriff am 14. Juni 2012).
- [7] R.Wenzel, Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, Industrial Eng. Chem. 28, 988/994, (1936)
- [8] S.Palzer; C. Hiebel; K. Sommer; H. Lechner. Einfluss der Rauigkeit einer Feststoffoberfläche auf den Kontaktwinkel, Chemie Ingenieur Technik 73, 1032-1038, (2001)
- [9] H. Busscher; A. Van Pelt; P. De Boer; H. de Jong; J. Arends; The Effect of Surface Roughness of Polymers on Measured Contact Angles of Liquids, Colloids and Surfaces, 319/331, (1984)
- [10] academic
<http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/420726> (Zugriff am 12. Juli 2012)
- [11] R. Litt; Y. Ameri; R. Wang; R.F. Savinell; J. Wainright, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 548, 313, (1999)
- [12] J.A. Asensio; S. Borrós; P. Gómez-Romero, J. Membr. Sci, 241, 89, (2004)
- [13] Li; J.O. Jensen; R.F. Savinell; N.J. Bjerrum, Prog. Polym. Sci., 34, 449–477, (2009)
- [14] Krüss; Drop Shape Analysis (2002)
- [15] krüss
<http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/kontaktwinkel/messung-des-kontaktwinkels.html> (Zugriff am 21. Juni 2012).
- [16] krüss
<http://www.kruss.de/de/produkte/kontaktwinkel/dsa30.html> (Zugriff am 4. Juli 2012).

- [17] krüss
<http://www.kruss.de/de/produkte/kontaktwinkel/dsa100/zubehoer/temperiersystem-tc40.html> (Zugriff am 4. Juli 2012)
- [18] hydroskript
http://www.hydroskript.de/html/_index.html?page=/html/hykp0301.html
(Zugriff am 06.08.2012)
- [19] T. Takeda, Phys. Chem. 15, 151, (1953)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Intermolekulare Kräfte in Flüssigkeiten und an der Phasengrenze	4
Abbildung 2: Liegender Tropfen auf Festkörper. Kräftegleichgewicht im Dreiphasenpunkt	6
Abbildung 3: Benetzungsverhalten eines Tropfens	8
Abbildung 4: a) Phosphorsäure und b) Diphosphorsäure.	10
Abbildung 5: Struktur von ABPBI.	14
Abbildung 6: Statistische Kontaktwinkelmessung.	16
Abbildung 7: Oberflächenspannung	19
Abbildung 8: DSA 30 der Firma Krüss	20
Abbildung 9: TC 40 mit Wärmeleithaube	21
Abbildung 10: Kontaktwinkel von Wasser auf H2315.	25
Abbildung 11: a) Tropfen 7 und b) Tropfen 8 auf H2315.	26
Abbildung 12: linker und rechter Kontaktwinkel von Tropfen 4 auf H2315.	27
Abbildung 13: Übersicht über die Kontaktwinkel auf den einzelnen Materialien.	29
Abbildung 14: Wasser auf H2315 bei 0 % r.F.	31
Abbildung 15: Zeitliches Verhalten von Wasser auf H2315 bei 0 % r.F. und verschiedenen Temperaturen.	31
Abbildung 16: Wasser auf H2315 CX 165 bei 0% r.F.	32
Abbildung 17: Wasser auf Toray Paper bei 0 % r.F.	32
Abbildung 18: Wasser auf Toray Paper bei 0 % r.F.	32
Abbildung 19: Wasser auf Gasdiffusionselektrode bei 0% r.F.	33
Abbildung 20: Wasser auf ABPBI bei 0% r.F.	33
Abbildung 21: Wasser auf ABPBI bei 0 % r.F.	34
Abbildung 22: Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten.	35
Abbildung 23: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf H2315.	36
Abbildung 24: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf H2315 CX 165.	37
Abbildung 25: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf Toray Paper.	37
Abbildung 26: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf einer GDE.	37
Abbildung 27: Luftfeuchteabhängigkeit von Wasser auf ABPBI.	38
Abbildung 28: Verlauf des Kontaktwinkels von Phosphorsäure.	39
Abbildung 29: Verlauf des Kontaktwinkels von Phosphorsäuretropfen auf H2315.	40
Abbildung 30: Verlauf des Kontaktwinkels von Phosphorsäuretropfen auf ABPBI.	40
Abbildung 31: Phosphorsäure auf H2315.	42
Abbildung 32: Phosphorsäure auf H2315 CX 165.	42
Abbildung 33: Phosphorsäure auf Toray Paper.	43
Abbildung 34: Phosphorsäure auf GDE.	43
Abbildung 35: Phosphorsäure auf ABPBI.	43
Abbildung 36: Vergleich Phosphorsäure auf Toray Paper bei 0 und 20 % r.F.	44
Abbildung 37: Phosphorsäure auf H2315.	45
Abbildung 38: Phosphorsäure auf H2315 CX 165.	46
Abbildung 39: Phosphorsäure auf Toray Paper.	46
Abbildung 40: Phosphorsäure auf GDE.	47
Abbildung 41: Phosphorsäure auf ABPBI.	47
Abbildung 42: Verlauf der Zeitabhängigkeitsmessung.	49
Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser.	50
Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der Oberfläche von Wasser.	50
Abbildung 45: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Luftfeuchte.	52

Abbildung 46: Abhängigkeit der Oberfläche von der Luftfeuchte.	52
Abbildung 47: Verlauf der Zeitabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure.....	53
Abbildung 48: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur.	54
Abbildung 49: Abhängigkeit der Oberfläche von der Temperatur.....	54
Abbildung 50: Phosphorsäure bei 50 °C und 20 % r.F.....	55
Abbildung 51: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Luftfeuchte.....	56
Abbildung 52: Abhängigkeit der Oberfläche von der Luftfeuchte.	57

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswertemethoden der Kontaktwinkelmessung.....	18
Tabelle 2: Messwerte der Messung bei Umgebungsbedingungen.....	27
Tabelle 3: Messwerte von Wassertropfen auf PTFE.....	29
Tabelle 4: Messwerte der Temperaturabhängigkeitsmessung bei 0 % r.F.....	30
Tabelle 5: Messwerte zur Temperaturabhängigkeit bei 20 % r.F.	34
Tabelle 6: Messwerte zur Luftfeuchteabhängigkeit.	36
Tabelle 7: Messwerte bei Umgebungsbedingungen.	38
Tabelle 8: Messwerte von Phosphorsäure auf PTFE.....	41
Tabelle 9: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäuretropfen bei 0 % r.F.	41
Tabelle 10: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäuretropfen bei 20 % r.F.....	44
Tabelle 11: Luftfeuchteabhängigkeitsmessung von Phosphorsäuretropfen.	45
Tabelle 12: Zeitabhängigkeitsmessung von Wasser.....	48
Tabelle 13: Temperaturabhängigkeitsmessung von Wasser bei 0 % r.F.	49
Tabelle 14: Temperaturabhängigkeitsmessung von Wasser bei 20 % r.F.....	51
Tabelle 15: Luftfeuchteabhängigkeitsmessung von Wasser.	51
Tabelle 16: Zeitabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure.....	53
Tabelle 17: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure bei 0% r.F.	54
Tabelle 18: Temperaturabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure bei 20 % r.F.....	55
Tabelle 19: Luftfeuchteabhängigkeitsmessung von Phosphorsäure.	56