

**Einflüsse der zyklischen Frost-Tau-Wechselbelastung
auf die Membran-Elektroden-Einheit in PEM-Brennstoffzellen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und
Verfahrenstechnik der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Stanislav Gorelkov
aus
Kharkiv
(Ukraine)

Erste Gutachterin: Univ.-Prof. Dr. Angelika Heinzl
Zweiter Gutachter: Univ.-Prof. Dr. Harry Hoster
Tag der mündlichen Prüfung: 28 Februar 2023

Kurzfassung

Das Gefrieren von Wasser innerhalb poröser Medien kann infolge der Eisbildung eine Änderung der Materialstruktur hervorrufen. Da bei PEMBZ nach dem Abschalten eine gewisse Restwassermenge insbesondere innerhalb der porösen MEA-Komponenten zurückbleibt, erfüllen diese die Voraussetzungen für eine mögliche Schädigung im Falle einer Frostbelastung. Dadurch kann es zu einer Beschleunigung der naturgemäßen Degradation der betroffenen Einzelmaterialien kommen und somit die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle reduziert werden.

Aus den Vorgaben des US-amerikanischen Energieministeriums lässt sich ableiten, dass Brennstoffzellen und ihre Materialien ein wiederholtes Absenken auf Minustemperaturen von bis zu -40°C unbeschadet und ohne einen signifikanten Leistungsabfall überstehen sollten. Derzeit existiert jedoch kein allgemein anerkanntes Prüfverfahren, das eine Beurteilung der Frostbeständigkeit von PEMBZ bzw. ihrer Einzelkomponenten erlaubt. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur zahlreiche Frostprüfungen mit zum Teil stark voneinander abweichenden Randbedingungen, was sich wiederum in einer großen Varianz der Untersuchungsergebnisse widerspiegelt und die Ableitung der zugrunde liegenden Schadensmechanismen erschwert. Somit ist auf diesem Gebiet noch weiterer Forschungsbedarf gegeben.

Unter Berücksichtigung des aktuellen Theorie- und Forschungsstandes wurden in dieser Arbeit die Einflüsse einer *zyklischen Frost-Tau-Wechselbelastung* auf die Leistungsfähigkeit und Degradation von Membran-Elektroden-Einheiten und deren Einzelkomponenten untersucht. Das Ziel hierbei war ein besseres Verständnis über die frostinduzierten Schadensmechanismen und -phänomene zu gewinnen. Verwendet wurden dabei MEA-Materialien und Materialsysteme neuerer sowie älterer Generation. Diese wurden zunächst in ZBT-Standardstacks (1; 5 Zellen) verbaut und nach erfolgter Inbetriebnahme unter gleichen Randbedingungen einer wiederholten Frostbelastung in der Klimakammer unterzogen. Zur Beschleunigung der schädigenden Wirkung der frostinduzierten Einflüsse wurden die Parameter der Klimakammer so gewählt, dass ein Worst-Case-Szenario dargestellt werden konnte. Dabei sind in erster Linie eine Minimaltemperatur von -40°C und eine langsame Abkühl-/Auftaurate von 10 K/h zu nennen. Die letztere begünstigt die Wassertransporte, während der FTW-Belastung wodurch größere Wasseransammlungen entstehen und somit infolge der Eisbildung stärkere Schädigung der MEA-Materialien zu erwarten ist. Zusätzlich, zur Sicherstellung einer maximalen Restwassermenge nach dem Abschalten der Stacks, wurde bewusst auf ein Spülen der Zellen mit trockenem Gas verzichtet, wodurch sich darin eine große Menge an Produktwasser gemäß der letzten Betriebstemperatur befindet. Die Bewertung der Auswirkung der FTW Belastung erfolgte mittels *in situ* Analyse der Stacks (UI-Kennlinie, CV, EIS) und der *ex situ* Analyse der MEA-Materialien (optisch, Hg-Porosimetrie). Um die frostinduzierten Schäden von den herstellungs- und betriebsbedingten Defekten trennen zu können, wurden neben der Untersuchung der Einzelmaterialien im Ausgangszustand auch die MEA-Komponenten aus den identisch aufgebauten und betriebenen, jedoch unbefrostenen Referenzstacks analysiert und bewertet.

Danksagung

Ich möchte mich zuallererst bei meiner Dissertationsbetreuerin, Professorin Heinzl, für ihre unermüdliche Unterstützung und Ermutigung während des gesamten Prozesses, und insbesondere während dessen Abschlussphase, bedanken. Ihre Weisheit, Geduld und Kompetenz haben mir geholfen die Arbeit zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen.

Weiter möchte ich mich bei meinem Zweitgutachter, Herrn Professor Hoster, bedanken. Seine Bereitschaft, mich bei meiner Forschungsarbeit zu unterstützen, hat entscheidend dazu beigetragen, dass ich mein Ziel erreichen konnte.

Mein Dank gilt auch meinem guten Freund Dr. Ivan Radev, der mir immer zur Seite stand, wenn ich Unterstützung benötigte. Sein Eifer und sein Engagement, mir bei meiner Arbeit zu helfen, selbst an Wochenenden, waren äußerst wertvoll. Seine detaillierten Anmerkungen und zahlreichen Ratschläge haben mir insbesondere bei der Bewertung der Ergebnisse elektrochemischer Messungen geholfen.

Ebenfalls bedanke ich mich bei meiner Kollegin Frau Dr. Susanne Palecki, die mir bei der Entwicklung meiner Dissertation geholfen hat.

Ich möchte mich auch bei allen anderen ZBT-Kollegen und Studenten bedanken, die bei meiner Forschungsarbeit mitgewirkt haben.

Ein großer Dank geht an meine Freunde: Vitali Steinhauer, Verena Lukasek, Simon Erbach, Sebastian Tigges, Denis Sladkov und Dimitri Nemov, die sich stets für die Fortschritte und Ergebnisse interessiert haben und einfach immer für mich da waren.

Ich danke auch meiner lieben Freundin, Jess, für die zahlreichen Gespräche, die mir Kraft und Zuversicht gegeben haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie, die in schwierigen Zeiten immer an meiner Seite war und hinter mir gestanden hat, bedanken. Ihre Ermutigung war von unschätzbarem Wert für meine akademische Reise.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Danksagung	II
Inhaltsverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Polymer-Elektrolytmembran (PEM) Brennstoffzelle	3
2.1 Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle	3
2.2 Komponenten der PEM-Brennstoffzelle.....	6
2.2.1 MEA: Polymer-Elektrolytmembran (PEM)	8
2.2.2 MEA: Katalysatorschicht	11
2.2.3 MEA: Gasdiffusionsschicht.....	13
2.2.4 MEA: Herstellung	14
2.3 Porensysteme und Gefügestrukturen von MEA-Schichten	15
2.4 Stofftransportprozesse (PEM) und Wasserhaushalt (PEMBZ)	17
2.5 Alterungs- und Degradationsmechanismen einer PEMBZ.....	19
3 Frostinduzierte Belastungen bei porösen Materialien und MEA-Komponenten (PEMBZ)	23
3.1 Wasser in porösen Werkstoffen und dessen Gefrierverhalten	23
3.2 Mikroeislinnen-Modell nach SETZER.....	25
3.3 Frostinduzierte Lastfälle bei PEMBZ.....	27
3.4 Gefrierverhalten des Porenwassers innerhalb der MEA-Schichten (Literatur)	28
3.5 Frostprüfverfahren und Schadensbilder bei PEMBZ	31
3.5.1 Frostprüfverfahren und Einflussparameter bei PEMBZ.....	31
3.5.2 Frostinduzierte Schadensbilder der MEA-Schichten.....	35
3.6 Phänomenologische Beschreibung der ablaufenden Prozesse während eines Frost-Tau Zyklus innerhalb einer MEA.....	41
3.7 Maßnahmen zur Schadensvermeidung bei PEMBZ.....	43
4 Analysemethoden	46
4.1 Ex situ Analysemethoden.....	46
4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie	46
4.1.2 Konfokalmikroskopie (3D).....	46
4.1.3 Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie)	47
4.1.4 Infrarot-Screening.....	48
4.2 In situ Analysemethoden	49
4.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinie	49
4.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	50
4.2.3 Zyklovoltammetrie	53
5 Prüflinge und Teststände	55
5.1 Verwendete MEAs und ihre Einzelkomponenten.....	55

5.2	Stacks.....	56
5.3	Teststände.....	57
6	Untersuchung des Frostverhaltens von PEMBZ und ihren Komponenten.....	59
6.1	Vorgehensweise zur Untersuchung des Frostverhaltens von MEAs.....	59
6.2	Aufbau, Inbetriebnahme und <i>in situ</i> Vermessung der Stacks	59
6.3	Frostbelastung der Stacks	61
6.4	Abbruchkriterien und Schadensanalyse.....	64
7	In situ Analyse untersuchter Stacks und ex situ Analyse verwendeter MEAs vor und nach der FTW-Belastung.....	65
7.1	In situ Analyse untersuchter Einzelzeller vor und nach der FTW-Belastung	65
7.1.1	MEA-Typ A/C: Leistungsdaten, EIS- und CV-Messungen	65
7.1.2	MEA-Typ B: Leistungsdaten, EIS- und CV-Messungen	71
7.2	Ex situ Analyse verwendeter MEA-Materialien vor und nach der FTW-Belastung.....	77
7.2.1	REM-Untersuchungen der MEA-Materialien im Ausgangszustand	77
7.2.2	Porosimetrische Analyse (MIP) der verwendeten GDL-Materialien im Ausgangszustand	82
7.2.3	MEA Typ A/C: optische Untersuchung frostinduzierter Schadensbilder	85
7.2.4	MEA-Typ A/C: porosimetrische Analyse verwendeter GDL-Materialien.....	92
7.2.5	MEA-Typ B: optische Untersuchungen frostinduzierter Schadensbilder.....	96
7.2.6	MEA-Typ B: porosimetrische Analyse des Schichtverbundsystems	104
7.3	Untersuchungen zum Einfluss der Ausrichtung der thermischen Isolierung während der FTW-Belastung.....	107
7.3.1	Frost- bzw. Schmelzfront mittels Thermoelemente im ZBT-Standardstack..	107
7.3.2	Einfluss der Ausrichtung der therm. Isolierung auf die Leistungsfähigkeit der 5-Zeller und Degradation der MEA-Komponenten (Typ A).....	110
8	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Literaturverzeichnis	118

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Beispiel der Polarisationskurve (UI-Kennlinie) einer PEMBZ mit der Aufteilung dieser in charakteristische Bereiche (elektrokinetisch, ohmsch, diffusionskontrolliert).....	5
Abbildung 2.2: Prinzipskizze der Komponenten eines BZ-Einzelzellers	6
Abbildung 2.3: Bipolarhalbplatte aus kohlenstoffbasiertem Compound-Material im ZBT-Design; links: Gasverteilerstruktur; rechts: Kühlstruktur (Flüssigkühlung)	7
Abbildung 2.4: Prinzipskizze der Komponenten einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA)	8
Abbildung 2.5: chemische Struktur verschiedener PFSA-basierten Membranen [17]	9
Abbildung 2.6: Das Modell eines Netzwerks aus ionischen Clustern für Nafion®-Membran [21]	10
Abbildung 2.7: Protonentransport in einer Polymer-Elektrolytmembran [24]	10
Abbildung 2.8: 3-Phasen-Grenze bestehend aus der Gasphase sowie elektronen- und protonenleitenden Phase (HOR)	12
Abbildung 2.9: Mikroskopische Aufnahme eines MEA-Querschnitts sowie die zugehörige Prinzipskizze des Zweischichtsystems einer GDL bestehend aus makroporösem Trägermaterial (Faserstruktur) und der mikroporösen Schicht (MPL).....	13
Abbildung 2.10: Porengrößenverteilung einer mittels Hg-Druckporosimetrie gemessenen Membran-Elektroden-Einheit (Komplettsystem, GDE)	15
Abbildung 2.11: Prinzipskizze der Transportprozesse in der PEMBZ im Zellbetrieb.....	18
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Wasserhaushalts einer PEMBZ mit befeuchteten Reaktanden (Anode und Kathode) im laufenden Zellbetrieb.....	19
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Mikroeilinsen-Modells nach SETZER [111]	26
Abbildung 3.2: Temperatur-Zeit-Verlauf frostinduzierter Lastfälle bei PEMBZ; links: Kaltstart, rechts: Frost-Tau-Wechselbelastung	27
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Gefrier-Auftau-Zyklus-Prüfungen für PEMBZ-Systeme mit einer Lager- oder Betriebstemperatur unter 0°C (entworfen in Anlehnung an die Beschreibung in DIN EN 62282-2-100; VDE 0130-2-100; 2019-02) [131] ..	31
Abbildung 3.4: Eislinnenbildung innerhalb einer MEA nach HE und MENCH [163]	40
Abbildung 3.5: Phänomene und Prozesse beim Gefrier- und Tauverhalten des innerhalb einer PEMBZ verbleiben Restwassers während einer Frost-Tau-Wechselbelastung auf Basis der Beobachtungen aus der Literatur, eigenen Untersuchungen [143] sowie unter Berücksichtigung der Theorie poröser Medien	41
Abbildung 3.6: Mögliche Stellen für Wasseransammlungen am Beispiel einer BPHP im ZBT-Design	42
Abbildung 3.7: Ohmscher Leitwert von Nafion®117 als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Wassergehalten bei 30°C (durch WANG ET AL. [92] überarbeitete Version von THOMPSON ET AL. [117])	44
Abbildung 4.1: IR-Screening (Messprinzip)	48
Abbildung 4.2: Diagrammtypen bei der Impedanz-Messung: Nyquist-Diagramm (links), Bode-Diagramm (rechts).....	50
Abbildung 4.3: Qualitative Zuordnung der frequenzabhängigen BZ-Vorgänge im Nyquist-Diagramm	51
Abbildung 4.4: Elektrisches Ersatzschaltbild für eine PEMBZ zur quantitativen Bewertung der Impedanz-Spektren	52

Abbildung 4.5: Typisches Voltammogramm einer PEMBZ mit den zugehörigen Oxidations- und Reduktionsvorgängen. Aufgenommen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1}	53
Abbildung 5.1: Design des verwendeten ZBT-Standardstacks bestehend aus einer Einzelzelle	56
Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des verwendeten Teststands	57
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der verwendeten Vorgehensweise zur Untersuchung des Frostverhaltens von PEMBZ und ihren Einzelkomponenten	59
Abbildung 6.2: Beispiel einer Einfahrprozedur zur Konditionierung von MEAs.....	60
Abbildung 6.3: Prinzipskizze: allseitiger Temperaturangriff bei einem großen Stack.....	62
Abbildung 6.4: Thermisch isolierter Stack im ZBT-Design mit verschiedenen Varianten der Isolierung (links: <i>in-plane</i> ; rechts: <i>through-plane</i>) zur Realisierung eines eindimensionalen Wärmetransports.....	62
Abbildung 6.5: Für die Frostbelastung der Stacks verwendeter Frost-Tau-Wechsel-Zyklus	63
Abbildung 7.1: Gegenüberstellung der UI-Kennlinien der Referenzstacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ A (links) und C (rechts) im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einem Betrieb von 30h (rot); Stöchiometrie An/Ka: 1,5/4; $T_{\text{Betrieb}} = 80^\circ\text{C}$; RH (An/Ka): 100%; $p_{\text{Betrieb}} = \text{Umgebung}$	66
Abbildung 7.2: Gegenüberstellung der UI-Kennlinien der untersuchten Stacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ A (links) und C (rechts) im konditionierten Zustand und nach einer FTW-Belastung von 25 FTW-Zyklen; Stöchiometrie An/Ka: 1,5/4; $T_{\text{Betrieb}} = 80^\circ\text{C}$; RH (An/Ka): 100%; $p_{\text{Betrieb}} = \text{Umgebung}$	66
Abbildung 7.3: Stackspannungen (obere Reihe) und die zugehörige Spannungsabnahme (untere Reihe) für die Stacks mit der MEA-Typ A (links) und C (rechts) bei verschiedenen Stromdichten aus unterschiedlichen Bereichen der UI-Kennlinie (OCV; elektrokinetisch: 0.05 Acm^{-2} ; ohmsch: $0,7 \text{ Acm}^{-2}$; 1.5 Acm^{-2}) in den einzelnen Stadien der FTW-Belastung.....	67
Abbildung 7.4: Impedanz-Messungen für die Stacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ A und C bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ und $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ im konditionierten Zustand (schwarz) und nach verschiedenen FTW-Zyklen.....	68
Abbildung 7.5: Datenfitting der gemessenen Impedanz-Spektren (Nyquist) für Stacks mit MEA-Typ A und Typ C; Rohm: ohmscher Widerstand der Zelle (inkl. Membranwiderstand); R1/R2: anoden- bzw. kathodenseitiger Ladungstransportwiderstand; W1-R: Diffusionswiderstand (Kathode)	68
Abbildung 7.6: CV-Messungen für die Stacks mit MEA Typ A und Typ C im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (rot); Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s ; Ausschnitt.....	70
Abbildung 7.7: Abnahme der ECSA nach verschiedenen FTW-Zyklen für die Stacks (Einzelzeller) mit MEA Typ A und Typ C bestimmt aus den gemessenen Voltammogrammen im Bereich der Wasserstoffadsorption	71
Abbildung 7.8: Gegenüberstellung der UI-Kennlinien mit MEA-Typ B. Links: Referenzstack im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einem Betrieb von 30h (rot). Rechts: untersuchter Stack im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einer FTW-Belastung von 15 FTW (rot).....	72
Abbildung 7.9: Stackspannungen (links) und der zugehörige Spannungsabfall (rechts) des Stacks mit MEA des Typ B bei verschiedenen Stromdichten aus unterschiedlichen	

Bereichen der UI-Kennlinie (OCV; elektrokinetisch: 0.05 A cm^{-2} ; ohmsch: $0,5 \text{ A cm}^{-2}$; 0.8 A cm^{-2}) nach verschiedenen FTW-Zyklen	73
Abbildung 7.10: Impedanzmessungen für den Stack (Einzelzeller; Typ B) bei $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ im eingefahrenen Zustand und in den unterschiedlichen Stadien der FTW-Belastung..	74
Abbildung 7.11: Datenfitting der gemessenen Impedanz-Spektren (Nyquist) für MEA-Typ B; Rohm: ohmscher Widerstand der Zelle (inkl. Membranwiderstand); R_1/R_2 : anoden- bzw. kathodenseitiger Ladungstransportwiderstand; W_1-R : Diffusionswiderstand (Kathode)	74
Abbildung 7.12: CV-Messungen für den Stack vom Typ B im eingefahrenen Zustand (schwarz) und nach einer FTW-Belastung von 15 Zyklen (rot)	75
Abbildung 7.13: CV-Messungen (links) für den Stack vom Typ B im eingefahrenen Zustand und nach einer FTW-Belastung von 15 Zyklen (vertikal transponiert) sowie Abnahme der ECSA (rechts) bei unterschiedlichen Stadien der FTW-Belastung für die Stacks (Einzelzeller) mit dem MEA-Typ B	76
Abbildung 7.14: REM-Aufnahmen des makroporösen Substrats der verwendeten GDL-Materialien im Ausgangszustand bei verschiedenen Vergrößerungen. Obere Reihe: GDL-Material Typ V (Kohlenstoffvlies); untere Reihe: GDL-Material Typ P (Kohlenstoffpapier)	78
Abbildung 7.15: REM-Aufnahmen der mikroporösen Schicht (MPL) der verwendeten GDL-Materialien im Ausgangszustand bei verschiedenen Vergrößerungen. Obere Reihe: Typ V; untere Reihe: Typ P	79
Abbildung 7.16: REM-Aufnahmen: Gegenüberstellung der makroporösen Substrate des gleichen Typs (Kohlenstoffpapier) für GDL-Material vom Typ P und MEA-Typ B anhand REM-Aufnahmen im Ausgangszustand	80
Abbildung 7.17: REM-Aufnahmen der kathoden- und der anodenseitigen Katalysatorschicht der verwendeten CCM (Draufsicht) bei verschiedenen Vergrößerungen. Obere Reihe: Anodenseite; untere Reihe: Kathodenseite	80
Abbildung 7.18: REM-Aufnahme des Querschnitts des untersuchten CCM-Systems im Ausgangszustand; Hohlräume und Defekte zwischen der verstärkten Membran und der kathodenseitigen Katalysatorschicht.....	81
Abbildung 7.19: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen Defekte des verwendeten CCM-Systems; links: Hohlräume zwischen Membran und CL; rechts: Riss der CL auf der der Membran zugewandten Seite	81
Abbildung 7.20: Porositäten der verwendeten Materialien im Ausgangszustand auf Basis der Quecksilberintrusion (Hg-Porosimetrie)	83
Abbildung 7.21: Differenzielle Porengrößenverteilung der verwendeten Schichtverbundsysteme; GDL Materialien: Typ P (schwarz) und Typ V (rot), GDE-System: MEA-Komplettsystem (blau), CCM-System (grün).....	84
Abbildung 7.22: (<i>links</i>) Kumulative Porenvolumenverteilung der verwendeten Materialsysteme; GDL-Materialien: Typ P (schwarz) und Typ V (rot), GDE-System: MEA-Komplettsystem (blau), CCM-System (grün); (<i>rechts</i>) die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung.....	84
Abbildung 7.23: REM-Aufnahmen der makroporösen Schicht des GDL-Materials vom Typ V nach einem Betrieb von ca. 30h (a: Kathode) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (b: Kathode, c: Anode).....	86
Abbildung 7.24: Kontaktwinkel des beidseitig vermessenen GDL-Materials vom Typ V (MPL; makroporöse Schicht) im Ausgangszustand (neu) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen im Stack mit einer zwischenzeitlichen Inbetriebnahme	86

Abbildung 7.25: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen makroporösen Schicht (Kohlenstoffvlies; Typ V) mit einer Vielzahl an gebrochenen Kohlenstofffasern nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen bei verschiedenen Vergrößerungen.....	87
Abbildung 7.26: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen mikroporösen Schicht (MPL) mit durchgedrückten Kohlenstofffasern (a) und einer durchstochenen MPL (b) nach einer FTW-Belastung von 35 Zyklen bei verschiedenen Vergrößerungen.....	87
Abbildung 7.27: REM-Aufnahmen der mikroporösen Schicht (MPL) des GDL-Materials vom Typ V nach einem Betrieb von ca. 30h ohne Frostbelastung (a) und nach einer FTW-Belastung von 65 Zyklen (b: Kathode; c: Anode); unteres Drittel der MEA	88
Abbildung 7.28: REM-Aufnahmen der Katalysatorschicht der untersuchten CCM (aus MEA-Typ A) nach einem Betrieb von ca. 30h (a) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (b: Kathode; c: Anode); unteres Drittel der MEA	88
Abbildung 7.29: REM-Aufnahmen der abgelösten Katalysatorschicht (MEA-Typ A; unteres Drittel) nach 25 FTW-Zyklen bei einem gekippten Probensteller; Verschiedene Darstellungen desselben Probenbereichs: (a) Oberflächentopografie (Sekundärelektronen); (b) Materialkontrast (Rückstreuelektronen)	89
Abbildung 7.30: Schematische Darstellung der abgeleiteten frostinduzierten Schädigung auf der Kathodenseite beim verwendeten CCM-System (MEA-Typ A)	90
Abbildung 7.31: REM-Aufnahmen der anoden- (a) und kathodenseitigen (b) Katalysatorschicht der untersuchten CCM (MEA-Typ C) nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen; gekippter Probensteller	91
Abbildung 7.32: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen MPL ((a), GDL Typ P) und der dazugehörigen Katalysatorschicht (b) der MEA-Typ C nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen.....	91
Abbildung 7.33: Porositäten auf Basis der Quecksilberintrusion des GDL-Materials vom Typ V im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 35 bzw. 65 Zyklen	92
Abbildung 7.34: Differenzielle Porengrößenverteilung des GDL-Materials vom Typ V (MEA-Typ A) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 35 (blau) bzw. 65 Zyklen (grün)	93
Abbildung 7.35: (<i>links</i>) Kumulative Porenvolumenverteilung für das GDL-Material vom Typ V (MEA-Typ A) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 35 (blau) bzw. 65 Zyklen (grün); (<i>rechts</i>) die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung.....	93
Abbildung 7.36: Porositäten auf Basis der Quecksilberintrusion des GDL-Materials vom Typ P im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen; bei den belasteten Materialien handelt es sich um die kathodenseitigen GDL-Materialien.....	94
Abbildung 7.37: Differenzielle Porengrößenverteilung des GDL-Materials vom Typ P (MEA-Typ C) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (blau); bei den belasteten Materialien handelt es sich um die kathodenseitigen GDL-Materialien	95
Abbildung 7.38: (<i>links</i>) Kumulative Porenvolumenverteilung für das GDL-Material vom Typ P (MEA-Typ C) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (blau); (<i>rechts</i>) die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung	96

Abbildung 7.39: Fotoaufnahmen: MEA-Typ B (GDE-System) nach einem Betrieb von 30 Stunden (a) und nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen (b)	97
Abbildung 7.40: IR-Screening Aufnahmen der ausgebauten MEAs des Typs B nach einem Betrieb von 30 Stunden (a; Zelle#1) und einer FTW-Belastung von 30 Zyklen (b; Zelle#1 und Zelle#5)	98
Abbildung 7.41: Fotoaufnahmen (Draufsicht) der einzelnen anodenseitigen MEA-Schichten (MEA-Typ B) nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen; a: makroporöses Substrat (Kohlenstoffpapier), b: MPL mit der darauf aufgebracht CL, c: randverstärkte Membran	99
Abbildung 7.42: REM-Aufnahmen des kathodenseitigen GDL-Materials (MEA-Typ B) nach einer FTW-Belastung von 11 Zyklen; <i>rechts</i> : Frosthebungen im Bereich der Kanäle; <i>links</i> (vergrößerte Darstellung): Rissausbildung entlang der Stegkante, Übergangszone: Steg/Kanal	99
Abbildung 7.43: Schematische Darstellung des MEA-Schichtverbundsystems im verpressten Zustand zur Verdeutlichung lokal unterschiedlicher Bedingungen innerhalb der Einzelmaterialien hinsichtlich der Druckverteilung und der sich daraus resultierenden mechanischen Belastung in der Übergangszone zwischen dem Steg- und Kanalbereich (Stegkante) [41].....	100
Abbildung 7.44: Konfokalmikroskopische Aufnahmen des kathodenseitigen GDL-Materials (MEA-Typ B) im z. T. eingefrorenen Zustand zur Verdeutlichung von Eislinienbildung innerhalb des makroporösen Substrates im Kanalbereich; Echtfarbbild (<i>links</i>) mit dem zugehörigen Falschfarbbild (<i>rechts</i>)	100
Abbildung 7.45: REM-Aufnahmen der kathoden- und anodenseitigen CL/MPL der untersuchten MEA (Typ B) nach einer FTW-Belastung von 11 Zyklen aus dem unteren MEA-Drittel; obere Reihe: Anode, untere Reihe: Kathode	101
Abbildung 7.46: REM-Aufnahmen: Schäden der Einzelschichten durch gebrochene Kohlenstofffasern bzw. deren spitzen Enden; MEA (Typ B) nach einer FTW-Belastung von 11 Zyklen; (a): durchstochene MPL (Ka); (b): durchstochene CL (An); (c): durchstochene MPL (Ka), vergrößert.....	101
Abbildung 7.47: Konfokalmikroskopische Aufnahmen der kathodenseitigen Katalysatorschicht der MEA-Typ B (Stegbereich) mit den zugehörigen 3D-Darstellungen; <i>links</i> : MPL/CL nach einer Inbetriebnahme von ca. 30 h; <i>rechts</i> : MPL/CL nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen.....	102
Abbildung 7.48: Fotoaufnahmen (Draufsicht) der kathodenseitigen Katalysatorschicht der untersuchten MEA (Typ B, GDE-System) nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen	102
Abbildung 7.49: REM-Aufnahmen der abgelösten katalytischen Schicht frostbelasteter MEAs (Typ B, GDE-System) an der Anode und der Kathode aus dem unteren MEA-Drittel; (a) anodenseitige CL, (b) Membranoberfläche der Kathodenseite, (c) kathodenseitige CL.....	103
Abbildung 7.50: REM-Aufnahmen der frostbelasteten kathoden- und anodenseitigen CL; Schadensbild: Eislinienabdruck.....	104
Abbildung 7.51: Porositäten (gesamt) auf Basis der Quecksilberintrusion der untersuchten MEAs (Typ B, GDE-System) im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 15 bzw. 30 Zyklen.....	104
Abbildung 7.52: Differenzielle Porengrößenverteilung der untersuchten MEAs (Typ B; GDE-System) im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 15 bzw. 30 Zyklen	105

Abbildung 7.53: Kumulative Porenvolumenverteilung der untersuchten MEAs (Typ B; GDE-System) im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 15 bzw. 30 Zyklen (links) und die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung (rechts)	106
Abbildung 7.54: Temperaturmessungen während der FTW-Belastung (erster Zyklus) in der Klimakammer (KK) und im Stack (MEA-Typ B) nach einer erfolgten Inbetriebnahme. Einbringung der TE (unteres Stackdrittel) über die seitliche Bohrung der jeweiligen BPHP (Ka). Messungen an der Oberfläche der GDL im Kanalbereich in den Zellen: #01, #03 und #05. Ausrichtung der Isolierung: <i>through-plane</i> ; nur eine Seite (s.o.) offen; Frostangriff über Zelle#01; (a): Vergrößerte Darstellung (Ausschnitt)	107
Abbildung 7.55: Temperaturmessungen (Ausschnitt) im unteren Drittel des Stacks (MEA-Typ B; GDE-System) während der Abkühlung; 3 aufeinanderfolgende FTW-Zyklen (a: 1. Zyklus; b: 2. Zyklus; c: 3. Zyklus) ohne zwischenzeitliche Inbetriebnahme	108
Abbildung 7.56: Temperaturmessungen (Ausschnitt) im unteren Stackdrittel (MEA-Typ B; Zelle#03) während der Abkühlung; TE im Stack an der Oberfläche der kathodenseitigen GDL; Belastungsintervall: 1 FTW-Zyklus mit jeweils einer zwischenzeitlichen Inbetriebnahme; losgelöst von der Zeitachse nebeneinander aufgetragen.....	109
Abbildung 7.57: Temperaturmessungen (Ausschnitt) im unteren Stackdrittel (MEA-Typ A; Zelle#03) während der Abkühlung; Thermoelement außen an der BPHP (Ka); Belastungsintervall: 5 FTW-Zyklen mit zwischenzeitlicher Inbetriebnahme; (a): FTW#06 bis #10, (b): FTW#16 bis #20, (c): FTW#61 bis #65; losgelöst von der Zeitachse nebeneinander aufgetragen.....	110
Abbildung 7.58: UI-Kennlinien der Stacks (5-Zeller) mit MEA-Typ A im eingefahrenen Zustand (schwarz) und nach 35 FTW-Zyklen (rot); <i>links</i> : in-plane Ausrichtung der Isolierung; <i>rechts</i> : through-plane Ausrichtung der Isolierung; Stöchiometrie An/Ka: 2/2; $T_{\text{Betrieb}} = 70^{\circ}\text{C}$; RH (An/Ka): 100%; $p_{\text{Betrieb}} = \text{Umgebung}$	111
Abbildung 7.59: Spannungsabnahme für die Stacks (5-Zeller) mit MEA-Typ A bei verschiedenen Stromdichten aus unterschiedlichen Bereichen der UI-Kennlinie (OCV; elektrokinetisch: 0.04 Acm^{-2} ; ohmsch: $0,7 \text{ Acm}^{-2}$; 1.3 Acm^{-2}) in den einzelnen Stadien der FTW-Belastung; <i>links</i> : in-plane Ausrichtung der Isolierung; <i>rechts</i> : through-plane Ausrichtung der Isolierung	111
Abbildung 7.60: Spannungsabnahme der Einzelzellen bei $0,7 \text{ Acm}^{-2}$ (obere Reihe) und 1.3 Acm^{-2} (untere Reihe) in unterschiedlichen Stadien der FTW-Belastung <i>links</i> : in-plane Ausrichtung der Isolierung; <i>rechts</i> : through-plane Ausrichtung der Isolierung	112
Abbildung 7.61: IR-Screening Aufnahmen frostbelasteter MEAs (Typ A) nach 35 FTW-Zyklen; therm. Isolierung (Ausrichtung): through-plane.....	113
Abbildung 7.62: IR-Screening Aufnahmen frostbelasteter MEAs (Typ A) nach 35 FTW-Zyklen; therm. Isolierung (Ausrichtung): in-plane	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Enthalpien, Zellspannungen und thermodynamische Wirkungsgrade einer BZ-Reaktion für flüssiges und gasförmiges Produktwasser	4
Tabelle 2.2: Porengrößenspektren (Porendurchmesser) einzelner MEA-Schichten mit Einteilung nach Literaturangaben	15
Tabelle 3.1: Variationen innerhalb der Randbedingungen bei Frostprüfungen von PEMBZ bzw. ihren Einzelkomponenten aus der Literatur (Auszug)	32
Tabelle 3.2: Einflussgrößen, Parameter sowie Vorgehensweisen, welche die Restwassermenge und somit die Frostschädigung beeinflussen können	34
Tabelle 3.3: Frostinduzierte Schadensbilder, deren Ursprung und Auswirkungen bei MEAs sowie ihren Einzelkomponenten	36
Tabelle 5.1: Komponenten und Schichtdicken verwendeter GDLs gemäß Datenblättern	55
Tabelle 5.2: Übersicht verwendeter Schichtsysteme	56
Tabelle 6.1: Betriebsparameter während der Inbetriebnahme und Vermessung der Stacks verschiedener Größe	60
Tabelle 6.2: Verwendete <i>ex situ</i> Messmethoden entsprechend deren Einsatzes bei den jeweiligen MEA-Komponenten	64
Tabelle 7.1: Porenbereiche in Anlehnung an Poreneinteilung nach SETZER [183]	82

Abkürzungsverzeichnis

BPHP	Bipolarhalbplatte
BZ	Brennstoffzelle
CCM	catalyst coated membrane
CL	Katalysatorschicht
CV	Zyklovoltammetrie
DOE	Department of Energy
ECSA	elektrochemisch aktive Oberfläche
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FTW	Frost-Tau-Wechsel
GDL	Gasdiffusionslage
GDE	Gasdiffusionselektrode
HFR	Hochfrequenzwiderstand
HOR	Wasserstoffoxidation
IR	Infrarot
KK	Klimakammer
MEA	Membran-Elektroden-Aufbau
MIP	Hg-Porosimetrie
MPL	Mikroporöse Schicht
MPS	Makroporöses Substrat
OCV	offene Zellspannung, Leerlaufspannung

ORR	Sauerstoffreduktion
PEM	Polymerelektrolytmembran
PFSA	Perfluorsulfonsäuren
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGB	Radius-Gefrierpunkt-Beziehung
RH	Relative Luftfeuchtigkeit
UDE	Universität Duisburg-Essen

1 Einleitung

Die Endlichkeit fossiler bzw. kohlenstoffhaltiger Ressourcen sowie eine stark umweltbelastende Umwandlung dieser in brauchbare Energieformen (z.B. Elektrizität, Wärme etc.) unter Verwendung konventioneller Technologien sind zwei gewichtige Gründe, welche eine beschleunigte Energiewende unabdingbar machen. Laut Bundesministerium für Umwelt ist allein der Verkehrssektor für ca. 20 Prozent der Treibhausgasemissionen in Deutschland verantwortlich [1]. Um die vereinbarten Minderungsziele für Treibhausgase¹ für die kommenden Jahre erreichen zu können, ist daher eine grundlegende Verkehrswende erforderlich [2]. Hierbei geht es insbesondere um die Implementierung alternativer Antriebskonzepte im Transportsektor mit dem vorrangigen Ziel den Verbrennungskraftmotor abzulösen. Zwei solcher zukunftsweisenden Alternativen stellen Batterie- sowie Brennstoffzellensysteme dar und werden im Automotivbereich unter dem Begriff Elektromobilität zusammengefasst. Auch wenn diese oft als Konkurrenz gesehen werden, belegt die Studie des Jülicher Instituts für Energie- und Klimaforschung (IEK-3), dass Stärken beider Schlüsseltechnologien für eine erfolgreiche Verkehrswende erforderlich sind [3]. Vor diesem Hintergrund bieten viele Autohersteller batterieelektrische Fahrzeuge an, welche jedoch (aktuell) aufgrund limitierter Reichweiten (bis ca. 500 km) und langer Ladezeiten derzeit nicht allen relevanten Anwendungsgebieten gerecht werden können. Abhilfe können Brennstoffzellenfahrzeuge schaffen, welche dagegen auf konventionelle Weise und nur innerhalb weniger Minuten betankt werden können. Die erreichbaren Reichweiten hierbei sind durch die Kapazität des Druckbehälters bzw. die speicherbare Wasserstoffmenge limitiert. Beispielsweise erreicht der Anfang 2018 vorgestellte Hyundai NEXO eine Reichweite von bis zu 756 km bei einer Tankzeit von unter 5 Minuten [4]. Da jedoch die für die Brennstoffzellenantriebe notwendige Infrastruktur aktuell noch fehlt, wurde im Jahr 2015 die sogenannte H₂MOBILITY GmbH als übergeordnete Betriebsgesellschaft ins Leben gerufen. Mittels Bündelung relevanter Kompetenzen durch Gesellschafter aus Gas-, Mineralöl- und Automobilindustrie² mit Unterstützung der Automobilindustrie³ sowie Beratung seitens der NOW⁴ soll in Deutschland in den nächsten Jahren ein Wasserstofftankstellen-Netz entstehen [5]. Zum aktuellen Zeitpunkt (Februar 2023) wurden bereits 93 H₂-Taktstellen eröffnet.

Zur Realisierung einer weitreichenden Vermarktung von Polymer-Elektrolytmembran (PEM) - Brennstoffzellensystemen, insbesondere in dem Verkehrssektor, bedarf es dennoch weiterer intensiver Grundlagen-, Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Die hierfür relevanten technischen Zielvorgaben sind in dem letzten Bericht des US-amerikanischen Energieministeriums (Department of Energy, DOE) zusammengefasst [6]. Neben der Reduzierung der Systemkosten, welche sich unter anderem durch den Einsatz edelmetallbasierter Katalysatoren (Platin, Ruthenium) in Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) ergeben, ist vor allem die Langzeitstabilität dieser Systeme über ihre gesamte Nutzungsdauer sicherzustellen. Ein wichtiger Punkt hierbei ist die Frostbeständigkeit der Brennstoffzellen bzw. ihrer Komponenten zu garantieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Einflüsse der *zyklischen Frost-Tau-Wechselbelastung* auf die Leistungsfähigkeit und Degradation der Membran-Elektroden-Einheiten und deren Einzelkomponenten untersucht, mit dem Ziel, anhand der entstandenen Schadensbilder ein besseres Verständnis über die frostinduzierten

¹ weitgehende Treibhausgasneutralität bis zum Jahr 2050 in Deutschland

² Air Liquide, Daimler, Linde, OMV, Shell und TOTAL

³ BMW, Honda, Hyundai, Toyota und Volkswagen

⁴ NOW: Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie

Schadensmechanismen und -phänomene gewinnen zu können. Dabei finden MEA-Materialien und Materialsysteme der neueren und der älteren Generation Verwendung.

Um diesen Zielen Rechnung zu tragen, werden zunächst die verwendeten MEA-Materialien im Ist-Zustand sowohl optisch mittels Rasterelektronen- und Konfokalmikroskopie als auch hinsichtlich ihrer Struktureigenschaften mittels Hg-Porosimetrie untersucht. Anschließend werden die geprüften MEAs in den Zellen bzw. Stacks (ZBT-Design) eingebaut, konditioniert und mittels elektrochemischer *in situ* Messmethoden (UI-Kennlinie, CV, EIS) vermessen. Zur Simulation einer frostinduzierten Temperaturbelastung unter Laborbedingungen werden nachfolgend die Prüflinge thermisch isoliert und in einer Klimakammer platziert. Nach einer erfolgreichen Belastung wird die Erfassung der aktuellen Leistungscharakteristik durch eine weitere Untersuchung im Teststand durchgeführt. Diese Vorgehensweise wird in Anlehnung an das festgelegte Prüfprotokoll solange wiederholt bis die hinterlegten Abbruchbedingungen eingetreten sind. Letztendlich werden die belasteten MEAs ausgebaut und einer Schadensanalyse unterzogen. Hierbei werden *ex situ* Messmethoden verwendet, welche bereits bei der Untersuchung des Ausgangszustandes der Materialien und deren Systeme zum Einsatz kamen.

2 Grundlagen der Polymer-Elektrolytmembran (PEM) Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle (BZ) ist ein galvanisches Element, welches die chemisch gespeicherte Energie eines Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Nutzwärme umwandelt. Mit diesem Energiewandler können im Vergleich zu konventionellen Wärmekraftmaschinen, welche durch den Carnot-Kreisprozess limitiert sind, höhere Wirkungsgrade (bis zu 60%) bei niedrigen Temperaturen erreicht werden. Das Prinzip der BZ-Technologie beruht auf der räumlichen Trennung der Reaktanden durch einen elektronisch isolierenden jedoch zugleich ionisch leitenden Elektrolyten, wobei als Energieträger ein wasserstoffhaltiges Medium und als Oxidationsmittel reiner Sauerstoff oder auch Luftsauerstoff verwendet wird. Die Art des Elektrolyten bestimmt den Typ der Brennstoffzelle. In diesem Zusammenhang werden Brennstoffzellen, bei welchen eine Polymer-Elektrolytmembran (PEM) zum Einsatz kommt entsprechend als PEM - Brennstoffzellen bezeichnet. PEMBZ weisen ein breites Einsatzfeld auf und werden dank ihrer zahlreichen Vorteile als eine vielversprechende Zukunftstechnologie angesehen. Zu diesen Vorteilen zählen eine hohe Leistungsdichte, eine niedrige Arbeitstemperatur (unter 100°C) und ein hervorragendes Start-Stopp-Verhalten. Aus diesen Gründen haben insbesondere die großen Akteure der Automobilbranche diese Technologie ins Visier genommen und unternehmen erhebliche Anstrengungen ihren aktuellen Entwicklungsstand weiter zu verbessern.

2.1 Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle

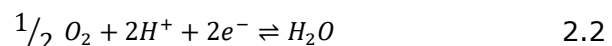
Zur Beschreibung der Funktionsweise der PEMBZ in diesem Abschnitt werden die Quellen [7], [8] und [9] verwendet.

Bei PEMBZ fungiert eine dünne protonenleitende Polymer-Elektrolytmembran als eine elektronisch isolierende räumliche Trennung zwischen der Kathoden- und der Anodenreaktion. Dies ermöglicht eine Kontrolle über die beiden Teilreaktionen, die Wasserstoffoxidation (HOR)⁵ an der Anode sowie die Sauerstoffreduktion (ORR)⁶ an der Kathode. Dabei wandern die an der Anodenseite entstehenden Protonen (H⁺) auf direktem Wege durch die Membran zur Kathode. Die abgespaltenen Elektronen nehmen den Weg des geringsten Widerstands über den äußeren Stromkreis. Auf diese Weise bewegen sich diese aufgrund der Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden arbeitsverrichtend zur Kathode. Die nachfolgenden chemischen Reaktionsgleichungen zeigen beide Teilreaktionen (2.1, 2.2) und die Redoxreaktion (Gesamtreaktion)(2.3):

Anodische Teilreaktion (Oxidation):



Kathodische Teilreaktion (Reduktion):



Redoxreaktion:



Durch die kathodenseitige Rekombination der Ladungsträger unter Einbeziehung des Sauerstoffmoleküls entsteht als einziges Reaktionsprodukt Wasser. Für die angegebene chemische Reaktionsgleichung (2.3) lässt sich mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

⁵ Wasserstoffoxidation: *engl.* hydrogen oxidation reaction, HOR

⁶ Sauerstoffreduktion: *engl.* oxygen reduction reaction, ORR

unter isothermen Bedingungen die freie Reaktionsenthalpie ΔG bestimmen. Hierbei wird die Reaktionsenthalpie ΔH um die während der Gesamtreaktion übertragenen Wärme als Produkt aus der absoluten Temperatur (T) und der Reaktionsentropie (ΔS) reduziert zu:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad 2.4$$

Zusammen mit dem FARADAYSCHEN Gesetz - der Beziehung zwischen der elektrischen Ladung und Energie - kann somit die maximal erreichbare Spannung der Zelle im Gleichgewichtszustand, die sogenannte reversible Zellspannung U_{rev} zu

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad 2.5$$

bestimmt werden. Hierbei steht z für die Anzahl der an den elektrochemischen Reaktionen beteiligten Elektronen und F für die Faraday-Konstante. Auf die gleiche Weise lässt sich aus der Reaktionsenthalpie die sogenannte thermoneutrale Zellspannung, die auch als Heizwertspannung U_{th} bezeichnet wird, bestimmen. Dieser Spannungswert repräsentiert laut dem Energieerhaltungssatz den Grenzwert der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion und wird zur Bestimmung des thermodynamischen Wirkungsgrads η_{rev} einer Brennstoffzelle verwendet:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} \quad 2.6$$

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der reversiblen Spannung lassen sich durch die Nernst-Gleichung (2.7) beschreiben, wobei Index „0“ die Größen im Standardzustand ($T^0 = 298,15 \text{ K}$; $p_0 = 1,013 \text{ bar}$) darstellt.

$$U_{rev} = U_{rev}^0 + \frac{(T - T^0)\Delta S^0}{2F} - \frac{RT^0 \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)}{2F} \quad 2.7$$

Je nach Aggregatzustand des Produktwassers variiert der Wert der Reaktionsenthalpie und wird bei gasförmigem Wasser als Heizwert (unterer Heizwert, ΔH_u) und bei flüssigem Wasser als Brennwert (oberer Heizwert, ΔH_o) bezeichnet. Somit lassen sich mit den jeweiligen Stoffeigenschaften der Edukte und Produkte alle zuvor erläuterten Größen berechnen. Die nachfolgende Tabelle 2.1 stellt eine Zusammenfassung dieser Größen (für den Standardzustand) dar.

Tabelle 2.1: Enthalpien, Zellspannungen und thermodynamische Wirkungsgrade einer BZ-Reaktion für flüssiges und gasförmiges Produktwasser

ZUSTAND DES PRODUKTWASSERS	ΔH^0	ΔG^0	U_{th}^0	U_{rev}^0	η_{rev}^0
	<i>kJ/mol</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>V</i>	<i>V</i>	<i>%</i>
flüssig	-285,8	-237,3	1,48	1,23	83,0
gasförmig	-241,8	-228,6	1,25	1,18	94,5

In der Realität können die berechneten Spannungswerte aufgrund der verlustbehafteten Prozesse innerhalb der Brennstoffzelle nicht erreicht werden. Somit fällt die tatsächlich resultierende Klemmspannung deutlich niedriger aus. Im stromlosen Zustand, bei welchem die Klemmspannung als Leerlaufspannung oder auch offene Zellspannung (OCV)⁷ bezeichnet wird, sind diese Verluste auf das an der Kathode entstehende Mischpotential zurückzuführen. Dieses stellt das Resultat aus den gleichzeitig ablaufenden Oxidations- (Platinkatalysator, Kohlenstoff, Verunreinigungen) sowie Reduktionsprozessen (Sauerstoff) dar. Der Elektronendurchtritt durch die Elektrolytmembran wie auch die Permeation der gasförmigen Reaktanden (H_2 , O_2) können zusätzlich zu diesen Verlusten beitragen. Aufgrund der Molekülgröße ist hierbei jedoch hauptsächlich die Wasserstoffpermeation⁸ relevant. Mittels dieser Prozesse lässt sich die Güte der idealerweise gasdichten und elektronisch isolierenden Membran bereits im stromlosen Zustand bewerten.

Für den Spannungsabfall einer Brennstoffzelle im Betrieb ist grundsätzlich die Überlagerung folgender Verlustmechanismen verantwortlich: Durchtrittsüberspannung, Ohmsche Verluste sowie Diffusionsüberspannung. Diese können am besten mit Hilfe der sogenannten Polarisationskurve bzw. UI-Kennlinie verdeutlicht werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Grundsätzlich werden solche Strom-Spannungs-Kurven zur Charakterisierung des Leistungsverhaltens von Brennstoffzellen verwendet.

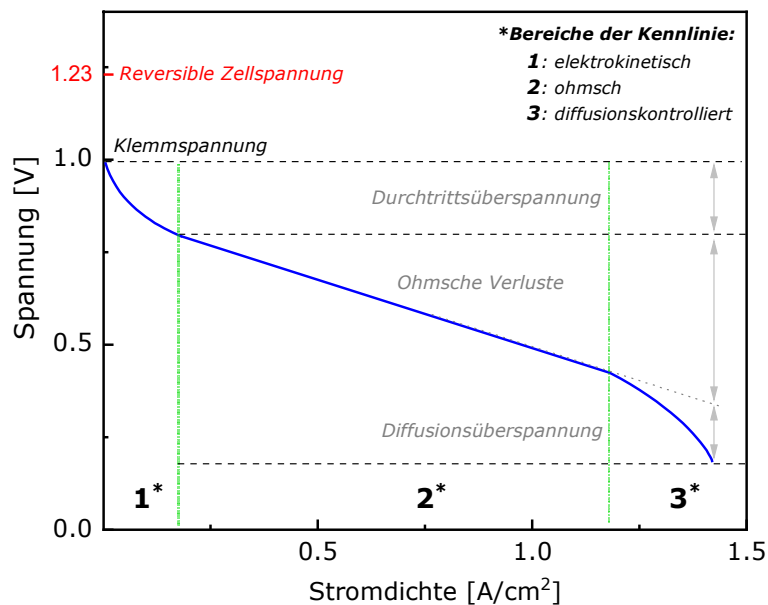


Abbildung 2.1: Beispiel der Polarisationskurve (UI-Kennlinie) einer PEMBZ mit der Aufteilung dieser in charakteristische Bereiche (elektrokinetisch, ohmsch, diffusionskontrolliert)

Die zuvor erwähnten Verluste können den einzelnen Bereichen der Kennlinie zugewiesen werden (s. Abbildung 2.1). Im belasteten Zustand wird mit zunehmender Stromdichte zuerst der sogenannte elektrokinetische Bereich der UI-Kennlinie (s. Abbildung 2.1: 1*) erreicht. Dieser ist maßgeblich durch die Vorgänge an den Elektroden bestimmt. Die hierbei entstehenden Überspannungen hängen von den Eigenschaften des Katalysators, der Größe der katalytisch aktiven Oberfläche sowie der verwendeten Polymer-Elektrolytmembran ab. Die Ursache für den Spannungsabfall in diesem Bereich der UI-Kennlinie ist eine begrenzte Geschwindigkeit beim Elektronendurchtritt, die sich bei geringer Stromdichten an der

⁷ Offene Zellspannung: engl. open circuit voltage, OCV

⁸ engl. fuel crossover

Phasengrenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode einstellt. Hauptsächlich ist dafür die stark irreversible Sauerstoffreduktion, welche im Vergleich zur Wasserstoffoxidation eine deutlich geringere Austauschstromdichte (tausendfach kleiner) besitzt, verantwortlich [10]. Der resultierende Gesamtverlust wird hierbei als Durchtrittsüberspannung bezeichnet.

Mit steigender Stromdichte wird der Verlauf der Kennlinie zunehmend durch die elektrischen Material- und Kontaktwiderstände der miteinander verbundenen BZ-Komponenten bestimmt. Gemäß dem ohmschen Gesetz steigt der Spannungsabfall proportional zur Stromdichte an und weist demnach ein lineares Verhalten auf, was besonders deutlich im Ohmschen Bereich der Kennlinie zu erkennen ist (s. Abbildung 2.1: 2*). Für den größten Teil des Materialwiderstands ist die Polymer-Elektrolytmembran verantwortlich. Da dieser jedoch eine starke Feuchteabhängigkeit besitzt, kann hierdurch die Steigung des Kennlinienverlaufs beeinflusst werden. Die Verluste, die in diesem Bereich der UI-Kennlinie dominieren, werden als Ohmsche Verluste bezeichnet.

Bei hohen Stromdichten ist ein charakteristisches Abknicken der Kennlinie zu verzeichnen (s. Abbildung 2.1: 3*). Die Ursache für die Überspannungen in diesem Bereich ist der unzureichende Stofftransport zur katalytisch aktiven Oberfläche, welcher durch die limitierte Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in den Elektroden beschränkt ist. Dies führt zur Verarmung der Reaktionspartner an der Katalysatoroberfläche und spiegelt sich entsprechend in einem Spannungsabfall wider. Die Verluste in diesem Bereich werden als Diffusionsüberspannung bezeichnet. Weiterhin sind in diesem überwiegend diffusionskontrollierten Bereich größere Wassermengen, welche bei hohen Stromdichten generiert werden, problematisch.

Um die erforderlichen Spannungswerte für die jeweiligen technischen Anwendungen zu gewährleisten, werden einzelne Zellen in Reihe geschaltet. Hierbei ergeben sich die sogenannten Brennstoffzellenstapel (Stacks), welche je nach Anwendung aus hunderten von Zellen bestehen können.

2.2 Komponenten der PEM-Brennstoffzelle

Die Komponenten einer PEMBZ umfassen hauptsächlich Membran-Elektroden-Einheit (MEA)⁹, Bipolarhalbplatten (BPHP), Stromabnehmer sowie Endplatten. Der prinzipielle Aufbau einer Einzelzelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

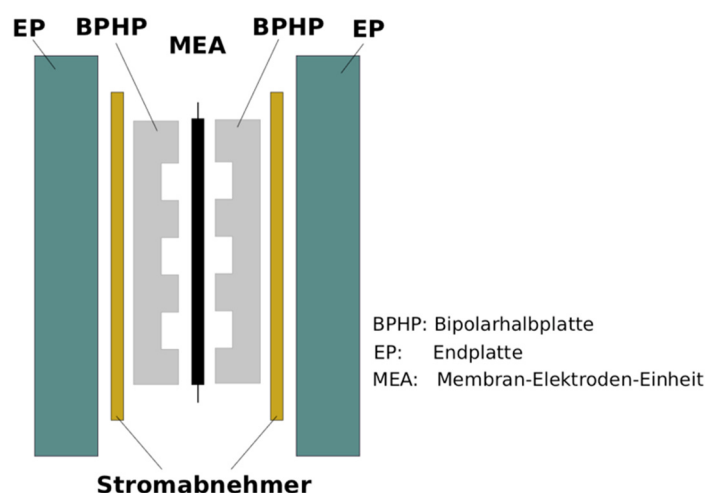


Abbildung 2.2: Prinzipskizze der Komponenten eines BZ-Einzelzellers

⁹ Membran-Elektroden-Einheit: *engl.* membrane electrode assembly, MEA

Um eine gute Kontaktierung der jeweiligen Komponenten untereinander zu gewährleisten, werden diese beim Aufbau des Stacks miteinander verpresst. Dies wird zumeist über die geeigneten Schraubverbindungen sowie Endplatten realisiert. Die Stromabnehmer sorgen für die Abnahme des erzeugten elektrischen Stroms. Des Weiteren zählen Bipolarhalbplatten zu den wichtigsten Komponenten einer Brennstoffzelle. Eine BPHP im ZBT-Design ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

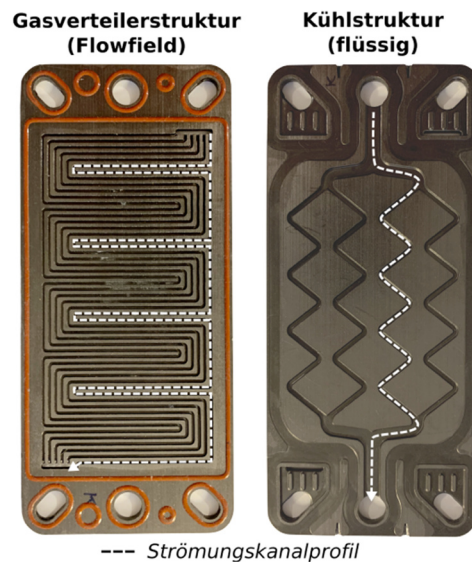


Abbildung 2.3: Bipolarhalbplatte aus kohlenstoffbasiertem Compound-Material im ZBT-Design; links: Gasverteilerstruktur; rechts: Kühlstruktur (Flüssigkühlung)

Die BPHP verfügen über die integrierten Gasverteilerstrukturen (Flowfields), die der MEA zugewandt sind (s. Abbildung 2.3). Auf diese Weise werden zum einen die Reaktanden homogen über die katalytisch aktive Oberfläche der MEA verteilt und zum anderen das Produktwasser sowie die nicht verbrauchten Reaktionsgase zum Auslass befördert. Die Geometrie sowie die Anordnung der Kanäle spielen hierbei eine wichtige Rolle für die Effizienz der Gasverteilung, den Austrag des generierten Produktwassers und die Druckverteilung über der MEA (Anpressfläche). Somit haben BPHP einen direkten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer BZ [11]. Die Rückseite einer BPHP wird zumeist mit einer weiteren Struktur zur Kühlung der Zelle mit einem Kühlmedium (flüssig oder gasförmig) versehen. Der Aufbau einer typischen Brennstoffzelle ist planar. Ihr Leistungsvermögen lässt sich mit der Größe der katalytisch aktiven Oberfläche skalieren. Um hierbei ein optimales Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu realisieren, muss die Plattendicke möglichst gering sein. Des Weiteren, um dem Brennstoffzellenbetrieb gerecht zu werden, müssen BPHP aus einem Material gefertigt werden, welches sowohl eine gute elektrochemische sowie mechanische Stabilität als auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Aus diesem Grund werden zur Herstellung von BPHP überwiegend graphit- und metallbasierte Werkstoffe verwendet. Die letzteren müssen hierbei jedoch zusätzlich mit einer korrosionsbeständigen Beschichtung versehen werden [12, 13]. Aufgrund von Gewichts-, Volumen- sowie Kostenvorteilen in der Serienproduktion sind metallische BPHP insbesondere für den Automotivbereich attraktiv.

Aufgrund ihrer zahlreichen Funktionen wird die MEA oft als das Herzstück einer Brennstoffzelle bezeichnet. Grundsätzlich kann diese als ein Verbundsystem funktionaler Schichten angesehen werden. Bei PEMBZ setzt sich dieses Schichtverbundsystem aus einer Polymer-Elektrolytmembran, den Gasdiffusionsschichten (GDL)¹⁰ sowie den anoden- und

¹⁰ Gasdiffusionsschicht: *engl.* gas diffusion layer, GDL

kathodenseitigen Katalysatorschichten (CL)¹¹ zusammen. Der prinzipielle Aufbau einer MEA ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

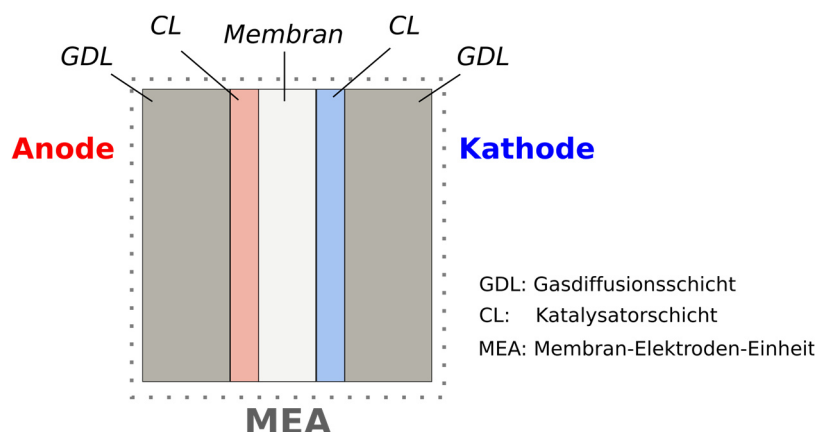


Abbildung 2.4: Prinzipskizze der Komponenten einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Da die MEA bzw. ihre Einzelkomponenten im Fokus der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit stehen, werden sie im Einzelnen und ausführlich in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

2.2.1 MEA: Polymer-Elektrolytmembran (PEM)

In PEMBZ werden ionenleitende, polymere Werkstoffe (PFSA¹²) als Membranen eingesetzt. Eine der Primäraufgaben der Polymer-Elektrolytmembranen ist es die Protonen (H^+) von Anode zur Kathode zu leiten, wobei sie auch weiteren Funktionen und Anforderungen gerecht werden müssen. Zum einen, wie zuvor erläutert, trennen sie die Reaktionspartner räumlich voneinander und müssen dabei sowohl elektronisch isolierend als auch gasdicht sein. Zum anderen werden sie als Trägersubstrate für die katalytischen Beschichtungen bei der Herstellung von MEA-Schichtsystemen verwendet (Abschnitt 2.1). Darüber hinaus, um die geforderte Lebensdauer von PEMBZ erreichen zu können, welche beispielsweise im automobilen Bereich bei einigen tausend Stunden liegt [6], müssen die PFSA-Membranen eine hinreichende Langzeitstabilität im Hinblick auf die thermische, chemische sowie mechanische Belastungen gewährleisten können [14].

Der wohl bekannteste Vertreter dieser polymeren Werkstoffe trägt den Handelsnamen Nafion[®] und wurde von der Firma DuPont im Jahre 1966 patentiert [15]. Seit dieser Zeit werden sowohl seine Weiterentwicklung durch die intensiven Forschungsanstrengungen begleitet als auch seine Eigenschaften untersucht. Eine in diesem Zusammenhang zu erwähnende Übersichtsstudie über die wichtigen wissenschaftlichen Arbeiten bis 2004 wurde von MAURITZ und MOORE publiziert [16]. Den momentanen Stand der Forschung wie auch die Zukunftsperspektiven von PFSA-Materialien spiegelt die im Jahr 2017 veröffentlichte detaillierte Übersichtsstudie von KUSOGLU und WEBER wider [17].

Trotz einiger inzwischen kommerziell verfügbaren Alternativen anderer Hersteller bleibt Nafion[®] der am meisten verwendete Feststoffelektrolyt für die elektrochemischen Energiewandlersysteme. Der Grund dafür ist seine mechanisch stabile und chemisch inerte Polymermatrix, welche den besonderen Anforderungen einer PEMBZ gerecht wird. Seine chemische Struktur besteht prinzipiell aus hydrophilen Sulfonsäuregruppen ($-SO_3H$), welche an die Seitenketten des hydrophoben PTFE-Grundgerüsts¹³ gebunden sind [18].

¹¹ Katalysatorschicht: *engl.* catalyst layer, CL

¹² PFSA: *engl.* perfluorinated sulfonic-acid

¹³ PTFE: Polytetrafluorethylen

Die chemische Struktur verschiedener PFSA-basierten Membranen ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

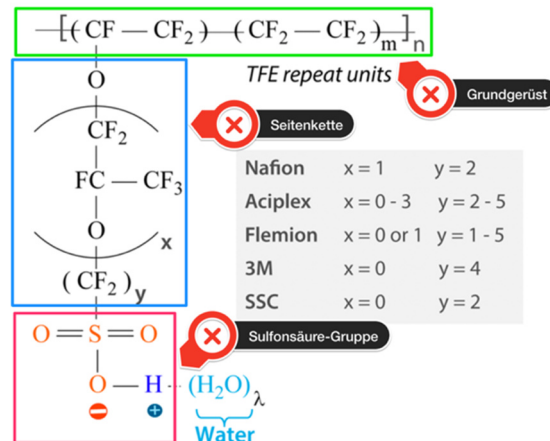


Abbildung 2.5: chemische Struktur verschiedener PFSA-basierten Membranen [17]

Hierbei liegt der Unterschied der einzelnen Materialien in der Länge ihrer Seitenketten sowie des Grundgerüsts wie auch in der Anzahl und dem Abstand dieser Seitenketten voneinander. Sowohl die Länge als auch die chemische Beschaffenheit der Seitenketten sind für die charakteristischen Eigenschaften einer PFSA-Membran verantwortlich [19].

Wasseraufnahme von Polymer-Elektrolytmembranen

Wie bereits erwähnt, besteht die Morphologie einer PFSA-Membran aus mechanisch stabilen hydrophoben und ionenleitenden hydrophilen Komponenten. Die hieraus resultierende Phasentrennung ist für deren einzigartige Transportfähigkeit verantwortlich. Das Wasser spielt dabei die entscheidende Rolle. Der Wassergehalt einer PFSA-Membran wird durch die Anzahl der an die Sulfonsäuregruppe (-SO₃H) gebundenen Wassermoleküle bestimmt und als λ bezeichnet (s. 2.8).

$$\lambda = \frac{H_2O}{SO_3^-} \quad 2.8$$

Bei Wasseraufnahme wird durch das Quellen der Polymermatrix die Mikroporosität erhöht. Dabei bildet sich ein sogenanntes *Netzwerk aus ionischen Clustern*¹⁴ aus, welches für den Protonentransport verantwortlich ist. Das Modell zur Beschreibung dieses Netzwerks für Nafion® wurde bereits Anfang der achtziger Jahre von GIERKE und HSU vorgestellt [20, 21]. Dieses ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Dabei werden die ionischen Cluster als sphärische Hohlräume (hydrophile Poren), welche über Kanäle miteinander verbunden sind, beschrieben.

¹⁴ Netzwerk aus ionischen Clustern: engl. cluster-network

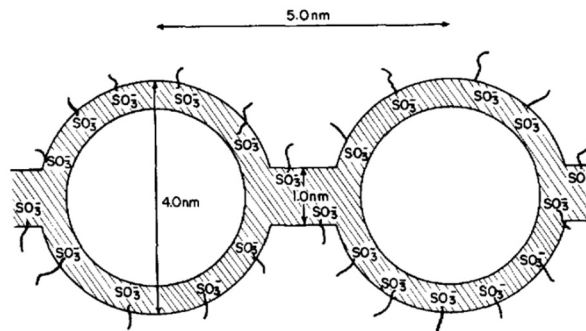


Abbildung 2.6: Das Modell eines Netzwerks aus ionischen Clustern für Nafion®-Membran [21]

Protonentransport von Polymer-Elektrolytmembranen

Um eine gute Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten, müssen die PFSA-Membranen immer ausreichend befeuchtet sein. Hierbei werden die sich in den Clustern befindenden Protonen hydratisiert [22, 23]. Die entstehenden Hydronium-Ionen (H_3O^+) lösen sich von den sulfonierten Seitenketten des Rückgrats und stehen somit dem Transportvorgang als Ladungsträger zur Verfügung. Eine Prinzipskizze des Protonentransports in einer Polymer-Elektrolytmembran ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

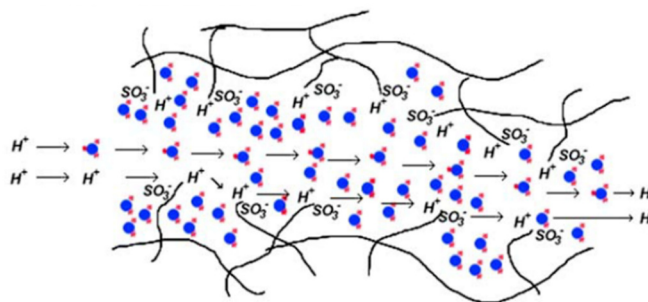


Abbildung 2.7: Protonentransport in einer Polymer-Elektrolytmembran [24]

Die wasserabweisende Oberfläche der Clusterwände unterstützt den Transportvorgang. Die Protonenleitfähigkeit ist hierbei stark von der Menge des aufgenommenen Wassers abhängig. In diesem Zusammenhang lässt sich der Protonentransport durch zwei Mechanismen beschreiben, den *Grotthus-* und den *Vehicle-Mechanismus*. Beim Grotthus-Mechanismus erfolgt der Protonentransport durch eine Serie von bindungsbrechenden bzw. bindungsbildenden Schritten [25]. Die zwingende Voraussetzung hierfür ist jedoch eine ausreichende Befeuchtung der Membran. In einem solchen Fall ist eine schnelle Reorientierung von Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle möglich [26, 27]. Somit ist der Grotthus-Mechanismus bei hohen Befeuchtungsgraden dominant. Bei einem geringen Wassergehalt bzw. einem nicht vollständig ausgebildeten Wassernetzwerk ist hauptsächlich der Vehicle-Mechanismus für den Protonentransport verantwortlich [17]. Dieser beschreibt die Beziehung zwischen der Beweglichkeit (Mobilität) von Protonen und der molekularen Diffusion. Hierbei wandern die hydratisierten Protonen (H_3O^+) aufgrund von Potentialdifferenzen zur Kathodenseite. Die Wassermoleküle lagern sich dabei als Hydrathüllen an und werden somit dank dem elektroosmotischen Fluss mitgeführt. Die molekulare Diffusion beim Vehicle-Mechanismus ist die geschwindigkeitsbestimmende Komponente [28].

Darüber hinaus ist die Protonenleitfähigkeit einer PFSA-Membran eine temperaturabhängige Größe und steigt entsprechend der Arrhenius-Gleichung mit steigender Temperatur [29, 30].

Wasserarten innerhalb Polymer-Elektrolytmembranen

Das durch die Membran aufgenommene Wasser setzt sich aus *freien* und *gebundenen* Anteilen zusammen [31, 32]. Die letzteren werden in das *chemisch gebundene* und *chemisch lose (schwach) gebundene* Wasser unterteilt. Beim chemisch gebundenen Wasser handelt es sich um das Wasser dessen Moleküle sich direkt an der Clusterwand befinden und demnach eine starke Wechselwirkung mit dem Polymerrückgrat bzw. dessen ionischen Gruppen (SO_3^-) haben. Aufgrund der Nähe zum hydratisierten Proton (H_3O^+) sind diese Wassermoleküle stark polarisiert und in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Die Moleküle des chemisch lose gebundenen Wassers hingegen befinden sich auf den äußeren Hydrathüllen der Hydronium-Ionen und weisen einen größeren Abstand zu den Clusterwänden auf. Demnach ist die Wechselwirkung dieser Moleküle mit dem Rückgrat deutlich schwächer. Das *freie* Wasser befindet sich im Kern eines Ionenclusters bzw. in seiner Nähe und weist grundsätzlich eine gute Beweglichkeit der Wassermoleküle auf. Aufgrund der verschiedenen Mobilität der Wassermoleküle einzelner Wasserarten, weisen diese auch unterschiedliches Gefrierverhalten auf. Dies wird in Kapitel 3 näher erläutert.

Dicke von Polymer-Elektrolytmembranen

Die Dicken der aktuell kommerziell verfügbaren Polymere-Elektrolytmembranen liegen zwischen 10 - 100 μm . Da die ionische Leitfähigkeit einige Größenordnungen unter der elektrischen liegt, spiegelt sich eine Reduzierung der Membrandicke grundsätzlich in einem geringen Materialwiderstand wider. Dies wiederum resultiert in einer verbesserten Leistungsfähigkeit einer BZ. Die praktisch anwendbaren Materialstärken ergeben sich jedoch aus einer Reihe limitierender Faktoren sowie Anforderungen an das Material, welche eine angestrebte Reduzierung der Membrandicke erschweren. Zum einen haben sehr dünne Membranen keine ausreichende mechanische Stabilität für den Langzeiteinsatz, wodurch sich unter gewissen Bedingungen zum Teil nach einer kurzen Betriebszeit Risse und Löcher bilden können. Zum anderen kann es auch bei defektfreien Membranen zum Gasdurchbruch (vgl. Abschnitt 2.1) kommen. Dieser wird grundsätzlich mit kleiner werdender Membrandicke begünstigt [33]. Darüber hinaus ist bei den hauchdünnen Membranen keine Gewährleistung eines gleichmäßigen Dickenprofils möglich. Dies wiederum hat zur Folge, dass einige Membranbereiche im Betrieb stärker belastet werden und infolge von Alterungserscheinungen bzw. einer verstärkten Degradation zu einem vorzeitigen Versagen des Materials führen können.

2.2.2 MEA: Katalysatorschicht

Elektroden- bzw. Katalysatorschichten werden beidseitig an der Polymere-Elektrolytmembran angebracht. Die Aufgabe des Katalysators ist es die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktionen zu senken und somit diese zu beschleunigen. Die Katalysatorschichten bestehen aus nanofeinen, rußgeträgerten Edelmetallpartikeln, welche möglichst homogen über der Membranoberfläche im aktiven Bereich der MEA verteilt werden. Im momentanen Stand der Technik kommen immer noch hauptsächlich Platin und dessen Legierungen als katalytische Materialien zum Einsatz. Das zumeist verwendete Kohlenstoffsubstrat ist hierbei Vulcan XC-72R, welches sich dank seiner relativ hohen spezifischen Oberfläche (ca. 250 m^2/g) sowie niedrigen Kosten etabliert hat [34]. Die Größe der Partikel des Kohlenstoffsubstrats beträgt ca. 50 nm im Durchmesser, wobei die darauf fein verteilten Katalysatorpartikel im Bereich weniger Nanometer (ca. 2-4 nm) liegen. Die katalytisch aktiven Partikel können zu den

elektrochemischen Reaktionen nur dann beitragen, wenn diese sich in der Nähe der sogenannten 3-Phasen-Grenze befinden. Hierbei handelt es sich um einen Zusammenschluss der elektronisch leitenden Phase, die für den Elektronentransport verantwortlich ist, der Gasphase, welche die Zufuhr der Reaktanden ermöglicht sowie der ionischen Phase, die den Protonentransport realisiert. Dies ist in Abbildung 2.8 graphisch dargestellt.

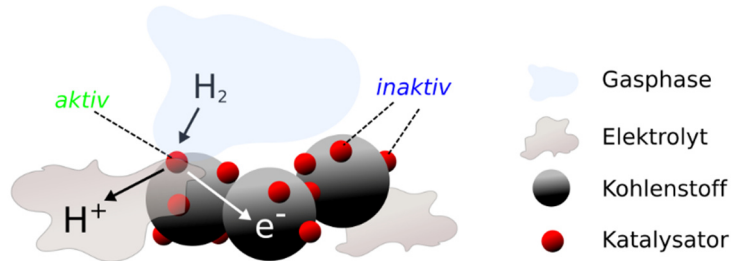


Abbildung 2.8: 3-Phasen-Grenze bestehend aus der Gasphase sowie elektronen- und protonenleitenden Phase (HOR)

Darüber hinaus werden die mit einem Katalysator belegten Rußpartikeln mit einer ionenleitenden Suspension als Binder versetzt, wodurch sich eine bessere Anbindung an die Membran ergibt. Durch eine gezielte Anpassung der Materialien, deren Zusammensetzung sowie der verwendeten Lösungsmittel können unter Verwendung verschiedener Beschichtungstechniken (Rakeln, Sprühen etc.) katalytisch aktive, mikrostrukturierte Schichten hergestellt werden. Die typischen Schichtdicken der CL liegen hierbei im Bereich zwischen ca. 3 und 20 μm . Des Weiteren zählen sowohl die Gewährleistung eines ausreichenden Massentransports der Reaktionsgase als auch die Abführung des generierten Produktwassers, welches die katalytisch aktiven Zentren blockieren kann, zu den wichtigen Aufgaben dieser feinporigen Schichten. Die hierbei relevanten Materialeigenschaften, wie etwa Porosität und Hydrophobizität lassen sich weiterhin durch die Zugabe spezieller Additive steuern. Die Materialstruktur sowie Frostbeständigkeit der Katalysatorschichten werden im Abschnitt 2.3 näher erläutert.

Im praktischen Einsatz stellt darüber hinaus eine hohe, elektrochemische Langzeitstabilität verwendeter Katalysatoren eine zwingende Voraussetzung dar. Dies hängt größtenteils mit der stark begrenzten Verfügbarkeit des verwendeten Platins zusammen. Demzufolge werden weltweit intensive Forschungsanstrengungen zur Entwicklung neuer Katalysatoralternativen unternommen [35, 36]. In diesem Zusammenhang wird beispielsweise Kobalt als ein möglicher Platinersatz für die anodenseitige Reaktion (HOR) betrachtet [37]. Neben der auch hier begrenzten Verfügbarkeit reicht die elektrochemische Aktivität sowie Langzeitstabilität derzeit nicht aus, so dass momentan noch ein klarer Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht. Bis sich jedoch eine effiziente und preiswerte Alternative etabliert hat, wird die Reduzierung der Platinmenge als eine material- sowie kostensenkende Maßnahme praktiziert. Hierbei kommen zum einen die Pt-basierten Legierungssysteme mit günstigeren Bestandteilen (Ru, Cr, Co, Cu etc.) und zum anderen die nanostrukturierten Trägermaterialien zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche zum Einsatz. In diesem Zusammenhang eröffnen insbesondere die technischen und wissenschaftlichen Fortschritte im Bereich der Nanotechnologie eine Reihe neuer vielversprechender Möglichkeiten [34, 36]. Somit weisen heute die gebräuchlichen Elektrodenschichten Beladungen (Platin/Oberflächenverhältnis) für die Kathoden- und Anodenseite auf, die entsprechend bei ca. $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ und $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ liegen, wobei eine weitere Reduzierung des Platingehalts im Sinne einer erfolgreichen Kommerzialisierung der BZ-Technologie erforderlich ist.

2.2.3 MEA: Gasdiffusionsschicht

Für eine homogene Verteilung der Reaktanden über der katalytisch aktiven Oberfläche der MEA ist die sogenannte Gasdiffusionsschicht verantwortlich. Diese besteht aus einer hochporösen (>70%) kohlenstoffbasierten Faserstruktur, welche einen vlies-, papier- oder gewebeartigen Charakter haben kann. Des Weiteren besitzt die GDL eine gute mechanische Stabilität bei gleichzeitig hinreichender Flexibilität, um trotz der Verpressung beim Stackaufbau (Bereiche der Stege) die optimalen Strömungsbedingungen für die Reaktanden innerhalb dieser porösen Strukturen zu gewährleisten. Weiterhin weisen grundsätzlich alle kohlenstoffbasierten GDL-Materialien eine gute elektrochemische Beständigkeit sowie hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit auf, wodurch sich diese Materialien für den Einsatz in einer PEMBZ etabliert haben [38].

Darüber hinaus zählt das Wassermanagement innerhalb der MEA zu einer der wichtigsten Funktionen einer GDL. Hierbei muss insbesondere das kathodenseitig generierte überschüssige Produktwasser abtransportiert werden. Um dies zu ermöglichen und somit eine Flutung der Poren zu verhindern, werden GDLs mit einem stark wasserabweisenden PTFE-Binder imprägniert [39, 40]. Nachteilig hierbei ist, dass sowohl die hervorragende elektrische Effizienz als auch die Porosität der Kohlenstoffstrukturen reduziert wird.

Porengrößen der angrenzenden Katalysatorschicht liegen in der Regel einige Größenordnungen unter denen des makroporösen Trägermaterials der GDL. Aus diesem Grund werden GDLs einseitig zusätzlich mit einer sogenannten mikroporösen Schicht (MPL)¹⁵ versehen. Diese Schicht besteht aus Kohlenstoffpartikeln, welche ebenso mit PTFE hydrophobiert sind. Durch die Anwesenheit einer MPL wird sowohl eine gute Kontaktierung zwischen der GDL und der Elektrodenschicht realisiert als auch eine weitere Verfeinerung der Verteilung anströmender Reaktionsgase erreicht. Weiterhin dient die MPL als eine Art Deckschicht, welche sowohl die Katalysatorschichten als auch die Membran vor Perforation durch Kohlenstofffasern des makroporösen Trägermaterials schützt. Bei der Applizierung der MPL-Tinte, welche teilweise in die grobporöse Faserstruktur eindringt, entsteht eine Übergangszone, in welcher sowohl die Porengrößenverteilung als auch die Hydrophobizität des makroporösen Trägermaterials verändert werden können [41]. Dies soll in Abbildung 2.9 verdeutlicht werden. Hierbei wird am Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme eines MEA-Querschnitts das Zweischichtsystem einer GDL mit der zugehörigen Prinzipskizze ihres Schichtaufbaus dargestellt.

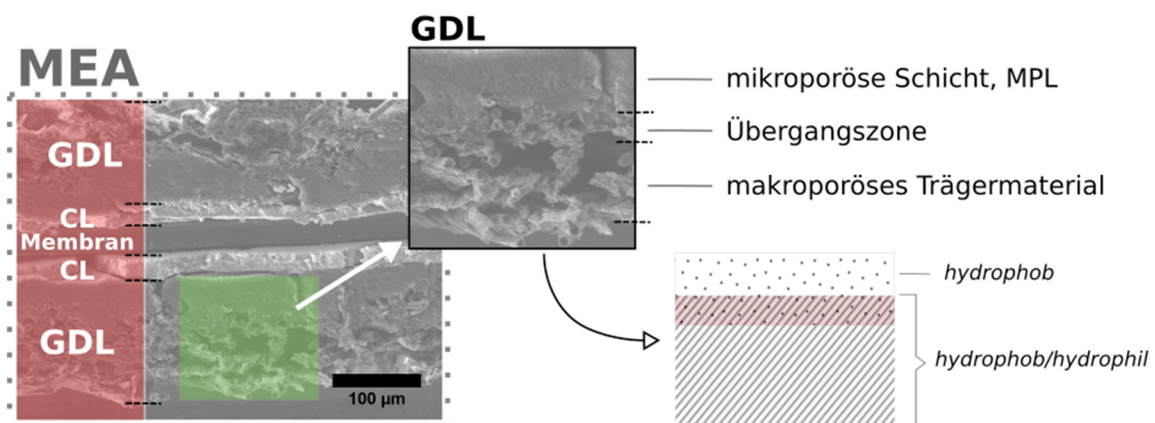


Abbildung 2.9: Mikroskopische Aufnahme eines MEA-Querschnitts sowie die zugehörige Prinzipskizze des Zweischichtsystems einer GDL bestehend aus makroporösem Trägermaterial (Faserstruktur) und der mikroporösen Schicht (MPL)

¹⁵ Mikroporöse Schicht: *engl.* microporous layer, MPL

Die typischen Dicken der MPL können bis zu 100 μm betragen, wobei die des Trägermaterials ja nach Typ (Papier, Gewebe, Vlies) im Bereich zwischen ca. 150 und 500 μm liegen können [8]. Außerdem unterstützt auch die MPL das Wassermanagement innerhalb einer MEA [42, 43]. Hierdurch wird der Wasseraustrag insbesondere bei hohen Stromdichten bzw. geringen Stöchiometrien begünstigt und somit eine Blockierung der katalytisch aktiven Oberfläche verhindert. Darüber hinaus wirkt sich eine gute Kontaktierung zwischen der GDL und der Elektrodenschicht positiv sowohl auf die Abfuhr der generierten Reaktionswärme als auch auf den elektrischen Übergangswiderstand (ICR)¹⁶ aus. Die weiteren Aspekte hinsichtlich der Materialstruktur werden im Zusammenhang mit der Frostbeständigkeit dieser Materialien in Kapitel 3 näher erläutert.

2.2.4 MEA: Herstellung

Mit dem übergeordneten Ziel die 3-Phasen-Grenze bei minimal möglichem Platineinsatz zu optimieren (vgl. Abschnitt 2.2.2) werden unterschiedliche Ansätze zur Herstellung von MEAs verfolgt [44, 45]. Die Katalysatorschicht kann hierbei grundsätzlich entweder auf die GDL oder die Polymer-Elektrolytmembran aufgetragen werden. In diesem Zusammenhang werden die Schichtverbundsysteme in der Regel gemäß dem verwendeten Beschichtungssubstrat unterteilt.

Beim sogenannten GDE¹⁷-System handelt es sich um ein Schichtsystem, bei welchem die Katalysatorschicht auf die GDL (MPL-seitig) aufgebracht wird. Zur Optimierung der Kontaktierung zwischen einem GDE-System und der Membran werden die einzelnen Lagen in einem weiteren Heißpressschritt miteinander vereint. Ein Nachteil eines GDE-Systems ist jedoch der schlechte Ausnutzungsgrad des Katalysatormaterials, welches teilweise zu tief in die hochporöse MPL-Struktur eindringt und demnach zu der 3-Phasen-Grenze nicht beitragen kann [45]. Ein weiterer Nachteil ist die mangelhafte Anbindung an die Membran, welche maßgeblich über den Pressvorgang bestimmt wird [46].

Bei dem alternativen Ansatz handelt es sich hingegen um die Aufbringung der Katalysatorschicht auf die Membran. Derartige Schichtsysteme werden als CCM¹⁸ bezeichnet. Hierbei wird zwischen einem direkten (d) und einem indirekten (i) CCM-System unterschieden. Beim ersteren handelt es sich um eine direkte Applizierung der Katalysatorschicht auf die Membran, wobei sich hierfür insbesondere die nasschemischen Beschichtungsverfahren über die Jahre etabliert haben. Nachteilig dabei ist jedoch das Quellen der Membran, welches zu einer unerwünschten Verformung während des Beschichtungsprozesses führen kann. Bei der Herstellung eines indirekten CCM-Systems (iCCM) hingegen wird die Katalysatorschicht auf eine geeignete Trägerfolie appliziert und erst im nachfolgenden Prozessschritt, im getrockneten Zustand, auf die Membran übertragen. Der Schichttransfer erfolgt hierbei mittels Heißpressen, wodurch jedoch die Katalysatorschicht und die Membran zusätzlich mechanisch und thermisch belastet werden. Des Weiteren, zur Realisierung einer möglichst hohen Übertragungsrates, müssen die Trägerfolien eine geringe Oberflächenenergie aufweisen. Als geeignet haben sich hierfür die PTFE-basierten Folien erwiesen.

Aufgrund der aufgeführten Vorteile der CCM-Systeme haben sich diese gegenüber den GDE-Systemen durchgesetzt und stellen somit den aktuellen Stand der Technik dar [47]. Nichtsdestotrotz wird weiterhin an der Entwicklung bzw. Optimierung von GDE-Systemen geforscht [48]. Die Herstellungsmethoden bzw. ihre einzelnen Prozessschritte sowie -parameter können sowohl die Materialeigenschaften als auch die Materialstrukturen der Einzelschichten verändern und dadurch die Leistungsfähigkeit der MEA beeinflussen.

¹⁶ Elektrischer Übergangswiderstand: *engl.* interfacial contact resistance, ICR

¹⁷ GDE: *engl.* gas diffusion electrode

¹⁸ CCM: *engl.* catalyst coated membrane

2.3 Porensysteme und Gefügestrukturen von MEA-Schichten

Die Porengrößenverteilung einer MEA deckt ein breites Spektrum an Porendurchmessern ab und kann von wenigen Nanometern (Membran) bis hin zu einigen Mikrometern (makroporöses Trägermaterial der GDL) reichen [41, 49]. Tabelle 2.2 fasst die Porengrößenbereiche einzelner MEA-Schichten zusammen.

Tabelle 2.2: Porengrößenspektren (Porendurchmesser) einzelner MEA-Schichten mit Einteilung nach Literaturangaben

MEA-KOMPONENTE	MATERIAL	PORENGRÖßENBEREICH (d)
GDL (Trägermaterial)	Kohlenstoffvlies, Kohlenstoffpapier Kohlenstoffgewebe ± PTFE	1 – 100 µm
MPL	Ruß + PTFE	20 – 2000 nm
Katalysatorschicht	Ru/Pt/Pt-Legierung auf Vulcan XC-72R + Binder	10 – 200 nm
Membran*	PFSA	1 – 10 nm

* abhängig vom Wassergehalt

Abbildung 2.10 zeigt beispielhaft die Porengrößenverteilung einer MEA (GDE-System), welche mittels Quecksilberdruckporosimetrie (s. Kapitel 4) gemessen wurde.

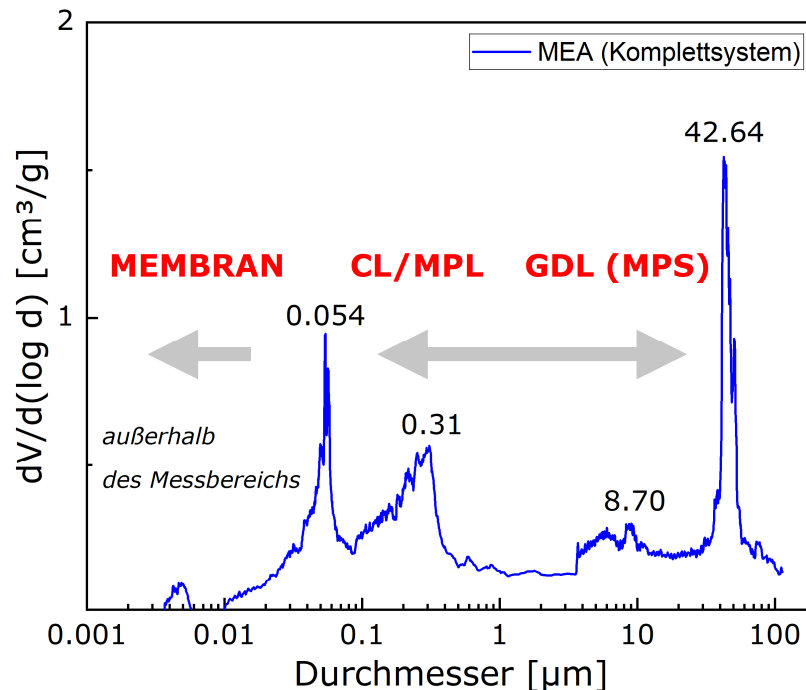


Abbildung 2.10: Porengrößenverteilung einer mittels Hg-Druckporosimetrie gemessenen Membran-Elektroden-Einheit (Komplettsystem, GDE)

Gemäß IUPAC-Definition werden poröse Materialstrukturen hinsichtlich ihrer Porengröße klassifiziert. Hierbei werden diese in folgende drei Porenkategorien unterteilt: Mikroporen mit einer Porenweite von $< 2 \text{ nm}$, Mesoporen mit einer Porenweite im Bereich zwischen 2 nm und 50 nm sowie Makroporen mit einer Porenweite von $> 50 \text{ nm}$, wobei unter Porenweite der Durchmesser einer zylindrischen Pore verstanden wird [50].

Gefügestruktur von Polymer-Elektrolytmembranen

Die Materialstruktur von Polymer-Elektrolytmembranen bildet im befeuchteten Zustand ein poröses Netzwerk aus [8, 51]. Die Porengrößen dieser polymeren Werkstoffe sind stark von ihrem Befeuchtungsgrad abhängig und können von Mikro- bis hin zu Makroporen reichen. Zur Beschreibung derartiger Porensysteme finden sich in der Literatur zahlreiche Modelle [16, 17], welche weiterhin zur Interpretation der innerhalb dieser funktionellen polymeren Materialien ablaufenden physikalischen Prozesse sowie auftretenden Phänomene herangezogen werden. Eines der bekanntesten hierbei ist das im Abschnitt 2.2.1 erwähnte GIERKE-Modell, bei welchem die ionischen Cluster als sphärischen Hohlräume (auch Poren genannt), die über zylinderförmigen Kanäle miteinander verbunden sind, betrachtet werden. Nach dem gegenwärtigen wissenschaftlichen Erkenntnisstand wird allerdings eine allgemeine Beschreibung der Morphologie von PFSA-Membranen - ohne eine vorgegebene geometrische Gestalt der nanoskaligen Struktureinheiten (Cluster bzw. Kanäle) - bevorzugt [17]. Des Weiteren herrscht in der Literatur eine weitgehende Einigkeit darüber, dass die Ausbildung eines Clusternetzwerks (Porensystem) innerhalb einer befeuchteten PFSA-Membran sehr stark durch die Wasseraufnahme bzw. die Menge des aufgenommenen Wassers geprägt ist. Wird Wasser aufgenommen, so erfolgt eine Selbstorganisation der phasengetrenten nanometergroßen Domänen (hydrophile bzw. hydrophobe Komponenten), vgl. auch Abschnitt 2.2.1. Hierbei gilt, je höher der Wassergehalt der Membran ist, desto größer werden die ionischen Cluster. Basierend auf Untersuchungen zahlreicher Arbeitsgruppen [20, 52–54] liegen die geschätzten Größen der Ionencluster (sphärisch) im Bereich zwischen 2 und 4 nm, wobei die Größen der Verbindungskanäle (zylindrisch) im Bereich zwischen 0,5 bis 1 nm liegen. DIVISEK ET AL. [55], VON KRAEMER ET AL. [56] und KONONENKO ET AL. [57] führten im Rahmen ihrer Studien porosimetrische Strukturanalysen an verschiedenen feuchten PFSA-Membranen durch und kamen zu vergleichbaren Ergebnissen, wobei jedoch auch Clustergrößen von über 4 nm beobachtet wurden.

Gefügestruktur von Katalysatorschichten

Von zentraler Bedeutung für BZ-Katalysatorschichten ist die Sicherstellung einer effektiven 3-Phasen-Grenze (vgl. Abschnitt 2.2.2). Zu diesem Zweck bestehen diese aus elektronisch sowie ionisch leitenden Bestandteilen. Die Materialstrukturen und Porensysteme der Katalysatorschichten hängen entscheidend sowohl von den verwendeten Materialien¹⁹ bzw. deren Zusammensetzung als auch von der Herstellungsmethode sowie den zugehörigen Parametern ab. Bei den durch die nasschemischen Prozesse applizierten Schichten kommen äußerst komplexe feinporöse Strukturen zustande, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Poren besitzen [58, 59]. Ihre Porensysteme weisen eine sogenannte bimodale Porenverteilung auf, welche sich infolge der Neigung von Kohlenstoffsubstraten (bspw. Vulcan XC-72) zur Agglomeration ergibt [60]. Demzufolge findet sich in der Literatur häufig eine weitere Klassifizierung von Porengrößen derartiger Porensysteme, die von der eingangs erläuterten IUPAC-Definition abweicht [60–62]. Hierbei werden diese Systeme in Bereiche mit primären und sekundären Poren unterteilt. Diese jeweiligen Porengrößenbereiche sind entsprechend 2 - 20 nm und > 20 nm, wobei die ersteren (kleineren) Poren innerhalb der Agglomerate und die letzteren (größeren) zwischen diesen Agglomeraten zu finden sind [62, 63]. Die Porengrößenverteilung derartiger Katalysatorschichten reicht von wenigen bis hin zu einigen hundert Nanometern, wobei ihre mittlere Porengröße (Durchmesser) im Bereich zwischen etwa 80 und 120 nm liegt

¹⁹ Kohlenstoffsubstrat, Edelmetallpartikel, Lösungsmittel und Ionomer

[58, 63, 64]. Die typischen Werte für Porositäten im trockenen Zustand liegen hierbei zwischen 20 und 60% [8, 64]. Im befeuchteten Zustand hingegen fallen diese Werte in der Regel etwas geringer aus. Der Grund dafür ist das Ionomer in der Katalysatorschicht bzw. seine Volumenexpansion infolge der Wasseraufnahme (hygrisches Quellen) [8, 65]. Der Anteil des Ionomers in der Katalysatortinte kann bis zu etwa 40 Vol.-% betragen [66, 67] und hat neben den Auswirkungen auf die Materialstruktur sowie das Porensystem einen Einfluss auf die Leistungscharakteristika der MEA [68].

Gefügestruktur von Gasdiffusionsschichten

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.2.3 setzt das Schichtverbundsystem einer GDL zumeist aus einer makroporösen Kohlenstoffstruktur (MPS) und einer mikroporösen Schicht (MPL) zusammen. Die Poren der MPS, welche in der Regel aus Kohlenstoffpapier, -gewebe oder -vlies besteht, liegen in einem weiten Bereich mit Porengrößen von ca. 1 bis hin zu 100 μm [39, 69]. Hierbei befindet sich ihre mittlere Porengröße (Durchmesser) zwischen etwa 20 und 100 μm [39, 70, 71]. Sowohl die Porosität als auch die Hydrophobizität und somit die Wasseraufnahmefähigkeit dieser porösen Strukturen werden durch die Imprägnierung mit PTFE beeinflusst [72, 73]. Die hierbei entstehenden Porensysteme setzen sich in der Regel aus hydrophilen und hydrophoben Porenbereichen zusammen [74] und weisen eine Porosität von größer als 70% auf [8, 71]. Der Anteil von hydrophilen Poren kann hierbei über 50% der Gesamtporenzahl betragen [74, 75].

Im Gegensatz zur makroporösen Struktur des Trägermaterials besitzt die MPL eine höhere Hydrophobizität bei einer gleichzeitig geringeren Porosität [75], die in der Regel unter 50% liegt [76]. Die Porengrößen dieser gasdurchlässigen dichten Schicht reichen vom Nanometerbereich bis hin zu einigen Mikrometern [41], während ihre mittlere Porengröße (Durchmesser) zwischen etwa 0,2 und 2 μm liegt [39, 43, 71, 77]. Das Porensystem einer typischen MPL besteht überwiegend aus hydrophoben Poren. Wie bereits im Abschnitt 2.2.3 erläutert, wird durch die Anwesenheit der mikroporösen Schicht als Zwischenlage ein sanfter Übergang von der grobporösen Kohlenstoffstruktur zur feinporösen Elektrodenstruktur realisiert. Eine weitere Übergangszone ergibt sich herstellungsbedingt durch das Eindringen der MPL-Tinte in das makroporöse Trägermaterial [69, 71]. Die hierbei zu verzeichnenden Penetrationstiefen können etwa bis zur halben Dicke der gesamten mikroporösen Schicht betragen [71, 75]. Die typischen Dicken der MPL können bis zu etwa 100 μm aufweisen [43, 71, 78].

2.4 Stofftransportprozesse (PEM) und Wasserhaushalt (PEMBZ)

Bei Stromfluss sind die Protonen (H^+) für den Ladungstransport durch die Membran verantwortlich. Durch die negativ geladenen Sulfonsäuregruppen (SO_3^-) des feuchten Membranpolymers entsteht aufgrund des erzeugten elektrischen Feldes eine Fluidströmung, wobei die Wassermoleküle als Hydrathülle auf Protonen in Richtung des Protonenflusses (von Anode zur Kathode) befördert werden. Dieses Transportphänomen wird als elektroosmotischer Fluss (EOD)²⁰ bezeichnet. Hierbei stellt der Mittelwert des auf einem Proton zur Kathode bewegten Wassermoleküls den sogenannten elektroosmotischen Koeffizienten²¹ dar [79]. Durch diesen Transportmechanismus bildet sich innerhalb der Membran ein Feuchtegradient aus, welcher insbesondere bei hohen Stromdichten zum kritischen Austrocknen des Ionomers auf der Anodenseite führen kann. Gleichzeitig akkumulieren sich die transportierten Wassermoleküle an der kathodenseitigen Grenzfläche zwischen der Membran und der Katalysatorschicht. Dementgegen wirkt die

²⁰ Elektroosmotischer Fluss: *engl.* electro-osmotic drag, EOD

²¹ Elektroosmotischer Koeffizient: *engl.* electro-osmotic drag coefficient

Wasserrückdiffusion (BD)²², die aufgrund des vorliegenden stromabhängigen Konzentrationsgefälles die Wassermoleküle zur trockeneren Anodenseite zurückbefördert [8]. Schematisch sind die erwähnten Transportmechanismen in der PEMBZ im laufenden Zellbetrieb in Abbildung 2.11 dargestellt.

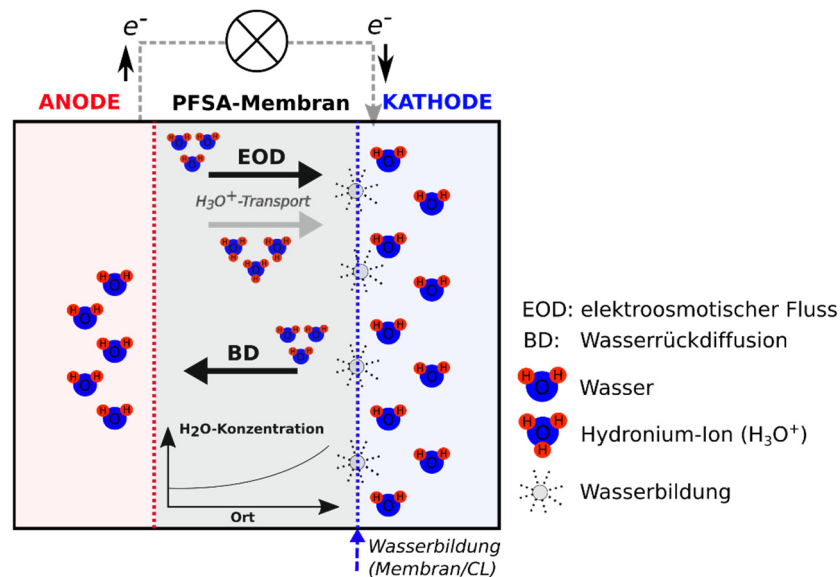


Abbildung 2.11: Prinzipskizze der Transportprozesse in der PEMBZ im Zellbetrieb

Die Protonenleitfähigkeit einer PEM ist eine temperatur- sowie feuchtigkeitsabhängige Größe und steigt mit zunehmender Temperatur sowie zunehmendem Wassergehalt an [8]. Der maximale Wassergehalt einer Membran sowie ihre Wasseraufnahmefähigkeit werden durch die Materialeigenschaften des verwendeten PFSA-Ionomers bestimmt (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die maximale Betriebstemperatur einer PEMBZ ist jedoch durch die Verdampfungstemperatur des Wassers begrenzt und liegt in der Regel zwischen 60 und 90°C.

Ein optimales Wassermanagement der PEMBZ spielt die entscheidende Rolle für ihr Leistungsverhalten. Sowohl ein Überschuss als auch ein Mangel an Wasser können sich jeweils in Leistungseinbußen einer BZ widerspiegeln. Beim Vorliegen von überschüssigem Wasser innerhalb der Zelle handelt es sich um eine sogenannte Flutung²³, wodurch der Zugang der Reaktanden zu katalytisch aktiven Zentren blockiert wird. Beim Mangel des Wassers hingegen kann es zur Austrocknung der Membran kommen und somit zur Abnahme der Protonenleitfähigkeit [8, 9]. In diesem Zusammenhang ist eine geeignete Regelung des Wasserhaushalts einer PEMBZ zwingend erforderlich. Diese kann grundsätzlich über die betriebsrelevanten Randbedingungen sowie Parameter realisiert und an die jeweiligen Betriebsszenarien²⁴ angepasst werden. Zu diesen zählen Lastpunkte, Betriebsdrücke, Betriebstemperaturen, Betriebsdauer, Stoffströme, Stöchiometrien und Befeuchtungsgrade der Reaktanden (mitgeführte Wassermengen). Darüber hinaus kann die Menge des innerhalb der Zelle verbleibenden Wassers auch durch die materialrelevanten Eigenschaften verwendeter Komponenten beeinflusst werden. Zu nennen hierbei sind beispielsweise die Permeabilität für flüssiges und gasförmiges Wasser der porösen Kohlenstoffstrukturen (CL, GDL) oder etwa die zuvor angedeutete Wasseraufnahmefähigkeit der Membran. Der Wasserhaushalt einer PEMBZ mit

²² Wasserrückdiffusion: *engl.* back diffusion, BD

²³ Flutung: *engl.* flooding

²⁴ bspw. Konditionierung, normaler Betrieb, Abfahrprozedur etc.

befeuchteten anoden- sowie kathodenseitigen Reaktanden im laufenden Zellbetrieb ist schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt.

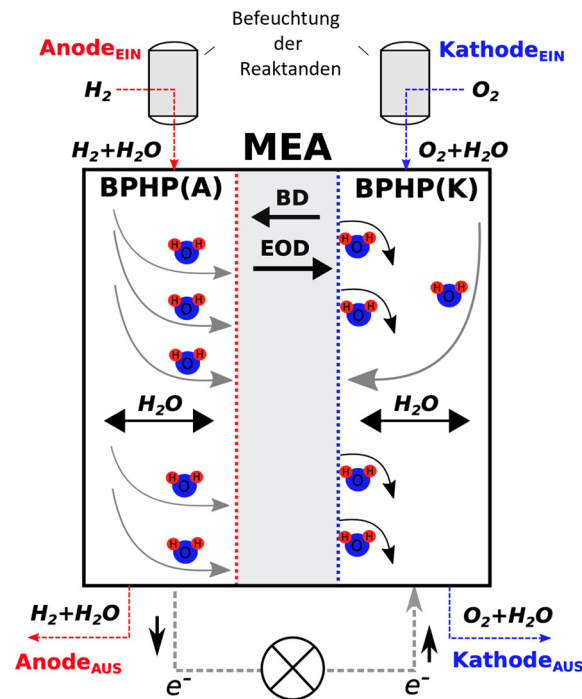


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Wasserhaushalts einer PEMZ mit befeuchteten Reaktanden (Anode und Kathode) im laufenden Zellbetrieb

Hierbei wird ersichtlich, dass neben dem im Zellbetrieb kathodenseitig anfallenden Wasser, auch welches sowohl mit befeuchteten Reaktanden (Edukten) in die Zelle eintritt als auch mit Produkten (gasförmig und flüssig) wieder aus der Zelle austritt. Darüber hinaus, wie zuvor angedeutet, verbleibt eine gewisse Wassermenge innerhalb der BZ-Komponenten. Insbesondere kann sich dieses in den Kanälen der BPHP als auch innerhalb der MEA-Schichten finden.

2.5 Alterungs- und Degradationsmechanismen einer PEMZ

Für eine weitreichende Vermarktung der Brennstoffzellentechnologie spielt neben der Kostenreduzierung auch die Gewährleistung eines stabilen Betriebes über die gesamte Nutzungsdauer der jeweiligen Anwendung eine große Rolle. Beispielsweise beträgt die geforderte Lebensdauer bei Brennstoffzellenautos 5000 Betriebsstunden. Laut Zielvorgaben des DOE sollte diese auf mindestens 8000 Betriebsstunden erhöht werden [6]. Dabei sollte die maximale Leistungsabnahme am Ende der Nutzungsdauer nicht größer als 10% der Ausgangsleistung sein.

Bei einer PEMZ kann sich ein Leistungsverlust über der Lebensdauer unter brennstoffzellenspezifischen Randbedingungen naturgemäß infolge von Degradations- und Alterungsprozesse ergeben. Diese Prozesse sind wiederum von zahlreichen internen Faktoren abhängig und können durch die externen Einflüsse beschleunigt bzw. verstärkt werden [80]. Zu nennen sind dabei die Materialeigenschaften einzelner BZ-Komponenten, das Stackdesign, die Betriebsbedingungen²⁵, die Betriebsweise²⁶, die Verunreinigungen im BZ-System (z.B. Metallionen etc.) sowie die Umgebungseinflüsse, wie die Schadgaskonzentrationen der Luft (insb. NO_x) oder die scharfen Temperaturbelastungen²⁷

²⁵ Bspw. Zellspannung, Betriebstemperatur, Befeuchtungsgrad etc.

²⁶ Bspw. startup, shutdown, häufige Lastwechsel etc.

²⁷ Bspw. Minustemperaturen, Frost-Tau-Wechselbelastung etc.

in den Wintermonaten. Die letzteren stehen im Fokus der vorliegenden Arbeit und werden im nachfolgenden Kapitel ausführlich beschrieben.

Insbesondere die Komponenten der MEA sind von den erwähnten Einflüssen betroffen. Eine Degradation ihrer Einzelschichten kann zur Änderung der jeweiligen Materialeigenschaften führen und dadurch die Leistungsfähigkeit sowie Lebensdauer der BZ negativ beeinflussen [80]. Bei einer BZ spiegelt sich dies in einem Spannungsabfall bei dem jeweiligen Strompunkt wider. Aufgrund der starken Materialunterschiede einzelner Schichten sind bei diesen entsprechend unterschiedliche Degradationsphänomene bzw. Schadensbilder zu verzeichnen.

Degradation von Polymer-Elektrolytmembranen

Bei den Polymer-Elektrolytmembranen kann es beispielsweise zur Ausdünnung des Materials und dadurch zur Bildung von Rissen und Löchern kommen. Einer der Gründe dafür ist die chemische Zersetzung der Membran (Zerstörung des PTFE-Grundgerüsts), welche infolge der Radikalbildung zum Materialverlust führt. Die Radikale können sich beispielsweise sowohl bei Anwesenheit von Sauerstoff an der Anode (Start/Stopp-Zyklen) als auch durch den Eintrag von Metallionen (BZ-Komponenten) sowie Verunreinigungen (Umgebungsluft) bilden. Dies führt außerdem zur Verringerung der Protonenleitfähigkeit der Membran infolge einer Desaktivierung der Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) sowie ihrem Verlust. Auch das Ionomer innerhalb der Katalysatorschicht ist hiervon betroffen. Des Weiteren können sich die häufigen und schnellen Feuchte- sowie Temperaturzyklen negativ auf das Membranmaterial auswirken. Im Standardbetrieb kann eine PFSA-Membran durch die Wasseraufnahme bis zu 20% an Volumen zunehmen [81]. Da jedoch die Membran im Stack eine eingeschränkte Verformungsfreiheit hat (Verpressung im Bereich der Stege, evtl. Randverstärkung), führt das häufige Schwinden (Wasserabgabe) beim Abschalten und Quellen (Wasseraufnahme) während des Betriebs zu einer verstärkten mechanischen Beanspruchung des Membranmaterials. Dadurch kann es beispielsweise zum Kriechen der Polymermembran bzw. zur Rissbildung kommen [82]. Das Desorptions- bzw. Adsorptionsverhalten von PFSA-Materialien ist temperaturabhängig, sobald die Temperatur gesenkt wird so nimmt entsprechend die Wasseraufnahmekapazität der Membran ab. Aus diesem Grund kommt es zu weiteren Ausprägung des zuvor erwähnten Effekts durch die Minustemperaturen [82]. Ferner führen auch die lokale Austrocknung der Membran bzw. die damit verbundenen Eigenspannungen im Material zur Rissbildung. Dies kann sich sowohl infolge ungünstiger Betriebsbedingungen als auch während einer Frostbelastung ergeben.

Degradation von Katalysatorschichten

Die Degradation der angrenzenden Katalysatorschicht resultiert überwiegend in der Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA)²⁸. Dies hat auch eine negative Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der BZ. Aufgrund der äußerst sauren Umgebung, einem hohen Sauerstoffgehalt sowie großen Wassermengen ist insbesondere die kathodenseitige Katalysatorschicht von der Degradation betroffen [83, 84]. Bei den rußgeträgerten Katalysatorpartikeln kommt es dabei zum einen zur Korrosion des Kohlenstoffträgers und zum anderen zur Auflösung bzw. Agglomeration der nanometergroßen Edelmetallpartikel (zumeist platinbasiert). Bei den letzteren, aufgrund der Größe und somit der Neigung dieser Partikel ihre Oberflächenenergie zu minimieren, kommt es zum Partikelwachstum [80]. Dabei wandern die kleineren Partikel zu den größeren und lagern sich dort ab. Dieser Prozess wird als OSTWALD-Reifung bezeichnet und trägt zu einer Reduzierung der ECSA bei. Das durch die Auflösung in Lösung gegangene

²⁸ Elektrochemisch aktive Oberfläche: *engl.* electrochemical surface area, ECSA

Platin kann ebenfalls in die Membran wandern und zur Anodenseite diffundieren (Migration) [85]. In Kombination mit der Wasserstoffpermeation von der Anode wird dabei neben der Protonenleitfähigkeit der Membran auch ihre Lebensdauer reduziert [86]. Dieser Effekt kann weiterhin durch einen Kaltstart verstärkt werden [65].

Für die Korrosion des Kohlenstoffträgers ist die Anwesenheit des Sauerstoffs an der Anode verantwortlich. In einem solchen Fall können auch bei BZ hohe Potentiale an der Kathode ($> 1.4 \text{ V}$) entstehen [87]. Der Sauerstoff kann beispielsweise bei längeren Standzeiten auf die Anodenseite der Zelle diffundieren. Dabei ergibt sich beim Starten der Zelle eine Wasserstoff/Sauerstoff-Front, welche zu hohen Potentialen führt und bei Anwesenheit von Wasser die Umsetzung von Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid begünstigt [87, 88].

Außerdem wird durch die Korrosion von Kohlenstoff bzw. die damit verbundene Ablösung des Trägermaterials die Stabilität des Porennetzwerks der Katalysatorschicht negativ beeinflusst [89]. Dabei kann es sowohl zu einer Abnahme der Porosität [90] als auch zur Veränderung der Porengrößenverteilung kommen [91]. Dies wirkt sich negativ auf die Massentransporteigenschaften der Schicht aus [89, 92]. Verstärkt wird dies durch die Auflösung von Ionomer sowie PTFE, wobei die Hydrophobizität der Schicht nachlässt und es dadurch zu größeren Wasseransammlungen innerhalb der Materialstruktur kommt [93]. Auch die Ausdünnung der Katalysatorschicht zählt zu den typischen Merkmalen der Kohlenstoffkorrosion bzw. der Degradation dieser Schicht [84].

Der Vollständigkeit halber soll hier kurz erwähnt werden, dass auch eine Unterversorgung der Zelle mit Reaktanden die Kohlenstoffkorrosion begünstigen kann [92][94][95].

Degradation von Gasdiffusionsschichten

In der Praxis unterliegt die poröse Gasdiffusionsschicht sowohl einer chemischen als auch einer mechanischen Degradation. Letzteres kann sich infolge der Verpressung beim Stackaufbau oder auch durch Eisbildung während einer Frostbelastung ergeben [41]. Derartige mechanischen Beanspruchungen führen in der Regel zu einer Abnahme der Gasdurchlässigkeit sowie der Porosität der GDL-Materialien. Dadurch kann sowohl die Gleichmäßigkeit der Gasverteilung über der ECSA als auch der Wasseraustrag aus der Zelle negativ beeinflusst werden. Für die chemische Degradation der GDL während eines Zellbetriebes sind überwiegend die Anfälligkeit dieser Materialien für die Reaktion mit Radikalen (z.B. OH-Radikale) verantwortlich [13]. Dabei werden sowohl der Kohlenstoff als auch das PTFE zersetzt. Dies führt zu einer Abnahme der Hydrophobizität sowie der elektrischen Leitfähigkeit der GDL [13]. Hierdurch verbleiben größere Wassermengen innerhalb der Materialstruktur. Die damit verbundenen Flutungseffekte können zur kathodenseitigen Unterversorgung²⁹ führen und die zuvor beschriebene Kohlenstoffkorrosion des Trägermaterials begünstigen. Ähnlich dem Trägermaterial unterliegen auch die kohlenstoffbasierten GDL-Materialien diesen Korrosionseffekten. Sowohl die chemische als auch die mechanische Degradation wirken sich negativ auf die Massentransporteigenschaften der GDL aus und können demnach die Leistungsfähigkeit einer BZ bedeutend reduzieren.

Da eine Membran-Elektroden-Einheit ein zusammenhängendes Schichtsystem ist und ihre einzelnen Schichten und Funktionen teilweise voneinander abhängen, können die Degradationsprozesse innerhalb einer jeden Schicht das Versagen der restlichen Schichten einleiten und mitunter beschleunigen. Dies legt nahe, dass die Robustheit bzw. Haltbarkeit

²⁹ Bei einer Unterversorgung von Reaktanden kann die erforderliche Menge an Reaktanden bei dem jeweiligen Lastpunkt nicht die aktiven Zentren der Katalysatorschicht erreichen [92].

einer MEA durch ihre schwächste Komponente maßgeblich bestimmt wird. Demnach spielt unter anderem eine geeignete Wahl der Materialien für die Lebensdauer der MEA eine wichtige Rolle.

Bei PEMBZ zählen die derzeit immer noch verwendeten platinbasierten Katalysatoren zu den primären Kostentreibern [6]. Dies ist einer der Hauptgründe für die Entwicklung neuer, kostengünstiger Materialien. Um die Eignung dieser neuen Materialien für den Einsatz in einer PEMBZ unter Berücksichtigung der geforderten Lebensdauer von mehreren tausend Stunden im Labormaßstab untersuchen zu können, werden die sogenannten beschleunigten Stresstests (AST)³⁰ eingesetzt [96]. Dabei werden jedoch in der Regel die Frostbeständigkeit der PEMBZ bzw. ihrer Einzelkomponenten nicht berücksichtigt. Auf die Frostbelastungen bei PEMBZ sowie die hierbei relevanten Aspekte wird im folgenden Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

³⁰ beschleunigter Stresstests: *engl.* accelerated stress test, AST

3 Frostinduzierte Belastungen bei porösen Materialien und MEA-Komponenten (PEMBZ)

Beim Gefrieren von Wasser innerhalb poröser Medien kann deren Materialstruktur infolge der Eisbildung verändert werden. An den dafür verantwortlichen Phänomenen wird in verschiedenen Bereichen der Wissenschaft bereits seit über 100 Jahren geforscht [97, 98]. Ein in der Realität vorkommendes Beispiel dafür ist die sogenannte Frosthebung, die aus der Bodenmechanik bekannt ist. Dabei kommt es durch die Eisbildung bzw. dem daraus resultierenden Eisdruck zu einer Veränderung des Bodengefüges [99]. Auch Bauwissenschaften befassen sich seit Jahrzehnten mit den Auswirkungen von Frostbelastungen auf die Materialeigenschaften der porösen Bauwerkstoffe. Insbesondere sind dabei die Betone zu nennen. Dafür konnte mit Hilfe einer umfangreichen Grundlagenforschung der letzten Jahre ein geeignetes Frostprüfverfahren entwickelt werden, das inzwischen Teil nationaler und internationaler Normen und Standards ist [100]. Die theoretischen Modelle zur Beschreibung der Frostphänomene bei Beton, die dabei erarbeitet und umfangreich untersucht wurden, können zum Teil auch auf andere poröse Materialien übertragen werden. Zu nennen ist dabei beispielsweise das thermodynamische Modell von SETZER, welches das Phänomen der Mikroeislinienbildung bei Beton beschreibt [101].

Auch PEM-Brennstoffzellen erfüllen die Voraussetzungen für eine mögliche Frostschädigung. Zum einen kommen bei diesen poröse Komponenten zum Einsatz (s. Abschnitt 2.3). Zum anderen stellt das kathodenseitig anfallende Wasser einen unabdingbaren Teil dieser Technologie dar (vgl. Abschnitt 2.1). Somit ist infolge einer frostinduzierten Belastung eine Eisbildung innerhalb der Zelle und ihren Einzelkomponenten zu erwarten. Dies kann wiederum zu einer Veränderung der Materialeigenschaften betroffener Komponenten führen und unter gewissen Bedingungen die Lebensdauer der BZ reduzieren.

Anders als bei den zuvor erwähnten Betonwerkstoffen existiert derzeit für Brennstoffzellen und ihre Materialien kein allgemein anerkanntes Prüfverfahren zur Bewertung der Frostbeständigkeit. Wie im Laufe dieses Kapitels noch genauer beschrieben wird, finden sich in der Literatur zahlreiche Studien zur Frostthematik von PEMBZ. Diese basieren jedoch zum größten Teil auf unterschiedlichen Prüfansätzen mit jeweils verschiedenen Randbedingungen und sind demnach nur bedingt miteinander vergleichbar. Auch die Beschreibung und Zuordnung der beobachteten Frostphänomene ist demzufolge erschwert. Aus diesem Grund besteht aktuell ein weiterer Forschungsbedarf sowohl in Richtung eines einheitlichen Prüfverfahrens als auch zum besseren Verständnis der Frostphänomene innerhalb der porösen BZ-Materialien.

In diesem Kapitel werden die nötigen Grundlagen zum Verständnis von Einflüssen und Auswirkungen einer frostinduzierten Belastung bei PEMBZ und ihren Einzelkomponenten erläutert.

3.1 Wasser in porösen Werkstoffen und dessen Gefrierverhalten

Bei Anwesenheit von Wasser innerhalb poröser Materialstrukturen, die eine große innere Oberfläche aufweisen, führen die daraus resultierenden Oberflächenwechselwirkungen zu einer Verringerung des chemischen Potentials dieses so genannten *Porenwassers* und hierdurch zu einer Gefrierpunktserniedrigung (GPE) [102]. Aufgrund der Zunahme des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses (relative Oberfläche) steigt mit kleiner werdender Porengröße entsprechend die Wirkung der Oberflächenkräfte. Besonders betroffen davon sind die Porendurchmesser unterhalb von 50 nm. In diesem Bereich sind die Wechselwirkungen der inneren Porenoberfläche und dem Porenwasser so stark, dass

dieses seine makroskopischen Eigenschaften nahezu komplett verliert. Des Weiteren wird der Gefrierpunkt durch die im Porenwasser gelösten Stoffe beeinflusst. Die hieraus resultierende GPE ist von der Konzentration dieser Stoffe und nicht von ihrer Art abhängig. Dies kann durch das RAOULTSCHE Gesetz beschrieben werden (Gl. 3.1) [103].

$$\Delta T = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000 \cdot z}{M_2 \cdot m_1} \quad 3.1$$

wobei,

ΔT Gefrierpunktserniedrigung

E kryoskopische Konstante bzw. molare Gefrierpunktserniedrigung

m_2 Masse des gelösten Stoffs

z Dissoziationsgrad des gelösten Stoffs

M_2 molare Masse des gelösten Stoffs

m_1 Masse des Lösungsmittels

Die wesentlichen fundamentalen Untersuchungen zu dieser Thematik wurden schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts von J. Thompson [98], W. Thompson [104] sowie J. W. Gibbs [105] durchgeführt und veröffentlicht, wobei der vorgestellte grundlegende Lösungsansatz zum Gefrierverhalten des Wassers innerhalb poröser Medien später durch weitere Autoren wie SETZER ET AL. [106], BRUN ET AL. [107] und STOCKHAUSEN ET AL. [108] konkretisiert wurde. Dieser rechnerische Ansatz wird als die so genannte Radius-Gefrierpunkt-Beziehung (RGB) bezeichnet und gilt als einer der wichtigsten thermodynamischen Zusammenhänge für Frosttheorien bei porösen Medien. Die RGB nach SETZER für Wasser in zylindrischen Poren für Zementstein und Beton kann der folgenden Gleichung (Gl. 3.2) entnommen werden [106]:

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \frac{-2 \cdot \Delta\phi \cdot V_m}{H_0 \cdot r_h} \quad 3.2$$

wobei,

T Gefriertemperatur in einer Pore mit Radius r_h (hydraulisch)

T_0 Gefriertemperatur des bulk Wassers

$\Delta\phi$ Änderung der Oberflächenenergie³¹

V_m Molvolumen des Eises

H_0 molare Schmelzenthalpie des Eises

Die rechnerischen Lösungsansätze zur RGB wurden durch Temperaturmessungen an porösen Materialien wie Zementstein oder Beton bestätigt. Diese Messungen wurden mit Hilfe von Messmethoden wie der Differentialthermoanalyse (DTA)³² und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)³³ durchgeführt.

³¹ aus der Differenz der Grenzflächenspannungen Eisadsorbat/Festkörper und Wasseradsorbat/Festkörper

³² Differentialthermoanalyse: *engl.* differential thermal analysis, DTA

³³ Dynamische Differenzkalorimetrie: *engl.* differential scanning calorimetry, DSC

Wasserarten innerhalb poröser Feststoffe (allgemein)

Innerhalb poröser Materialstrukturen können verschiedene Wasserarten vorliegen. Vorwiegend wird dabei zwischen *freiem* und *gebundenem* Wasser unterschieden. Die Eigenschaften der einzelnen Wasserarten werden durch die Art und Intensität der Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und dem Feststoff bestimmt. Dabei gilt: je stärker die Wechselwirkungskräfte, desto unbeweglicher sind die Wassermoleküle. Diese Einschränkung der Beweglichkeit spiegelt sich auch im Gefrierverhalten wider, wobei sich der Gefrierpunkt allmählich zu tiefen Temperaturen hin verschiebt. Demzufolge wird bei einer uneingeschränkten Beweglichkeit der Wassermoleküle, was beim freien Wasser der Fall ist, die Eisbildung bei 0°C erwartet. Dies wird mit der fehlenden Wechselwirkung dieser Wasserart mit dem Feststoff begründet. In der Literatur wird das freie Wasser als das *makroskopische* oder auch *bulk* Wasser bezeichnet [100, 103].

Beim gebundenen (oder adsorbierten) Wasser wird zwischen dem *physikalisch* und dem *chemisch* gebundenen Wasser unterschieden. Bei dem ersteren werden die Wassereigenschaften wie zuvor angedeutet stark durch die Oberflächenkräfte des Feststoffs geprägt. Das letztere ergibt sich infolge einer Verbindung zwischen dem vorliegenden Wasser und dem Feststoff auf molekularer Ebene. Beim gebundenen Wasser wird in der Regel eine Gefrierpunktsverschiebung erwartet. Diese ist stark von den Materialeigenschaften des verwendeten Feststoffs bzw. deren Auswirkung auf die Mobilität betroffener Wassermoleküle abhängig und kann mittels verschiedener Messtechniken, wie NMR-Spektroskopie³⁴, DSC oder auch dielektrischen Spektroskopie bestimmt werden. In dieser Hinsicht wird beim adsorbierten Wasser in der Literatur zwischen *schwach* (bzw. *lose*) und *stark* gebundenem Wasser unterschieden, wobei das letztere auch als *nicht gefrierbar* bezeichnet wird. Diese Aufteilung ist dem Grad der Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und dem Feststoff geschuldet.

Ähnlich den Betonwerkstoffen handelt es sich bei den MEA-Schichten um poröse Materialien deren Porengrößen in einem weiten Bereich liegen (s. Abschnitt 2.3). Durch die unterschiedlichen Porengrößen und Materialeigenschaften einzelner MEA-Schichten sowie die hieraus resultierende gefrierbare Wassermenge wird sowohl die Eisbildung zeitlich verzögert als auch die während der Frost-Tau-Wechselbelastung stattfindenden Transportprozesse beeinflusst. Um die Schadensphänomene bzw. -mechanismen und die hiermit verbundenen Vorgänge während einer zyklischen Frostbelastung von MEAs besser verstehen und interpretieren zu können, sollen in dieser Arbeit die bei Betonwerkstoffen gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse herangezogen werden.

Die schädigungsrelevanten Phänomene und Zusammenhänge bei Betonen in Verbindung mit einer zyklischen Frostbelastung wurden von SETZER mit Hilfe des so genannten *Mikroislinsen-Modells* erklärt [109]. Entscheidend hierbei ist der Sättigungsgrad des jeweiligen Porensystems, der zu einer Schädigung von diesen Materialien durch Frostangriff führen kann. Aufgrund der vergleichbaren Porengrößenverteilungen der Materialien kann dieses theoretische Modell in Ansätzen zur Erklärung des Schadensverhaltens poröser MEA-Komponenten unter FTW-Belastung angewendet werden. Aus diesem Grund wird das Mikroislinsen-Modell im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

3.2 Mikroislinsen-Modell nach SETZER

Das Mikroislinsen-Modell nach SETZER ist ein thermodynamisches Modell, welches das Gefrierverhalten von Wasser innerhalb der Matrix poröser Medien und die damit

³⁴ Kernmagnetische Resonanzspektroskopie : *engl.* nuclear magnetic resonance, NMR

verbundenen Transportvorgänge beschreibt [110]. Hierbei werden insbesondere die Abweichungen vom makroskopischen Gefrierverhalten konkretisiert. Für die Beschreibung des Modells werden die Quellen [103, 110, 111] verwendet. Die schematische Darstellung des Mikroislinsen-Modells ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

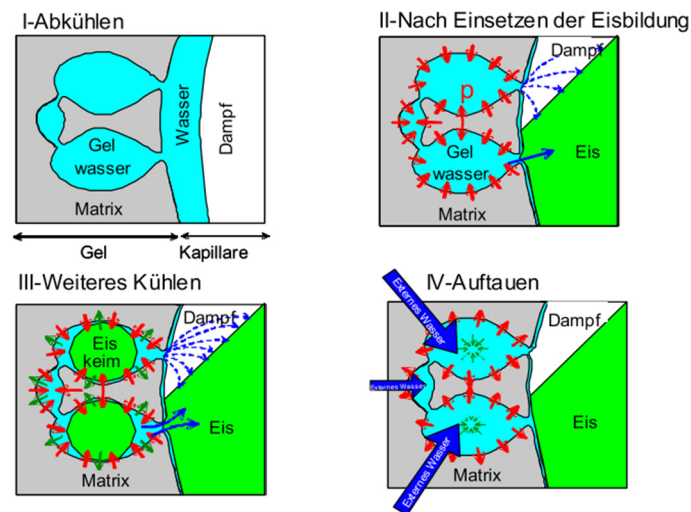


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Mikroislinsen-Modells nach SETZER [111]

Wie bereits im Abschnitt 3.1 erwähnt, führen die Oberflächenspannungen zu einer Gefrierpunktserniedrigung (RGB) des im porösen System vorliegenden Wassers. Hierbei verschiebt sich der Tripelpunkt, bei welchem die Koexistenz aller drei Phasen, Wasser, Wasserdampf und Eis möglich ist, von ca. 0°C (makroskopisches Verhalten) hin zu tieferen Temperaturen.

Beim Gefrieren bildet sich zunächst das makroskopische Eis bzw. die Mikroislinsen innerhalb größerer Poren. Zeitgleich baut sich eine Druckdifferenz zwischen dem noch ungefrorenen Wasser innerhalb der Gelporen³⁵ und dem bereits gebildeten Eis auf. Diese Druckdifferenz ist temperaturabhängig und nimmt mit jedem Grad der Unterkühlung um $1,22\text{ MPa}$ zu. Somit werden während des Gefriervorgangs die erheblichen Drücke innerhalb der porösen Matrix erzeugt. Weiterhin nehmen diese Drücke entsprechend der abnehmenden Porengröße zu. Dies hat zur Folge, dass das ungefrorene Wasser, welches sich in kleineren Poren (Gelporen) befindet, aus diesen herausgedrückt und entsprechend den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten zu den größeren Eislinsen hin transportiert wird. Dort lagert sich dieses an, was wiederum zum sukzessiven Anwachsen der Eislinsen führt. Hierbei wirkt das makroskopische Eis wie ein Ventil, welches den Wassertransport aus den umgebenden Poren zu den noch ungefrorenen Gelporen verhindert. Da die poröse Matrix aufgrund der hohen Druckdifferenzen nicht als unendlich starr angenommen werden kann (endlicher E-Modul), führt die Entwässerung der Bereiche kleinerer Poren zum so genannten Frostschwinden, welches sich durch die Austrocknung ergibt.

Beim Tauvorgang nimmt die Druckdifferenz zwischen dem ungefrorenen Wasser und dem Eis ab. Das Schmelzen des Eises beginnt an der Betonoberfläche. Hierbei dringt die Schmelzfront, gefolgt von einer Expansionszone in das Material ein. Zeitgleich expandieren die Gelporen (Volumenzunahme). Da zu diesem Zeitpunkt das Innere des Porensystems noch gefroren ist, wird das auf der Oberfläche vorliegende Flüssigwasser in das Material gezogen. Es setzt ein Saugvorgang ein. Der Rücktransport des Wassers von größeren Eislinsen zurück in die kleineren Poren ist jedoch bei Temperaturen unter 0°C nur

³⁵ Als Gelporen werden die kleinsten Poren im Zementstein bezeichnet. Ihre Porengröße liegt im Bereich zwischen $0,5$ bis 10 nm [103].

beschränkt möglich, da das Auftauen des Eises in größeren Poren erst beim makroskopischen Schmelzpunkt (ca. 0°C) stattfindet.

Auf diese Weise werden während einer zyklischen Frostbelastung die Bereiche kleiner Poren kontrahiert (Gefriervorgang) und expandiert (Taufvorgang), wodurch sich ein Pumpeffekt ergibt. Die Absenkung und Erhöhung der Temperatur wirken hierbei als Kolben einer Pumpe. Wenn nun ein externes Wasser zur Verfügung steht (bspw. eine flüssige Wasserschicht auf der Betonoberfläche), führt dieser Effekt zu einer künstlichen Sättigung der Bereiche größerer Poren und kann nach Erreichen einer kritischen Sättigung zerstörend auf die poröse Struktur des betroffenen Materials wirken. Derartige Mechanismen bewirken das Einsetzen einer Mikrorissbildung, die infolge der 9%-igen Volumenausdehnung des Eises hervorgerufen wird. Sowohl der Gefrier- als auch der Taufvorgang sind jeweils äußerst dynamische Prozesse. Die hierbei erwähnten Transportprozesse sind durch die wesentlichen Randbedingungen der FTW-Belastung, nämlich Abkühlrate und Minimaltemperatur bestimmt.

3.3 Frostinduzierte Lastfälle bei PEMBZ

Im praktischen Einsatz können bei PEMBZ grundsätzlich zwei frostinduzierte Lastfälle auftreten: Frost-Tau-Wechsel (FTW) - Belastung und Kaltstart. Obwohl es in diesem Zusammenhang keine eindeutige Definition der Lastfälle als solche gibt, wird in der Literatur hauptsächlich zwischen diesen beiden Belastungsszenarien unterschieden. In Abbildung 3.2 sind die Lastfälle grafisch dargestellt.

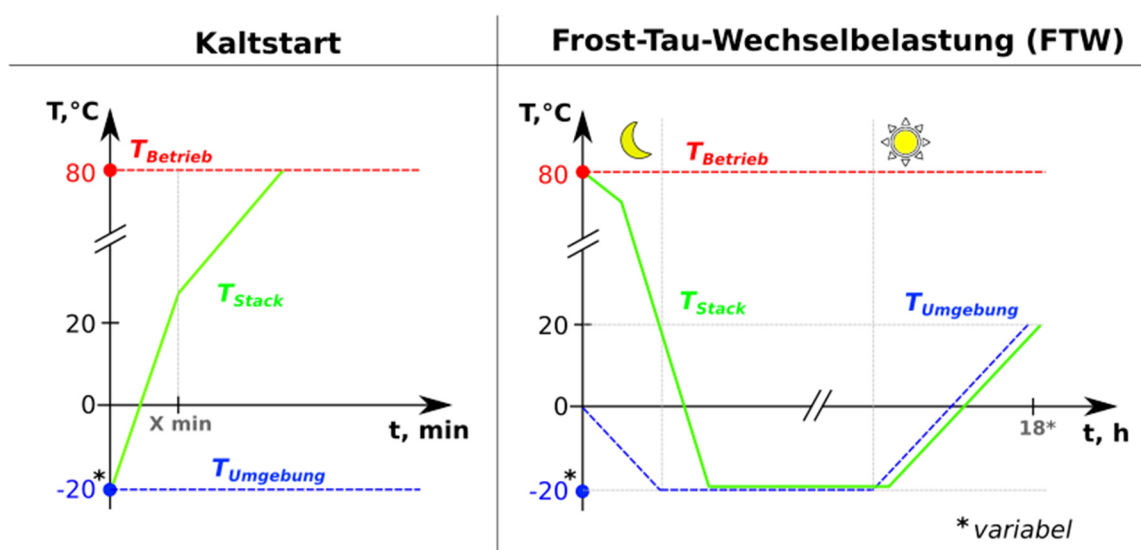


Abbildung 3.2: Temperatur-Zeit-Verlauf frostinduzierter Lastfälle bei PEMBZ; links: Kaltstart, rechts: Frost-Tau-Wechselbelastung

Beim Kaltstart handelt es sich um das Starten der Brennstoffzelle im gefrorenen Zustand bzw. bei Minustemperaturen mit einem anschließenden Betrieb bei den vorherrschenden Umgebungstemperaturen unterhalb der 0°C-Grenze (s. Abbildung 3.2, links). Hierbei kann das Gefrieren des innerhalb der BZ vorhandenen Restwassers sowie des beim Starten (Betrieb) anfallenden Produktwassers sowohl zur Schädigung ihrer einzelnen Komponenten als auch zu Spannungseinbrüchen bis hin zum Versagen der BZ führen [65, 112, 113]. Die Gründe dafür sind zum einen das sich innerhalb und zwischen den einzelnen MEA-Schichten bildende Eis, welches den Zugang zu den aktiven Zentren blockiert und demnach die Reaktandenzufuhr einschränkt, und zum anderen das bei Minustemperaturen vorliegende unterkühlte Wasser, dessen instabiler Zustand eine spontane Eisbildung während des Kaltstarts bewirken kann. Außerdem beschäftigen sich die Kaltstart relevanten Studien mit

der Entwicklung von geeigneten Strategien, Methoden sowie Vorgehensweisen, um die potentielle Schädigung gefährdeter BZ-Komponenten infolge eines solchen Lastfalls vorzubeugen oder zumindest zu minimieren [113].

Bei der FTW-Belastung handelt es sich dagegen um ein zyklisches Einfrieren und Auftauen der Brennstoffzelle, wobei die Inbetriebnahme in der Regel im aufgetauten Zustand bei den Umgebungsbedingungen oberhalb der 0°C-Grenze erfolgt (s. Abbildung 3.2, rechts). Bei diesem Lastfall geht es neben dem Gefrieren des verbleibenden Restwassers um die Wassertransporte innerhalb der BZ bzw. ihrer einzelnen Komponenten. Die Wasserumverteilungen infolge eines solchen Belastungsszenarios ergeben sich gemäß den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten bei langsamen Gefrier- und Auftauraten. Hierdurch wird das sukzessive Anwachsen von Eispartikeln begünstigt (vgl. Abschnitt 3.2).

In der Realität ist auch eine Kombination beider Lastfälle möglich. Als ein Beispiel hierfür kann ein BZ-Fahrzeug, das während eines kalten Winters für eine längere Zeit im Freien geparkt wird, genannt werden. In der Literatur werden die beiden Lastfälle jedoch zumeist separat untersucht. Einer der Gründe hierfür sind die zum Teil unterschiedlichen Schadensmechanismen der beiden Lastfälle, die zu verschiedenen Schadensbildern führen und demnach voneinander zu trennen sind. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit den Einflüssen und Auswirkungen einer Frost-Tau-Wechselbelastung auf die MEA bzw. ihre Einzelkomponenten. Für einen umfassenden Überblick zur Kaltstartthematik der PEMBZ sei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von AMAMOU ET AL. [112] und LUO ET AL. [113] verwiesen.

3.4 Gefrierverhalten des Porenwassers innerhalb der MEA-Schichten (Literatur)

Ergänzend zu den bereits im Kapitel 3.1 kompakt erläuterten Wasserarten innerhalb poröser Feststoffe sollen nun im vorliegenden Kapitel, die Wasserarten und Gefrierprozesse innerhalb der einzelnen MEA-Schichten auf Basis von Literatur ausführlich beschrieben werden.

Gefrierprozesse innerhalb der Polymer-Elektrolytmembran

Das Wasser innerhalb der Polymer-Elektrolytmembran setzt sich aus *freien* und *gebundenen* Anteilen zusammen [32]. Hinsichtlich seines Gefrierverhaltens wird dieses in *gefrierbares* und *nicht gefrierbares* Wasser unterteilt [114–117]. In diesem Zusammenhang wird das *chemisch gebundene* Wasser als nicht gefrierbar bezeichnet, da dieses bei tiefen Temperaturen keine charakteristischen thermischen Übergänge aufweist [116]. Wie im Abschnitt 2.2.1 erläutert, zeichnen sich seine Moleküle durch eine starke Wechselwirkung mit dem Polymerrückgrat bzw. dessen ionischen Gruppen (SO_3^-) aus und sind aufgrund der Nähe zum hydratisierten Proton (H_3O^+) stark polarisiert. Dieses Wasser liegt unmittelbar an den Wänden der ionischen Cluster vor [116]. Sowohl das *freie* als auch das *chemisch lose gebundene* Wasser werden als *gefrierbar* bezeichnet. Das freie Wasser befindet sich im Kern eines Ionenclusters bzw. in seiner Nähe und weist bulk Wasser ähnliche Eigenschaften auf [117]. Die Moleküle des chemisch lose gebundenen Wassers befinden sich auf den äußeren Hydrathüllen der Hydronium-Ionen und weisen einen größeren Abstand zu den Clusterwänden im Vergleich zu den Molekülen des nicht gefrierbaren (chemisch gebundenen) Wassers auf. Aus diesem Grund liegt eine schwächere Wechselwirkung dieser Wassermoleküle mit den ionischen Gruppen vor [116]. Zudem ist die Gefrierpunktserniedrigung des chemisch lose gebundenen Wassers sehr stark von der Art der Kationen ionischer Gruppen abhängig, da diese den Wassergehalt der Membran beeinflusst [114, 118]. Mit sinkendem Wassergehalt verschiebt sich der Phasenübergang hin zu tieferen Temperaturen [116, 117]. Einer der Gründe hierfür ist, wie im Abschnitt

2.2.1 erläutert, die Ausbildung des Porensystems (Clusternetzwerks) innerhalb der Membran deren Porengrößen sehr stark vom Wassergehalt abhängig sind. Nimmt die Wassermenge ab, so werden die Poren entsprechend kleiner, wodurch der Gefrierpunkt gemäß der Radius-Gefrierpunkt-Beziehung zu tiefen Temperaturen verschoben wird (vgl. Abschnitt 3.1).

Zahlreiche Studien beschäftigten sich in den vergangenen Jahren mit dem Gefrierverhalten befeuchteter PFSA-Membranen. Beispielsweise untersuchten XIE ET AL. die Membranen vom Typ Nafion®117 und konnten zeigen, dass ein Teil des aufgenommenen Wassers im Temperaturbereich zwischen -13°C und -20°C gefriert [118]. Es wurden keine weiteren thermischen Übergänge bis hin zur gewählten Temperaturgrenze von -120°C beobachtet [118]. Ein ähnliches Gefrierverhalten von Membranen des gleichen Typs konnten auch ASAKA ET AL. und SAITO ET AL. bei ihren experimentellen Untersuchungen feststellen [114, 115].

Darüber hinaus erlaubt die quantitative Auswertung von DSC-Kurven eine Bestimmung der verbleibenden Flüssigwassermenge innerhalb der Membran. Hierbei werden die den Phasenübergängen zugehörigen Enthalpien durch Integration der Fläche unter den detektierten Peaks (Wärmemenge) berechnet [119]. Somit kann auf die Menge des gefrorenen Wassers geschlossen werden. Auf diese Weise zeigten THOMPSON ET AL., dass die Flüssigwassermenge infolge der Eisbildung reduziert wird [117]. Dies führt dazu, dass zeitgleich die Säurekonzentration (Anzahl der Hydronium-Ionen) dieser verbleibenden Porenflüssigkeit allmählich ansteigt, wodurch wiederum ihr Gefrierverhalten beeinflusst wird. Außerdem zeigten die Autoren, dass die Wasseraufnahmefähigkeit von Polymer-Elektrolytmembranen eine temperaturabhängige Größe ist, die mit sinkender Temperatur (insb. bei $T < 0^{\circ}\text{C}$) abnimmt [117]. In dieser Hinsicht zeigten auch die Studien von PINERI ET AL. [82], GUILLERMO ET AL. [120] und MENDIL-JAKANI ET AL. [121], dass das freie Wasser bei Minustemperaturen zu einer Eisbildung an der Membranoberfläche führt. Somit ist das temperaturabhängige Desorptions- bzw. Adsorptionsverhalten von PFSA-Membranen für die verbleibende Flüssigwassermenge verantwortlich [82, 117, 122].

Daraus wird ersichtlich, dass die Wechselwirkung zahlreicher materialspezifischer Eigenschaften sowie Effekte einen enormen Einfluss auf das Gefrierverhalten des innerhalb einer PFSA-Membran vorliegenden Wassers hat.

Auf Basis der Literatur lässt sich das Gefrierverhalten von befeuchteten Polymer-Elektrolytmembranen zusammenfassend wie folgt beschreiben: Beim Absenken der Temperatur ($< 0^{\circ}\text{C}$) gefriert das freie Wasser auf der Membranoberfläche zuerst. Bei Minustemperaturen liegt das Wasser innerhalb der Membran im unterkühlten Zustand vor [115]. Hierbei gefriert das freie Wasser, das sich überwiegend im Kern eines Ionenclusters oder in seiner Nähe befindet, zuerst (vgl. Abschnitt 2.2.1, GIERKE-Modell). Wird die Temperatur weiter reduziert, beginnt auch das chemisch lose gebundene Wasser, welches weiter weg vom Clusterkern vorliegt, zu gefrieren. Hierbei schreitet das Anwachsen der Eispartikel allmählich voran. Aufgrund der ansteigenden Säurekonzentration des verbleibenden Wassers und der Nähe zur Clusterwand, die sich infolge der Eisbildung (Expansion) ergibt, verlagert sich sein Gefrierpunkt entsprechend weiter zu niedrigen Temperaturen hin. Das sich direkt an den Clusterwänden befindende chemisch gebundene Wasser bleibt ungefroren.

Gemäß der Theorie poröser Medien steht das freie, bei Minustemperaturen flüssig bleibende, Wasser grundsätzlich für die Wasserumverteilungen während einer Frostbelastung zur Verfügung (vgl. Abschnitt 3.2). Dies ist insbesondere bei langsamen Gefrier-/ Auftauraten der Fall. Hierbei soll ergänzend erwähnt werden, dass die Eisbildung innerhalb der Membran ausschließlich bei hohen Befeuchtungsgraden möglich ist. Dies zeigten die Untersuchungen durch Röntgenbeugung von PINERI ET AL. [82] und MENDIL-JAKANI ET AL. [121] sowie die Analyse mittels Neutronenstreuung von PLAZANET ET AL. [122]. Ihren Studien zufolge bildet sich das meiste Eis auf der Membranoberfläche.

Beim Tauen wird das zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehende Flüssigwasser von der Membran wieder aufgenommen wird. Des Weiteren beobachteten PLAZANET ET AL. eine leichte Hysterese zwischen Gefrieren und Tauen von befeuchteten Membranen (etwa 5 K), die sich aufgrund des instabilen Zustands des unterkühlten Wassers einstellt [122, 123].

Zusätzlich sei erwähnt, dass das bei Minustemperaturen in der Membran bleibende Flüssigwasser für die Aufrechterhaltung der Protonenleitfähigkeit verantwortlich ist. Dies spielt insbesondere für die Kaltstartfähigkeit der PEMBZ eine wichtige Rolle [113].

Gefrierprozesse innerhalb der Katalysator- und Gasdiffusionsschichten

Auch die Materialeigenschaften und Porenstrukturen der Katalysator- sowie Gasdiffusionsschichten können das Gefrierverhalten des aufgenommenen Wassers beeinflussen. Beispielsweise liegt gemäß der RGB die Gefrierpunktserniedrigung für das Wasser in den Poren mit einem Porendurchmesser von 5 nm bei etwa 17°C [65, 124]. Diese Verschiebung beträgt bei Poren mit einem Durchmesser von ca. 20 nm etwa 9°C [65, 124]. Für die Porengrößen einer typischen Katalysatorschicht, die im Mittel einen Durchmesser von ca. 50 nm aufweisen, liegt die theoretisch zu erwartende Gefrierpunktserniedrigung bei ungefähr 2°C. Dies konnten GE ET AL. auch experimentell bestätigen [125, 126]. Neben der Porenstruktur der Katalysatorschicht, deren Ausbildung sehr stark von dem Herstellungsprozess abhängig ist, haben sowohl die Art des verwendeten Trägermaterials als auch die Zusammensetzung der Katalysatorfarbe einen gravierenden Einfluss auf das Gefrierverhalten des aufgenommenen Wassers. Dies bestätigen die experimentellen Untersuchungen von DURSCH ET AL. [127]. Mittels DSC-Messungen konnten die Autoren zeigen, dass die Rate der Eisbildung innerhalb der Katalysatorschicht von Materialeigenschaften des verwendeten Trägermaterials sowie in hohem Maße vom Ionomeranteil abhängig ist. Hierbei haben jedoch die auf den Kohlenstoffpartikeln fein verteilten Platinpartikel einen nur geringfügigen Einfluss [127].

Der Gefrierpunkt von Wasser in Poren mit einem Durchmesser von über 100 nm liegt bei 0°C (RGB). Die überwiegende Menge solcher Poren findet sich innerhalb der Materialstruktur der GDL. Sowohl gelöste Ionen als auch Verunreinigungen können jedoch eine Gefrierpunktverschiebung hervorrufen (vgl. Abschnitt 3.1). Die Materialeigenschaften der GDL-Materialien haben auch einen Einfluss auf das Gefrierverhalten des aufgenommenen Wassers. Beispielsweise konnten DURSCH ET AL. in ihrer Studie zeigen, dass sowohl die Nukleation (Keimbildung) von Eis als auch das Wachstum der Eispartikel auf hydrophoben Fasern deutlich langsamer abläuft als dies der Fall auf hydrophilen Fasern ist [128]. Auf Basis ihrer umfangreichen experimentellen Studien kamen die Autoren zum Schluss, dass der Vorgang der Eisbildung sowohl innerhalb der CL als auch innerhalb der GDL mit der klassischen Nukleationstheorie³⁶ beschrieben werden kann [127, 128]. Außerdem zeigten sie, dass die Nukleationsrate innerhalb der CL höher ist als innerhalb der GDL.

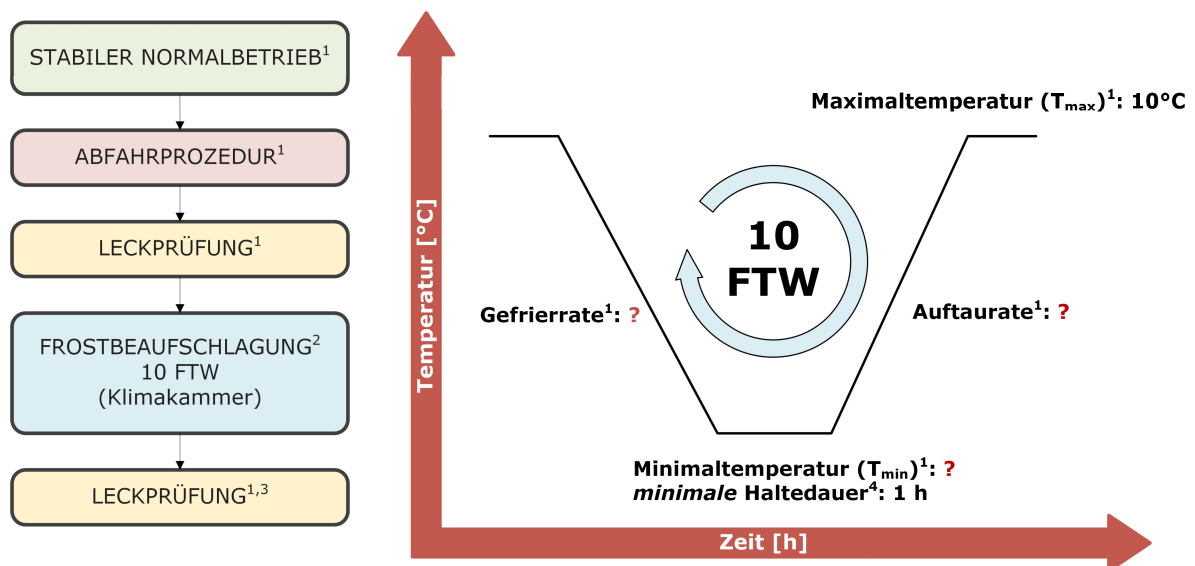
Des Weiteren findet sich das bei 0°C gefrierbare Wasser zwischen den Einzelschichten der MEA, an den Grenzflächen zwischen der GDL und der BPHP (Bereiche der Stege) sowie in den Kanälen der BPHP und den Zuleitungen. Die weiteren Stellen für Wasseransammlungen sind Materialdefekte, welche sich innerhalb und zwischen den einzelnen MEA-Schichten sowohl herstellungs- als auch einsatzbedingt infolge thermischer, mechanischer sowie elektrochemischer Beanspruchung ergeben können. Je mehr Wasser innerhalb der PEMBZ nach dem Abschalten verbleibt, desto ausgeprägter können die Schäden und deren Ausbildung infolge frostinduzierter Belastungen sein. Aus diesem Grund wird als eine der primären Maßnahmen zur Vermeidung/Minimierung der Frostschäden bei PEMBZ die Reduzierung der verbleibenden Restwassermenge angesehen. Die hierbei relevanten Strategien werden in Abschnitt 3.7 behandelt. Die erwähnten frostinduzierten Schadensbilder der MEA-Schichten werden im Detail in Abschnitt 3.5.2 diskutiert.

³⁶ Literatur zur Nukleationstheorie: [129].

3.5 Frostprüfverfahren und Schadensbilder bei PEMBZ

3.5.1 Frostprüfverfahren und Einflussparameter bei PEMBZ

Zurzeit existiert kein einheitliches, allgemein anerkanntes Prüfverfahren zur Beurteilung der Frostbeständigkeit von PEMBZ oder ihrer Einzelkomponenten. In der entsprechenden Norm für Brennstofftechnologien³⁷ [131] werden zwar die so genannten Gefrier-Auftau-Zyklus-Prüfungen adressiert, die einzelnen Randbedingungen sowie Vorgehensweisen werden hierbei jedoch nur bedingt konkretisiert. Die in dieser Norm aufgeführten Anforderungen an ein derartiges Prüfverfahren gelten ausschließlich für PEMBZ-Systeme mit einer Lager- oder Betriebstemperatur unter 0°C. Diese Anforderungen umfassen lediglich die Anzahl an Frost-Tau-Wechselbelastungen, welche bei maximal 10 Wiederholungen liegt, die Maximaltemperatur (T_{max}) von 10°C sowie die Mindestverweilzeit von 60 min (nach Wärmeausgleich) bei T_{min} . Weiterhin sollte sowohl zu Beginn als auch nach der Belastung eine Leckprüfung durchgeführt werden, wobei diese zusätzlich bereits schon nach 3 FTW-Zyklen empfohlen wird. Somit wird die Feststellung einer Leckage als ein Beurteilungskriterium angesehen. Ferner wird bei den Spezifikationen hinsichtlich der Minimaltemperatur (T_{min}) sowie der Gefrier- und Auftauraten bzw. der entsprechenden Vorgehensweise beim Auftauen der BZ-Systeme auf die entsprechenden Herstellerangaben verwiesen. Des Weiteren sollte die Frostbelastung nach dem Abschalten des Systems in der Klimakammer erfolgen. Hierbei sollte der Stack im Vorfeld einem vom Hersteller festgelegten Normalbetrieb unterzogen werden. Darüber hinaus wird angemerkt, dass zur Verringerung der Prüfdauer die thermische Isolierung der BZ-Systeme entfernt werden kann, sofern dies nicht die Prüfergebnisse beeinflusst.



- 1: nach Herstellerangaben -> *kann von Hersteller zu Hersteller variieren
 2: zur Verringerung der Zyklusdauer darf die thermische Isolierung entfernt werden
 3: Zwischenprüfung nach 3 FTW empfehlenswert
 4: nach Wärmeausgleich

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Gefrier-Auftau-Zyklus-Prüfungen für PEMBZ-Systeme mit einer Lager- oder Betriebstemperatur unter 0°C (entworfen in Anlehnung an die Beschreibung in DIN EN 62282-2-100; VDE 0130-2-100; 2019-02) [131]

Auf Basis erläuterter Randbedingungen und Anforderungen lässt sich die in der Norm beschriebene Prüfmethodik schematisch wie in Abbildung 3.3 darstellen. Hierbei wird ersichtlich, dass die wesentlichen Randbedingungen für eine derartige Prüfung, wie etwa

³⁷ DIN EN 62282-2-100; VDE 0130-2-100; 2019-02; s. Kapitel 5.14.7 [130].

3 Frostinduzierte Belastungen bei porösen Materialien und MEA-Komponenten (PEMBZ)

die Minimaltemperatur oder die Gefrier- / Auftauraten nicht festgelegt sind. In Abbildung 3.3 sind diese mit Fragezeichen versehen. Des Weiteren werden in der Norm auch keine zur Beurteilung der Frostschäden geeigneten Messmethoden oder Kriterien aufgeführt.

Aufgrund des Fehlens einer allgemein anerkannten, einheitlichen Frostprüfung für PEMBZ und ihre Einzelkomponenten werden diese auf unterschiedliche Weisen untersucht. Um dies zu verdeutlichen, sind in Tabelle 3.1 die Randbedingungen der Frostprüfungen aus der Literatur (Auszug) dargestellt.

Tabelle 3.1: Variationen innerhalb der Randbedingungen bei Frostprüfungen von PEMBZ bzw. ihren Einzelkomponenten aus der Literatur (Auszug)

JAHR	QUELLE	FROST-BELASTUNG (ART)	T _{MIN} [°C]	T _{MAX} [°C]	GEFRIER-/AUFTAURATE [K/h]	HALTEZEIT T _{MIN} /T _{MAX} [h]	ZYKLEN
1995	WILSON ET AL. [132]	Klimakammer	-10	Umgebung	k. A.	> 48	3
2003	CHO ET AL. [133]	Klimakammer	-10	+80	k. A.	1	4
2004	MCDONALD ET AL. [134]	Klimakammer	-40	+80	240	2	385
2006	MUKUNDAN ET AL. [135]	Klimakammer	-10; -20; -30; -40; -80	+80	k. A.	k. A.	9;40
2007	KIM ET AL. [31]	Klimakammer	-40	+70	130; 15; 60/440	5.25/ 4.5	30
2008	ALINK ET AL. [136]	Klimakammer	-40	+60	60-120	0.5	62;120
2009	SONG ET AL. [137]	Klimakammer	-20	Umgebung	k. A.	1.5	8
2010	LEE ET AL. [138]	Klimakammer	-20	+10	15	2	120
2010	LUO ET AL. [139]	Klimakammer	-10; -20	+40	102	10/ 2	50
2010	LIM ET AL. [140]	Klimakammer	-30	+70	90	0.5	50
2011	LEE ET AL. [40]	Kühlflüssigkeit (Kühlkanäle, Endplatte)	-15	+70	k. A.	2	40
2011	HAN ET AL. [141]	Klimakammer	-10	+1	ca. 8	0.5/ 0.7	1000
2011	SONG ET AL. [142]	Klimakammer	-20	+60	40.2	2	20
2017	PALECKI ET AL. [143]	Klimakammer	-40	+20	10	4	5;7;30
2018	KO ET AL. [144]	Klimakammer	-20	+65	k. A.	k. A.	40
2019	OZDEN ET AL. [48]	Klimakammer (nur Materialien)	-40	+30	30	2	60

Hierbei sind die Unterschiede innerhalb dieser klar zu erkennen. Es werden Minimal- und Maximaltemperatur, Gefrier- und Auftaurate, Haltezeit, Zyklenanzahl sowie Art der Frostbeaufschlagung variiert. Derartige Variationen innerhalb der Prüfverfahren resultieren entsprechend in einer großen Varianz der Untersuchungsergebnisse, die in der Literatur zu finden sind [41, 80]. Somit sind einige Studien nur bedingt untereinander vergleichbar. Hierbei sind jedoch nicht allein die belastungsrelevanten Randbedingungen für die Entstehung oder den Grad der Frostschäden bei PEMBZ sowie ihren Einzelkomponenten verantwortlich. Auch die Betriebsbedingungen und Vorgehensweisen vor und nach der Frostbelastung spielen dabei eine wichtige Rolle, da diese maßgeblich die Menge und Position des verbleibenden Restwassers beeinflussen. Zu nennen sind insbesondere Start- und Abfahr-Prozeduren wie auch geeignete Schadensvermeidungsmaßnahmen (bspw. Spülmethode[n]) [145, 146]. Letztere werden im Abschnitt 3.7 näher erläutert.

Tabelle 3.2: Einflussgrößen, Parameter sowie Vorgehensweisen, welche die Restwassermenge und somit die Frostschädigung beeinflussen können

FTW-BELASTUNG	BETRIEB
<ul style="list-style-type: none"> • Art der Belastung: <ul style="list-style-type: none"> ○ Klimakammer (KK) ○ KK + ins Wasser eingetaucht ○ Kühlen über Kühlkanäle • Abkühl-/Auftaurate • Minimaltemperatur (T_{min}) • Maximaltemperatur (T_{max}) • Halterzeit bei T_{min}/T_{max} • FTW-Zyklen: <ul style="list-style-type: none"> • Einzel-/Mehrfachzyklen • Anzahl <u>zusätzlich:</u> <ul style="list-style-type: none"> • Wärmetransport während FTW <ul style="list-style-type: none"> • ohne thermische Isolierung • mit thermischer Isolierung <ul style="list-style-type: none"> • komplett isoliert • teilweise isoliert (Ausrichtung des Wärmetransports) 	<ul style="list-style-type: none"> • Reaktionsgase (Anode/Kathode) • Betriebstemperatur • Betriebsdruck • Stöchiometrie (Anode/Kathode) • Volumenströme (Anode/Kathode) • Befeuchtung der Gase (Anode/Kathode) • Betriebsdauer • Lastpunkte (Lastwechsel etc.) • Start-Prozedur • Abfahr-Prozedur <p><u>zusätzlich:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Prozeduren zur Reduzierung der Restwassermenge <ul style="list-style-type: none"> • Spülprozeduren (bspw. mit N_2) • Geeignete Abfahr-Prozeduren
PRÜFLINGE	
<ul style="list-style-type: none"> • MEA und ihre Komponenten <ul style="list-style-type: none"> • GDL <ul style="list-style-type: none"> • Typ (Vlies, Paper, Stoff) • mit/ohne MPL • Dicke der Einzellagen • PTFE-Beladung • Membran <ul style="list-style-type: none"> • Typ • Dicke • CL <ul style="list-style-type: none"> • Typ • Dicke • Binder (Typ) • Additive • Materialeigenschaften der Schichten • Größe der aktiven Fläche • Herstellungsmethoden der MEA <ul style="list-style-type: none"> • Beschichtungsmethoden (Anbindung CL) • Systeme (CCM/GDE) • Heißpressen (Druck/Temperatur/Dauer) • Randverstärkung • Stack <ul style="list-style-type: none"> • Materialeigenschaften der Stack-Komponenten (BPHP, EP, Stromabnehmer) • Design (insb. BPHP: Flowfield, Kanal/Steg-Verhältnis etc.) • Größe • Anzahl der BPHP • Anpresskraft (Stackaufbau) • Zustand (Alterung, Betriebsstunden) 	

In der Forschungsliteratur herrscht weitgehend Einigkeit darüber, dass das im Stack bzw. innerhalb seiner Komponenten verbleibende Wasser der Grund für die Schadensentwicklung infolge einer Frostbelastung ist [40, 142, 147, 148]. In dieser Hinsicht haben auch die Materialeigenschaften verwendeter Komponenten, insbesondere jedoch die der MEA-Schichten, einen Einfluss auf die verbleibende Restwassermenge (s. Abschnitt 3.5.2). Somit können grundsätzlich alle Kenngrößen und Parameter, die sowohl die Menge als auch den Transport des Restwassers beeinflussen als relevant für die Frostschädigung angesehen werden. Wie zuvor angedeutet, ergeben sich diese aus den jeweiligen Betriebsbedingungen, den Randbedingungen der Frostbelastung, den geometrischen Gegebenheiten (Stack-Design) sowie den Materialeigenschaften der Einzelkomponenten (insb. MEA-Schichten). In Tabelle 3.2 ist eine Übersicht der relevanten Einflussgrößen dargestellt. Die hohe Anzahl der Einflussgrößen und Parameter verdeutlicht die zuvor erwähnte problematische Vergleichbarkeit der Forschungsergebnisse. Außerdem

fehlen in den jeweiligen Studien oft die Angaben zu den wesentlichen Randbedingungen. Nichtsdestotrotz dienen die bisher durchgeführten experimentellen Arbeiten als eine gute Grundlage für die weiteren Untersuchungen und wurden auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Basis genommen.

3.5.2 Frostinduzierte Schadensbilder der MEA-Schichten

Aufgrund der starken Materialunterschiede der einzelnen MEA-Schichten ergeben sich infolge frostinduzierter Beanspruchungen entsprechend unterschiedliche, zum Teil komponentenspezifische, Schadensbilder. Diese sind von den Materialeigenschaften, der Herstellungsmethode (Einzelschichten, Schichtsysteme), den Randbedingungen der Frostbelastung sowie den jeweiligen Betriebsbedingungen abhängig. Eine detaillierte Zusammenfassung relevanter Einflussfaktoren findet sich im Abschnitt 3.5.1. Die frostinduzierten Schadensbilder sowie ihre Ursachen und Auswirkungen sollen im Folgenden basierend auf den Ergebnissen aus der Forschungsliteratur wie auch eigenen Untersuchungen sowohl für die Einzelschichten als auch für die Schichtverbundsysteme näher erläutert werden. Eine zusammenfassende Übersicht dieser ist in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Frostinduzierte Schadensbilder, deren Ursprung und Auswirkungen bei MEAs sowie ihren Einzelkomponenten

KOMPONENTE	SCHADENSILD	URSACHE	AUSWIRKUNG
Membran	Risse, Löcher, Katalysatorpartikel innerhalb der Membran;	Mechanische Beanspruchungen durch: <ul style="list-style-type: none"> • Verpressung (Stack); • Randverstärkung; • Eisexpansion (9 Vol.-%) an der Grenzfläche zur CL; • Häufiges Schwinden/Quellen (Anzahl an FTW Zyklen) → Kriechen von Polymer; Eisbildung, Anwachsen von Eislinsen an der Membranoberfläche; Wasseransammlungen an herstellungsbedingten Oberflächendefekten (Fehlstellen, Mikrorisse etc.); Wasseraufnahmekapazität der Membran (Membrandicke); Wassergehalt; Spitze Enden gebrochener C-Fasern (MPS); Adsorptionsverhalten der Membran;	Rissbildung, Rissausweitung, Risswachstum; Gasdurchbruch (crossover), Entstehung von Mischpotentialen, chemische Zersetzung (Wasserstoffperoxid, freie Radikale) → beschleunigte Degradation; Leistungsabnahme der PEMBZ; Reduzierung der Lebensdauer der PEMBZ;
PORÖSE SCHICHTEN: (1) CL (2) MPL (3) MPS GDL = MPL+MPS	Risse ^{1,2} , Risse der PTFE Beschichtung (C Fasern) ³ ; verstärkte Agglomeration von Pt Partikeln ¹ ; Migration von Pt Partikel in die Membran ¹ ; Materialverlust: • C Partikeln ^{1,2} (Ablösung); • Pt Partikeln ¹ (Ablösung); • C Fasern ³ (Bruchstellen); • PTFE ^{2,3} ; Änderung der Materialstruktur: • Porengrößenverteilung ^{1,2,3} ; • Porosität ^{1,2,3} ; Faserbrüche ³ ;	Mechanische Beanspruchungen durch: <ul style="list-style-type: none"> • Verpressung (Stack)^{1,2,3}; • Eisexpansion (9 Vol.-%) an den Grenzflächen (Eislinsenbildung)^{1,2,3}; • Häufiges Schwinden/Quellen (Polymer der CL)¹; • Eisbildung innerhalb der Porenstruktur/Defekte/Fehlstellen^{1,2,3}; Gefrierpunktniedrigung von Wasser ^{1,2,3} ; Wasseransammlungen an herstellungsbedingten Oberflächendefekten (Fehlstellen, Mikrorisse etc.) ^{1,2,3} ; Spitze Enden gebrochener C-Fasern (MPS) ^{1,2} ;	Abnahme der Hydrophobizität ^{2,3} → Anstieg der Restwassermenge → verstärkte Eisbildung (Porenstruktur); Verschlechterung des Wassermanagements/Wasseraustrages ^{2,3} → Flutung; Zunahme von Tortuosität/Strömungswiderstand ^{1,2,3} Beeinträchtigung von Massentransporteigenschaften ^{1,2,3} Abnahme der ECSA ¹ ; Anstieg des elektrischen Widerstandes ³ ; beschleunigte Degradation ^{1,2,3} ; Leistungsabnahme der PEMBZ; Reduzierung der Lebensdauer der PEMBZ;
MEA	Bildung von Hohlstellen (Lokale Delamination) Delamination an der Grenzfläche CL/Membran (CCM); Delamination an der Grenzfläche CL/MPL (GDE);	Eislinsenbildung sowie Anwachsen von Eislinsen an den Grenzflächen (Wasserumverteilungen, Frosthebungen); Wassergehalt einzelner Schichten (Wasseraufnahmekapazität); Starke Gefrierpunktniedrigung von Wasser innerhalb der Membran; Adsorptionsverhalten der Membran;	Verschlechterung des Zusammenhalts (MEA); Verstärkte Wasseransammlungen an den Grenzflächen → verstärkte Eisbildung; Beeinträchtigung der Materialstrukturen anliegender Schichten; Materialverlust (MPL,CL); Anstieg des Kontaktwiderstandes (Ohm'sche Verluste); Leistungsabnahme der PEMBZ; Reduzierung der Lebensdauer der PEMBZ;

Schadensbilder innerhalb der Polymer-Elektrolytmembran

Bei Polymer-Elektrolytmembranen zählen Risse und Löcher zu den typischen Defekten, die sich infolge einer Frostbelastung ergeben können [49, 65, 134, 149, 150]. Ihren Ursprung können diese in den zum Teil unvermeidlichen Materialbeanspruchungen (bspw. Fertigungsprozesse) haben, welche in gewissem Umfang im Ausgangszustand vorliegen. Auch während der frühen Phase der Inbetriebnahme können weitere Defekte entstehen [151]. Die hierdurch eingeleiteten betriebsbedingten Degradationsprozesse können durch Frosteinflüsse begünstigt werden und unter gewissen Bedingungen zum vorzeitigen Versagen des Membranmaterials führen.

Eine typische Ursache für die Entstehung von Membrandefekten ist die Eisbildung an der Membranoberfläche [82]. Wie bereits im Abschnitt 3.4 erläutert, gefriert an dieser Stelle das freie Wasser, welches sich in Rissen, Fehl- oder Hohlstellen vermehrt ansammeln kann. Aufgrund der Eisexpansion werden hierbei sowohl die Membran als auch die anliegende Katalysatorschicht einer mechanischen Belastung ausgesetzt. Hierdurch kann sowohl die Entstehung neuer als auch die Ausbildung vorhandener Defekte (z.B. durch Risswachstum) beider Schichten begünstigt werden. Während dies bei kleineren Defekten, wie beispielsweise Mikrorissen, in einer langsamen Ausbreitung resultiert, kann dies bei größeren Defekten im Extremfall zur Ausbildung von Membranlöchern führen. Letztere führen wiederum dazu, dass Reaktionsgase auf direktem Wege auf die gegenüberliegende Seite der betroffenen Zelle gelangen und somit zu einer beschleunigten chemischen Zersetzung des Membranmaterials (Wasserstoffperoxid, freie Radikale) führen [13]. Ein solches Szenario kann kritische Folgen für die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der PEMZ haben.

Die Degradationsverhalten der Polymer-Elektrolytmembranen infolge von Frostbelastungen wurden in vielen wissenschaftlichen Studien untersucht. Auf Basis ihrer umfangreichen Untersuchungen vertreten beispielsweise PINERI ET AL. die Hypothese, dass die Schädigungs- und Versagensprozesse innerhalb einer Polymermembran insbesondere durch eine besonders hohe Anzahl an FTW-Zyklen begünstigt werden [82]. Die Autoren behaupten, dass die entstehenden mechanischen Defekte vor allem auf das Kriechen des Polymermaterials infolge von häufigem Schwinden und Quellen der Membran zurückzuführen sind. Die hierbei lokal eingeschränkte plastische Verformung der Membran, die sich aufgrund der Verpressung (Stegbereiche) oder beispielsweise in der Nähe der Randverstärkung ergibt, ist eine der Ursachen für ein derartiges Schädigungsverhalten [82]. Ferner verwiesen die Autoren auf die Studie von MCDONALD ET AL., bei welcher verschiedene MEAs mit 385 FTW-Zyklen zwischen -40°C und 80°C belastet wurden [134]. Im Rahmen ihrer Untersuchungen konnten MCDONALD ET AL. wiederum neben einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften auch eine Veränderung der chemischen Eigenschaften der Membran nachweisen [134].

Ein weiteres häufig in der Literatur erwähntes Schadensbild, das mit der Eisbildung an der Membranoberfläche in Verbindung gebracht wird, ist die so genannte Delamination [31, 49, 138, 143, 149, 150, 152–155]. Hierbei handelt es sich um ein Ablösen der Katalysatorschicht, welche sich je nach MEA-System entweder von der Membran (CCM- System) oder von der MPL (GDE-System) lösen kann. Aufgrund einer schwächeren Anbindung (geringere Haftfestigkeit) an das poröse Beschichtungssubstrat (MPL) weist in der Regel ein GDE-System eine höhere Anfälligkeit gegenüber dieser Schädigungsart auf (vgl. Abschnitt 2.2.4). Als eine der Ursachen für die Entstehung von Delaminationen werden Wasseransammlungen an den Grenzflächen einzelner Schichten angenommen. Diese kommen unter anderem infolge von Wasserumverteilungen innerhalb der Schichtsysteme während einer Frostbelastung zustande (s.o.). Als Resultat werden dadurch sowohl die Bildung als auch das Anwachsen von Eisschichten in Bereichen der Grenzflächen begünstigt. Verantwortlich dafür ist hauptsächlich das innerhalb der

Membran vorliegende Flüssigwasser, welches entsprechend den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten zur Membranoberfläche bzw. dem sich dort bereits gebildeten Eis (Linsen) transportiert wird (vgl. Abschnitt 3.2). Das entsprechende Phänomen wird in der Literatur als Frosthebung bezeichnet [31, 95, 150].

Des Weiteren weisen MEA-Systeme mit dickeren Membranen aufgrund einer höheren Wasseraufnahmekapazität eine entsprechend größere Neigung zur Delamination auf [31, 152]. In der Regel lösen sich die einzelnen Schichten lokal, überwiegend in Bereichen der Kanäle voneinander [31, 152, 156]. Der Grund dafür ist der Anpressdruck im Bereich der Stege, welcher infolge eines direkten Kontaktes der GDL zur BPHP dem Eisdruck entgegenwirkt [152]. Da sowohl das BPHP-Design (insb. Kanal/Steg-Verhältnis) als auch die Materialeigenschaften der verwendeten GDL (insb. Biegesteifigkeit) eine Auswirkung auf die Gleichmäßigkeit der Druckverteilung innerhalb des MEA-Systems haben [41], spielen diese Einflussparameter auch bei der Frostbeständigkeit einer MEA und somit der PEMBZ eine wichtige Rolle [95, 152, 156]. Durch die lokale Delamination gehen die für die protonische sowie elektronische Leitfähigkeiten erforderlichen Anbindungs- bzw. Kontaktstellen zwischen den Einzelschichten verloren, was sich entsprechend in einem Anstieg des Kontaktwiderstands auswirkt und somit die Leistungsfähigkeit einer PEMBZ irreversibel beeinträchtigt [138].

Schadensbilder innerhalb der Katalysatorschichten

Wie zuvor angedeutet, können auch die Elektrodenschichten infolge von Frostbeanspruchungen geschädigt werden. Aufgrund der größeren Wassermenge an der Kathode im Gegensatz zur Anode ist hierbei insbesondere die kathodenseitige Katalysatorschicht gefährdet. Wie bei der Membran zählen Risse zu den typischen Defekten dieser Schicht [31, 143, 149, 155]. Die oben erläuterten Delaminationseffekte können weiterhin zum Ablösen von Kohlenstoffpartikeln und somit zum Materialverlust (Trägermaterial, Pt-Partikel) führen. Außerdem kann durch die Eisbildung innerhalb der Schicht ihre Materialstruktur irreversibel verändert werden (s. Abschnitt 3.4). Hierbei ist in erster Linie eine Änderung der Porengrößenverteilung zu nennen, wobei aufgrund der Porenaufweitung die mittlere Porengröße zu größeren Porendurchmessern verschoben wird [65, 133]. Auch die Porosität sowie Tortuosität, welche den Grad der Gewundenheit der Transportwege im Porensystem beschreibt, steigen infolge der Eisbildung an [65]. Dies hat eine Auswirkung sowohl auf die physikalischen als auch auf die chemischen Transportprozesse innerhalb dieser porösen Strukturen. Des Weiteren machen sich die frostinduzierten Beanspruchungen der Katalysatorschicht zum einen bemerkbar durch eine beschleunigte Agglomeration der Pt-Partikel und zum anderen durch ihre Ablösung vom Trägersubstrat bzw. Migration in die Polymermembran [65].

Die aufgeführten Schäden im Bereich der Katalysatorschicht führen oft zur Reduzierung der ECSA und somit zu einer Leistungsabnahme der Zelle [65, 133, 149, 157, 158]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Frostbeanspruchungen von PEMBZ die naturgemäßen Degradationsprozesse der katalytisch aktiven Schichten begünstigen.

Schadensbilder innerhalb der Gasdiffusionsschichten

Die Materialstruktur der GDL kann durch frostinduzierte Belastungen verändert werden [143, 149, 152, 155, 158, 159]. Aufgrund größerer Poren gefriert das Wasser innerhalb dieser Schicht bei 0°C (vgl. Abschnitt 3.4) und kann zu einer Reihe von Schäden führen, wie es in diesem Abschnitt erläutert wird. Insbesondere die hydrophilen Bereiche der makroporösen Schicht sind die typischen Stellen für Wasseransammlungen. Ähnlich den porösen Elektrodenstrukturen resultiert die Eisbildung innerhalb dieser Schicht in einer Porenaufweitung und somit in Porengrößenveränderungen [143, 155]. Auch die Abnahme der Porosität zählt zu einem der typischen Schadensbilder [159]. Dies kann unter anderem

den Strömungswiderstand der GDL verändern und somit den Transport der Reaktanden zu den katalytisch aktiven Zonen der BZ beeinflussen. Beispielsweise belasteten LEE ET AL. befeuchtete GDL-Materialien mit 50 aufeinanderfolgenden FTW-Zyklen im Temperaturbereich zwischen -35°C und 20°C in einer geeigneten Testzelle (keine BZ) und konnten eine Erhöhung der Gasdurchlässigkeit (Luft) belasteter GDLs nachweisen [160].

Weiterhin zählt eine Änderung der hydrophoben Eigenschaften der Kohlenstoffstrukturen zu den häufig in der Literatur berichteten Folgen einer Frostbelastung [49, 156, 158, 159]. Es wird angenommen, dass die Abnahme des Hydrophobierungsgrades aus einer Beeinträchtigung der PTFE-Beschichtung (Rissbildung, Materialverlust) resultiert, welche infolge der Eisexpansion und der damit verbundenen mechanischen Belastung der Kohlenstoffstrukturen zustande kommt. Grundsätzlich ist die Menge des innerhalb dieser porösen Strukturen vorliegenden Wassers stark von ihrem Hydrophobierungsgrad abhängig und kann bis zu 50% des gesamten Porenvolumens einnehmen [161]. Die letztgenannten Beispiele legen den Schluss nahe, dass derartige Eigenschaftsveränderungen der GDL sich negativ auf ihren Wasserhaushalt auswirken und somit den Wasseraustrag aus der Zelle erschweren können. Dies kann wiederum sowohl zur Flutung während eines Betriebs als auch zu einer verstärkten Eisbildung aufgrund größerer Restwassermengen nach dem Abschalten führen. Beide Effekte begünstigen das Fortschreiten der Materialdegradation.

Ein weiteres in der Literatur zu findendes Schadensbild sind Brüche der Kohlenstofffasern des makroporösen Substrates. Diese können sich jedoch auch aufgrund der Kompression des Materials beim Stackaufbau ergeben. Die dabei entstehenden spitzen Enden der Faser auf der Membran zugewandten Seite können sowohl die MPL und CL als auch die Membran mechanisch beschädigen [143, 156]. Insbesondere in Bereichen der Stegkanten können zahlreiche Faserbrüche entstehen [143, 153, 156]. Dieses Schadensbild wurde überwiegend bei GDLs mit Kohlenstoffpapier als makroporöses Substrat beobachtet [143, 153, 159]. Gewebe- und vliesartige Substrate weisen hingegen eine geringere Anfälligkeit zur Entstehung von Faserbrüchen auf, was auf eine geringere Biegesteifigkeit dieser GDL-Materialien zurückgeführt werden kann. Eine weitere negative Folge gebrochener C-Fasern ist die Erhöhung des elektrischen Widerstands, was sich entsprechend leistungsmindernd auf die BZ auswirkt [156].

Die sich direkt am makroporösen Substrat befindende, in der Regel stark hydrophobe, mikroporöse Schicht kann auch infolge einer Frostbelastung geschädigt werden. Die bereits erwähnte Rissbildung ist auch bei dieser Schicht einer der oft beobachteten Schadensbilder [143, 155]. Die Entstehung sowie Ausbreitung der Defekte innerhalb der MPL können sowohl herstellungsbedingt als auch aufgrund mechanischer Einflüsse (Stackaufbau, Anpressdruck) hervorgerufen werden und infolge einer Frostbelastung verstärkt werden. Wie zuvor angedeutet, können beispielsweise gebrochene Kohlenstofffasern die mikroporöse Schicht beschädigen [143]. Hierdurch geht die schützende Funktion der MPL verloren, so dass die anliegende Elektrodenschicht direkt mechanisch beeinträchtigt werden kann. Des Weiteren berichteten einige Studien von Materialverlusten (Kohlenstoffpartikel) [155] und einer Abnahme der Hydrophobizität der MPL [155, 158].

Durch die Schäden der mikroporösen Schicht wird eine ihrer wichtigsten Funktionen, das Wassermanagement, negativ beeinflusst. Dies wirkt sich ebenso negativ auf die Leistungsfähigkeit der anliegenden CL infolge zunehmender Wassermengen aus. Das überschüssige Wasser sammelt sich in einem solchen Fall sowohl innerhalb der CL selbst als auch an der Grenzfläche zur MPL (Flutungseffekte). Größere Wassermengen innerhalb und zwischen den Schichten resultieren entsprechend in einer verstärkten Eisbildung während der Frostbelastung, wodurch wiederum sowohl die Delamination [49, 65, 152] als auch die Degradation der betroffenen Schichten [143, 155, 158, 159] begünstigt werden.

Eine Schädigung oder teilweise Zerstörung poröser Kohlenstoffstrukturen wirkt sich grundsätzlich negativ auf ihre Massentransporteigenschaften aus. In der Literatur wird oft

von einem Anstieg des Massentransportwiderstandes insbesondere in Bereichen hoher Stromdichten (größere Wassermengen) berichtet [65, 143, 153, 159].

Aus den erläuterten Schadensbildern wird ersichtlich, dass die porösen Komponenten einer MEA sowie ihr Zusammenhalt in Form von Schichtverbundsystemen durch Frostbelastungen irreversibel beeinträchtigt werden können. Hierbei kann die Degradation jeder einzelnen Schicht die Schädigung der anliegenden Schichten sowohl hervorrufen als auch begünstigen. Die damit verbundenen Änderungen der Materialeigenschaften können somit die Funktionstüchtigkeit betroffener Schichtsysteme beeinflussen und sich demzufolge negativ auf die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit sowie die Stabilität des Betriebs einer PEMBZ auswirken.

HE-MENCH-Modell

Um frostinduzierte Degradationsmechanismen und -phänomene innerhalb der PEMBZ und ihren Einzelkomponenten besser verstehen zu können, werden in der Literatur neben den experimentellen Untersuchungen auch geeignete Simulationsmodelle entwickelt. Zu nennen dabei ist insbesondere das eindimensionale instationäre Modell von HE und MENCH, das unter Berücksichtigung der Theorie poröser Medien formuliert wurde [152]. Dieses beschreibt sowohl die Wassertransporte als auch die lokale Eislinsenbildung innerhalb der einzelnen MEA-Schichten. Das Modell wurde im Rahmen einer Veröffentlichungsreihe ausgiebig untersucht [152, 162, 163] und konnte teilweise mit experimentellen Studien anderer Wissenschaftler evaluiert werden [31, 156]. Ihren Ergebnissen zufolge können sich die Eislinsen innerhalb einer MEA an verschiedenen Stellen und zwar mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit bilden. Diese einzelnen Stellen sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

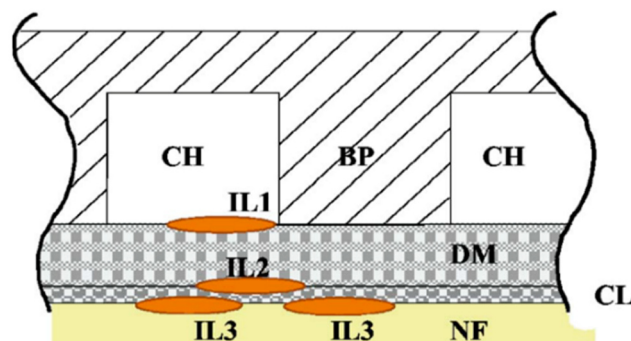


Abbildung 3.4: Eislinsenbildung innerhalb einer MEA nach HE und MENCH [163]

Die Autoren stellten fest, dass eine Eislinsenbildung insbesondere in der unmittelbaren Nähe zur Katalysatorschicht zu erwarten ist. Dabei können die Eislinsen sowohl an der Grenzfläche zur GDL als auch zwischen der Membran und der Katalysatorschicht entstehen. Aufgrund der Verpressung im Bereich der Stege ist jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass sich diese im Kanalbereich bilden am höchsten. Nichtsdestotrotz kann es unter gewissen Bedingungen (bspw. hoher Wassergehalt der Membran) zu einer Eislinsenbildung auch im Stegbereich kommen. In einem solchen Fall wird insbesondere an der Grenzschicht zwischen der Membran und der Katalysatorschicht sowohl eine verstärkte Delamination als auch eine Schädigung der GDL erwartet. Die Autoren machen dafür das bei Minustemperaturen vorliegende, *bewegliche* Flüssigwasser innerhalb der Membran verantwortlich. Dieses wird infolge einer Frostbelastung zu der Membranoberfläche transportiert, wo es anschließend gefrieren kann. Dies führt zur Entstehung von neuen und dem Anwachsen von bereits vorhandenen Eislinsen. Bei der Ableitung ihres Modells haben

sich HE und MENCH auf die Frosthebungen und das Mikroeislinnenmodell bezogen (s. Abschnitt 3.2).

Die weiteren zentralen Erkenntnisse aus den umfangreichen Studien dieser Arbeitsgruppe werden zur Beschreibung des Gefrierhaltens des Restwassers innerhalb der PEMBZ berücksichtigt (s. Abschnitt 3.6) und zur Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit herangezogen.

3.6 Phänomenologische Beschreibung der ablaufenden Prozesse während eines Frost-Tau Zyklus innerhalb einer MEA

Basierend auf der Theorie poröser Medien sowie Beobachtungen und Annahmen aus Forschungsarbeiten zum Gefrierverhalten von Beton (Mikro-Eislinnen Modell, vgl. Abschnitt 3.2) und Brennstoffzellenmaterialien wird nachfolgend eine theoretische Beschreibung der im Inneren der einzelnen MEA Komponenten ablaufenden Gefrier-/ Tau- und Transportprozesse vorgestellt, wie sie in [143, 164] aufgestellt wurde. Diese deckt sich mit Aussagen anderer Autoren zu Frostmodellen und Schadenstheorien [152, 162, 163]. Ein direkter Nachweis zum Auftreten der einzelnen Phasen der Eisbildung und der anschließend stattfindenden Tauvorgänge wird im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht. Allerdings lassen sich durch das vorgestellte Modell die beschriebenen Phänomene zu den nachfolgend beschriebenen Schadensarten plausibel erklären. Die zugehörige grafische Darstellung ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

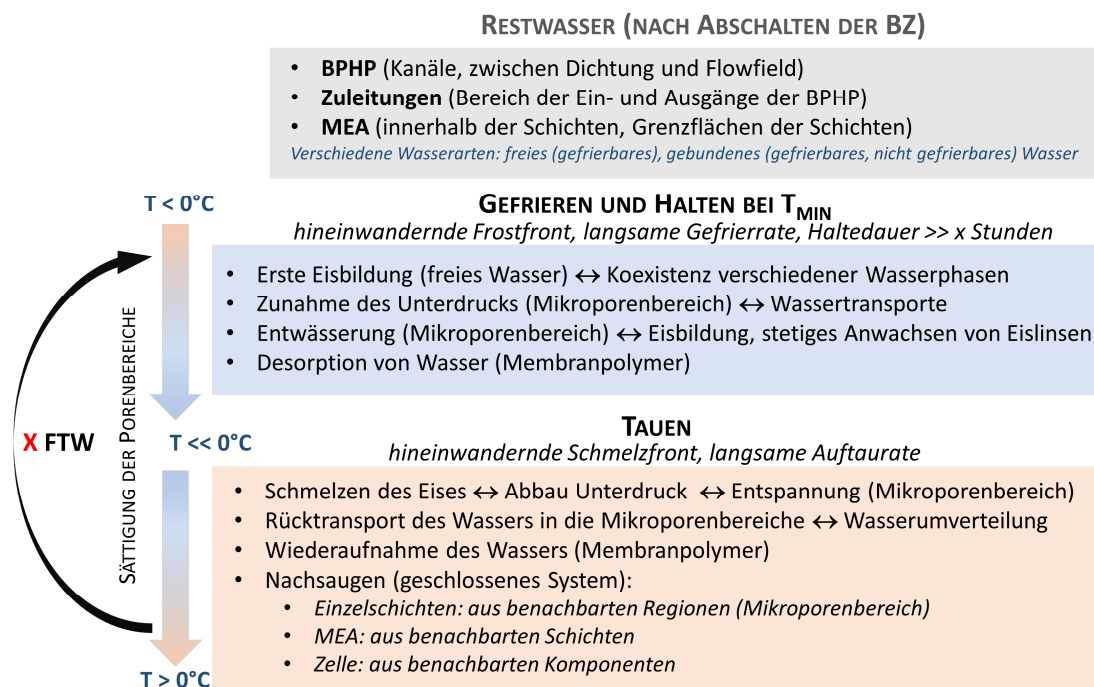


Abbildung 3.5: Phänomene und Prozesse beim Gefrier- und Tauverhalten des innerhalb einer PEMBZ verbleibenden Restwassers während einer Frost-Tau-Wechselbelastung auf Basis der Beobachtungen aus der Literatur, eigenen Untersuchungen [143] sowie unter Berücksichtigung der Theorie poröser Medien

Beim Betrieb der PEMBZ wird Wasser zum einen kathodenseitig generiert und kann zum anderen mit den befeuchteten Reaktanden in die BZ gelangen (vgl. Abschnitt 2.4). Nach dem Abschalten liegt somit eine gewisse Restwassermenge innerhalb der BZ vor. Dieses Wasser liegt innerhalb verschiedener BZ-Komponenten und auch in den Zuleitungen vor. Bei den Bipolarplatten kann es beispielsweise zu verstärkten Wasseransammlungen sowohl

innerhalb der Kanäle als auch in Bereichen zwischen der Dichtung und dem aktiven Bereich (Flowfield) kommen. Abbildung 3.6 stellt dies am Beispiel einer BPHP im ZBT-Design dar.



Abbildung 3.6: Mögliche Stellen für Wasseransammlungen am Beispiel einer BPHP im ZBT-Design

Während einer langsamen Abkühlphase bei Temperaturen von unterhalb 0°C , wobei eine hineinwandernde Frostfront vorliegt, gefriert zunächst das freie Wasser. Dieses befindet sich innerhalb der einzelnen BPHP-Bereiche als auch in der GDL. Auch bei dem sich in den Zwischenschichten der MEA befindenden Wasser kommt es zur Eisbildung. Insbesondere an der Grenzfläche zur Membran und der MPL kann es im Bereich der Kanäle zu einer verstärkten Eislinnenbildung kommen (vgl. Abschnitt 3.5.2).

Aufgrund der Wechselwirkungen des aufgenommenen Wassers (chemisch, physikalisch) mit den jeweiligen Materialien der Schichten liegen innerhalb der MEA verschiedene Wasserarten mit entsprechend unterschiedlichen Gefrierverhalten vor. Somit können gleichzeitig verschiedenen Wasserphasen innerhalb der einzelnen Schichten koexistieren (vgl. Abschnitt 3.2). In diesem Fall kommt es aufgrund des Unterschieds des chemischen Potentials und der zugehörigen Zunahme des Unterdrucks innerhalb der mikroporösen Bereiche zu Wassertransporten innerhalb der einzelnen Schichten und des gesamten Schichtsystems. Dabei wird das innerhalb dieser Bereiche vorliegende, bewegliche Flüssigwasser zu den kälteren Bereichen und dem bereits gebildeten Eis hin transportiert. Demzufolge kommt es gleichzeitig sowohl zur Entwässerung der mikroporösen Bereiche und der zugehörigen Kontraktion der betroffenen Porensysteme als auch zum Anwachsen von Eispartikeln und -linsen innerhalb der makroporösen Bereiche und an den Grenzflächen der einzelnen Schichten. Bei der Membran trägt diesem Effekt noch zusätzlich die Wasserdesorption bei den vorherrschenden Minustemperaturen bei. Dabei werden die Bildung und das Wachstum von Eislinnen an der Grenzfläche zur Katalysatorschicht begünstigt (vgl. Abschnitt 3.5.2).

Beim Tauen dringt die Schmelzfront gefolgt von einer Expansionszone in die PEMBZ ein (vgl. Abschnitt 3.2). Dabei handelt es sich hinsichtlich des Gefriervorgangs um ein inverses System, wobei die kontrahierten Porenbereiche der MEA wieder entspannt werden. Wie zuvor erläutert, sind dabei insbesondere die mikroporösen Bereiche der einzelnen Schichten betroffen. Durch das Schmelzen des Eises innerhalb der MEA wird die Druckdifferenz zwischen den einzelnen Porenbereichen reduziert und gleichzeitig ein Saugvorgang eingeleitet. Das zu diesem Zeitpunkt wieder zur Verfügung stehende Flüssigwasser kann somit aus den benachbarten Regionen wieder zurück in die entwässerten Bereiche transportiert werden. Nach dem Tauvorgang liegt jedoch dieses Wasser nicht unbedingt an denselben Stellen wie zu Beginn der Frostbelastung vor. Es kommt zu einer Wasserumverteilung. Bei der Polymermembran und den betroffenen Bereichen der Katalysatorschicht kommt es dabei zur Wiederaufnahme des Wassers und dem daraus resultierenden Quellen des Membranmaterials.

Um infolge eines Saugvorgangs die betroffenen Porensysteme zu sättigen wird in der Regel eine externe Wasserquelle erforderlich (vgl. Abschnitt 3.2). Bei den Brennstoffzellen handelt es sich jedoch um ein nach außen hin geschlossenes System, so dass während der FTW-Belastung kein zusätzliches externes Wasser nachgesaugt werden kann. Denkbar wäre jedoch in diesem Zusammenhang ein Transport des Restwassers (während des Tauvorgangs), das nach dem Abschalten innerhalb der benachbarten BZ-Komponenten (z.B. BPHP, s.o.) vorliegen kann, in das Schichtverbundsystem der MEA hinein.

3.7 Maßnahmen zur Schadensvermeidung bei PEMBZ

Da das Wasser innerhalb einer PEMBZ bei Minustemperaturen zur Schädigung ihrer Einzelkomponenten führen kann, wird in der Literatur die Reduzierung der Restwassermenge beim Abschalten als eine der naheliegenden Maßnahmen gesehen [112, 113]. Dies kann auf verschiedene Weisen realisiert werden. Eine Methode ist die Gasspülung, wobei als Gase sowohl die Druckluft als auch die verschiedenen Inertgase wie etwa Stickstoff oder Helium untersucht werden. Mit den letzteren wird ausschließlich im Labormaßstab experimentiert. Zusätzlich werden dabei die Befeuchtungsgrade der Spülgase variiert. Die einzelnen Spülgase weisen eine unterschiedliche Effektivität hinsichtlich der Entfernung von Restwasser auf [112]. Beispielsweise haben TAJIRI ET AL. in ihrer Studie die Spülgase Stickstoff und Helium miteinander verglichen und festgestellt, dass letzteres aufgrund seiner höheren Wasserdiffusivität kürzere Spülzeiten bei gleichzeitig geringeren Temperaturen benötigt [165].

Grundsätzlich besteht bei einer Gasspülung jedoch die Gefahr, dass diese unter gewissen Bedingungen einen negativen Einfluss auf die Materialien haben kann. Beispielsweise können sich lange Spülzeiten mit trockenen Gasen schädlich auf die Membran auswirken und dadurch sowohl zu Alterungserscheinungen als auch zu einer stärkeren Materialdegradation führen [112]. In der Literatur finden sich unterschiedliche Kriterien oder Indikatoren, die zur Bewertung der Güte der gewählten Spülmethodik verwendet werden. Häufig wird z.B. das Erreichen eines festgelegten Wertes für die relative Feuchtigkeit des Spülgases am Austritt der Zelle als ein solches Kriterium gewählt [166]. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass in diesem Fall die Materialeigenschaften der Komponenten nicht berücksichtigt werden und es zu einer partiellen Austrocknung der Membran kommen kann. In dieser Hinsicht ist die Sicherstellung eines hinreichenden Feuchtegehalts der Membran bei der gewählten Materialkombination (MEA-Komponenten) mit weiteren zusätzlichen Vorlaufuntersuchungen verbunden.

Alternativ kann der Wassergehalt der Membran als ein Indikator für die Optimierung der Spülmethodik verwendet werden. Wie bereits im Abschnitt 3.4 erwähnt, ist der Wasserhaushalt einer Polymer-Elektrolytmembran temperaturabhängig. Demnach kann das von dem Membranmaterial bei Minustemperaturen abgegebene Wasser zu einer Eisbildung auf der Membranoberfläche führen und dadurch eine Delamination der anliegenden Katalysatorschicht hervorrufen. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, müsste der Wassergehalt der Membran vor einer Frostbelastung so reduziert werden, dass es bei den relevanten Minustemperaturen nicht zu einer Wasserdesorption kommt. Um wiederum dies zu ermöglichen, müssen die entsprechenden Charakteristika hinsichtlich des Wasserhaushalts des jeweiligen Membranmaterials bekannt sein oder im Vorfeld bestimmt werden. Diese Überlegung soll mit dem in Abbildung 3.7 dargestellten Diagramm für Nafion®117 verdeutlicht werden. Die Vorgehensweise zur Realisierung dieser Spülmethodik ist beispielsweise im Patent von PINTON ET AL. beschrieben [167].

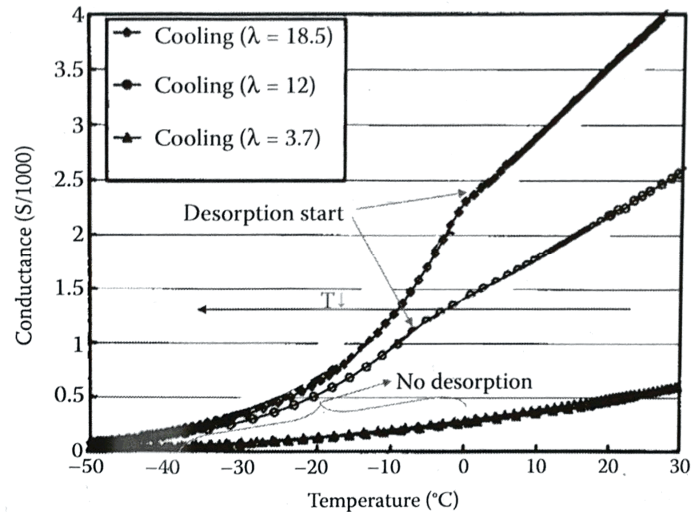


Abbildung 3.7: Ohmscher Leitwert von Nafion®117 als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Wassergehalten bei 30°C (durch WANG ET AL. [92] überarbeitete Version von THOMPSON ET AL. [117])

Zur Erhöhung der Praktikabilität von Spülmethode bei PEMBZ sind insbesondere die Spüldauer und die Effizienz die wichtigsten Faktoren. Denn häufige und lange Anwendungen sind mit entsprechend hohen Kosten und einem erhöhten Energieverbrauch verbunden. In diesem Zusammenhang ist immer noch eine Weiterentwicklung erforderlich [113].

Eine weitere Methode zur Reduzierung der Restwassermenge ist die so genannte Vakuumtrocknung [168–170]. Dabei wird der Druck in der Zelle reduziert und hierdurch die Verdampfung des Restwassers begünstigt [168]. Die Effektivität dieser Methode ist stark von der Temperatur der Zelle abhängig. Es wird ein geringeres Vakuum bei höheren Temperaturen zur Entfernung der gleichen Wassermenge benötigt als es bei niedrigeren Temperaturen der Fall ist [170]. Daher ist die Anwendung dieser Methode aus Gründen der Energieeffizienz direkt nach dem Abschalten der Zelle sinnvoll [170]. TANG ET AL. haben im Rahmen ihrer Studie verschiedene Methoden zur Reduzierung von Restwasser miteinander verglichen und festgestellt, dass eine Vakuumtrocknung deutlich schneller und effektiver als die Gasspülung mit N₂ ist [168]. Letztere, wie bereits zuvor angedeutet, besitzt jedoch keine Praxistauglichkeit für reale Anwendungen.

Alternativ werden verschiedene Frostschutzmittel zur Vermeidung bzw. Verringerung von Eisbildung innerhalb der PEMBZ eingesetzt [135, 166]. Mit diesen werden nach dem Abschalten die Gasräume der BZ gespült. Es werden Frostschutzmittel auf Basis von Methanol, Isopropanol, Ethylenglykol und Ethanol verwendet. Darüber hinaus existieren einige Patente, die zusätzlich für die Kühlseite den Einsatz von geeigneten nicht gefrierbaren Kühlmittel vorschlagen [171, 172]. Ein Beispiel hierfür ist die Lösung aus Glykol und VE-Wasser [171, 172].

Neben einer Reduzierung der Restwassermenge können sowohl eine geeignete Auswahl der MEA-Komponenten als auch der Zustand der Einzelkomponenten die Frostbeständigkeit von PEMBZ beeinflussen. In diesem Zusammenhang zeigten die Untersuchungen von KIM ET AL., dass eine im Ausgangszustand möglichst defektfreie Oberfläche der Katalysatorschicht einen positiven Einfluss im Hinblick auf die Schadensvermeidung hat [31]. Darüber hinaus konnten die Autoren feststellen, dass eine Randverstärkung³⁸ (vgl. 3.5.2) und eine höhere Biegesteifigkeit der GDL ebenso eine

³⁸ Hierdurch wird eine lokal eingeschränkte plastische Verformung der Membran beim Schwinden und Quellen sichergestellt.

positive Auswirkung auf die Frostbeständigkeit des Schichtverbundsystems haben [31, 156]. Sie wiesen weiterhin darauf hin, dass eine frostinduzierte Schädigung nicht gänzlich allen durch die materialspezifischen Aspekte vermieden jedoch beträchtlich reduziert werden kann.

Durch die zuvor erläuterten Maßnahmen zur Reduzierung der Restwassermenge wird grundsätzlich auch die Kaltstartfähigkeit der PEMBZ verbessert [173]. Wichtig hierbei ist allerdings, dass es nicht zur Austrocknung der Membran (Verringerung der Protonenleitfähigkeit) kommt. Zur Realisierung eines erfolgreichen Kaltstarts reichen jedoch diese Maßnahmen allein nicht aus. Vielmehr werden dabei spezielle Strategien und Vorgehensweisen benötigt. Eine Übersicht zu dieser Thematik findet sich in [112] und [113].

4 Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der Arbeit eingesetzten *ex situ* (4.1) und *in situ* (4.2) Messmethoden vorgestellt. In den Abschnitten 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 und 4.1.4 erfolgt zunächst eine kompakte Beschreibung von Rasterelektronenmikroskopie, Konfokalmikroskopie, Quecksilberdruckporosimetrie und des Infrarot-Screening, bevor in Abschnitten 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 entsprechend Strom-Spannungs-Kennlinie, elektrochemische Impedanzspektroskopie und Zyklovoltammetrie vorgestellt werden.

4.1 Ex situ Analysemethoden

4.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Messverfahren, welches zur optischen Analyse von Materialien eingesetzt wird. Hierbei wird mittels einer Elektronenquelle ein sehr fein gebündelter Elektronenstrahl (Primärelektronen) emittiert und auf die Probenoberfläche fokussiert. Ablenkspulen sorgen dafür, dass der erzeugte Strahl die untersuchte Probe Punkt für Punkt abrastert. Somit können Oberflächen mit sehr hoher Tiefenschärfe und Vergrößerung (bis zu 1.000.000 fach) abgebildet werden. Um die Wechselwirkung des Strahls mit Luftmolekülen zu vermeiden, wird der Messraum evakuiert, weswegen die Proben vakuumbeständig sein müssen. Sobald der Elektronenstrahl die Probenoberfläche erreicht hat, kommt es zu Wechselwirkungen mit den Atomen dieser Probe, wobei Sekundär- und Rückstreuielektronen, wie auch charakteristische Röntgenstrahlen entstehen [174]. Beim Auftreffen am jeweiligen Detektor tragen die erzeugten Signale auf verschiedene Weise zur Auswertung der Probeneigenschaften bei. Die Sekundärelektronen sind niederenergetisch und werden durch Wechselwirkungen der Primärelektronen mit den oberen Schichten des Probenmaterials erzeugt. Mit ihrer Hilfe lässt sich mitunter die Topografie der Probenoberfläche abbilden. Die Rückstreuielektronen sind gestreute Primärelektronen und besitzen demnach eine sehr hohe Energie. Sie erreichen die tieferen Schichten der Probe und geben Aufschluss über deren Materialkontrast. Hierbei bewirken schwere Atome eine intensivere Zurückstreuung der Elektronen als leichte Atome und erscheinen heller im Bild. Die durch den Elektronenbeschuss hervorgerufene charakteristische Röntgenstrahlung wird am entsprechenden Detektor energiedispersiv erfasst und liefert zusätzlich eine elementare Analyse des untersuchten Materials. Dieser Messvorgang wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie³⁹ (EDX) bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die REM-Untersuchungen der MEA-Materialien Geräte *JSM7500F* der Firma JEOL⁴⁰ und *Apreo S LoVac* der Firma Thermo Fisher Scientific⁴¹ verwendet.

4.1.2 Konfokalmikroskopie (3D)

Die Konfokalmikroskopie ist eine optische Messtechnik, welche eine berührungslose Analyse von Topografie, Rauheit sowie Schichtdicke im Mikro- und Nanometerbereich erlaubt. Hierbei wird ein Lichtstrahl durch eine konfokal-optische Filtereinheit, die sogenannte Lochblende (Multi-Pinhole-Disc, MPD) und das Objektiv auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch eine geeignete stochastische Anordnung einzelner Punktöffnungen der rotierenden MPD wird der reflektierte Lichtstrahl auf dessen Fokusanteil reduziert und zum Detektor (CCD-Kamera) durchgelassen. Somit trägt das

³⁹ Energiedispersive Röntgenspektroskopie: *engl.* energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX

⁴⁰ REM an der Universität Duisburg-Essen (UDE); Standort Duisburg

⁴¹ REM an der UDE; Standort Essen

Streulicht nicht zum Signal bei, so dass eine kontrastreiche, konfokalmikroskopische Aufnahme nur aus scharfen Bildinformationen besteht. Auf diese Weise werden mehrere Konfokalbilder in unterschiedlichen Höhenabständen erzeugt (Bildstapel) und zu einem 3D-Höhenbild zusammengesetzt. Die Auswertung gemessenerer, dreidimensionaler Aufnahmen kann anschließend mittels eines geeigneten Softwaretools durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit kam das konfokale Messsystem *μsurf custom* der Firma Nanofocus zum Einsatz. Dieses erreicht bei der maximalen Vergrößerung der Probenoberfläche (100x) eine vertikale Auflösung von 1 nm sowie eine laterale Auflösung von 0,2 μm.

4.1.3 Quecksilberdruckporosimetrie (Hg-Porosimetrie)

Die Quecksilberdruckporosimetrie (mercury intrusion porosimetry, MIP) ist eine der am weitesten verbreiteten ex situ Messmethoden zur Charakterisierung poröser Strukturen. Hiermit lassen sich die Porosität, die Porengrößenverteilung sowie das Porenvolumen von Materialien bestimmen, deren Porengröße von wenigen Mikrometern bis in den Nanometerbereich reicht. Die Grundlage für das Messprinzip stellen die einzigartigen Materialeigenschaften des Quecksilbers (Hg) dar. Das Quecksilber kann als ein inkompressibles Fluid angesehen werden und weist auf den meisten Materialien einen Kontaktwinkel auf, welcher im Mittelwert bei etwa 140° liegt [175]. Aus diesem Grund muss ein externer Druck aufgebracht werden, um mit diesem Fluid das zu untersuchende, poröse System zu füllen.

Die porösen Proben werden zunächst in einem speziellen Probengefäß aus Glas - dem sogenannten Dilatometer - untergebracht und evakuiert. Anschließend wird das Dilatometer mit dem Quecksilber gefüllt und unter kontinuierlich steigendem Druck in die Hohlräume (Poren) des Probekörpers gedrückt. Dabei wird die dem jeweiligen Druckwert entsprechende Volumenänderung aufgezeichnet. Mit den aufgezeichneten Daten kann anschließend anhand der WASHBURN-Gleichung (Gl. 4.1) auf die Porenvolumenverteilung geschlossen werden [176][177].

$$r_p = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{\Delta p} \quad 4.1$$

Hierin bedeuten: r_p der Porenradius, γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, θ Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Porenoberfläche sowie Δp die Druckdifferenz, die erforderlich ist, um die Pore mit einem Radius von r_p mit Quecksilber zu füllen. Dabei wird die Zuordnung der gemessenen Daten in der Regel unter Annahme einer kreiszylindrischen Porenform realisiert. Da jedoch die Oberflächen der gefüllten Porenräume losgelöst von der Porengeometrie vermessen werden, ist auch eine Verwendung anderer Porenformen durch eine entsprechende Anpassung der obigen Gleichung mit den jeweiligen Formfaktoren möglich. In der Literatur wird überwiegend das kreiszylindrische Porenmodell verwendet. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit mit anderen wissenschaftlichen Arbeiten wurde auch im Rahmen dieser Arbeit das kreiszylindrische Porenmodell verwertet.

Ein wichtiger Effekt, welcher bei der Auswertung von Messdaten der mittels Hg-Druckporosimetrie vermessenen Probekörpern berücksichtigt werden sollte, ist die Hysterese, welche sich bei Anwesenheit von den sogenannten Flaschenhalsporen (*engl.* inkbottle pores) ergibt. Derartige Poren besitzen einen engen Eingang (Porenhals) bei zugleich größerem Porenraum, wodurch das Vordringen des Quecksilbers in solche Poren bei höheren Drucken erfolgt als für den vorliegenden Porenraum erforderlich. Aus diesem Grund erfolgt entsprechend auch die Zuordnung solcher Poren fälschlicherweise den Poren mit kleineren Porenradien [177].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Porositätsuntersuchungen von MEA-Komponenten erfolgten an einem Porosimeter des Typs *Pascal 140/400*⁴² der Firma Thermo Scientific.

4.1.4 Infrarot-Screening

Mittels Infrarot (IR)-Screening werden mit Hilfe einer im infraroten Wellenbereich sensitiven Kamera und einer geeigneten Messzelle Fehlstellen innerhalb einer mit Katalysatorschicht versehenen PFSA-Membran detektiert. In Abbildung 4.1 ist das Messprinzip dargestellt.

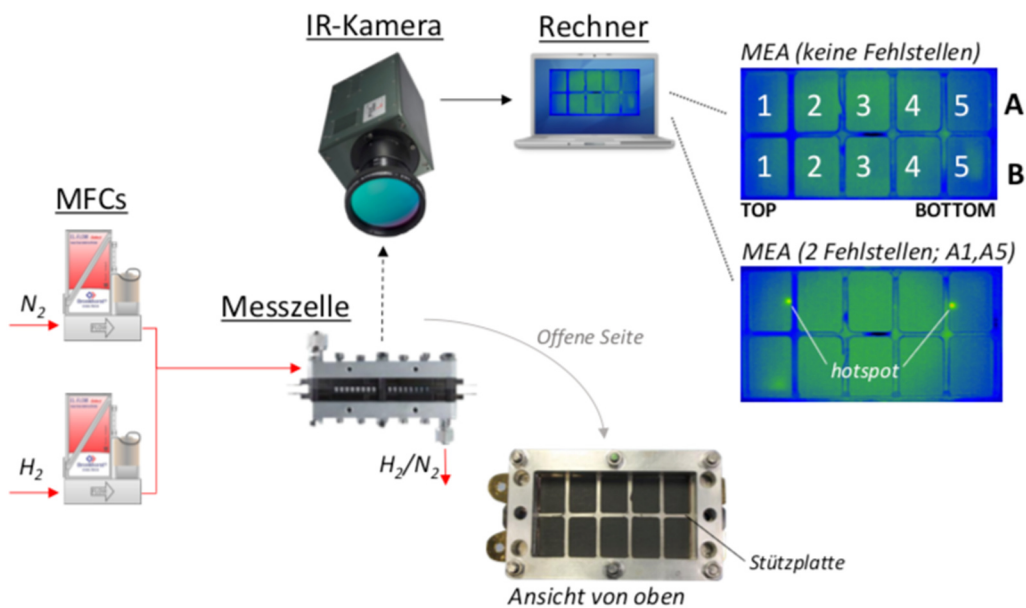


Abbildung 4.1: IR-Screening (Messprinzip)

Die jeweiligen Schichtsysteme (MEA, CCM) werden dabei einzeln in der Messzelle verbaut und untersucht. Die Messzelle verfügt über eine offene Seite (ohne transparente Abdeckung), um den optischen Zugang zur katalytisch aktiven Oberfläche zu realisieren. Diese offene Seite der Zelle ist zum Objektiv der Wärmebildkamera hin ausgerichtet. Die in der Messzelle verbaute Stützplatte dient zum einen zur Sicherstellung eines nach außen hin dichten Aufbaus (Rand des Schichtsystems), welcher über den erforderlichen Anpressdruck realisiert wird und zum anderen zur Aufteilung des Messobjekts in kleinere Segmente für eine bessere Orientierung.

Bei der Untersuchung wird zunächst der Innenraum der Messzelle mit Stickstoff gespült, um die Luft aus der Zelle zu entfernen. Anschließend wird die Zelle mit einem geringen Volumenstrom an Wasserstoff beaufschlagt. Bei Anwesenheit eines Lochs innerhalb der Membran im Bereich der katalytisch aktiven Oberfläche kann der flüchtige Wasserstoff durch die Membran aus der Zelle entweichen. Wenn der Wasserstoff auf der gegenüberliegenden Seite auf die Umgebungsluft trifft, kommt es aufgrund der katalytisch aktiven Schicht zu einer exothermen Reaktion. Die daraus resultierende Wärmestrahlung wird durch die Wärmebildkamera registriert. Auf diese Weise können anhand der sogenannten Hotspots Löcher innerhalb einer Polymer-Elektrolytmembran detektiert werden.

⁴² Pascal 140: Niederdruckeinheit, Druckbereich: 0,013 bis 0,4 MPa; Pascal 440: Hochdruckeinheit, Druckbereich: 0,1 bis 400 MPa

Die beschriebene Untersuchungsmethode zum Bewerten des Zustands der Membran wurde sowohl bei der Qualitätskontrolle der relevanten Schichtsysteme im Ausgangszustand als auch während der Schadensanalyse eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen an einem Thermografie-Prüfsystem der Firma DCG Systems GmbH (ehem. Thermosensorik GmbH) durchgeführt. Dieses System besteht aus einer Rechneinheit (inkl. Steuerungssoftware) und einer Hochleistungs-Infrarot-Kamera des Typs *InSb 640 SM/M*.

4.2 In situ Analysemethoden

4.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

Zur Bewertung des Leistungsverhaltens einer Brennstoffzelle werden sogenannte Strom-Spannungs-Kennlinien (UI-Kennlinie) aufgenommen. Dabei handelt es sich um eine Aufzeichnung der zusammengehörenden Wertepaare aus Zellspannung und Strom, welche gegeneinander aufgetragen werden. Um die Vergleichbarkeit der unterschiedlich großen Zellen untereinander zu ermöglichen, werden in der Regel die Stromwerte mit der Größe der aktiven Fläche normiert. Dieser Wert wird als Stromdichte bezeichnet. Das Potentialspektrum für die Aufnahme einer UI-Kennlinie wird bei hohen Potentialen durch die Leerlaufspannung, die sich im stromlosen Zustand einstellt, begrenzt. Wie bereits im Abschnitt 2.1 erläutert, ist dieser Spannungswert von den verlustbehafteten Prozessen innerhalb der Zelle abhängig und liegt in der Regel bei etwa 1 V. Bei hohen Stromdichten kann die Aufnahme einer UI-Kennlinie problematisch sein. Der Grund dafür ist die größere Menge des kathodenseitig anfallenden Wassers, welches bei hohen Stromflüssen generiert wird und infolge der Flutungseffekte unter anderem zu Lasteinbrüchen⁴³ führen kann.

Zur Abbildung des tatsächlichen Leistungsverhaltens der Brennstoffzelle im gegebenen Zustand, sollte die Aufzeichnung der Wertepaare erst nach der Einstellung eines stabilen Betriebs im jeweiligen Lastpunkt sichergestellt werden. Die einzelnen Lastpunkte der UI-Kennlinie können grundsätzlich entweder potentiostatisch oder galvanostatisch angefahren werden. Bei den ersteren wird der Zelle die Spannung und bei den letzteren der Strom vorgegeben.

Außerdem haben die Betriebsparameter einen starken Einfluss auf das Leistungsverhalten der BZ und sollten bei den jeweiligen UI-Kennlinien angegeben werden. Bei PEMBZ zählen dabei die Temperatur, der Druck, die Stöchiometrie⁴⁴ sowie Befeuchtung der Reaktanden zu den wichtigsten Parametern.

Wenn eine UI-Kennlinie in regelmäßigen Abständen, beispielsweise zu unterschiedlichen Stadien einer FTW-Belastung, wiederholt aufgezeichnet wird, können anhand der Spannungsabfälle quantitative Aussagen über das Degradationsverhalten einer BZ gemacht werden. Dabei können die einzelnen Potenzialbereiche der UI-Kennlinie auf unterschiedliche Degradationsphänomene hindeuten (vgl. Abschnitt 2.1). In diesem Zusammenhang weist beispielsweise ein verstärkter Spannungsabfall im Bereich hoher Stromdichten unter anderem auf die Massentransportproblematik der porösen MEA-Komponenten hin.

Mit Hilfe einer UI-Kennlinie können zwar wertvolle Rückschlüsse über das Leistungs- sowie Degradationsverhalten der BZ gewonnen werden, eine quantitative Bewertung der einzelnen Prozesse und Vorgänge in den jeweiligen Potentialbereichen ist jedoch damit nur bedingt möglich. Zu diesem Zweck kommen bei den BZ oft andere elektrochemische Analysemethoden, wie Zyklovoltammetrie und elektrochemische Impedanzspektroskopie

⁴³ Lasteinbruch: kurzzeitiges Absinken der Spannung.

⁴⁴ Die Stöchiometrie wird als λ (Lambda) bezeichnet und stellt das Verhältnis der in die Zelle eingebrachten Massenströme der einzelnen Reaktanden zu den minimal erforderlichen Massenströmen, die für einen vollständigen Ablauf der Reaktionen benötigt werden.

zum Einsatz. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 kompakt dargestellt.

4.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Zur Beschreibung des Abschnitts wurden Quellen [178], [179] und [8] verwendet.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine zerstörungsfreie Messmethode, welche eine diagnostische Untersuchung eines elektrochemischen Systems in einem breiten Frequenzbereich (von MHz zu mHz) erlaubt. Dabei wird einem derartigen System ein sinusförmiges Anregungssignal⁴⁵ geringer Amplitude aufgeprägt und die daraus resultierende frequenzabhängige Antwort des Systems als Wechselstrom- oder -spannung gemessen. Die Phase und die Amplitude der Systemantwort unterscheiden sich von denen des Anregungssignals. Mit den Wertepaaren aus der Wechselspannung und dem zugehörigen Wechselstrom lässt sich somit gemäß dem ohmschen Gesetz der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand (Impedanz) berechnen (Gl.4.2).

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z| \frac{e^{i\omega t}}{e^{i(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{i\varphi} \quad 4.2$$

Die entsprechende Schreibweise der Impedanz als komplexe Größe folgt zu (Gl.4.3):

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i\operatorname{Im}(Z) \quad 4.3$$

Die in dem gewählten Frequenzbereich gemessene Impedanz lässt sich graphisch sowohl in Nyquist- als auch Bode-Diagramm darstellen. Die beiden Diagrammtypen sind in Abbildung 4.2 enthalten.

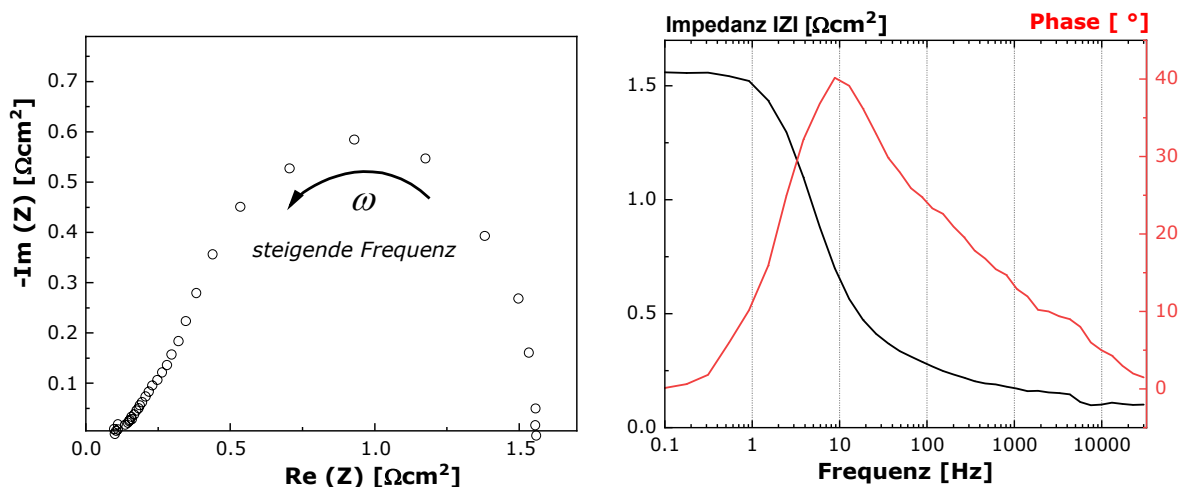


Abbildung 4.2: Diagrammtypen bei der Impedanz-Messung: Nyquist-Diagramm (links), Bode-Diagramm (rechts)

Beim Nyquist-Diagramm wird der Real- und der negative Imaginärteil der Impedanz entsprechend, auf der X- und der Y-Achse gegeneinander aufgetragen werden. Die den einzelnen Messpunkten zugehörigen Frequenzen lassen sich bei diesem Diagrammtyp nicht ablesen. Dabei liegen die Messpunkte im linken Bereich des Nyquist-Diagramms, in der unmittelbaren Nähe zu der X-Achse, im hochfrequenten Bereich. Mit abnehmender Frequenz ergibt sich der typische bogenartige Verlauf des Nyquist-Diagramms. In der Nähe des rechten Schnittpunkts mit der X-Achse ist der niederfrequente Bereich der Impedanz-

⁴⁵ Das Anregungssignal kann eine Wechselspannung oder ein Wechselstrom sein.

Messung zu finden. Im Bode-Diagramm sind sowohl die Phasenverschiebung als auch die Gesamtimpedanz über der logarithmisch skalierten Frequenz aufgetragen. Beide Darstellungen der Impedanz-Messung können zur Deutung und Interpretation der Messergebnisse herangezogen werden.

In der Brennstoffzellenforschung wird die EIS mittlerweile standardmäßig zur Charakterisierung der einzelnen Vorgänge und Prozesse innerhalb der BZ sowie zur Bewertung des Zustandes ihrer Einzelkomponenten eingesetzt. Aufgrund des breiten Frequenzbereichs der Impedanz-Messung können die einzelnen, zeitabhängigen Vorgänge, die sich während eines Zellbetriebes ergeben, weitgehend getrennt voneinander bewertet werden. Wenn die Zeitkonstanten dieser einzelnen Vorgänge bekannt sind, können sie den jeweils zugehörigen Frequenzbereichen zugewiesen werden. Ein Beispiel des Nyquist-Diagramms für eine reale PEMBZ ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

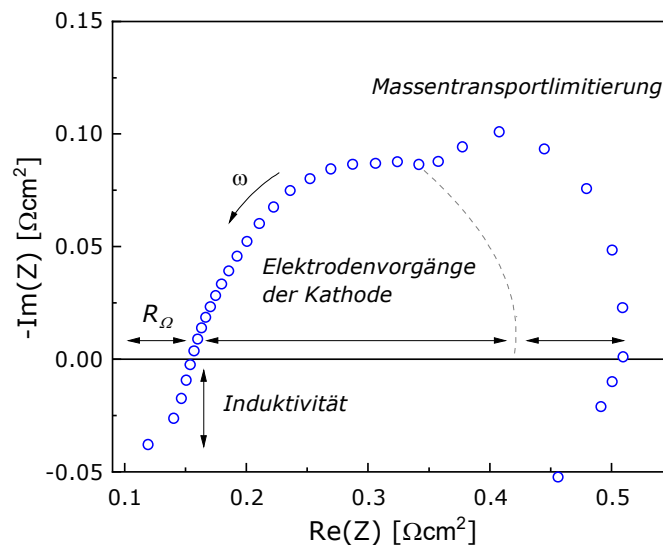


Abbildung 4.3: Qualitative Zuordnung der frequenzabhängigen BZ-Vorgänge im Nyquist-Diagramm

Im Nyquist-Diagramm kann beispielsweise die Gesamtheit aller ohmschen Zellwiderstände (R_{Ω}) beim Schnittpunkt des Bogens mit der X-Achse im hochfrequenten Bereich des Spektrums abgelesen werden. In diesem Punkt besteht die Impedanz nur aus dem Realteil. Im Bode-Diagramm findet sich der entsprechende Punkt beim Nulldurchgang der Phase. Da der größte Teil der ohmschen Zellwiderstände der Membran zugeschrieben wird, kann somit ihre Protonenleitfähigkeit während eines Betriebes bewertet werden. Aus diesem Grund wird dieser sogenannte Hochfrequenzwiderstand (HFR⁴⁶) auch oft als Membranwiderstand bezeichnet. In diesem Zusammenhang könnte z.B. ein Anstieg des HFR im laufenden Zellbetrieb auf eine Austrocknung der Membran deuten.

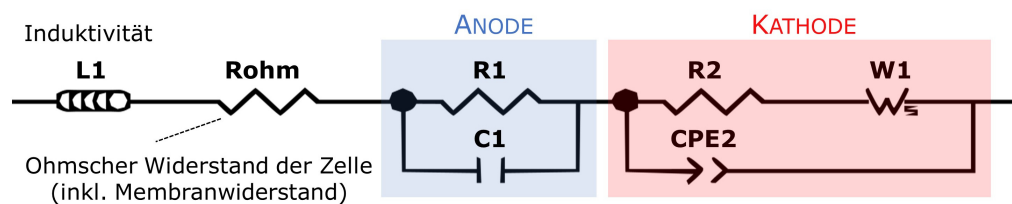
Des Weiteren finden sich auch die Elektrodenvorgänge an der Anode im hochfrequenten Bereich, um etwa 1 kHz, wieder. Diese tragen jedoch aufgrund des schnellen Ladungsdurchtritts nur geringfügig zu der Gesamtimpedanz bei. Die kathodenseitigen Elektrodenvorgänge hingegen sind deutlich langsamer und somit verlustbehafteter. Im Nyquist-Diagramm können diese anhand des charakteristischen Bogens im Frequenzbereich zwischen ca. 1 und 200 Hz bewertet werden. Die Messpunkte im Bereich niedriger Frequenzen zwischen 100 mHz und 1 Hz repräsentieren die Diffusionsprozesse innerhalb der Zelle. Bei einem erschwerten Massentransport kann sich in diesem Frequenzbereich ein weiterer Bogen ausbilden (s. Abbildung 4.3). Der Anstieg dieses Widerstandes könnte beispielsweise auf eine mangelhafte Reaktanzzufuhr deuten. Diese

⁴⁶Hochfrequenzwiderstand: *engl.* high frequency resistance, HFR

wiederum könnte sich infolge mechanischer Beanspruchungen der porösen Strukturen der Katalysatorschichten und der GDL ergeben.

Die Messpunkte im Bereich hoher Frequenzen repräsentieren die Induktivitäten der Messleitungen. Die störende Wirkung dieser kann durch das Verdrillen der Kabel minimiert werden.

Somit wird es deutlich, dass bereits mit Hilfe einer qualitativen Auswertung der Impedanz-Messungen wichtige Rückschlüsse über die Kinetik der Elektrodenvorgänge und den Zustand der Komponenten gewonnen werden können. Werden beispielsweise die Impedanz-Spektren bei unterschiedlichen Zuständen⁴⁷ der BZ in einem festgelegten Lastpunkt aufgezeichnet, so können anhand eines Vergleichs die Unterschiede innerhalb der jeweiligen Frequenzbereiche ermittelt und den zugehörigen Prozessen zugewiesen werden. Da sich jedoch die einzelnen Prozesse im laufenden Zellbetrieb teilweise stark überlagern, ist eine quantitative Bewertung der Impedanz-Spektren ausschließlich über die sogenannten elektrischen Ersatzschaltbilder (ESB) bzw. Äquivalentschaltkreise möglich. In einem Ersatzschaltbild werden solche Elemente wie Widerstände, Kapazitäten, Induktivitäten und Diffusionselemente sowie deren Verschaltung untereinander zur Abbildung aller der Impedanz beitragenden Prozesse verwendet. Beispielhaft ist ein vereinfachtes Ersatzschaltbild für eine PEMBZ in Abbildung 4.4 dargestellt. Dieses ESB wurde auch zur Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Impedanz-Spektren verwendet.



R1: Ladungsdurchtrittswiderstand (An); C1: Doppelschichtkapazität (An); W1: Diffusionswiderstand (Ka);
R2: Ladungsdurchtrittswiderstand (Ka); CPE2: Doppelschichtkapazität (Ka)

Abbildung 4.4: Elektrisches Ersatzschaltbild für eine PEMBZ zur quantitativen Bewertung der Impedanz-Spektren

Bei diesem ESB wird die Induktivität durch die Spule (L_1) abgebildet. R_{ohm} stellt die Gesamtheit aller ohmschen Zellwiderstände dar. Die dazu in Serie geschalteten Parallelschaltungen, bestehend aus weiteren ohmschen Widerständen (R_1 , R_2) und Kapazitäten (C_1 , CPE_2), repräsentieren entsprechend die anoden- (blau) und kathodenseitigen (rot) Elektrodenvorgänge. In dem vorliegenden ESB wurde an der Kathode zur Abbildung der Doppelschichtkapazität zwischen der Membran und der Elektrode das sogenannte Element konstanter Phase (CPE)⁴⁸ verwendet. Die Diffusionsphänomene der Elektroden werden in der Regel durch geeignete Diffusionselemente beschrieben. Im vorliegenden Fall wurde dafür die sogenannte Warburg-Impedanz⁴⁹ (W_1) verwendet.

Das Datenfitting der gemessenen Impedanz-Spektren erfolgte mittels der Auswertesoftware *ZPlot*[®] der Firma Scribner Associates Inc.

⁴⁷ bspw. zu unterschiedlichen Stadien der Frostbelastung (nach x FTW-Zyklen)

⁴⁸ Das Element konstanter Phase (*engl.* constant phase element, CPE) wird alternativ zur elektrischen Kapazität zur Abbildung des Verhaltens der kathodenseitigen Doppelschichtkapazität einer porösen Elektrode verwendet.

⁴⁹ Die Warburg-Impedanz stellt die Nernst'sche Diffusionsschicht dar und wird oft unter Annahme einer endlichen Diffusionslänge zur Abbildung der Diffusionsphänomene an den Elektroden verwendet.

4.2.3 Zyklovoltammetrie

Zyklovoltammetrie (CV)⁵⁰ ist eine elektrochemische Messmethode, welche zur Untersuchung der Elektrodenvorgänge am Katalysator eingesetzt wird. Dabei wird einem elektrochemischen System in einem definierten Messbereich ein Potential mit einer festen Vorschubgeschwindigkeit (mV s^{-1}) aufgeprägt und der dabei resultierende Stromfluss gemessen. Ein Zyklus beschreibt den Potentialverlauf zwischen den definierten Potentialgrenzen, welcher sich aus den Verläufen in positive und negative Richtung zusammensetzt. Dabei werden entsprechend Oxidations- und Reduktionsvorgänge an der Elektrode verzeichnet. In der Regel besteht eine CV-Messung aus mehreren Zyklen. Die einzelnen Elektrodenprozesse innerhalb der charakteristischen Potentialbereiche ergeben sich infolge eines Stoffumsatzes und können anhand der zugehörigen Peaks bewertet werden. Die sich bei einer CV-Messung ergebende Strom-Spannungs-Beziehung wird grafisch in einem sogenannten Voltammogramm dargestellt.

Bei der PEMBZ wird die CV zwar *in situ*, jedoch im Gegensatz zu EIS nicht im laufenden Zellbetrieb durchgeführt. Dabei wird bei der Untersuchung der kathodenseitigen Elektrodenvorgänge die Kathode als Arbeitselektrode genutzt und mit einem Inertgas, wie z.B. Stickstoff, umspült. Die Anode fungiert in diesem Fall gleichzeitig als Referenz- und Gegenelektrode und wird mit Wasserstoff beaufschlagt.

Beispielhaft ist eine typische CV-Messung einer platinbasierten Elektrode der PEMBZ in Abbildung 4.5 dargestellt.

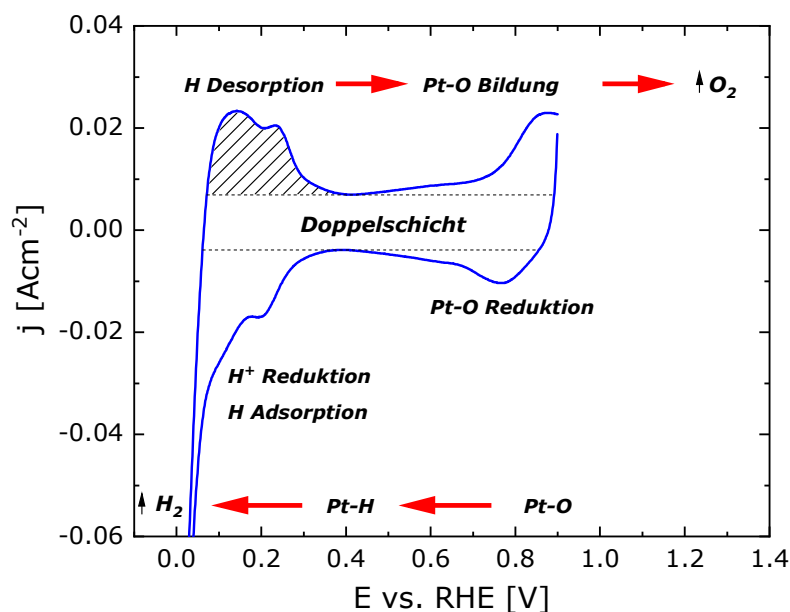


Abbildung 4.5: Typisches Voltammogramm einer PEMBZ mit den zugehörigen Oxidations- und Reduktionsvorgängen. Aufgenommen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1}

Eine Bewertung der Elektrodenvorgänge erfolgt in der Regel über die Integration der Flächen unter den jeweiligen Peaks innerhalb der für die Untersuchung relevanten Potentialbereiche. Bei PEMBZ wird dafür entweder die H_2 -Desorptions- oder H_2 -Adsorptionsfläche verwendet, da diese jeweils proportional zur elektrochemisch aktiven Oberfläche der Elektrode (ECSA) sind [179]. In Abbildung 4.5 ist die entsprechende Fläche unter dem H_2 -Desorptionspeak schraffiert dargestellt.

⁵⁰ Zyklovoltammetrie: *engl.* cyclic voltammetry, CV

Somit kann ein wiederholtes Aufzeichnen von Voltammogrammen in unterschiedlichen Stadien einer Untersuchung der PEMBZ wertvolle Rückschlüsse über den Zustand der ECSA sowie ihr Degradationsverhalten geben.

5 Prüflinge und Teststände

In diesem Kapitel werden die Prüflinge und die experimentelle Ausstattung vorgestellt. Zunächst werden in Abschnitt 5.1 und 5.2 die verwendeten MEA-Materialien und die aufgebauten Stacks beschrieben, bevor in Abschnitt 5.3 der eingesetzte Teststand kompakt vorgestellt wird.

5.1 Verwendete MEAs und ihre Einzelkomponenten

Für die Untersuchung der frostinduzierten Belastungen von PEMBZ werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene MEAs verwendet. Dabei kommen unterschiedliche kommerziell erworbene Schichtsysteme zum Einsatz, die in verschiedenen Kombinationen untersucht werden.

Verwendete Gasdiffusionsschichten

Als Gasdiffusionsschichten werden zwei kommerziell erworbene Materialien von verschiedenen Herstellern verwendet. Beide GDL-Materialien sind mit einer mikroporösen Schicht versehen und sind mit PTFE imprägniert, weisen jedoch unterschiedliche Typen des makroporösen Trägermaterials auf. Bei den ersteren wird Kohlenstoffvlies und bei den letzteren Kohlenstoffpapier verwendet. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechend die Bezeichnungen: *Typ V* für Kohlenstoffvlies und *Typ P* für Kohlenstoffpapier basiertes Material gewählt. Die Schichtdicken der Materialien sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Komponenten und Schichtdicken verwendeter GDLs gemäß Datenblättern

BEZEICHNUNG	MAKROPORÖSES TRÄGERSUBSTRAT	DICKE GESAMTSCHICHT	DICKE MPL
Typ V	Kohlenstoffvlies	250 $\mu\text{m}^{(1)}$	28 $\mu\text{m}^{(2)}$
Typ P	Kohlenstoffpapier	235 μm	45 $\mu\text{m}^{(3)}$

- (1) Bei 0.025 MPa gemessen vom Hersteller mit dem internen Standardverfahren;
- (2) Ermittelt gemäß den Angaben im Datenblatt durch Subtraktion der Schichtdicken für das GDL-Material vom Typ V und der Variation: Trägersubstrat ohne MPL;
- (3) Ermittelt gemäß den Angaben im Datenblatt durch Subtraktion der Schichtdicken für das GDL-Material vom Typ P und Variation: Trägersubstrat ohne MPL.

Verwendetes CCM-System

Bei dem hauptsächlich im Rahmen der Arbeit verwendeten kommerziell erworbenen CCM-System handelt es sich um ein dreilagiges Schichtverbundsystem, welches aus einer Nafion-Membran und den beidseitig angebrachten Katalysatorschichten besteht. Die Größe der aktiven Fläche beträgt dabei 50 cm^2 . Die Katalysatorbeladung an der Anode und der Kathode liegt bei 0,1 bzw. 0,4 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$. Die Dicke der Membran beträgt 15 μm . Dieses Schichtverbundsystem ist mit einer Randverstärkung⁵¹ versehen.

⁵¹ Eine Randverstärkung ist eine Trägerfolie, die sich im Bereich des äußeren Randes einer Membran befindet und der Verstärkung ihrer mechanischen Stabilität dient. Diese Folie kann ein- oder beidseitig auf die Membran angebracht werden und aus Materialien, wie bspw. Polyethylenterephthalate (PET) oder Polyethylenaphthalate (PEN) bestehen. Die entsprechende englische Bezeichnung ist *sub gasket*.

Verwendete MEA-Systeme

Zur Herstellung der MEAs werden die jeweiligen GDL-Materialien beim Stackaufbau beidseitig auf den CCM-Systemen lose platziert. Die Realisierung der erforderlichen Kontaktierung einzelner Schichtsysteme erfolgt über die mechanische Verspannung der Stacks.

Zur Ergänzung der Messreihe wird neben den der Stand der Technik entsprechenden CCM-Systemen zusätzlich ein MEA-Typ auf Basis eines GDE-Systems untersucht. Dabei handelt es sich um ein fünflagiges Komplettsystem mit einer Randverstärkung. Die verwendeten Gasdiffusionsschichten bestehen aus Kohlenstoffpapier, das mit einer MPL versehen ist.

Eine Übersicht der untersuchten MEA-Systeme ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Übersicht verwendeter Schichtsysteme

TYP.	MEA-SYSTEM	GDL
A*	CCM	Typ V, Kohlenstoffvlies
B	GDE	Kohlenstoffpapier mit MPL
C	CCM	Typ P, Kohlenstoffpapier

* Hauptsächlich verwendetes MEA-System
 A, C: neuere Generation
 B: ältere Generation

5.2 Stacks

Zum Aufbau von BZ-Stacks werden bis auf die untersuchten MEAs Komponenten im ZBT-Design verwendet. Ein ZBT-Standardstack (Einzelzelle) mit einer 50 cm² großen aktiven Fläche ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

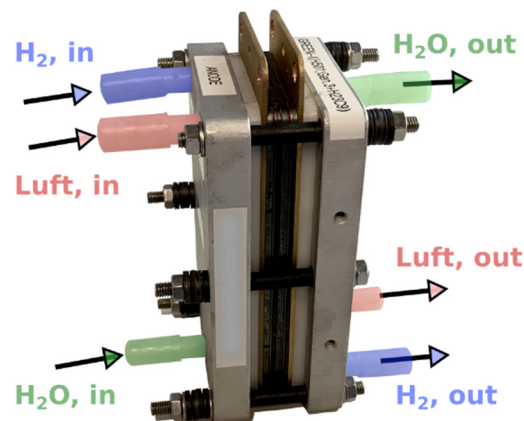


Abbildung 5.1: Design des verwendeten ZBT-Standardstacks bestehend aus einer Einzelzelle

Dabei werden Bipolarhalbplatten (BPHP) eingesetzt, die aus kohlenstoffbasierten Compound-Materialien bestehen. Die Platten weisen sowohl eine gute chemische Beständigkeit als auch hohe thermische und elektrische Leitfähigkeiten auf. Die Geometrie des Flowfields und der gegenüberliegenden Kühlstruktur der BPHP an der Anode und der

Kathode ist identisch. Die Stacks werden über die Kühlstruktur flüssig temperiert. Dabei wird VE-Wasser⁵² als Kühlmedium verwendet.

Die Stacks werden in zwei Größen aufgebaut. Dabei unterscheiden sich diese nur in der Zellenanzahl und bestehen entsprechend aus einer und fünf Zellen. Die letzteren dienen der Untersuchung des Einflusses der Stackgröße auf die Frostbeständigkeit der Einzelkomponenten. Ferner werden auf diese Weise die frostinduzierten Auswirkungen auf die einzelnen Zellen hinsichtlich ihrer Position im Stack (z.B. Mitte, Rand) analysiert und bewertet. Für sämtliche Untersuchungen im Teststand werden die Stacks vertikal aufgestellt (s. Abbildung 5.1). Die Beaufschlagung der Stacks mit Gasen erfolgt im Gleichstrom, wobei die Reaktanden im oberen Teil des Stacks eingeleitet werden. Das Kühlmedium tritt im unteren Teil in den Stack ein. Dies ist in Abbildung 5.1 entsprechend farblich gekennzeichnet.

5.3 Teststände

Für die Untersuchung der Leistungscharakteristika der aufgebauten Stacks beider Größen werden jeweils verschiedene Teststände jedoch mit einer vergleichbaren Ausstattung verwendet. Diese ermöglichen, sowohl einen Betrieb als auch eine elektrochemische Analyse der Prüflinge mit Hilfe der in Kapitel 4 beschriebenen Messmethoden. Die zugehörige schematische Darstellung, die bei beiden Testständen identisch ist, enthält Abbildung 5.2.

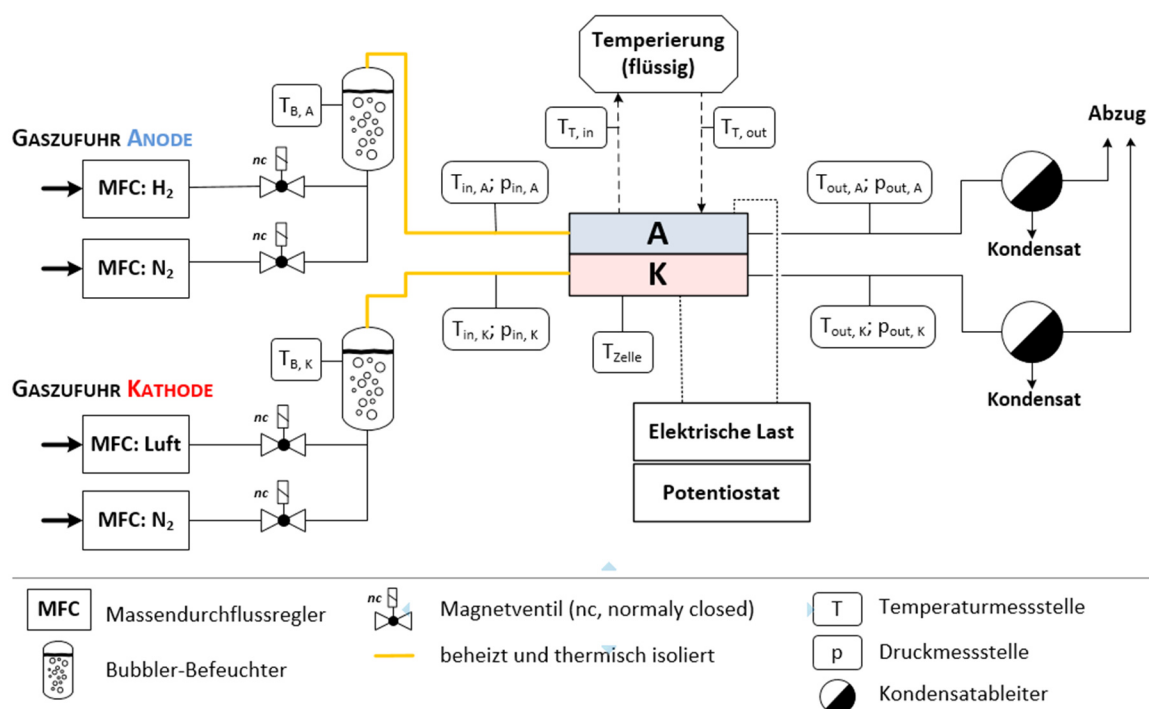


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des verwendeten Teststands

Als Reaktanden werden Druckluft an der Kathode und Wasserstoff an der Anode verwendet. Die Spülung der Kühlräume beim Abschalten des Stacks erfolgt mittels Stickstoff. Dieser wird auch als Inertgas für die CV-Messungen verwendet. Die Gaszufuhr wird über die Massendurchflussregler (MFC) realisiert. Sowohl die Luft als auch der Wasserstoff werden vor Eintritt in den Stack befeuchtet. Der Grund dafür ist zum einen die Sicherstellung einer

⁵² Unter VE-Wasser wird Leitungswasser verstanden, bei welchem durch die Verfahren wie Membranfiltration oder den Ionenaustausch die Ionen herausgelöst werden. Die Abkürzung VE steht dabei für „vollständig entsalzt“ [180].

ausreichend hohen Protonenleitfähigkeit (s. Abschnitt 2.2.1) und zum anderen die Erhöhung der im Stack verbleibenden Restwassermenge nach dem Abschalten (s. Abschnitt 6.3). Die Befeuchtung der Gase erfolgt mit Hilfe der sogenannten Bubbler-Befeuchter⁵³. Dabei werden die Gase durch einen mit Wasser gefüllten Behälter geleitet und somit gemäß der jeweiligen Wassertemperatur gesättigt. Die Gasleitung zwischen dem Austritt aus dem Befeuchter und dem Eintritt in den Stack wird auf beiden Seiten beheizt und thermisch isoliert, um eine Kondensation von Wasser zu vermeiden. Der Betrieb der Stacks erfolgt drucklos.

⁵³ Blasenbefeuchter

6 Untersuchung des Frostverhaltens von PEMBZ und ihren Komponenten

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise zur Untersuchung der Frostbeständigkeit von verwendeten PEMBZ Stacks und ihren Komponenten vorgestellt und im Einzelnen erläutert.

Zunächst wird in Abschnitt 6.1 das gesamte Prüfprogramm graphisch dargestellt. Anschließend wird in Abschnitt 6.2 auf die Konditionierung der MEAs, Inbetriebnahme der Stacks sowie die in situ Analyse der Prüflinge im Teststand eingegangen. Abschnitt 6.3 beschäftigt sich mit der Frostbelastung der Stacks. Dabei wird sowohl die thermische Isolierung der Stacks als auch der verwendete FTW-Zyklus erläutert. Abschließend wird in Abschnitt 6.4 auf die festgelegten Abbruchkriterien für die in situ Prüfung und die anschließend folgende Schadensanalyse eingegangen.

6.1 Vorgehensweise zur Untersuchung des Frostverhaltens von MEAs

Die verwendete Vorgehensweise zur Untersuchung des Frostverhaltens von PEMBZ und ihren Einzelkomponenten ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Diese sowie die nachfolgend beschriebenen Festlegungen der Randbedingungen bzw. -parameter entstand im Rahmen des Forschungsvorhabens „*Entwicklung eines standardisierten Prüfverfahrens zur Beurteilung des Schadensverhaltens von Membran-Elektroden-Einheiten von PEM-Brennstoffzellen unter zyklischer Frost-Tau-Wechselbelastung*“, das im Jahr 2017 abgeschlossen wurde. Der zugehörige Abschlussbericht ist in [164] nachzulesen. Im Folgenden werden die einzelnen Etappen (1-5) der Untersuchung näher erläutert.

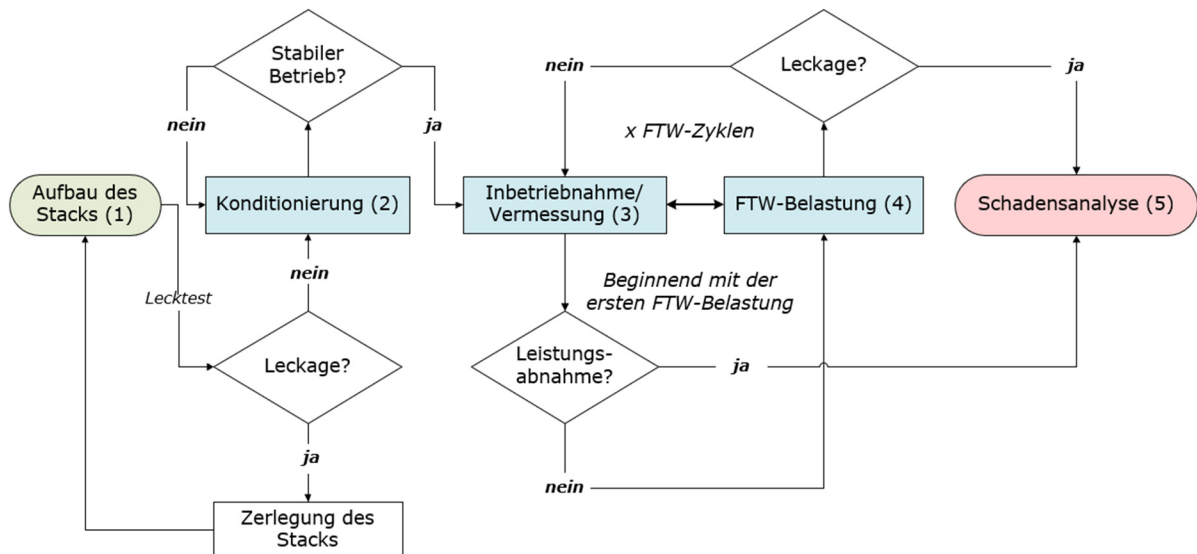


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der verwendeten Vorgehensweise zur Untersuchung des Frostverhaltens von PEMBZ und ihren Einzelkomponenten

6.2 Aufbau, Inbetriebnahme und *in situ* Vermessung der Stacks

Aufbau und Konditionierung der Stacks

Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, werden für sämtliche Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ZBT-Standardstacks verwendet. Diese werden zunächst manuell aufgebaut und auf Dichtigkeit geprüft (s. Abbildung 6.1, „1“). Nach Sicherstellung eines leckagefreien Aufbaus

erfolgt zunächst die Konditionierung der Stacks bzw. der MEAs mittels einer geeigneten Einfahrprozedur. Beispielhaft ist diese in Abbildung 6.2 dargestellt.

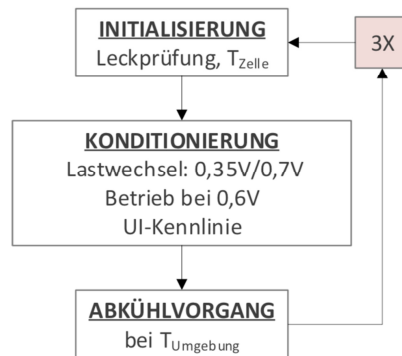


Abbildung 6.2: Beispiel einer Einfahrprozedur zur Konditionierung von MEAs

Neben häufigen Lastwechseln beinhaltet die Prozedur auch Abkühlvorgänge. Das Ziel dieser Vorgehensweise besteht darin, einen stabilen Betrieb des Stacks zu erreichen. In diesem Zusammenhang erfolgt die Bewertung des aktuellen Leistungsverhaltens mittels eines Vergleichs der UI-Kennlinien, die zu verschiedenen Stadien der Konditionierungsphase aufgezeichnet werden (s. Abbildung 6.1). Wird dabei keine relevante Abweichung verzeichnet, so werden die Stacks als *konditioniert* eingestuft. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass eine Änderung im Leistungsverhalten nach einer erfolgten Frostbelastung auf letztere zurückzuführen ist. Der konditionierte Zustand dient dabei als Referenz für den Vergleich sämtlicher Messungen im Laufe der Untersuchungsreihe.

Inbetriebnahme und Vermessung der Stacks (UI-Kennlinie, EIS, CV)

Nach einer erfolgreich durchgeführten Konditionierung wird der Stack im nächsten Schritt einer ausgiebigen *in situ* Charakterisierung unterzogen (s. Abbildung 6.1, „3“). Dabei werden im vorliegenden Zustand des Stacks sowohl eine UI-Kennlinie aufgezeichnet als auch CV- sowie Impedanz-Messungen durchgeführt. Die Betriebsparameter, die für die Stacks verschiedener Größe verwendet werden, sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Betriebsparameter während der Inbetriebnahme und Vermessung der Stacks verschiedener Größe

ANZAHL DER ZELLEN IM STACK	BETRIEBSTEMPERATUR [°C]	STÖCHIOMETRIE An/Ka [-]	RH An/KA [%]	BETRIEBSDRUCK* [-]
1	80	1.5/4	100	Umgebung
5	70	2/2	100	Umgebung

* Die befeuchteten Reaktanden werden der BZ drucklos zugeführt.
Ergibt sich aus den jeweiligen Volumenströmen und kann an der Kathode eine Differenz zum Umgebungsdruck aufweisen, die für die ZBT-Stacks bei etwa 100 mbar liegt.

Es wird ersichtlich, dass die Unterschiede der an verschiedenen Testständen untersuchten Stacks hauptsächlich in der Betriebstemperatur und der Stöchiometrie liegen. Die Volumenströme der Gase für die einzelnen Lastpunkte errechnen sich aus der Größe der aktiven Fläche (50 cm²) und den vorgegebenen Stöchiometrien. Die Stacks werden drucklos betrieben.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Unterschiede der Betriebsparameter der einzelnen Stackgrößen bei der Bewertung der Messdaten berücksichtigt werden. Die Untersuchungsreihen zu den Einzel- und 5-Zellern werden separat bewertet.

Zur Aufnahme der UI-Kennlinie wird zunächst der Stromwert bei dem im Vorfeld festgelegten minimalen Zellpotential angefahren. Wenn nicht anders vermerkt, liegt dieses bei 300 mV. Ausgehend von diesem Lastpunkt wird die UI-Kennlinie bis zum OCV aufgenommen.

Die Impedanz-Messungen erfolgen galvanostatisch, um durch den vorgegebenen Strom eine Kontrolle über die produzierte Wassermenge zu haben und somit die möglichen Schwankungen im EIS-Spektrum zu reduzieren. Die Anregungsfrequenz beträgt dabei 5% des Stromwertes (Lastpunkt). Die Messung wird bei verschiedenen Lastpunkten durchgeführt, die im Vorfeld anhand der Leistungsfähigkeit des jeweiligen Stacks im Referenz-Zustand festgelegt wurden. Die Impedanz-Messung bei den festgelegten Lastpunkten wird im Laufe der Untersuchungsreihe so lange durchgeführt, bis diese Lastpunkte im vorliegenden Zustand (nach der Frostbelastung) angefahren werden können.

Für die CV-Messung wird der Stack an der Anode mit Wasserstoff und an der Kathode mit Stickstoff beaufschlagt. Die relative Feuchtigkeit der beiden Gase liegt bei 100%. Das minimale und maximale Potential werden entsprechend bei 50 mV bzw. 900 mV festgelegt. Die Vorschubgeschwindigkeit für das vorgegebene Potential beträgt dabei 100 mV s^{-1} , wobei pro Messung jeweils 20 Zyklen aufgenommen werden. Nach der erfolgten CV-Messung wird der Stack einem weiteren kurzzeitigen Betrieb von 30 Minuten bei 0,6 V unterzogen. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die im Stack verbleibende Restwassermenge der eines typischen Betriebs entspricht. Anschließend wird der Stack abgeschaltet und die Kühlkanäle mit Stickstoff gespült. Um ein Entweichen des Restwassers aus dem Stack zu verhindern, werden nach dem Ausbau aus dem Teststand die Ein- und Ausgänge des Stacks verschlossen.

6.3 Frostbelastung der Stacks

Thermische Isolierung der Stacks

Im praktischen Einsatz weisen BZ-Stacks in der Regel mehrere hundert Zellen auf. Aus diesem Grund ergibt sich im Falle einer umweltbedingten Frostbelastung ein Temperaturgradient innerhalb des großen Stacks. Dabei kommt es infolge einer hineinwandernden Frost-/Tau-Front zu Wassertransporten innerhalb der porösen Stack-Komponenten. Abbildung 6.3 fasst diese Überlegung grafisch zusammen.

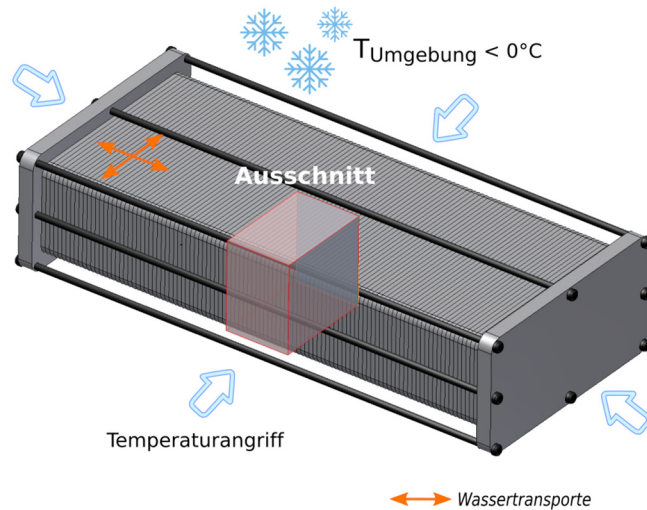


Abbildung 6.3: Prinzipskizze: allseitiger Temperaturangriff bei einem großen Stack

Um einen derartigen Frostangriff im Labor nachstellen zu können und zeitgleich ein schnelles Gefrieren und Auftauen der verwendeten Kurzstacks zu verhindern, werden diese mit einer seitlich angebrachten thermischen Isolierung versehen. Die Vorgehensweise wurde basierend auf Erfahrungen aus der Betontechnologie [100] und den Untersuchungen an BZ im Rahmen der IGF-Forschungsvorhaben 18224N [164] und 19816N gewählt. Dabei werden die Stacks so isoliert, dass ein Temperaturangriff nur über eine Seite erfolgen kann. In Abbildung 6.4 ist ein thermisch isolierter Stack beispielhaft dargestellt.

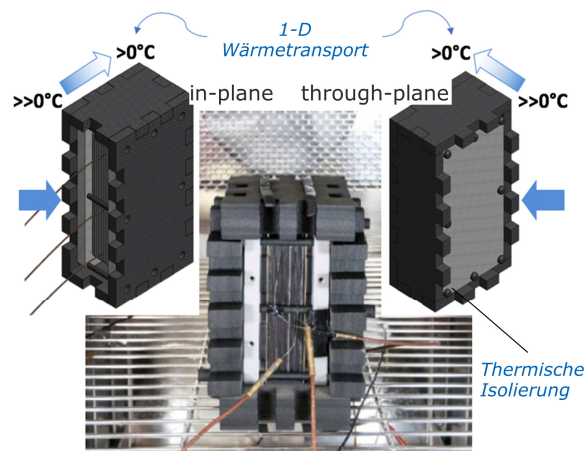


Abbildung 6.4: Thermisch isolierter Stack im ZBT-Design mit verschiedenen Varianten der Isolierung (links: *in-plane*; rechts: *through-plane*) zur Realisierung eines eindimensionalen Wärmetransports

Auf diese Weise kann eine hineinwandernde Frost- bzw. Tauf front und somit ein Temperaturgradient auch innerhalb eines kurzen Stacks realisiert werden. Die Richtung des Temperaturgradienten und demnach der Wassertransporte wird weiterhin durch die Anordnung der Isolierung eingestellt, wobei der Unterschied in der Angriffsseite liegt. Die *in-plane* und *through-plane* Varianten der Isolierung sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Der Einfluss dieser auf den Schädigungsgrad der Stacks wird auch im Rahmen der Arbeit untersucht.

Das zur Herstellung der Isolierung verwendete Material ist Polyamid-Nylon. Dieses weist eine Dicke von 30 mm und eine Wärmeleitfähigkeit von $0,0381\text{W}/(\text{m K})^{54}$ auf.

Frost-Tau-Wechsel (FTW) Zyklus

Die thermisch isolierten Stacks werden im nachfolgenden Schritt einer Frost-Tau-Wechselbelastung unterzogen. Dabei kommt eine Klimakammer der Firma Vötsch (VC³ 7034) zum Einsatz. Der verwendete Temperaturzyklus ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

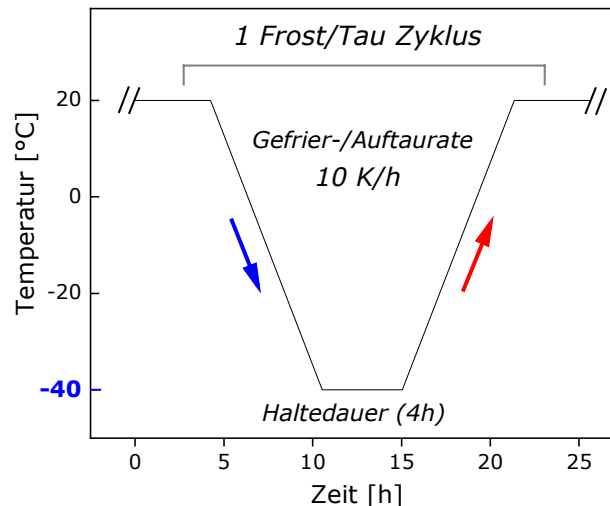


Abbildung 6.5: Für die Frostbelastung der Stacks verwendeter Frost-Tau-Wechsel-Zyklus

Die Minimaltemperatur von -40°C im Stackkern wurde in Anlehnung an die Vorgaben des DOE festgelegt [6]. Die Gefrier-/Aufwärmrate von 10 K/h basiert auf den bisherigen Erfahrungen aus dem Bereich der Betontechnologie [100].

Zusätzlich wurden im Vorfeld Versuche zur Bestimmung der Phasenübergänge des im Stack verbleibenden Restwassers beim Gefrieren durchgeführt [164]. Dies erfolgte mittels Thermoelementen, die in ZBT-Standardstacks angebracht wurden. Mit Hilfe gemessener Temperaturprofile konnten bei der gewählten Gefrier-/Aufwärmrate die Phasenübergänge, die beim Gefrieren des Wassers zu einer Wärmefreisetzung und damit zu einem kurzzeitigen Anstieg der Temperatur führen, gut abgebildet und bewertet werden. Des Weiteren konnte durch die Temperaturmessungen im Stack und eine entsprechende Anpassung der Temperatur der Klimakammer ein Erreichen des Stackkerns von -40°C sichergestellt werden. Zur Gewährleistung eines vollständigen Gefrierens und Auftauens wurde die Haltedauer sowohl bei der Minimaltemperatur als auch bei der Maximaltemperatur (20°C) einheitlich auf 4 Stunden festgesetzt. Somit beläuft sich die Dauer eines vollständigen Frost-Tau-Wechselzyklus auf 20 Stunden und 30 Minuten.

Die Anzahl der Zyklen pro Temperaturbeaufschlagung variiert zwischen 1 und 5 Zyklen und wird bei den jeweiligen Untersuchungsreihen vermerkt.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Frostbelastung kann als *worst-case* Szenario angesehen werden. Dies ist zum einen mit der gewählten Minimaltemperatur begründet und zum anderen damit, dass keine Spülprozedur zur Reduzierung der verbleibenden Restwassermenge vor der Belastung in der Klimakammer vorgenommen wurde. Des Weiteren erfolgt die Beaufschlagung der Stacks mit den gasförmigen Reaktanden, die jeweils eine relative Feuchtigkeit von 100% haben. Somit konnte eine maximal mögliche Restwassermenge innerhalb der Stacks nach dem Abschalten bzw. vor der Frostbelastung

⁵⁴ nach ISO 8301 bei einer mittleren Temperatur von 25°C (gemäß Datenblatt)

sichergestellt werden. Auch die gewählte Gefrier- /Auftaurate von 10 K/h trägt einer verstärkten Frostschädigung der BZ-Komponenten bei. Wie bereits in Abschnitt 3.2 angedeutet, werden insbesondere bei einem langsamen Gefrieren Wassertransporte innerhalb eines porösen Systems hervorgerufen. Diese können unter gewissen Bedingungen zu einer Schädigung des betroffenen Materials führen.

Auf diese Weise werden Frostschäden gezielt und beschleunigt⁵⁵ hervorgerufen und deren Einflüsse auf die Degradation der einzelnen Materialien und somit auf das Leistungsverhalten der Brennstoffzelle untersucht und bewertet.

6.4 Abbruchkriterien und Schadensanalyse

Abbruchkriterien

Nach einer erfolgten Frostbelastung werden die Stacks im vollständig aufgetauten Zustand erst auf Dichtigkeit geprüft und anschließend, im Falle einer immer noch bestehenden Dichtigkeit, einem wiederholten Betrieb sowie einer Vermessung gemäß dem zuvor erläuterten Ablauf (s.o.) unterzogen. Es wurde festgelegt die letzten beiden Schritte des Prüfprogramms solange zu wiederholen bis entweder die gewünschte Anzahl an Zyklen oder einer der im Vorfeld festgelegten Abbruchkriterien erreicht wurde (s. Abbildung 6.1). Bei diesen handelt es sich zum einen um die Leistungsabnahme des jeweiligen Stacks und zum anderen um die auftretende Undichtigkeit. Die Leistungsabnahme der Stacks wird mit Hilfe der vor und nach der Belastung aufgezeichneten UI-Kennlinien bewertet. Wenn nicht anders vermerkt, liegt dieser Wert bei 10% der Ausgangsleistung, was wiederum in Anlehnung an die Vorgaben des DOE gewählt wurde [6].

Schadensanalyse

Wird ein Abbruchkriterium erreicht, so wird auch die in situ Untersuchung beendet. Der Stack wird auseinandergelöst und seine einzelnen Komponenten einer ausgiebigen Schadensanalyse unterzogen. Dabei liegt der Fokus jedoch hauptsächlich auf der Untersuchung von MEA-Komponenten. Diese werden überwiegend mit Hilfe der im Kapitel 4 erläuterten ex situ Messmethoden analysiert. Die einzelnen Methoden sind hinsichtlich ihrer Eignung zur Vermessung der jeweiligen MEA-Komponenten in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Verwendete *ex situ* Messmethoden entsprechend deren Einsatzes bei den jeweiligen MEA-Komponenten

REM, EDX, KONFOKALMIKROSKOP	Hg-POROSIMETRIE	IR-SCREENING
GDL, MPL, CL, Membran	GDL, MPL, CL	Membran

Um eine frostinduzierte Schädigung der einzelnen MEA-Komponenten sowohl von den herstellungsbedingten Defekten als auch von den Materialfehlern, die infolge eines normalen Betriebs naturgemäß zustande kommen, trennen zu können, werden diese in den genannten Zuständen vermessen. Die Bewertung erfolgt anhand eines Vergleichs der jeweiligen Messdaten. Diese werden mit den Messergebnissen aus den in situ Analysen korreliert, um Aussagen über das Frostverhalten der Stacks sowie Einflüsse einer frostinduzierten Belastung auf die Einzelkomponenten der MEA machen zu können.

⁵⁵ Zeitraffer durch häufige Temperaturbeaufschlagung in der Klimakammer

7 In situ Analyse untersuchter Stacks und ex situ Analyse verwendeter MEAs vor und nach der FTW-Belastung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Diese setzen sich aus den Messdaten zusammen, die bei den *in situ* Analysen der untersuchten Stacks und *ex situ* Analysen der verwendeten MEAs generiert wurden.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurden für jeden MEA-Typ jeweils drei Einzelzellen für die Versuchsreihen mit FTW-Belastung und zusätzlich jeweils zwei weitere Einzelzellen als Referenzstacks identisch aufgebaut, belastet und untersucht. Außerdem wurden für die MEA-Typen A und B 5-zellige Stacks aufgebaut. Dabei wurden für beide MEA-Typen ebenso jeweils drei Stacks für die Frostbelastung und zwei weitere als Referenzstacks verwendet. Die anschließende *ex situ* Analyse erfolgte auf Basis der MEA-Komponenten aus allen untersuchten Stacks.

7.1 In situ Analyse untersuchter Einzelzellen vor und nach der FTW-Belastung

Der vorliegende Abschnitt befasst sich mit der Beschreibung und Bewertung frostinduzierter Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit untersuchter MEAs des Typs A, B und C anhand von aufgezeichneten Leistungsdaten (UI-Kennlinie) und den durchgeführten elektrochemischen Analysen. Zur Verdeutlichung der Auswirkung der Frostbelastung wurden hierbei jeweils repräsentative Messreihen ausgewählt.

Die Ergebnisse der Materialien der neuen Generation – MEA-Typ A und C - werden in Abschnitt 7.1.1 zusammen vorgestellt und diskutiert, da es sich in diesem Fall um das gleiche CCM-System mit jedoch verschiedenen GDL-Materialien handelte (Typ A: CCM + GDL-Typ V; Typ C: CCM + GDL-Typ P; vgl. auch Abschnitt 5.1). Auf diese Weise konnte zusätzlich der Effekt des GDL-Materials auf die frostinduzierte Degradation des gesamten Schichtsystems bewertet werden. Der Abschnitt 7.1.2 beschäftigt sich mit den *in situ* Untersuchungen der MEA-Typ B.

7.1.1 MEA-Typ A/C: Leistungsdaten, EIS- und CV-Messungen

UI-Kennlinien der belasteten Stacks (Einzelzellen) mit MEA-Typ A und C

Mit dem Ziel die Auswirkung der Frostbelastung auf die Leistungsfähigkeit der Stacks von der betriebsbedingten Degradation trennen zu können, wurden mit jedem MEA-Typ sogenannte Referenzstacks aufgebaut und untersucht. Diese wurden identisch den frostbelasteten Stacks konditioniert und betrieben, jedoch nicht einer Belastung in der Klimakammer ausgesetzt.

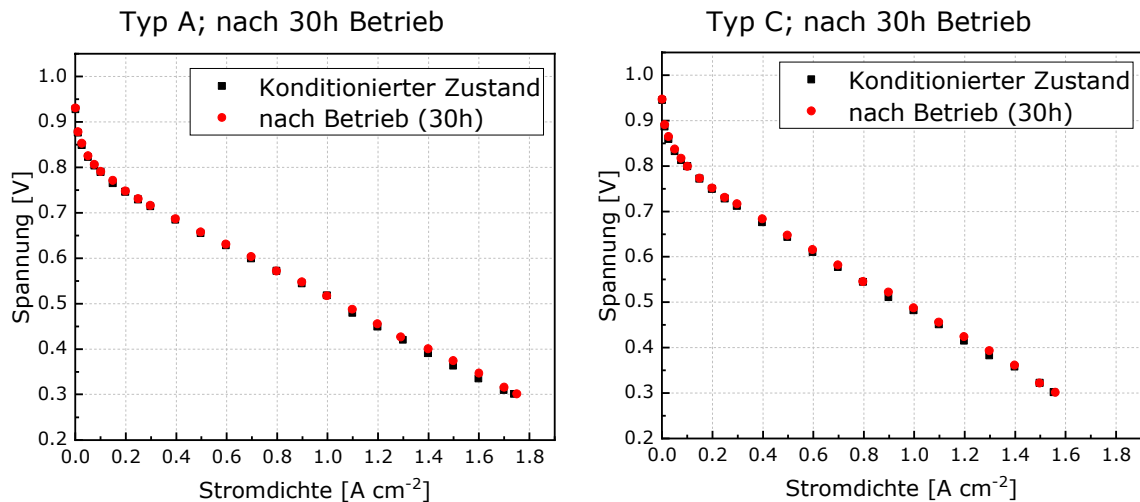


Abbildung 7.1: Gegenüberstellung der UI-Kennlinien der Referenzstacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ A (links) und C (rechts) im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einem Betrieb von 30h (rot); Stöchiometrie An/Ka: 1,5/4; $T_{\text{Betrieb}} = 80^{\circ}\text{C}$; RH (An/Ka): 100%; $p_{\text{Betrieb}} = \text{Umgebung}$

In Abbildung 7.1 sind die UI-Kennlinien einiger Referenzstacks der beiden MEA-Typen jeweils im konditionierten Zustand und nach einer Betriebsdauer von 30 Stunden gegenübergestellt. Dabei konnte keine Leistungsabnahme verzeichnet werden.

Bei den frostbelasteten Stacks hingegen konnte eine sichtbare Leistungsabnahme erfasst werden. Die zugehörigen UI-Kennlinien sind in Abbildung 7.2 zusammengefasst. Dabei werden die UI-Kennlinien der Stacks im konditionierten Zustand und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen gegenübergestellt. Bei identischen Betriebsbedingungen scheint die MEA-Typ A eine geringfügig bessere Leistungsfähigkeit im konditionierten Zustand aufzuweisen.

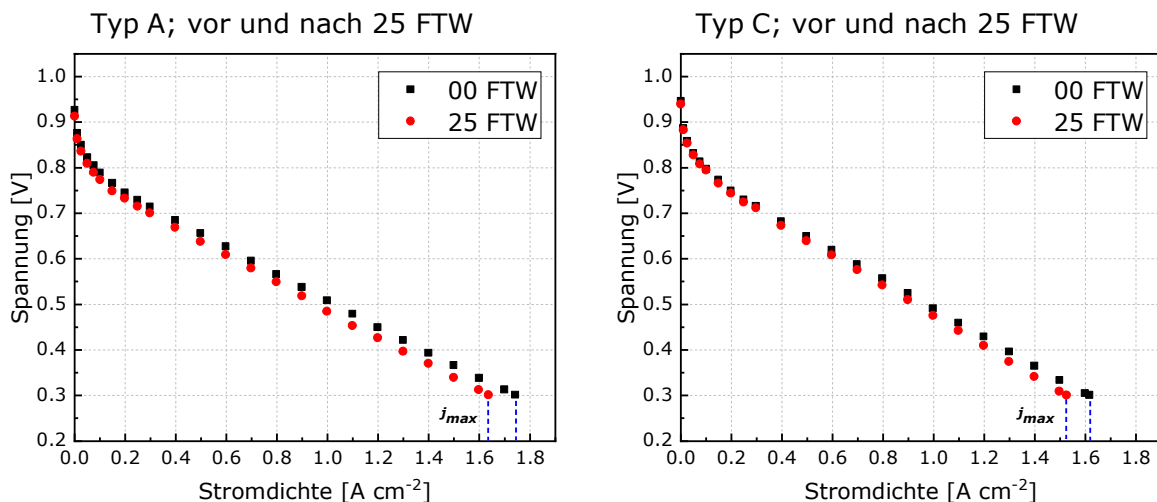


Abbildung 7.2: Gegenüberstellung der UI-Kennlinien der untersuchten Stacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ A (links) und C (rechts) im konditionierten Zustand und nach einer FTW-Belastung von 25 FTW-Zyklen; Stöchiometrie An/Ka: 1,5/4; $T_{\text{Betrieb}} = 80^{\circ}\text{C}$; RH (An/Ka): 100%; $p_{\text{Betrieb}} = \text{Umgebung}$

Um die Spannungsabnahme besser bewerten zu können, sind in Abbildung 7.3 die Spannungswerte aus den charakteristischen Bereichen der UI-Kennlinien der beiden Stacks bei verschiedenen Stadien der FTW-Belastung zusammengefasst. Zusätzlich stellt die

Abbildung die Spannungsabnahme bei den gewählten Stromdichten dar. Dabei ist diese insbesondere im Bereich höherer Stromdichten zu verzeichnen. Für die Ermittlung der Werte wurden hier die Leistungsdaten der Stacks im konditionierten Zustand verwendet.

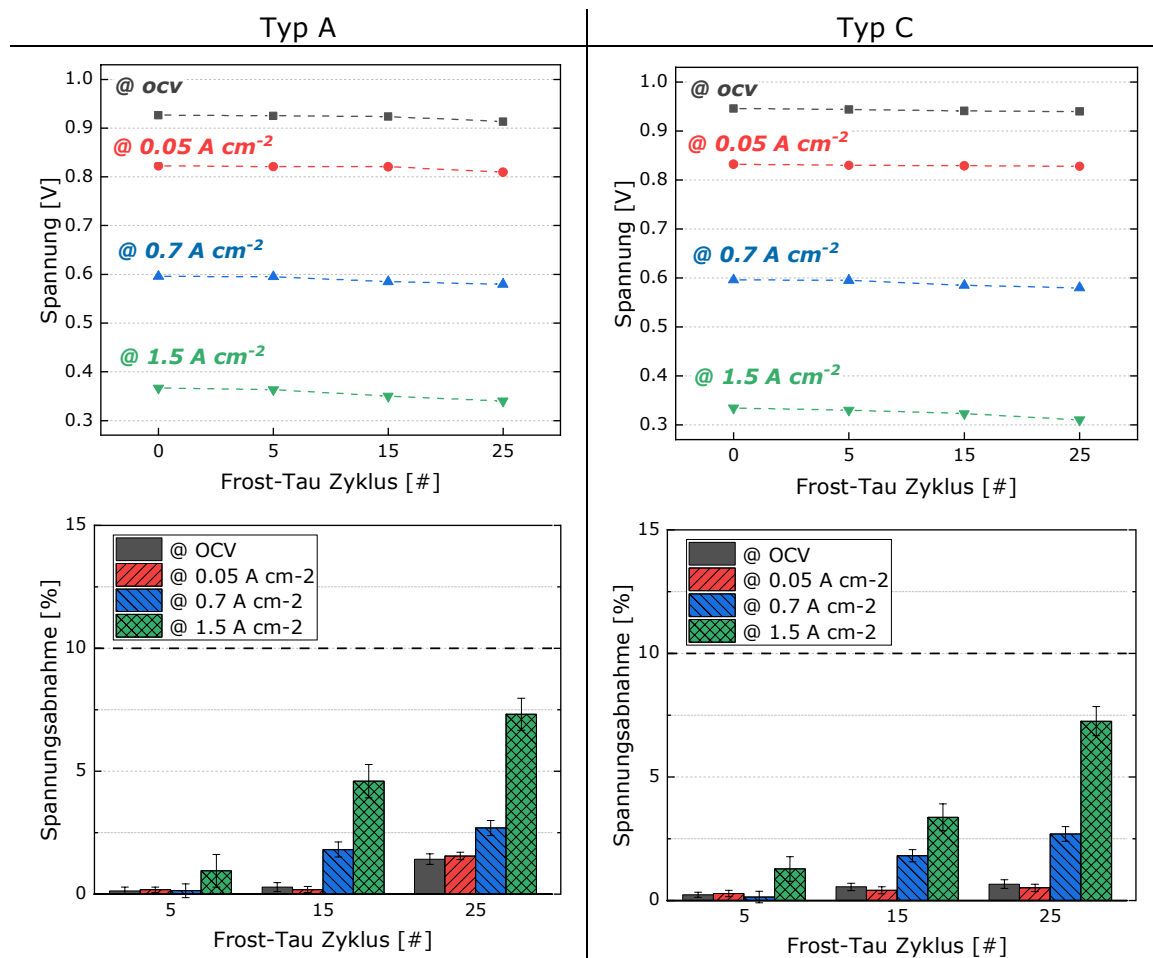


Abbildung 7.3: Stackspannungen (obere Reihe) und die zugehörige Spannungsabnahme (untere Reihe) für die Stacks mit der MEA-Typ A (links) und C (rechts) bei verschiedenen Stromdichten aus unterschiedlichen Bereichen der UI-Kennlinie (OCV; elektrokinetisch: 0.05 A cm^{-2} ; ohmsch: $0,7 \text{ A cm}^{-2}$; 1.5 A cm^{-2}) in den einzelnen Stadien der FTW-Belastung

EIS-Messungen der belasteten Stacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ A und C

Die beobachteten Probleme im Bereich hoher Stromdichten der UI-Kennlinien konnten mittels der bei unterschiedlichen Stromdichten ($0,8 \text{ A cm}^{-2}$; $1,1 \text{ A cm}^{-2}$) gemessenen Impedanz-Spektren verifiziert werden. Anhand der Nyquist-Diagramme in Abbildung 7.4 ist hier im Bereich der niedrigen Frequenzen⁵⁶ eine Zunahme der zugehörigen Widerstände mit steigender Anzahl an FTW-Zyklen zu verzeichnen. Dieser Frequenzbereich repräsentiert überwiegend die kathodenseitigen Diffusionsprozesse sowie den Ladungstransport an der Kathode (vgl. Abschnitt 4.2.2). Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die betroffenen porösen Komponenten der MEA, die auf diese Prozesse einen Einfluss haben, infolge der Frostbelastung beeinträchtigt wurden. Darunter sind in erster Linie die Elektroden- und Gasdiffusionsschichten zu verstehen [181].

⁵⁶ zwischen etwa 100 mHz und etwa 1 Hz

7.1 In situ Analyse untersuchter Einzelzeller vor und nach der FTW-Belastung

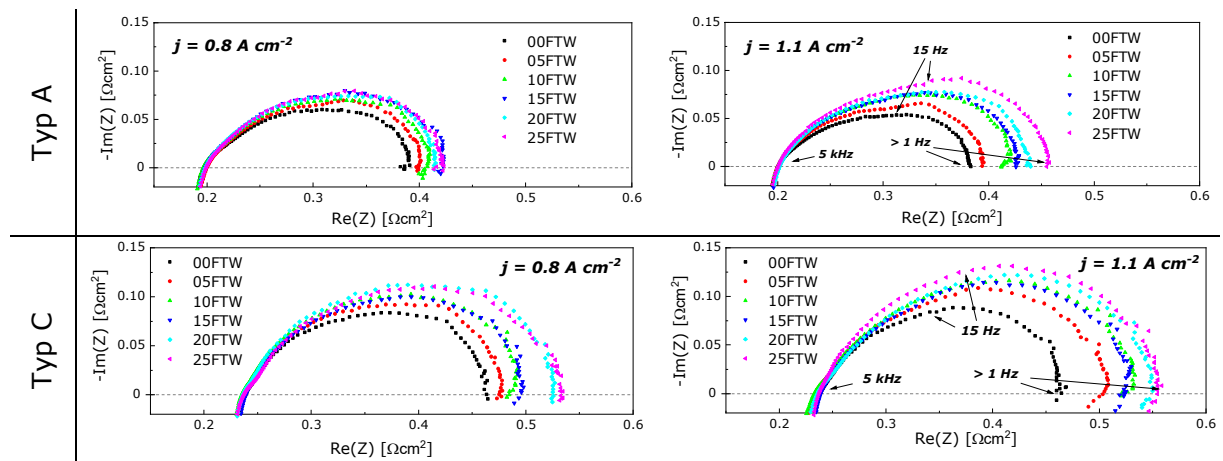


Abbildung 7.4: Impedanz-Messungen für die Stacks (Einzelzellen) mit MEA-Typ A und C bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ und $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ im konditionierten Zustand (schwarz) und nach verschiedenen FTW-Zyklen

Sehr deutlich ist die Auswirkung der frostinduzierten Degradation beider MEA-Typen bei der Messung mit einer Stromdichte von $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ zu sehen. Für diese Impedanz-Spektren wurde zusätzlich ein Datenfitting mit dem im Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Ersatzschaltbild durchgeführt. Die berechneten Werte der einzelnen Widerstände sind in Abbildung 7.5 zusammengefasst.

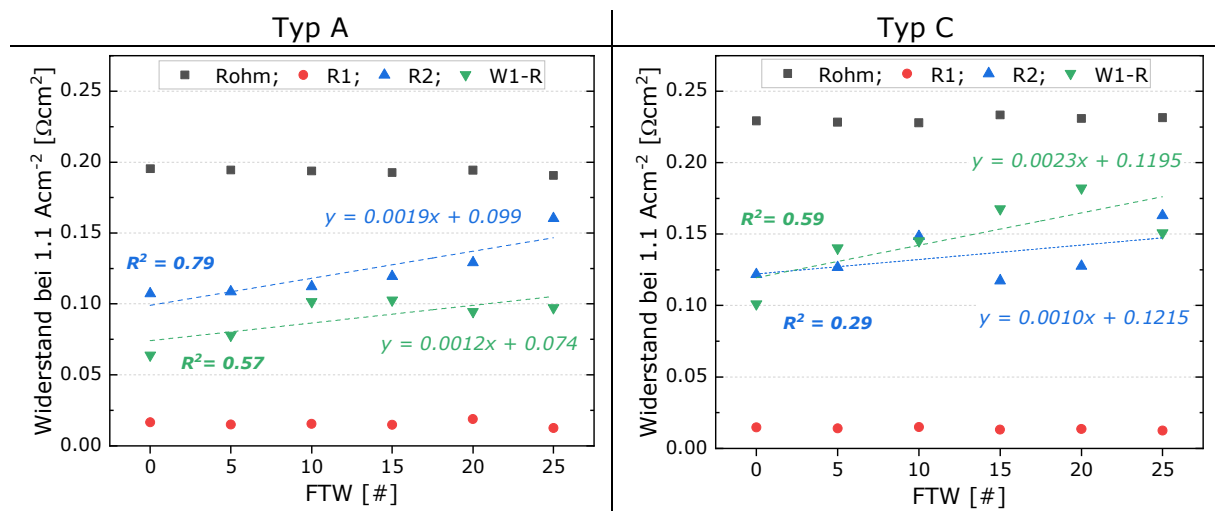


Abbildung 7.5: Datenfitting der gemessenen Impedanz-Spektren (Nyquist) für Stacks mit MEA-Typ A und Typ C; Rohm: ohmscher Widerstand der Zelle (inkl. Membranwiderstand); R1/R2: anoden- bzw. kathodenseitiger Ladungstransportwiderstand; W1-R: Diffusionswiderstand (Kathode)

Diese quantitative Auswertung erlaubt eine weitestgehend voneinander losgelöste Betrachtung der einzelnen Prozesse und somit eine genauere Bewertung dieser. Anhand der gemessenen geringeren Widerstände für Stacks mit dem MEA-Typ A im Ausgangszustand (0 FTW) lässt sich ableiten, dass diese Materialkombination sich im Gegensatz zu der MEA-Typ C etwas besser verhält. Dies spiegelt sich entsprechend auch in den geringfügig höheren Leistungsdaten wider (vgl. Abbildung 7.2).

Mit beiden MEA-Typen wurden Veränderungen der kathodenseitigen Ladungstransportwiderstände (R2) sowie der Diffusionswiderstände (W1-R) verzeichnet. Um die steigende Tendenz der einzelnen Widerstände mit zunehmender Anzahl an FTW-Zyklen zu veranschaulichen, wurden die berechneten Werte linear gefittet. Hierbei konnte

eine stärkere Zunahme der kathodenseitigen Diffusionswiderstände bei Stacks mit MEA-Typ C ermittelt werden. Die streuenden Werte für die Widerstände mit zunehmender Anzahl an FTW-Zyklen lassen sich damit erklären, dass die Frostschädigung ein dynamischer Prozess ist.

Der Anstieg der kathodenseitigen Diffusionswiderstände beider MEA-Typen (s. Abbildung 7.4) kann teilweise auf die Massentransportproblematik zurückgeführt werden. Dies lässt sich aus dem Vergleich der Impedanz-Spektren bei $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ und $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ schlussfolgern. Bei der Stromdichte von $1,1 \text{ A cm}^{-2}$, wobei mehr Wasser produziert wird, sind die kathodenseitigen Diffusionswiderstände erwartungsgemäß höher, was auf Probleme mit dem Abtransport des überschüssigen Wassers bzw. die zum Teil damit verbundene erschwerte Sauerstoffzufuhr hindeutet (s. Abschnitt 4.2.2). Als eine Ursache für dieses Verhalten kommt die frostinduzierte Schädigung der einzelnen MEA-Komponenten in Frage. Es ist bekannt, dass beispielsweise durch die Veränderung der Materialstruktur auch die Transporteigenschaften der Materialien beeinflusst werden. Die zahlreichen Frostschäden sowohl innerhalb der Elektroden als auch bei den verwendeten GDL-Materialien, welche die hier vorgeschlagene Deutung der Impedanz-Spektren unterstützen, konnten im Rahmen der Schadensanalyse erfasst werden. Die Beschreibung dieser folgt in Abschnitt 7.2. Der Anstieg der Widerstände im niederfrequenten Bereich bei den frostbelasteten PEMBZ wird auch in der Literatur mit einer Beeinträchtigung der MEA-Materialien in Verbindung gebracht [65, 182].

Des Weiteren konnte anhand der quantitativen Auswertung der Spektren beider MEA-Typen keine signifikante Veränderung der ohmschen Zellwiderstände (R_{ohm}) nach einer Frostbelastung von 25 FTW-Zyklen festgestellt werden (s. Abbildung 7.5). Aus der Tatsache, dass die Membran den größten Teil dieser Widerstände ausmacht und die restlichen dazu beitragenden Komponenten, wie BPHP und Stromabnehmer etc. annähernd konstant bleiben, lässt sich ableiten, dass es zu keiner sichtbaren Beeinträchtigung der Eigenschaften des Membranmaterials gekommen ist. Vergleichbare Impedanz-Spektren für die frostbelasteten BZ finden sich auch in der Literatur [142, 153, 182].

Die sichtbaren Unterschiede im Bereich der ohmschen Widerstände der beiden MEA-Typen untereinander können teilweise auf die verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten der MPL der einzelnen GDL-Materialien (s. Abschnitt 7.2.1) und die damit verbundene Auswirkung dieser auf den elektrischen Kontaktwiderstand infolge der Kombination mit dem untersuchten CCM zurückgeführt werden.

Darüber hinaus konnte bei beiden MEA-Typen keine bedeutende Veränderung der anodenseitigen Ladungstransportwiderstände (R_1) in Abhängigkeit der Frostbelastung verzeichnet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei beiden Materialkombinationen vergleichbare Tendenzen und Effekte hinsichtlich der frostinduzierten Einflüsse beobachtet wurden.

CV-Messungen der belasteten Stacks (Einzelzeller) mit MEA Typ A und C

Weitere Hinweise auf negative Auswirkungen einer frostinduzierten Belastung auf die kathodenseitige Katalysatorschicht konnten mittels CV-Messungen festgestellt werden. Diese wurden während der *in situ* Analyse nach den einzelnen Frostintervallen durchgeführt. In Abbildung 7.6 sind die zugehörigen Voltammogramme für die beiden Stacks mit den MEAs vom Typ A und C jeweils im konditionierten Zustand und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen dargestellt.

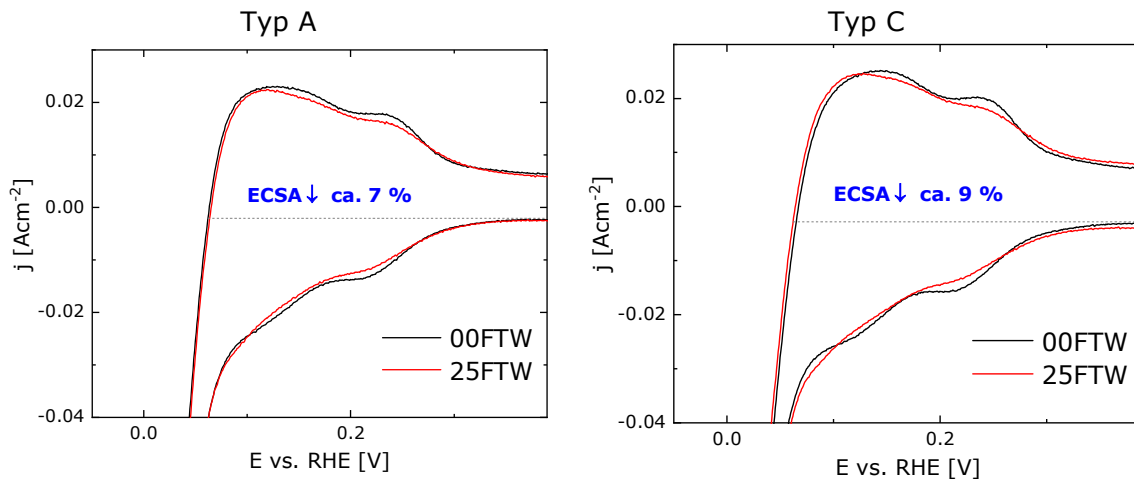


Abbildung 7.6: CV-Messungen für die Stacks mit MEA Typ A und Typ C im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (rot); Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s; Ausschnitt

In beiden Fällen lässt sich eine Abnahme der ECSA beobachten. Diese wurde über die Integration der Fläche im Bereich der Wasserstoffadsorption der gemessenen CV-Kurven nach den einzelnen Belastungsintervallen bestimmt (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Da es bei den CV-Kurven frostbelasteter Einzelzeller zum Teil schwierig war die Integrationsgrenzen für die Fläche im Bereich der Wasserstoffadsorption optisch zu erkennen, wurden zu diesem Zweck Voltammogramme der jeweiligen Stacks im eingefahrenen Zustand verwendet. Die Bestimmung der Integrationsgrenzen erfolgte manuell mittels Anlegen von Tangenten zur Abtrennung der Peaks im interessanten Bereich (s. Abbildung 4.5). Auf diese Weise wurden die letzten 5 von insgesamt 20 pro Messung aufgezeichneten CV-Kurven ausgewertet und daraus die Standardabweichung errechnet. Letztere ist durch die Fehlerbalken bei der Abnahme der ECSA zu erkennen. Die berechneten Werte für beide MEA-Typen sind in Abbildung 7.7 in Form eines Säulendiagramms zusammengefasst.

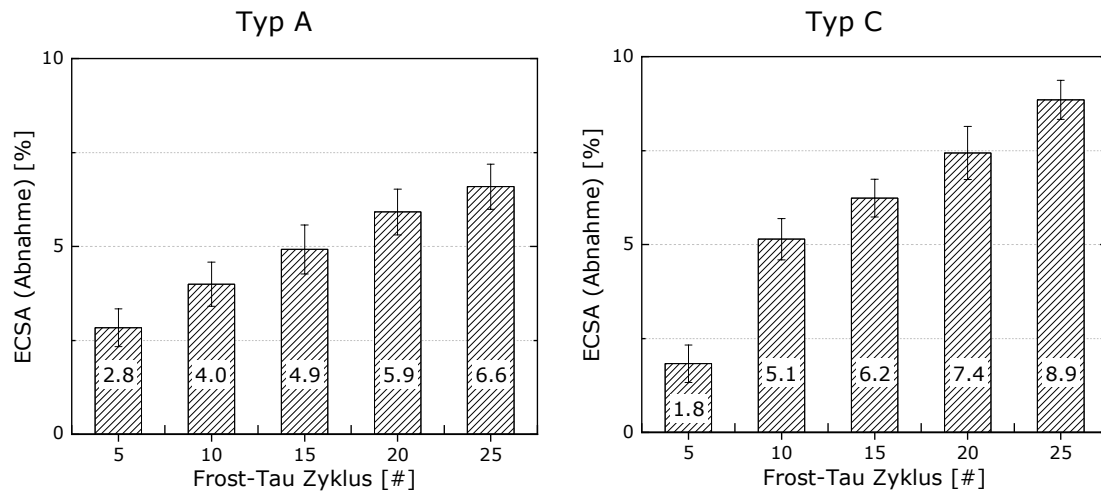


Abbildung 7.7: Abnahme der ECSA nach verschiedenen FTW-Zyklen für die Stacks (Einzelzeller) mit MEA Typ A und Typ C bestimmt aus den gemessenen Voltammogrammen im Bereich der Wasserstoffadsorption

Dabei lässt sich tendenziell eine etwas höhere Abnahme der ECSA bei der MEA des Typs C erkennen. Der höchste Wert hierbei wurde bei der MEA des Typs A direkt nach der ersten FTW-Belastung von 5 Zyklen ermittelt und betrug etwa 3 %. Eine vergleichbare sprunghafte Abnahme der aktiven Oberfläche wurde bei der MEA des Typs C erst nach 10 FTW-Zyklen registriert. Bei beiden Stacks lag die Abnahme der ECSA am Ende der FTW-Belastung von insgesamt 25 Zyklen unter 10%. Die Gründe für dieses Degradationsverhalten werden ausführlich im Rahmen der Schadensanalyse diskutiert (s. Abschnitt 7.2.3), bei der als eine der Ursachen hierfür die teilweise Delamination der Katalysatorschicht von der Membran optisch erfasst wurde.

Darüber hinaus lässt sich anhand der vorgestellten Ergebnisse ableiten, dass die Art des verwendeten GDL-Materials nur eine geringe Auswirkung auf die frostinduzierte Degradation des untersuchten CCM-Systems hat.

7.1.2 MEA-Typ B: Leistungsdaten, EIS- und CV-Messungen

UI-Kennlinien der belasteten Stacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ B (GDE)

Auch bei dem Referenzstack mit MEA-Typ B wurden keine signifikante Änderung des Leistungsverhaltens nach einem 30 stündigen Betrieb festgestellt (s. Abbildung 7.8, links). Anhand der UI-Kennlinien fällt hier außerdem auf, dass diese MEA eine deutlich geringere Leistungsfähigkeit im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten MEAs neuerer Generation aufweist. Die Gegenüberstellung der UI-Kennlinien des untersuchten Stacks im konditionierten und frostbelasteten Zustand (15 FTW) ist in Abbildung 7.8 (rechts) dargestellt. Dabei ist eine negative Auswirkung der Frostbelastung auf die Leistungsfähigkeit dieses MEA-Typs zu erkennen. Bereits nach 15 FTW-Zyklen konnte die im Ausgangszustand registrierte maximale Stromdichte bei 0,3 V nicht mehr erreicht werden und ging um etwa 20% zurück.

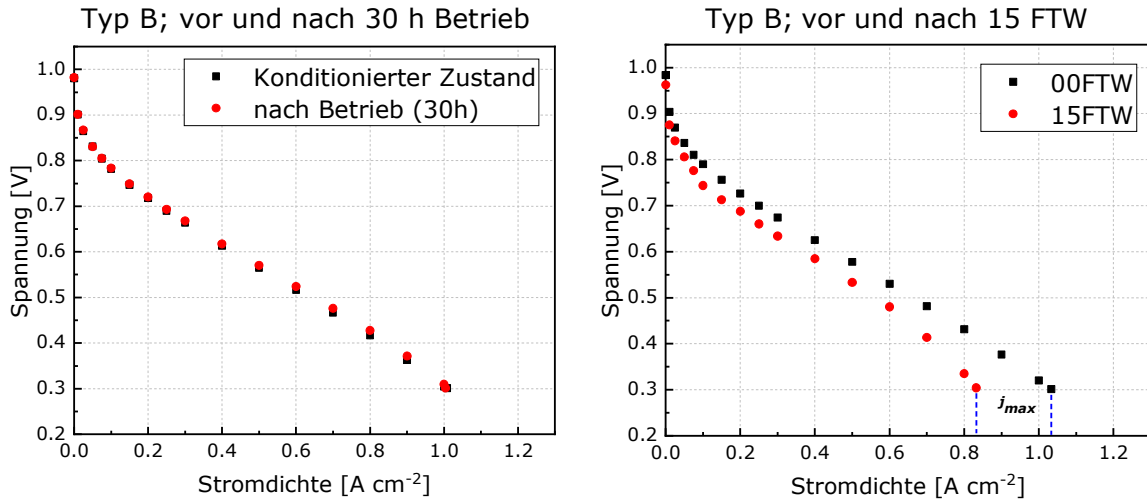


Abbildung 7.8: Gegenüberstellung der UI-Kennlinien mit MEA-Typ B. Links: Referenzstack im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einem Betrieb von 30h (rot). Rechts: untersuchter Stack im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einer FTW-Belastung von 15 FTW (rot)

Zur Veranschaulichung der frostinduzierten Degradation sind in Abbildung 7.9 die zugehörigen Werte aus den einzelnen Bereichen der UI-Kennlinie (OCV; $0,05 \text{ Acm}^{-2}$; $0,5 \text{ Acm}^{-2}$; $0,8 \text{ Acm}^{-2}$) zusammengefasst. Die Festlegung dieser Vergleichswerte erfolgte auf Basis der UI-Kennlinie des Stacks im frostbelasteten Zustand (15 FTW). Zur Berechnung der zugehörigen Spannungsabnahme in den festgelegten Betriebspunkten (s. Abbildung 7.9, rechts) wurden die Leistungsdaten desselben Stacks im konditionierten Zustand verwendet.

In jedem der charakteristischen Bereiche der UI-Kennlinie konnte eine Spannungsabnahme ermittelt werden. Die Abnahme der Leerlaufspannung kann auf Undichtigkeiten innerhalb der Membran, die sich infolge der Frostbelastung ergeben haben, zurückgeführt werden. Dies wurde auch anhand der zugehörigen CV-Messungen bestätigt (s. u.).

Anhand der Auftragung der gewählten Spannungswerte über den einzelnen Frostintervallen ist eine tendenzielle Abnahme der jeweiligen Zellspannungen mit der steigenden Anzahl an FTW-Zyklen gut zu erkennen (s. Abbildung 7.9, links). Die Spannungsabnahme im ohmschen Bereich kann hierbei mit der sich im Zuge der Befrostung verschlechterten Kontaktierung der Einzelschichten infolge der Eisbildung (Delamination) begründet werden. Die Hinweise auf diese Schadensart wurden bei der ex situ Analyse dieses MEA-Typs wiederholt beobachtet (s. Abschnitt 7.2.5).

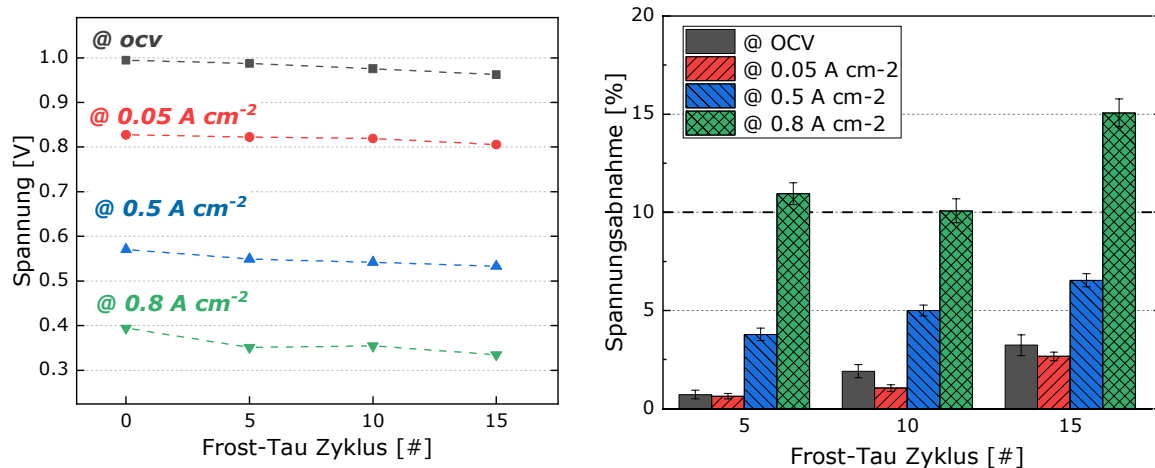


Abbildung 7.9: Stackspannungen (links) und der zugehörige Spannungsabfall (rechts) des Stacks mit MEA des Typ B bei verschiedenen Stromdichten aus unterschiedlichen Bereichen der UI-Kennlinie (OCV; elektrokinetisch: 0.05 A cm^{-2} ; ohmsch: $0,5 \text{ A cm}^{-2}$; 0.8 A cm^{-2}) nach verschiedenen FTW-Zyklen

Die signifikante Abnahme der Spannung im Bereich höherer Stromdichten (0.8 A cm^{-2}) lässt sich mit den frostinduzierten Materialschäden der porösen MEA-Komponenten erklären (s. Abschnitt 7.2.6). Eine derartige Beeinträchtigung der einzelnen MEA-Materialien sowie des gesamten Schichtverbundsystems führte dazu, dass während der Inbetriebnahme des untersuchten Stacks bereits nach der ersten Belastung kein stabiler Betrieb mehr, insbesondere bei den Stromdichten von über 0.6 A cm^{-2} , erreicht werden konnte. Es wurden gelegentlich Spannungseinbrüche verzeichnet. Einer der Gründe dafür ist die Zunahme überschüssigen Wassers innerhalb des Porensystems bzw. der Zwischenschichten der MEA und die damit verbundene gehinderte Reaktandenzufuhr. Zudem konnte bei der Schadensanalyse der frostbelasteten GDL-Materialien eine Veränderung deren hydrophoben Eigenschaften registriert werden (s. Abbildung 7.24) was eine direkte Auswirkung auf ihr Wassermanagement hat. Eine ausführliche Beschreibung der frostinduzierten Materialschäden findet sich in den Abschnitten 7.2.5 und 7.2.6.

Elektrochemische Analyse des belasteten Stacks (Einzelzeller) mit MEA-Typ B

Die zugehörigen Impedanzmessungen im eingefahrenen Zustand des Stacks sowie nach den einzelnen FTW-Intervallen sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Ein starker Anstieg der Widerstände im Bereich mittlerer und niedriger Frequenzen ist dabei bereits nach dem ersten FTW-Zyklus deutlich zu erkennen. Die verwendete MEA bzw. ihre Komponenten scheinen während der ersten Frostbelastung einen signifikanten Schaden genommen zu haben. Bei der weiteren Befrostung wurde eine sukzessive Zunahme der Impedanz jedoch ohne einen weiteren sprunghaften Anstieg beobachtet.

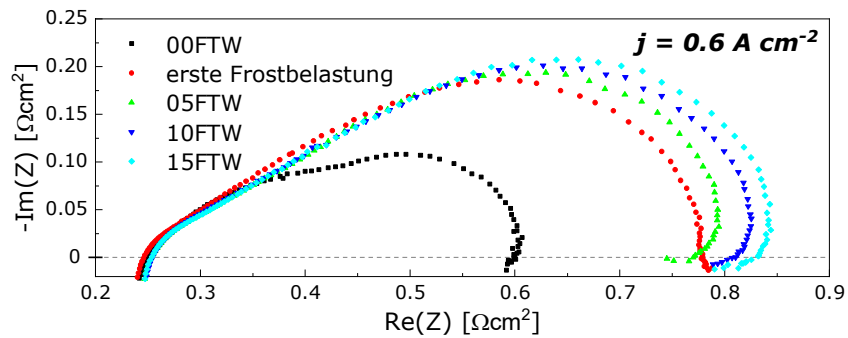


Abbildung 7.10: Impedanzmessungen für den Stack (Einzelzeller; Typ B) bei $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ im eingefahrenen Zustand und in den unterschiedlichen Stadien der FTW-Belastung

Zur genaueren Bewertung der gemessenen Impedanz-Spektren wurde ein Datenfitting⁵⁷ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.11 zusammengefasst.

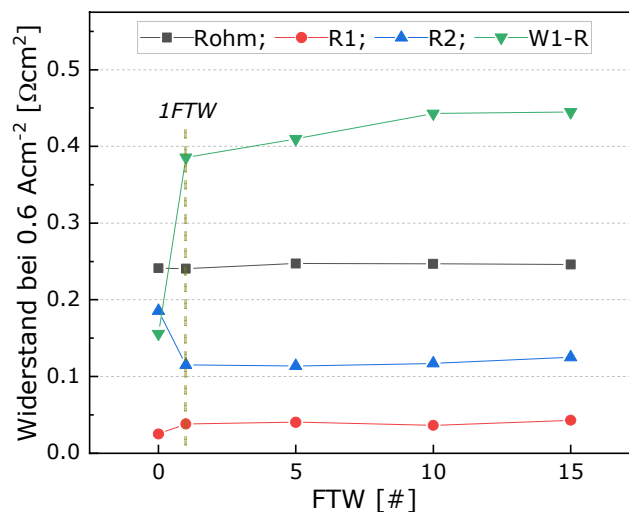


Abbildung 7.11: Datenfitting der gemessenen Impedanz-Spektren (Nyquist) für MEA-Typ B; Rohm: ohmscher Widerstand der Zelle (inkl. Membranwiderstand); R1/R2: anoden- bzw. kathodenseitiger Ladungstransportwiderstand; W1-R: Diffusionswiderstand (Kathode)

Die sprunghafte Veränderung der einzelnen Widerstände lässt sich durch eine Lochbildung in der Membran erklären. Die zahlreichen Undichtigkeiten innerhalb der Membran bei diesem MEA-Typ konnten bei der Schadensanalyse mittels IR-Screening nachgewiesen werden (s. Abschnitt 7.2.5; Abbildung 7.40). Wenn die Reaktanden infolge derartiger Defekte auf die jeweils gegenüberliegende Seite übertreten, kommt es u.a. zu einer direkten Umsetzung dieser in einer exothermen Reaktion (Verbrennung), welche parallel zur elektrochemischen Reaktion abläuft. Gleichzeitig werden die Konzentrationen der Reaktanden auf beiden Seiten reduziert. Hierbei gilt: Je größer der Übertritt der beiden Reaktanden, desto geringer ist ihre Konzentration an der Anode und der Kathode. Des Weiteren kommt es zu einer Bildung von Mischpotentialen auf beiden Seiten.

Beim Übertreten des Wasserstoffs auf die Kathodenseite wird dieser nicht vollständig mit dem dort vorliegenden Sauerstoff verbrannt. In einer laufenden PEMBZ wird ein Teil davon elektrochemisch oxidiert. Der Grund dafür sind die hohen Kathodenpotentiale gegenüber der Wasserstoffelektrode (RHE)⁵⁸. Die träge Sauerstoffreduktion läuft ebenso

⁵⁷ Ersatzschaltbild; s. Abschnitt 4.2.2

⁵⁸ Reversible Wasserstoffelektrode: *engl.* reversible hydrogen electrode, RHE

parallel dazu ab. Die Mischpotentiale an der Kathode führen zu einer Verringerung des Überpotentials der Reaktion wodurch der kathodenseitige Ladungstransportwiderstand (R_2) herabgesetzt wird. Auch das Überpotential der ORR selbst führt zu einer Herabsetzung des Ladungstransportwiderstandes an der Kathode.

Durch die oben beschriebenen Effekte lässt sich auch die starke Zunahme des kathodenseitigen Diffusionswiderstands erklären. Die Ursache dafür ist das Entweichen des Sauerstoffs auf die Anodenseite und damit verbundene Abnahme seiner Konzentration an der Kathode in Kombination mit dem ebenso auf dieser Seite stattfindenden Verbrauch des Sauerstoffs in einer Reaktion mit dem diffundierten Wasserstoff. Da der kathodenseitige Diffusionswiderstand *nur* von der Stromdichte (festgelegt durch EIS-Messung) und der lokalen Sauerstoffkonzentration an der Pt-Oberfläche bei dieser Stromdichte abhängt, kann die Sauerstoffdiffusion nicht durch das kathodenseitige Mischpotential beeinflusst werden.

Darüber hinaus konnten Auswirkungen der zyklischen Frostbelastung sowohl auf die kathodenseitige Katalysatorschicht als auch auf die Membran zusätzlich mittels CV-Messungen registriert werden. In Abbildung 7.12 sind die zugehörigen Voltammogramme für den Stack im eingefahrenen Zustand (schwarze Kurve) und nach einer FTW-Belastung von 15 Zyklen (rote Kurve) dargestellt.

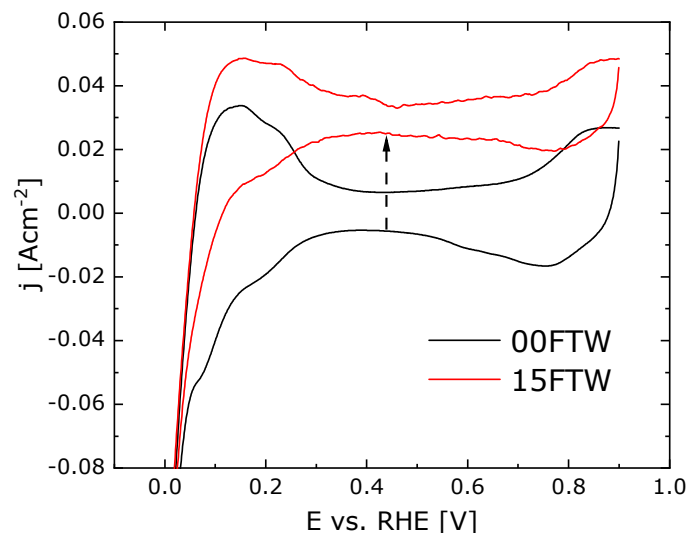


Abbildung 7.12: CV-Messungen für den Stack vom Typ B im eingefahrenen Zustand (schwarz) und nach einer FTW-Belastung von 15 Zyklen (rot)

Eine Verschiebung der CV-Kurve zu den höheren Stromdichten nach dem 15. FTW-Zyklus ist dabei gut zu erkennen. Dies deutet auf eine verstärkte Wasserstoffpermeation während der CV-Messung hin, welche sich wiederum mit den zuvor erwähnten Undichtigkeiten innerhalb der Membran erklären lässt. Vergleichbare Schadensbilder frostbelasteter Membranen anhand von CV-Messungen finden sich auch in der Literatur [65, 150]. Zur visuellen Verdeutlichung der durch die FTW-Belastung reduzierten ECSA wurde die CV-Kurve für den frostbelasteten Zustand vertikal transponiert und mit der CV-Messung des Ausgangszustandes übereinandergelegt (s. Abbildung 7.13, links). Im rechten Teil der Abbildung 7.13 finden sich die zugehörigen Werte der ECSA-Abnahme nach den einzelnen FTW-Intervallen. Die Berechnung der Werte im Bereich der Wasserstoffadsorption erfolgte auf Basis der Voltammogramme im eingefahrenen Zustand. Bereits nach der ersten FTW-Belastung wurde eine Abnahme der ECSA von etwa 14 % ermittelt. Nach dem 15. Zyklus lag diese bei knapp 40 %.

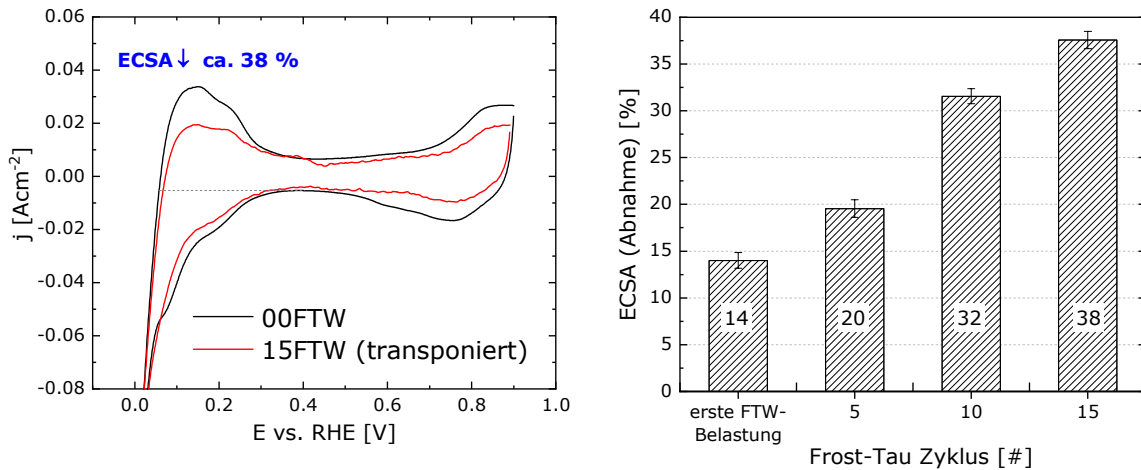


Abbildung 7.13: CV-Messungen (links) für den Stack vom Typ B im eingefahrenen Zustand und nach einer FTW-Belastung von 15 Zyklen (vertikal transponiert) sowie Abnahme der ECSA (rechts) bei unterschiedlichen Stadien der FTW-Belastung für die Stacks (Einzelzeller) mit dem MEA-Typ B

Die signifikante Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit dieses MEA-Systems kann mit den mechanischen Schäden der Materialien infolge der Frostbelastung begründet werden. Bei der Schadensanalyse wurden die zahlreichen durch die Eisbildung geschädigten Flächen erfasst (s. Abschnitte 7.2.5 und 7.2.6). Diese Effekte führten zur Delamination der Elektroden von der MPL und auch zum Verlust der erforderlichen Kontaktstellen mit der Membran.

7.2 Ex situ Analyse verwendeter MEA-Materialien vor und nach der FTW-Belastung

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der *ex situ* Analyse der verwendeten MEA-Materialien. Dabei werden zunächst in Abschnitten 7.2.1 und 7.2.2 entsprechend die optischen und die porosimetrischen Untersuchungen der einzelnen Materialien im Ausgangszustand vorgestellt. Das Ziel hierbei war, die frostinduzierten Schadensbilder von den herstellungsbedingten Defekten sowie Defekten, die infolge einer Inbetriebnahme entstanden sind, unterscheiden zu können. Anschließend wird die Schadensanalyse der frostbelasteten Materialien vorgestellt, wobei erst die charakteristischen Schadensbilder der Einzelkomponenten des MEA-Typs A/C (Abschnitte 7.2.3 und 7.2.4) gefolgt von denen des MEA-Typs B (Abschnitte 7.2.5 und 7.2.6) beschrieben werden.

7.2.1 REM-Untersuchungen der MEA-Materialien im Ausgangszustand

Hinweise zur Reduzierung der Fehlervorkommnisse während der REM-Analyse

Bei den mittels REM erfassten Schadensbildern wurden als solche ausschließlich die wiederholt beobachteten Defektmuster (i.d.R. öfter als 10 Mal) aller identisch belasteten MEA-Materialien gekennzeichnet. Pro Material bzw. Zustand⁵⁹ wurden hierbei jeweils drei Proben (ca. 1x1 cm), aus den interessanten Bereichen ausgeschnitten und vermessen. Dabei wurden pro Probe drei Messungen (versch. Bereiche und Vergrößerungen) durchgeführt. Dies diente der Stärkung der Aussagekraft bei der Feststellung und Zuordnung von Schadensbildern.

Bei einer derartigen Untersuchung zählt vorwiegend die Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung als eine mögliche Fehlerquelle, denn währenddessen, insbesondere bei der Entnahme des Probenmaterials (Skalpells) aus dem interessanten Bereich der MEA, weitere Defekte verursacht werden können. Beispielsweise können durch Skalpellschnitte Teile der beim Schneiden beschädigten Einzelmateriale auf der zu untersuchenden Oberfläche haften bleiben und anschließend, während der Untersuchung, als Defekte infolge der Frostbelastung eingruppiert werden. Um dies zu vermeiden wurden alle auf dem Probenteller befestigten Proben vor dem Einschleusen in die Messkammer mittels Druckluft abgeblasen.

Des Weiteren ist auf die Verwendung eines scharfen und sauberen Skalpells zu achten. Beim letzteren besteht die Gefahr, dass Teile des zuletzt geschnittenen Materials an der Skalpellklinge anhaften und auf die neue Probe übertragen werden. Dies kann zur Verfälschung des Ergebnisses führen. Außerdem zur weiteren Reduzierung der Fehlervorkommnisse wurden die Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheiten aller Proben möglichst weit entfernt von den Schnittkanten (zumeist mittig) durchgeführt.

Als ein weiterer wichtiger Punkt für eine möglichst defektfreie Probenpräparation hat sich erfahrungsgemäß die Verwendung eines Skalpells mit einer abgerundeten (gewölbten) Klingenform ergeben. Die Vorgehensweise dabei war wie folgt: die Schneidfläche des Skalpells auf das Probenmaterial aufsetzen, andrücken und durch „Abrollen“ entlang der scharfen Klingenkante einen Schnitt erzeugen.

Unter Berücksichtigung der oben erläuterten Hinweise und erarbeiteten Vorgehensweisen bei der Probenherstellung für REM-Messungen konnten bei der optischen Untersuchung mittels REM nicht belastungsrelevante Defekte weitestgehend vermieden werden.

⁵⁹ Ausgangszustand, nach Betrieb, frostbelastet (Anzahl FTW-Zyklen)

Weiterhin können beim manuellen Abtrennen der Einzelschichten eines belasteten Schichtverbundsystems zum Zwecke der Analyse die Materialien bzw. deren Strukturen und Oberflächenbeschaffenheiten mechanisch beeinträchtigt werden. Die auf diese Weise verursachten Defekte können bei allen untersuchten MEAs im frostbelasteten Zustand ausgeschlossen werden, da sich die Einzelschichten nach dem Auseinanderbauen der Stacks selbst voneinander lösten. Dies war jedoch nicht der Fall bei dem MEA-Typ B im Ausgangszustand und im betriebenen Zustand, welches ursprünglich als Komplettsystem vorlag (vgl. Abschnitt 5.1). Hierbei erfolgte die Abtrennung der Schichten in der Klimakammer nachdem die MEAs für etwa eine Stunde der Umgebungstemperatur und einer relativen Feuchtigkeit von 80% ausgesetzt waren. Unter diesen Bedingungen konnte eine problemlose Abtrennung des GDL-Materials von der Membran bei dieser MEA realisiert werden.

In Ergänzung sei an dieser Stelle erwähnt, dass neben der Probenpräparation insbesondere die Vermessung der meisten Materialien zum größten Teil (ca. 90 %) eigenständig am REM der UDE (Standort Duisburg) durchgeführt wurde. Die restlichen Proben wurden nach eigenständiger Probenpräparation am REM der UDE (Standort Essen) vermessen. An dem dort vorhandenen Gerät der neuen Generation konnten sowohl die erfassten Schadensbilder verifiziert als auch bei einigen Materialien neue Informationen gewonnen werden.

REM-Charakterisierung der verwendeten **GDL-Materialien** im Ausgangszustand

Die Untersuchungen des Gefüges und der Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten MEA-Komponenten im Ausgangszustand erfolgten hauptsächlich mittels REM. Damit konnten die für die einzelnen Materialien charakteristischen optischen Merkmale erfasst werden. In Abbildung 7.14 sind die REM-Aufnahmen der verwendeten Gasdiffusionsschichten bei unterschiedlichen Vergrößerungen gegenübergestellt.

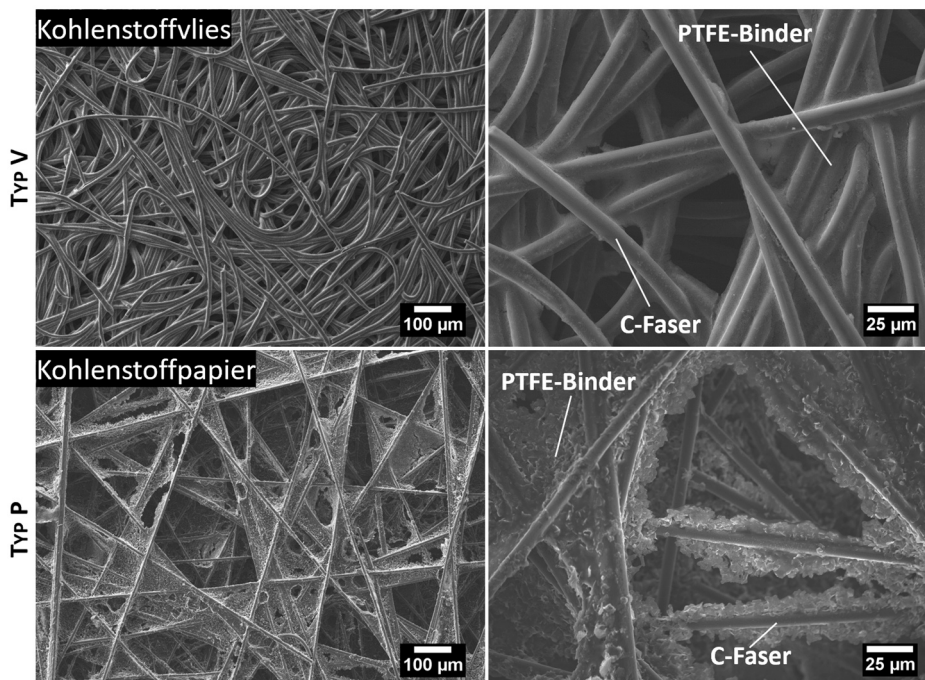


Abbildung 7.14: REM-Aufnahmen des makroporösen Substrats der verwendeten GDL-Materialien im Ausgangszustand bei verschiedenen Vergrößerungen. Obere Reihe: GDL-Material Typ V (Kohlenstoffvlies); untere Reihe: GDL-Material Typ P (Kohlenstoffpapier)

Das makroporöse Substrat des GDL-Materials vom Typ V weist einen vliesartigen Charakter auf. Beim GDL-Material vom Typ P besteht dieses aus einem Kohlenstoffpapier. Die

gegenüberliegende Seite der beiden Materialien ist mit einer mikroporösen Schicht versehen. In Abbildung 7.15 ist eine Gegenüberstellung der zugehörigen Oberflächentopografien der MPL der verschiedenen GDL-Typen bei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt.

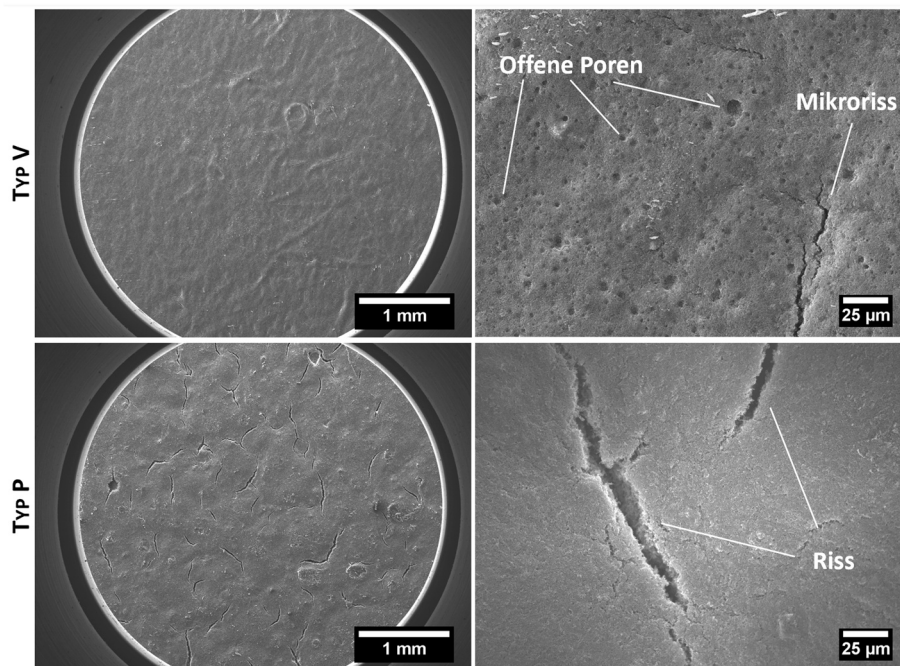


Abbildung 7.15: REM-Aufnahmen der mikroporösen Schicht (MPL) der verwendeten GDL-Materialien im Ausgangszustand bei verschiedenen Vergrößerungen. Obere Reihe: Typ V; untere Reihe: Typ P

Im Ausgangszustand weist die MPL des GDL-Materials vom Typ V eine nahezu rissfreie Oberfläche mit nur vereinzelt beobachteten Mikrorissen und zahlreichen offenen Poren auf. Die Oberfläche der MPL des GDL-Materials vom Typ P hingegen besitzt eine ausgeprägte rissige Struktur.

Die verwendete MEA des Typs B lag als ein Komplettsystem vor und konnte mittels REM im Ausgangszustand ohne zusätzliche Probenpräparation (Trennung der Einzelschichten) nur von der Seite des makroporösen Substrats vermessen werden. Auch wie beim GDL-Material vom Typ P handelt es sich bei diesem um ein Kohlenstoffpapier. Zur Verdeutlichung der optischen Vergleichbarkeit sind in Abbildung 7.16 die zugehörigen makroporösen Substrate der beiden GDL-Materialien veranschaulicht.

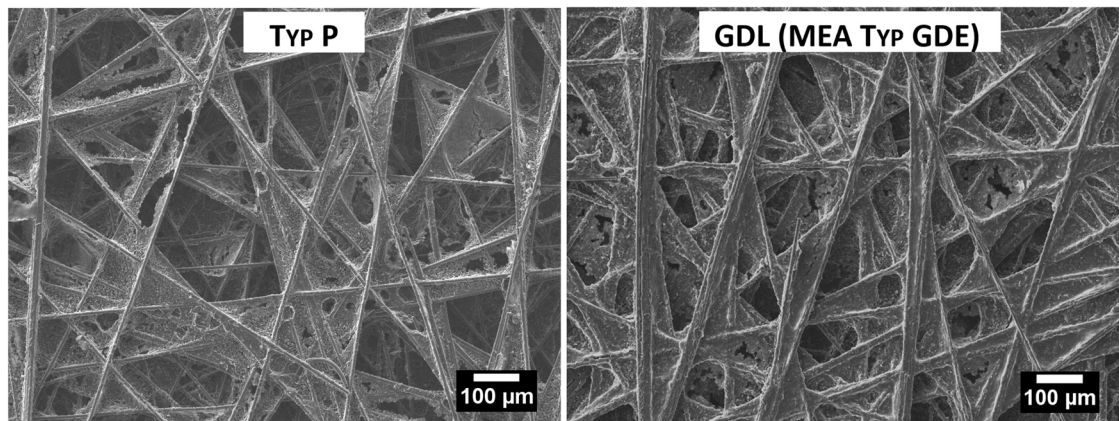


Abbildung 7.16: REM-Aufnahmen: Gegenüberstellung der makroporösen Substrate des gleichen Typs (Kohlenstoffpapier) für GDL-Material vom Typ P und MEA-Typ B anhand REM-Aufnahmen im Ausgangszustand

Es ist ersichtlich, dass die GDL-Materialien der neueren und der älteren Generation (MPS-seitig) eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit aufweisen.

REM Charakterisierung der verwendeten **CCM** im Ausgangszustand

In Abbildung 7.17 sind REM-Aufnahmen des verwendeten CCM-Systems dargestellt. Dieses wurde sowohl anoden- als auch kathodenseitig vermessen.

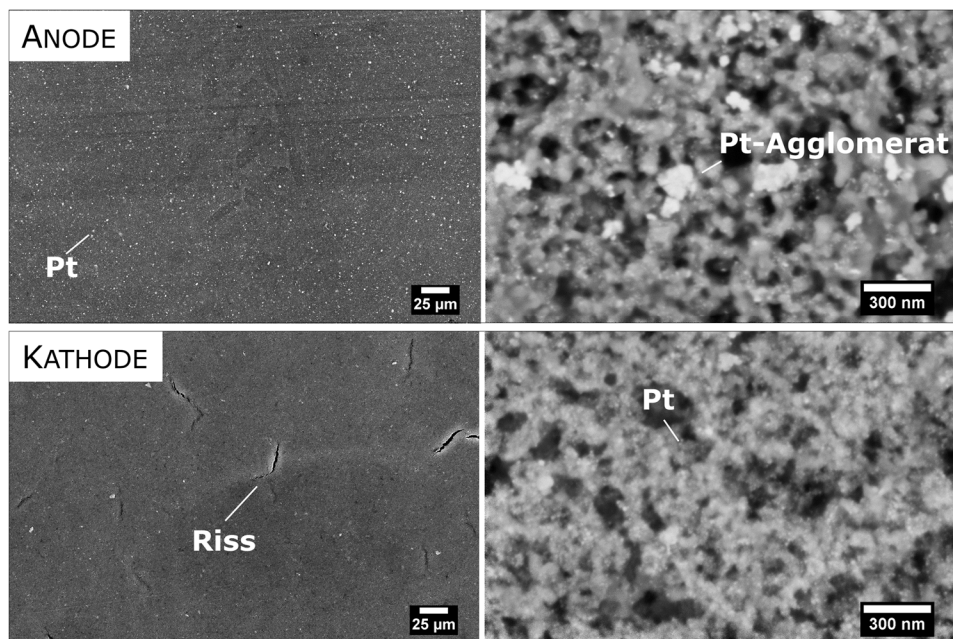


Abbildung 7.17: REM-Aufnahmen der kathoden- und der anodenseitigen Katalysatorschicht der verwendeten CCM (Draufsicht) bei verschiedenen Vergrößerungen. Obere Reihe: Anodenseite; untere Reihe: Kathodenseite

Die Unterschiede sind hierbei gut zu erkennen. Beispielsweise weist die kathodenseitige CL deutlich feiner verteilten Pt-Partikel auf. Darüber hinaus lässt sich anhand dieser Aufnahmen eine rissbehaftete Oberfläche dieser Schicht feststellen. In Anbetracht der anstehenden Untersuchungen unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus der Literatur ist durch die Anwesenheit derartiger Defekte eine negative Auswirkung auf die Frostbeständigkeit des gesamten Schichtverbundsystems zu erwarten, denn diese als potenzielle Stellen für Wasseransammlungen gelten.

Zur Charakterisierung der Anbindung der einzelnen Schichten bei diesem Schichtverbundsystem wurden Querschnittsproben vorbereitet.

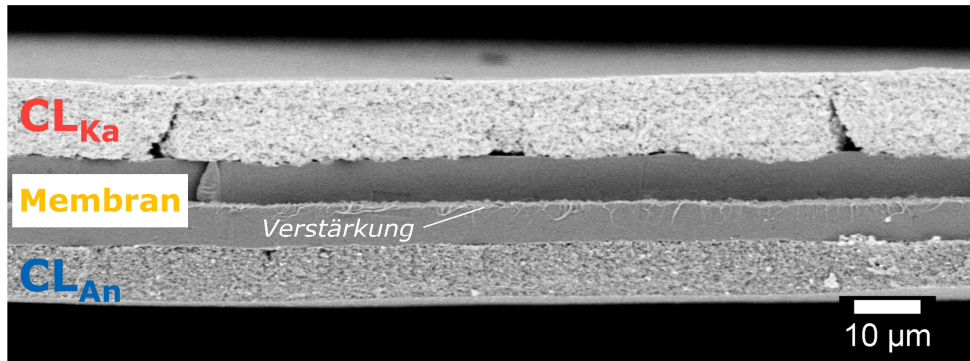


Abbildung 7.18: REM-Aufnahme des Querschnitts des untersuchten CCM-Systems im Ausgangszustand; Hohlräume und Defekte zwischen der verstärkten Membran und der kathodenseitigen Katalysatorschicht

Dabei wurde das untersuchte CCM-System zunächst im Flüssigstickstoff tiefgefroren und anschließend nach einer kompletten Entgasung des Materials gebrochen bzw. mit einem scharfen Skalpell angeschnitten. In Abbildung 7.18 ist beispielhaft eine auf diese Weise präparierte und mittels REM vermessene Probe dargestellt. Zusätzlich zu den zuvor erwähnten Oberflächenrissen (vgl. Abbildung 7.17) weist dabei die kathodenseitige Katalysatorschicht weitere Risse auf der sich der Membran zugewandten Seite auf. Außerdem fällt auf, dass die Anbindung der Katalysatorschicht an der Kathode defektbehaftet ist. Dies ist gut anhand der Hohlräume zwischen der Membran und der kathodenseitigen Katalysatorschicht zu sehen.

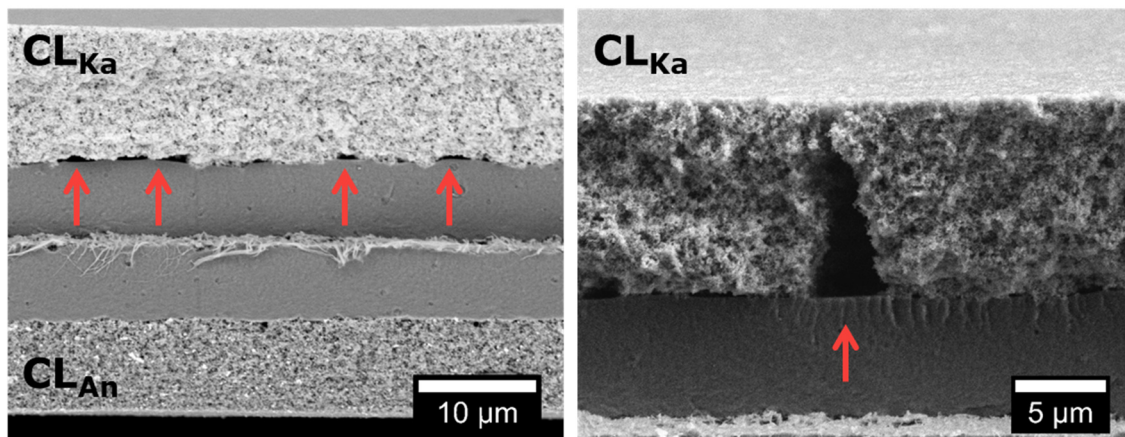


Abbildung 7.19: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen Defekte des verwendeten CCM-Systems; links: Hohlräume zwischen Membran und CL; rechts: Riss der CL auf der der Membran zugewandten Seite

In Abbildung 7.19 sind diese kathodenseitigen Defekte vergrößert dargestellt. Auch derartige Besonderheiten können als potenzielle Stellen für Wasseransammlungen angesehen werden.

7.2.2 Porosimetrische Analyse (MIP) der verwendeten GDL-Materialien im Ausgangszustand

Neben der direkten Beschreibung der frostbedingten Auswirkungen mittels REM-Untersuchungen der Einzelmateriale (s.o.) wurden zusätzlich deren Gefügestrukturen bzw. ihre Veränderungen mittels Hg-Porosimetrie bewertet. Mit den verwendeten Anlagen konnten Porendurchmesser im Bereich zwischen etwa 3.8 nm und 116 μm erfasst werden.

Bei der Interpretation der Ergebnisse der MIP ist grundsätzlich zu beachten, dass die gemessenen Poren nicht exakt den realen entsprechen. Zum einen ist hierfür die Annahme einer idealisierten Porengeometrie⁶⁰ verantwortlich. Zum anderen können auch die geschlossenen, für das Quecksilber unzugänglichen Poren innerhalb des Materialgefüges vorliegen und das Ergebnis beeinträchtigen. Auch die zuvor erwähnten Flaschenhalssporen führen zu einer Verfälschung des Ergebnisses (s. Abschnitt 4.1.3). Außerdem werden nur Poren innerhalb des Messbereiches der verwendeten Anlagen erfasst. Des Weiteren kann es zu einer irreversiblen Porenstrukturveränderung infolge hoher Hg-Drücke kommen. Dies ist insbesondere bei weichen Materialien der Fall. Trotz der erwähnten Einschränkungen der Messmethode waren für die verwendeten Materialien aussagekräftige Relativvergleiche möglich, da die Präparation und Vermessung aller Proben unter gleichen Randbedingungen durchgeführt wurden und sich eine geringe Streuung der Ausgangswerte zeigte.

Für die Auswertung der Messdaten fand die Gerätesoftware „Solid“ Verwendung. Für die Berechnung der Ergebnisse wurden für die Oberflächenspannung des Quecksilbers 0,48 N/m und sein Benetzungswinkel mit 140° angenommen. Die grafische Darstellung der Messergebnisse erfolgte als *differenzielle Porengrößenverteilung* sowie *kumulative Porenvolumenverteilung*. Zusätzlich wurden die Ergebnisse in Form von unterschiedlichen Porenkategorien mit den jeweiligen absoluten Anteilen am gesamten Porenvolumen der einzelnen Materialien dargestellt. Die verwendete Klassifizierung der Poren ist in Tabelle 7.1 wiedergegeben.

Tabelle 7.1: Porenbereiche in Anlehnung an Poreneinteilung nach SETZER [183]

d_{zyl}	FEUCHTEAUFNAHME DURCH	MODIFIKATION DES PORENWASSERS
< 4 nm	oberflächenphysikalische Gesetzmäßigkeiten	strukturiertes Oberflächenwasser
4 nm – 120 nm	Übergangsbereich	vorstrukturiertes Wasser
120 nm – 4 mm	makroskopische Gesetzmäßigkeiten (kapillares Saugen)	makroskopisches Wasser
> 4 mm	leer	

Da die Feuchtaufnahme in den angegebenen Porenbereichen durch die unterschiedlichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten bestimmt wird, wodurch auch das dort vorliegende Porenwasser entsprechend unterschiedliche Eigenschaften aufweist, sollte diese Darstellung der Messdaten einer besseren Interpretation der beobachteten Strukturveränderungen in Hinblick auf die Frostbelastung beitragen. Der von SETZER als Unterscheidungskriterium verwendete hydraulische Radius (R_H)⁶¹ wurde hierbei mit der folgenden Beziehung in den zylindrischen Durchmesser umgerechnet:

⁶⁰ zylindrische Kapillarporen; WASHBURN-Gleichung, s. Abschnitt 4.1.3

⁶¹ Der hydraulische Radius (R_H) berechnet sich aus der Beziehung des Porenquerschnitts und des zugehörigen Porenumfangs einer zylindrischen Pore.

$$R_H = \frac{\pi \cdot d_{zyl}^2 / 4}{\pi \cdot d_{zyl}} = \frac{d_{zyl}}{4} \quad 7.1$$

SETZER definiert den Grenzwert (R_H) zwischen vornehmlich oberflächenphysikalischen Gesetzmäßigkeiten (mikroskopisch) und volumen- und massebezogenen Vorgängen (makroskopisch) mit etwa $0,1 \mu\text{m}$ (bzw. $d_{zyl} = 0,4 \mu\text{m}$) [184].

Mittels Hg- porosimetrie wurden neben den Porengrößenverteilungen und Porenvolumina der einzelnen Materialien auch ihre Porositäten auf Basis des in das Material intrudierten Quecksilbers ermittelt. Letzteres ist für die untersuchten Materialien in Abbildung 7.20 dargestellt.

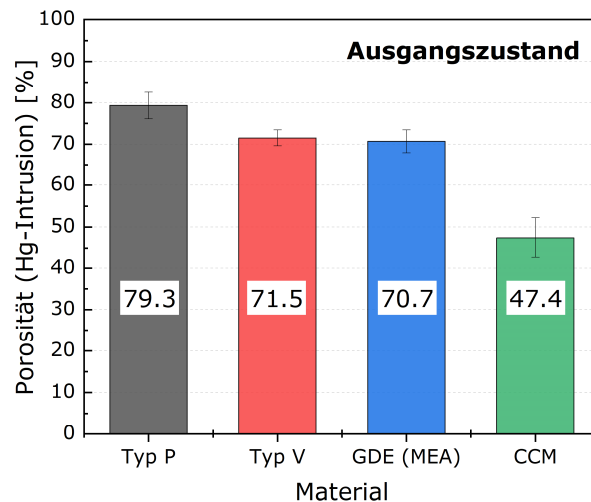


Abbildung 7.20: Porositäten der verwendeten Materialien im Ausgangszustand auf Basis der Quecksilberintrusion (Hg- Porosimetrie)

Abbildung 7.21 zeigt die zugehörigen Porengrößenverteilungen der Einzelmaterialien. Hierbei können anhand der Maxima die einzelnen Schichten der jeweiligen Materialsysteme erkannt werden. Das makroporöse Substrat, sowohl für das Kohlenstoffvlies- (Typ V) als auch für das Kohlenstoffpapier- (Typ P) basierte GDL-Material ist im Bereich der Mesokapillarporen zu finden. Hier wird die Feuchteaufnahme durch die makroskopischen Gesetzmäßigkeiten (kapillares Saugen⁶²) bestimmt. Wie bereits in Abschnitt 3.1 erläutert, weist das in diesem Porenbereich vorliegende Wasser makroskopische Eigenschaften auf.

⁶² Kapillares Saugen: Kapillarleitung von Wasser, die aufgrund von Grenzflächenspannungen an Porenwänden hervorgerufen wird.

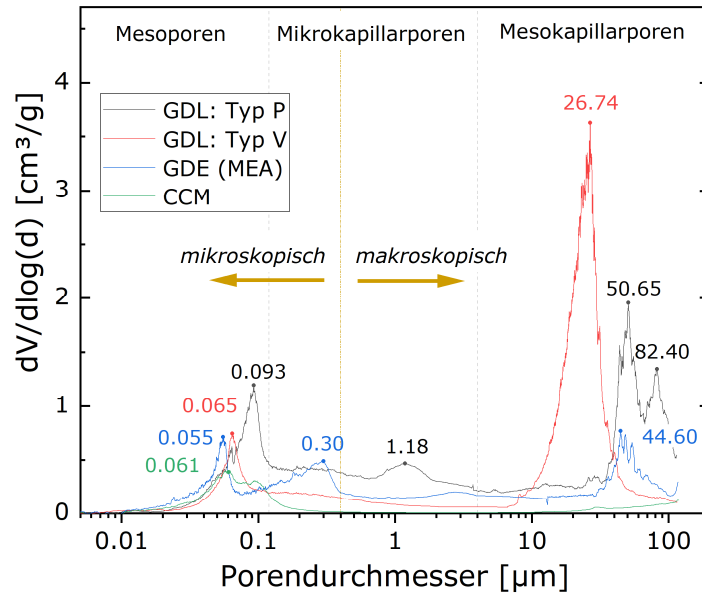


Abbildung 7.21: Differenzielle Porengrößenverteilung der verwendeten Schichtverbundsysteme; GDL Materialien: Typ P (schwarz) und Typ V (rot), GDE-System: MEA-Komplettsystem (blau), CCM-System (grün)

In diesem Porenbereich sind auch signifikante Unterschiede bei den verwendeten GDL-Materialien zu verzeichnen. Für das GDL-Material vom Typ P konnten hier zwei ausgeprägte Maxima bei einem Porendurchmesser von etwa 51 µm und 82 µm erfasst werden. Das GDL-Material vom Typ V weist in diesem Porenbereich hingegen nur ein einziges charakteristisches Maximum bei ca. $d = 27 \mu\text{m}$ auf. Die Maxima für die MPL bzw. Katalysatorschicht sind hierbei im Mikrokapillar- und Mesoporenbereichen zu finden.

Die kumulativen Porenvolumenverteilungen der verwendeten Materialien samt der zugehörigen Darstellung der absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen ist in Abbildung 7.22 gegenübergestellt.

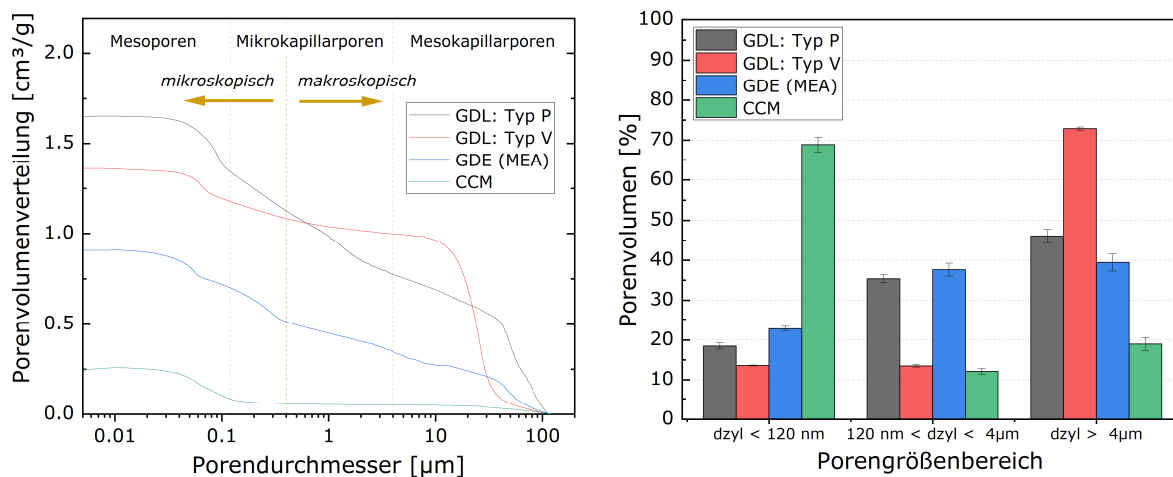


Abbildung 7.22: (links) Kumulative Porenvolumenverteilung der verwendeten Materialsysteme; GDL-Materialien: Typ P (schwarz) und Typ V (rot), GDE-System: MEA-Komplettsystem (blau), CCM-System (grün); (rechts) die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung

Ein signifikanter Unterschied der beiden GDL-Materialien (schwarz, rot) ist hier deutlich zu erkennen. Hierbei ist auch gut ersichtlich, dass das GDL-Material vom Typ P ein etwas größeres spezifisches Porenvolumen aufweist. Diese Darstellung spiegelt die

Quecksilberintrusion in die untersuchten GDL-Materialien mit dem allmählich zunehmenden Druck beginnend mit der oberen Grenze des messbaren Porenbereichs⁶³ in der Niederdruckeinheit wider (vgl. Abschnitt 7.2.2). Somit ist der steile Anstieg der Hg-Intrusionskurve im Bereich der Mesokapillarporen auf die Füllung des makroporösen Substrates zurückzuführen. Ein weiterer Anstieg im Mesoporenbereich repräsentiert die mikroporöse Schicht.

Messungsgenauigkeit bei MIP-Messungen frostbelasteter MEA-Komponenten

Die Messungsgenauigkeit bei der Bestimmung von Porengrößenverteilungen verwendeter MEA-Komponenten konnte mittels der Messungen der Materialien im Ausgangszustand bestimmt werden. Hierbei wurden von jeder untersuchten Komponente jeweils 8 MIP-Messungen durchgeführt. Das Ausmaß der Schwankung der Werte in den jeweiligen Porenbereichen ist den zugehörigen Fehlerbalken in der Darstellung der absoluten Porenvolumenanteile am gesamten Porenvolumen zu entnehmen. Diese wurden bei der Gegenüberstellung der frostbelasteten Materialien mit den Materialien im Ausgangszustand miteingetragen, um die Auswirkung der Belastung infolge von Betrieb und Frost-Tau-Wechsel einschätzen zu können.

Die Einwaage des GDL-Materials für die MIP-Messungen lag bei ca. 0,425 g. Somit wurde bei der verwendeten Stackgröße (aktive Fläche: 50 cm²) etwa die Hälfte des jeweiligen kathodenseitigen Materials für die Bestimmung der Porengrößenverteilung verbraucht. Aufgrund der festgestellten, größeren Restwassermenge im unteren Teil des Stacks wurde dabei entsprechend die untere Hälfte der belasteten GDL-Materialien betrachtet.

7.2.3 MEA Typ A/C: optische Untersuchung frostinduzierter Schadensbilder

Um Bilder von frostinduzierten Schäden von den betriebsbedingten und den mit dem Aufbau der Stacks verbundenen Einflüssen trennen zu können, wurden zusätzlich die einzelnen MEA-Komponenten aus den Referenzstacks untersucht.

Im Folgenden wird zunächst die REM-Analyse der belasteten Materialien der MEA des Typs A vorgestellt. Die Schadensbilder wurden bei verschiedenen Messreihen der identisch betriebenen und frostbelasteten Stacks erfasst. Grundsätzlich konnte bei den untersuchten Materialien ein deutlich größeres Ausmaß der frostinduzierten Schäden innerhalb der *kathodenseitigen* Komponenten der MEA beobachtet werden. Dies war auch aufgrund des höheren Wassergehalts auf dieser Seite zu erwarten. Demnach wurden die kathodenseitigen Materialien hauptsächlich zur Bewertung der Frostschäden herangezogen.

In Abbildung 7.23 sind die REM-Aufnahmen der makroporösen Schicht des GDL-Materials vom Typ V nach Betrieb (a) und nach einer FTW-Belastung von 25 FTW (b: Kathode, c: Anode) dargestellt. Bei allen diesen Materialien wurde eine Beeinträchtigung der PTFE-Schicht festgestellt. Dies wird gut im Vergleich mit dem Material im Ausgangszustand, bei welchem solche Defekte nicht vorlagen, ersichtlich (vgl. Abbildung 7.14). Des Weiteren ist hier ein etwas höherer Schädigungsgrad bei den *frostbelasteten* Materialien zu erkennen, wobei insbesondere das kathodenseitige makroporöse Substrat geschädigt wurde.

⁶³ Mit verwendeten Anlagen (Pascal 140/440) konnten Porendurchmesser (d_{zyt}) im Bereich zwischen etwa 3.8 nm und 116 μ m erfasst werden.

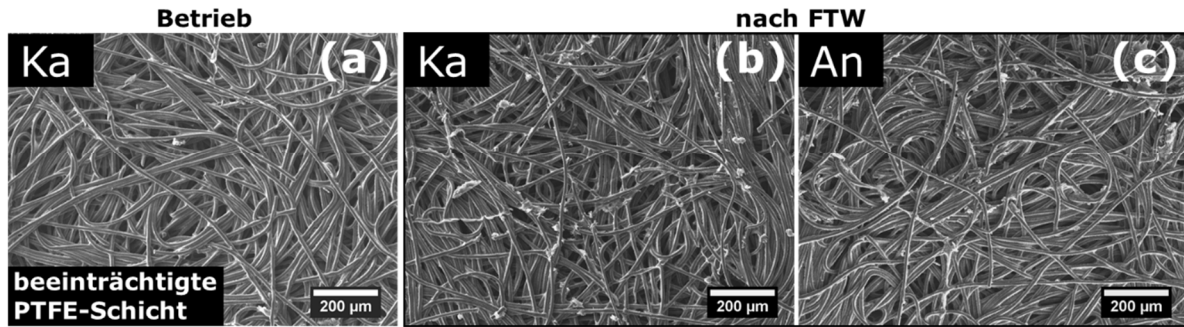


Abbildung 7.23: REM-Aufnahmen der makroporösen Schicht des GDL-Materials vom Typ V nach einem Betrieb von ca. 30h (a: Kathode) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (b: Kathode, c: Anode)

Als eine Ursache für diese Schadensbilder kommt neben der mechanischen Belastung durch Verpressung der Materialien im Stack auch die Eisbildung innerhalb des MPS in Frage (Erosion durch Eis). Derartige Schäden wirken sich negativ auf die hydrophoben Eigenschaften des GDL-Materials aus und führen dadurch zu einer Beeinträchtigung des Wasserhaushalts der gesamten MEA. In diesem Fall sind größere Restwassermengen innerhalb der beschädigten Materialbereiche zu erwarten.

Aus obigen Schadensbildern geht außerdem hervor, dass auch eine Auswaschung der sich abgelösten PTFE-Schichtteile bzw. -partikel denkbar ist. Diese Annahme korreliert gut mit den durchgeführten Kontaktwinkelmessungen, bei welchen eine leichte Abnahme der Hydrophobizität der frostbelasteten GDL-Materialien nachgewiesen werden konnte. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 7.24 zusammengefasst.

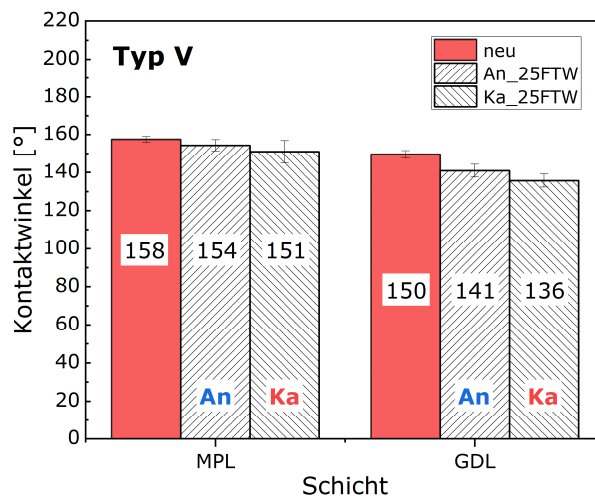


Abbildung 7.24: Kontaktwinkel des beidseitig vermessenen GDL-Materials vom Typ V (MPL; makroporöse Schicht) im Ausgangszustand (neu) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen im Stack mit einer zwischenzeitlichen Inbetriebnahme

Ein weiteres oft beobachtetes Schadensbild dieser makroporösen Schicht sind Faserbrüche. Diese wurden bei den frostbelasteten GDL-Materialien ebenso zumeist auf der Kathodenseite erfasst. In Abbildung 7.25 sind diese exemplarisch anhand von REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

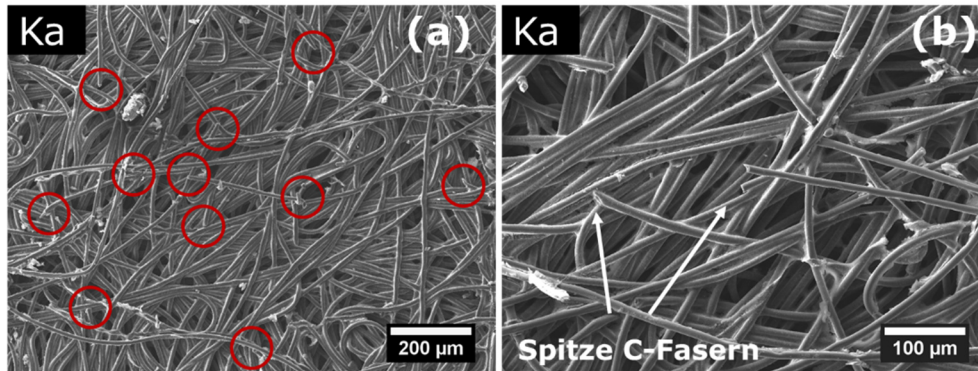


Abbildung 7.25: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen makroporösen Schicht (Kohlenstoffvlies; Typ V) mit einer Vielzahl an gebrochenen Kohlenstofffasern nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen bei verschiedenen Vergrößerungen

Wie bereits in Abschnitt 3.5.2 erläutert, sind die spitzen Enden gebrochener Kohlenstofffasern ein häufiger Grund für die Riss- bzw. Lochbildung innerhalb der Membran. Auch die Katalysatorschicht kann dadurch beschädigt werden. Dies ist der Fall, wenn die Enden der C-Fasern die MPL durchstechen und in Richtung der Membran bzw. der Elektroden ausgerichtet sind. Um die damit verbundene potenzielle Gefährdung der anliegenden MEA-Komponenten zu veranschaulichen, stellt Abbildung 7.26 beispielhaft eine durch die C-Faser mechanisch beeinträchtigte MPL dar. Darin sind Kohlenstofffasern auf der MPL-Seite abgebildet.

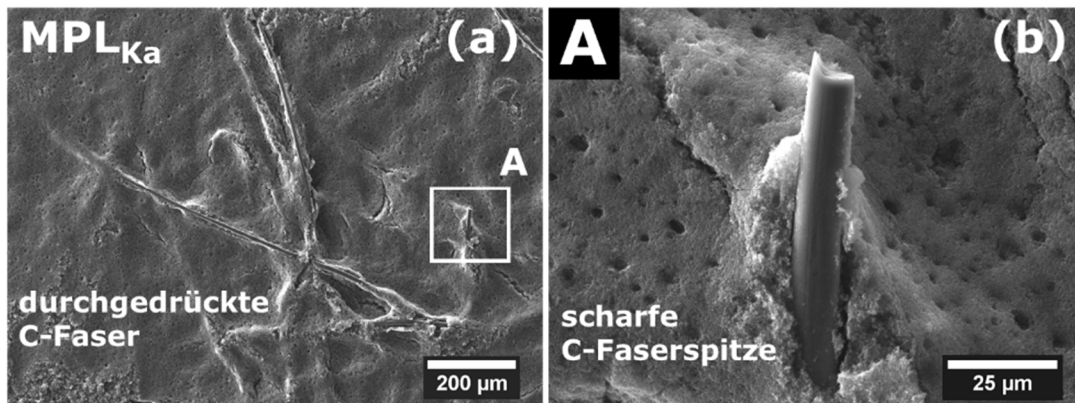


Abbildung 7.26: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen mikroporösen Schicht (MPL) mit durchgedrückten Kohlenstofffasern (a) und einer durchstochenen MPL (b) nach einer FTW-Belastung von 35 Zyklen bei verschiedenen Vergrößerungen

Abbildung 7.27 enthält eine Gegenüberstellung der MPL seitig erfassten REM-Aufnahmen dieses Schichtsystems nach einer Inbetriebnahme ohne Befrostung (a) und nach einer FTW-Belastung von insgesamt 65 Zyklen (b, c).

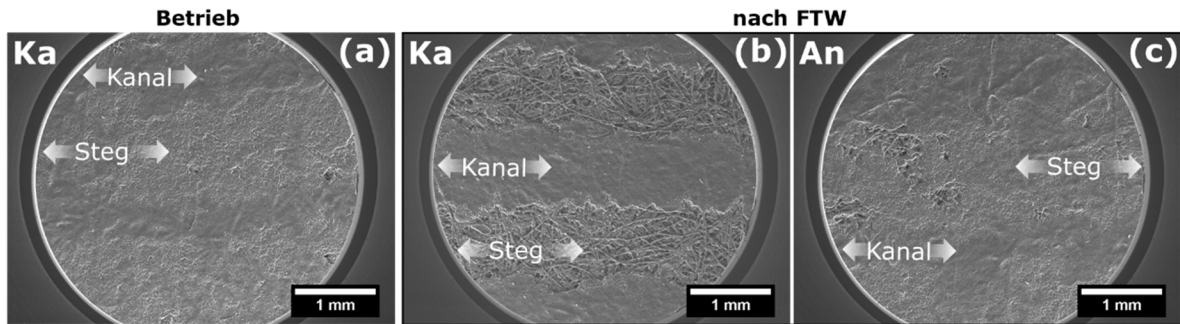


Abbildung 7.27: REM-Aufnahmen der mikroporösen Schicht (MPL) des GDL-Materials vom Typ V nach einem Betrieb von ca. 30h ohne Frostbelastung (a) und nach einer FTW-Belastung von 65 Zyklen (b: Kathode; c: Anode); unteres Drittel der MEA

Bei allen Materialien in der obigen Abbildung sind Steg- und Kanalbereiche gut erkennbar. Daraus lässt sich ableiten, dass die naturgemäß unterschiedlichen Bedingungen, die lokal innerhalb der Einzelschichten vorliegen (bspw. wg. Anpresskraft; Stegbereiche), eine Auswirkung auf die Ausbildung der Materialschäden haben. In diesem Zusammenhang konnte bei den Materialien aus den nur betriebenen Stacks eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der kathodenseitigen MPL beobachtet werden, wie diese exemplarisch in Abbildung 7.27 (a) dargestellt ist. Als Grund dafür können die mechanischen Auswirkungen beim Verspannen der Stacks genannt werden. Deutlich größere Schäden wurden hingegen innerhalb der Stegbereiche der frostbelasteten Materialien registriert. Insbesondere auf der Kathodenseite konnte hierbei eine starke Delamination der MPL nachgewiesen werden (s. Abbildung 7.27, b). Auf der Anodenseite ließen sich die vergleichbaren Schäden in einem wesentlich geringeren Ausmaß verzeichnen (s. Abbildung 7.27, c). Diese REM-Aufnahmen deuten auf eine sichtbare Verschlechterung der Anbindung der MPL infolge der FTW-Belastung hin. Die ausgeprägten Delaminationseffekte wurden nur bei kathodenseitigen Materialien nach einer hohen Anzahl an FTW-Zyklen (65 FTW) beobachtet. Daraus lässt sich eine fortschreitende Degradation der belasteten Materialien mit einer zunehmenden Anzahl an FTW-Zyklen schlussfolgern. Die abgelöste MPL wurde teilweise auf der Oberfläche der anliegenden CL erfasst, wie es anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 7.28 gut zu sehen ist. Dabei sind die Oberflächentopografien der katalytischen Schichten aus einem nur betriebenen (a) und einem frostbelasteten Stack (b, c) gegenübergestellt.

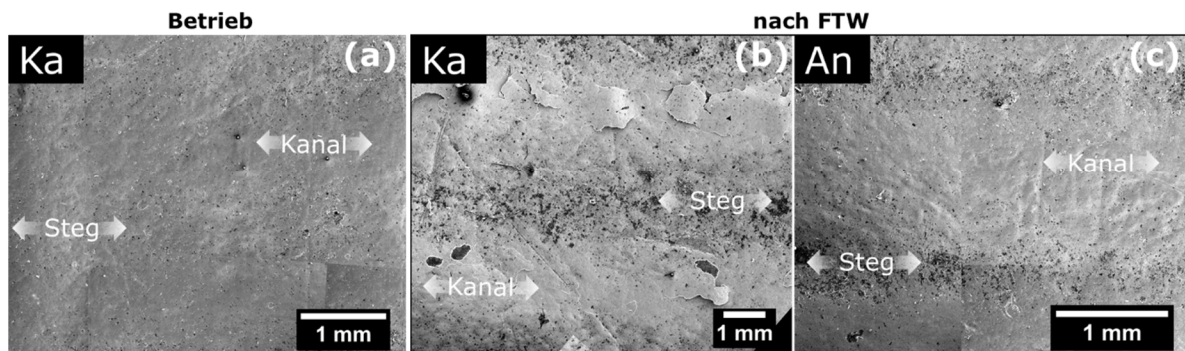


Abbildung 7.28: REM-Aufnahmen der Katalysatorschicht der untersuchten CCM (aus MEA-Typ A) nach einem Betrieb von ca. 30h (a) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (b: Kathode; c: Anode); unteres Drittel der MEA

Es wurden so gut wie keine Defekte innerhalb der CL-Oberfläche nach einem 30-stündigen Betrieb, sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite festgestellt. Dies soll in Abbildung 7.28 (a) am Beispiel der kathodenseitigen CL veranschaulicht werden. Lediglich

eine geringfügige Beeinträchtigung der MPL im Bereich der Stege konnte bei diesen Materialien registriert werden (vgl. auch Abbildung 7.40). Die vergleichbaren Aufnahmen, mit einer etwas stärker geschädigten MPL, wurden bei der anodenseitigen CL nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen erfasst (Abbildung 7.28, c). Dies wird hierbei anhand einer größeren Menge der abgelösten Schichtteile der MPL (schwarze Bereiche) innerhalb der Stegbereiche ersichtlich (s. auch Abbildung 7.29).

Bei der Untersuchung der kathodenseitigen CL wurden hingegen schwerwiegende Delaminationen beobachtet, welche ausschließlich innerhalb der Kanalbereiche zu finden waren (Abbildung 7.28, b). Um dies zu verdeutlichen, wurden weitere REM-Aufnahmen bei gekipptem Probensteller gemacht. Diese sind in Abbildung 7.29 zusammengefasst.

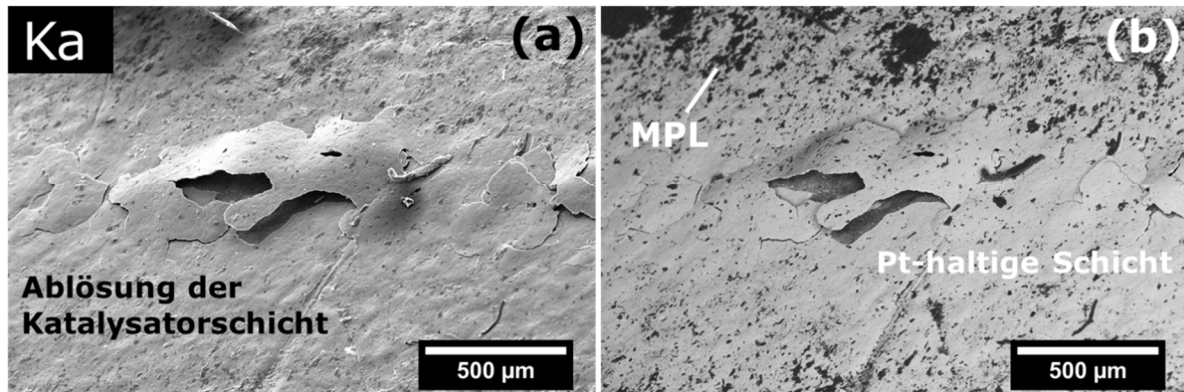


Abbildung 7.29: REM-Aufnahmen der abgelösten Katalysatorschicht (MEA-Typ A; unteres Drittel) nach 25 FTW-Zyklen bei einem gekippten Probensteller; Verschiedene Darstellungen desselben Probenbereichs: (a) Oberflächentopografie (Sekundärelektronen); (b) Materialkontrast (Rückstreuelektronen)

In Abbildung 7.29 ist in der linken Aufnahme (a) dabei die Oberflächentopografie der beeinträchtigten CL (Kanalbereich) vergrößert dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass sich die Katalysatorschicht von der Membran abgelöst hat, was auf eine Verschlechterung der Haftfestigkeit dieser Schicht an der Membranoberfläche hindeutet. Die dazugehörige Darstellung desselben Probenbereichs in der rechten REM-Aufnahme (b), welche mittels eines BSE-Detektors⁶⁴ erfasst wurde, gibt Aufschluss über die mittlere Kernladungszahl⁶⁵ des untersuchten Materials. Dabei gilt, je höher diese Zahl ist, desto heller wird der untersuchte Probenbereich abgebildet. Somit können bei solchen REM-Aufnahmen die unterschiedlichen Materialien anhand des Kontrastes voneinander getrennt werden. In Abbildung 7.29 (b) stellen die helleren Bereiche eine platinhaltige Schicht dar. Dies konnte zusätzlich mittels EDX-Analyse⁶⁶ nachgewiesen werden. Die dunkleren Bereiche repräsentieren dabei eine kohlenstoffhaltige Substanz, welche in diesem Fall die von dem makroporösen Substrat abgelöste MPL ist.

Als eine Ursache für die Entstehung derartiger Schadensbilder beim untersuchten CCM-System kommt insbesondere die Eisbildung an der Membranoberfläche in Frage (vgl. Abschnitt 3.4). Schematisch ist die unter Einbezug der Ausgangsanalyse der Materialien abgeleitete Hypothese zur Beschreibung des zugehörigen Schadensmechanismus in Abbildung 7.30 veranschaulicht. Im Interesse der Vereinfachung wurde hierbei die

⁶⁴ BSE-Detektor: Rückstreuelektronen-Detektor. BSE ist die englische Abkürzung für *back scattered electrons*.

⁶⁵ Die Kernladungszahl gibt die Anzahl der Protonen im Atomkern eines Elements an. Dadurch wird sein Platz im Periodensystem festgelegt.

⁶⁶ EDX ist die englische Abkürzung für *energy dispersive X-ray spectroscopy*. Die zugehörige deutsche Bezeichnung lautet energiedispersive Röntgenspektroskopie. EDX ist ein Analyseverfahren zum Detektieren chemischer Elemente.

Darstellung des Schichtverbundsystems auf die katalytische Schicht und die Membran reduziert.

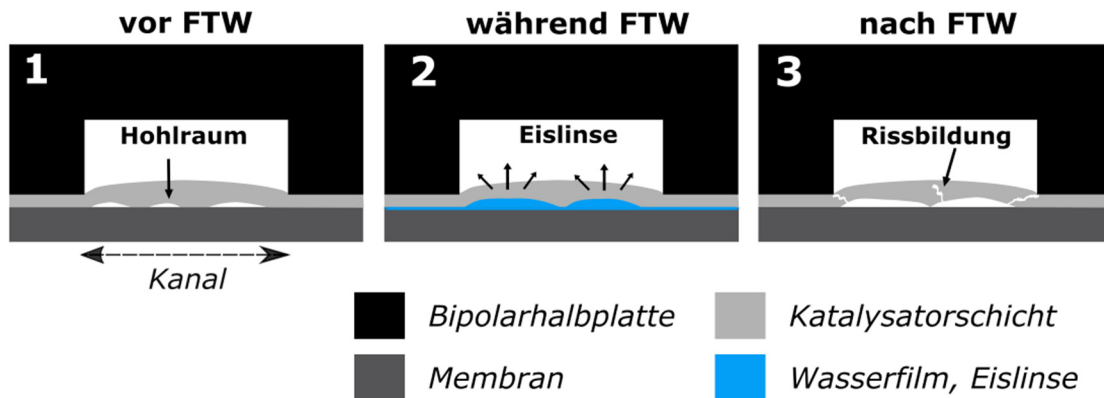


Abbildung 7.30: Schematische Darstellung der abgeleiteten frostinduzierten Schädigung auf der Kathodenseite beim verwendeten CCM-System (MEA-Typ A)

Die Hohlräume zwischen der kathodenseitigen CL und der Membran (1; s. auch Abbildung 7.19) führen zu verstärkten Wasseransammlungen an der Grenzfläche der beiden Schichten (vgl. Abschnitt 3.4). Das Gefrieren des Wassers innerhalb solcher Defekte resultiert in einer fortschreitenden Delamination sowie Rissbildung der CL (2, 3). Dieses Degradationsverhalten wurde auf der Kathodenseite nur in den Kanalbereichen beobachtet (s.o.). Daraus lässt sich ableiten, dass die Anpresskraft, die dem Eisdruck in den Stegbereichen entgegenwirkt und dadurch die Eisbildung verringert, eine positive Auswirkung auf den Zusammenhalt des Schichtverbundsystems während der FTW-Belastung hat. Diese Beobachtung unterstreicht außerdem den Einfluss des Kanal-/Stegverhältnisses auf die frostinduzierte Degradation der Materialien.

Bei einer nahezu *defektfreien* Anbindung der katalytischen Schicht an die Membran, wie es bei diesem Materialsystem im Ausgangszustand an der Anode der Fall ist, konnte hingegen keine Delamination infolge der Frostbelastung registriert werden (vgl. Abbildung 7.28 c). Aufgrund der kleineren Porengrößen (CL) wird hier im Vergleich zu den zwischenschichtigen Hohlräumen die Eisbildung bei deutlich geringeren Temperaturen erwartet.

Des Weiteren ist bei diesem Schadensmechanismus das naturgemäße Schwinden und Quellen der Membran während der zyklischen Frostbelastung zu berücksichtigen (vgl. Abschnitte 2.5 und 3.5.2). Dabei kommt es durch die lokal begrenzte Verformungsfreiheit der Schichten auch und die daraus resultierenden Eigenspannungen der betroffenen Komponenten zu weiteren mechanischen Beanspruchungen sowohl des Membranmaterials selbst als auch des gesamten Schichtverbundsystems. Dieser Effekt trägt somit ebenso der Ausbildung sowie dem weiteren Fortschreiten der Schädigung bei.

Bei dem MEA-Typ C, also der Materialkombination aus dem gleichen CCM-System jedoch mit einem anderen GDL-Material (Typ P), konnten vergleichbare Schadensbilder der CL erfasst werden. Die zugehörigen REM-Aufnahmen sind in Abbildung 7.31 dargestellt. Dabei sind die Oberflächentopografien der anoden- (a) und kathodenseitigen (b) Katalysatorschichten nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen gegenübergestellt.

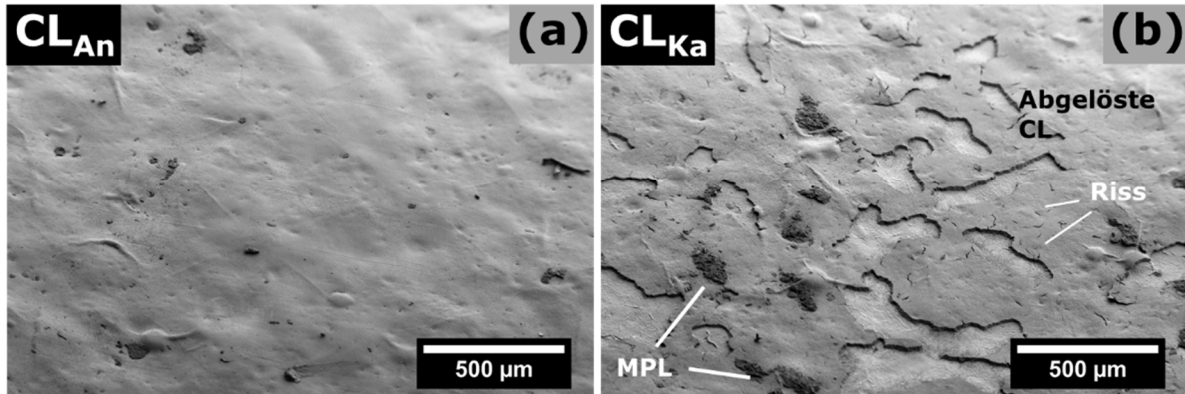


Abbildung 7.31: REM-Aufnahmen der anoden- (a) und kathodenseitigen (b) Katalysatorschicht der untersuchten CCM (MEA-Typ C) nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen; gekippter Probenteller

Es zeigt sich in Abbildung 7.31, dass an der Anode (a) nahezu keine Schäden der CL vorliegen. Die kathodenseitige CL (b) hingegen weist die zahlreichen Risse und Stellen mit komplett von der Membran abgelösten Schichtteilen auf. Letztere konnten auf der anliegenden MPL beobachtet werden (s. Abbildung 7.32). Die Schäden wurden auch bei dieser Materialkombination (Typ C) vorherrschend innerhalb der Kanalbereiche registriert, was anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 7.32 veranschaulicht werden soll. Dargestellt werden dabei die Oberflächenbeschaffenheiten der frostbelasteten kathodenseitigen Materialien - der MPL (a) und der dazugehörigen CL (b).

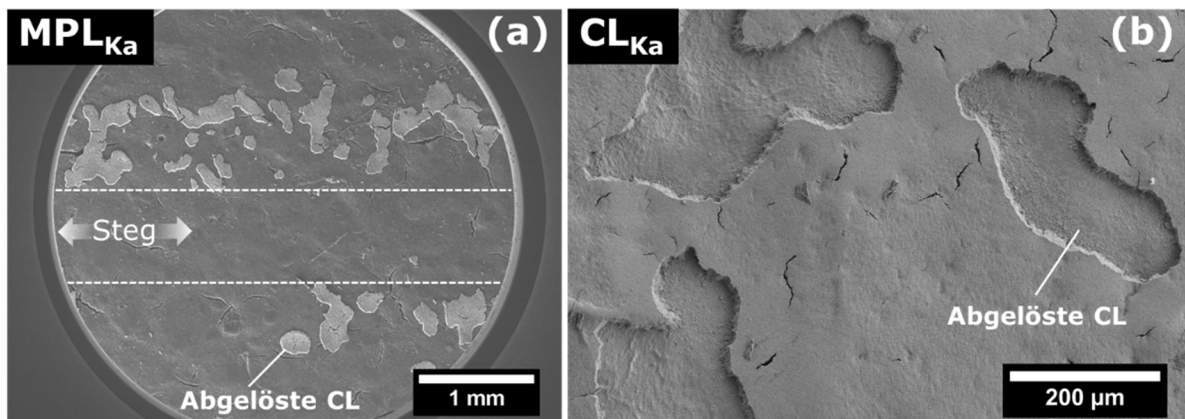


Abbildung 7.32: REM-Aufnahmen der kathodenseitigen MPL ((a), GDL Typ P) und der dazugehörigen Katalysatorschicht (b) der MEA-Typ C nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen

Grundsätzlich hat die Art des verwendeten GDL-Materials, aufgrund seines Einflusses auf den Wasserhaushalt der MEA eine Auswirkung auf die frostinduzierte Degradation der betroffenen MEA-Komponenten. Dies geht auch aus der REM-Analyse der beiden MEA-Typen hervor (s.o.). Dabei fällt auf, dass bei der MEA des Typs C eine deutlich ausgeprägtere Delamination der CL zu verzeichnen ist.

7.2.4 MEA-Typ A/C: porosimetrische Analyse verwendeter GDL-Materialien

Zur Untersuchung der Auswirkung der zyklischen Frostbelastung auf die GDL-Materialien (Typ V, Typ P) bzw. deren Porenstruktur, wurden diese mittels Hg- porosimetrie vermessen. Dabei wurden die kathodenseitigen GDL-Materialien in unterschiedlichen Zuständen: *neu*, *nach Betrieb* und *nach einer FTW-Belastung* verwendet. Die Messergebnisse der einzelnen GDL-Materialien wurden hierbei gegenübergestellt und bewertet.

Porosimetrische Analyse des GDL-Materials vom Typ V

Die auf Basis der Quecksilberintrusion bestimmten Porositäten der kathodenseitigen GDL-Materialien (Typ V) in den jeweiligen Zuständen sind in Abbildung 7.33 dargestellt. Dabei lagen die Messwerte im Streubereich des GDL-Materials im Ausgangszustand. Es konnte somit keine bleibende Veränderung der Porosität bei den belasteten Materialien sowohl infolge des Betriebs (30 h) als auch infolge der Befrostung (nach 35 bzw. 65 FTW) festgestellt werden. Zur Berechnung der Werte wurde die Dichte der Materialien im Ausgangszustand am Edelgaspyknometer⁶⁷ bestimmt, wobei Helium als Gas verwendet wurde.

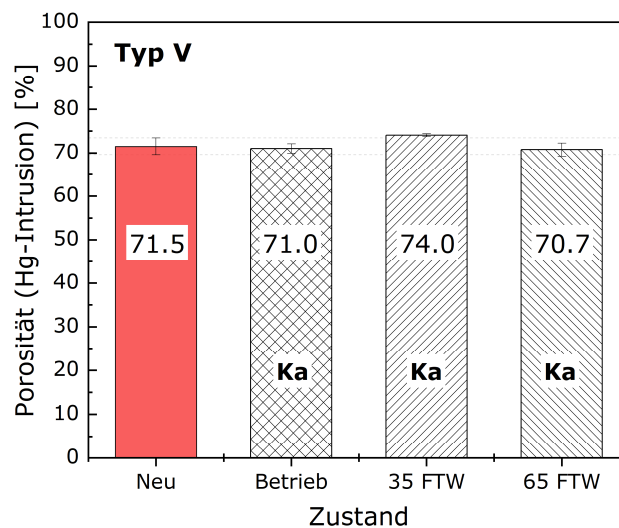


Abbildung 7.33: Porositäten auf Basis der Quecksilberintrusion des GDL-Materials vom Typ V im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 35 bzw. 65 Zyklen

Die zugehörigen differentiellen Porengrößenverteilungen der GDL-Materialien sind in Abbildung 7.34 zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass die Peaklagen, welche die mittleren Porendurchmesser der Einzelschichten repräsentieren, sowohl bei der mikroporösen Schicht (kleiner Peak) als auch bei dem makroporösen Substrat (großer Peak) trotz Belastung infolge des Betriebs sowie der Befrostung keine Verschiebung zeigen. Lediglich durch den Vergleich des mit 65 FTW-Zyklen belasteten Material (grün) mit dem Material im Ausgangszustand (rot) konnte im Bereich der Mesokapillarporen eine Verringerung der Peakhöhe beobachtet werden.

⁶⁷ Gaspyknometer: Messgerät zur Bestimmung des Volumens von Festkörpern unabhängig von ihrer geometrischen Form

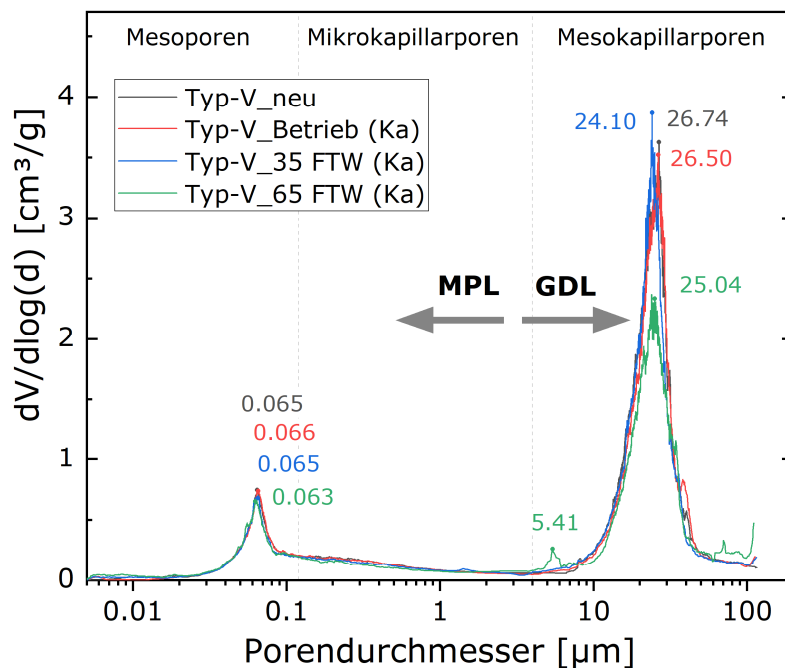


Abbildung 7.34: Differenzielle Porengrößenverteilung des GDL-Materials vom Typ V (MEA-Typ A) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 35 (blau) bzw. 65 Zyklen (grün)

Diese ist auf die Abnahme des für das Quecksilber zugänglichen Porenraums zurückzuführen, was anhand der kumulativen Porenvolumenverteilung in Abbildung 7.35 deutlich wird.

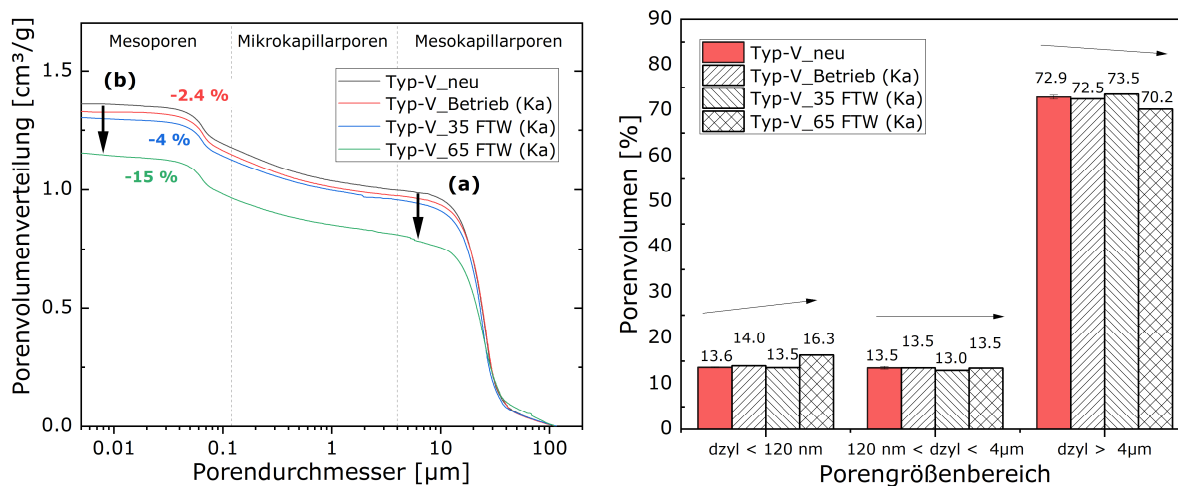


Abbildung 7.35: (links) Kumulative Porenvolumenverteilung für das GDL-Material vom Typ V (MEA-Typ A) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 35 (blau) bzw. 65 Zyklen (grün); (rechts) die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung

Bei dem GDL-Material, welches mit 35 FTW-Zyklen belastet wurde, konnte eine leichte Abnahme des maximalen Porenvolumens von etwa 4% bestimmt werden (s. Abbildung 7.35, links, b). Beim GDL-Material aus dem nur betriebenen Stack lag dieser Wert bei ca. 2,4 %. Letzteres kann auf die Kompression der Materialien beim Stackaufbau und die

daraus resultierende mechanische Belastung im Bereich der Stege zurückgeführt werden (vgl. auch Abbildung 7.27).

Aus dem Vergleich der Kurvenverläufe geht außerdem hervor, dass beim mit 65 FTW-Zyklen belasteten GDL-Material ein geringeres Porenvolumen im Bereich der Mesokapillarporen erfasst wurde (s. Abbildung 7.35, links, a). Als eine schlüssige Begründung dafür kommt die bei der optischen Analyse dieses Materials beobachtete Beeinträchtigung der PTFE-Schicht in Frage (vgl. Abbildung 7.23). In dieser Hinsicht ist denkbar, dass die abgelösten PTFE-Partikel sowie deren Agglomerate sich innerhalb des betroffenen Porenbereiches anlagern und den Zugang in die Poren verhindern. Zur Bestätigung dieses Erklärungsansatzes werden jedoch weitere Untersuchungen benötigt.

Zusammenfassend lässt sich aus dieser porosimetrischen Untersuchung eine *gute* Frostbeständigkeit des GDL-Materials vom Typ V ableiten. Lediglich bei einer hohen Anzahl an FTW-Zyklen (65) konnte eine Veränderung der Porenstruktur des makroporösen Substrats registriert werden. Die Ergebnisse deuten außerdem darauf hin, dass es bei diesem GDL-Material mit steigender Anzahl an FTW-Zyklen zu einem Fortschreiten der Materialdegradation kommt.

Porosimetrische Analyse des GDL-Materials vom Typ P

Die Porositäten der kathodenseitigen GDL-Materialien vom Typ P in den jeweiligen Zuständen sind in Abbildung 7.36 zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass nach Materialbelastung im Stack sowohl infolge der Inbetriebnahme als auch nach einer Temperaturbeaufschlagung von 25 FTW-Zyklen keine signifikante Auswirkung auf die Gesamtporosität verzeichnet wurde.

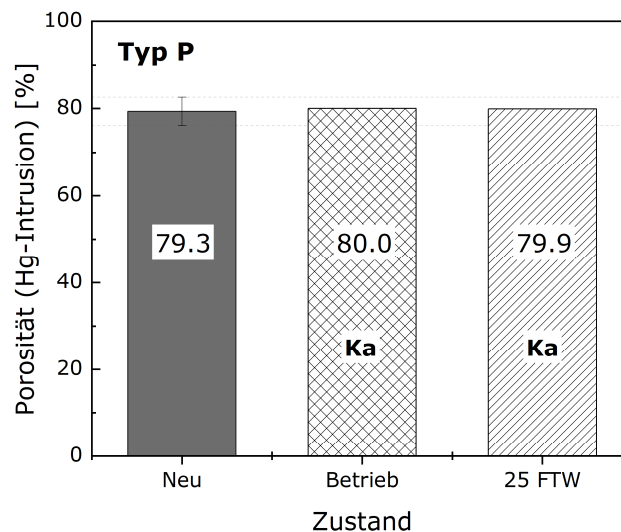


Abbildung 7.36: Porositäten auf Basis der Quecksilberintrusion des GDL-Materials vom Typ P im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen; bei den belasteten Materialien handelt es sich um die kathodenseitigen GDL-Materialien

Die dazugehörigen differentiellen Porengrößenverteilungen der vermessenen GDL-Materialien sind in Abbildung 7.37 dargestellt. Auch hier können die einzelnen Schichten dieses Materialsystems anhand der ausgeprägten Peaks erkannt und losgelöst voneinander bewertet werden.

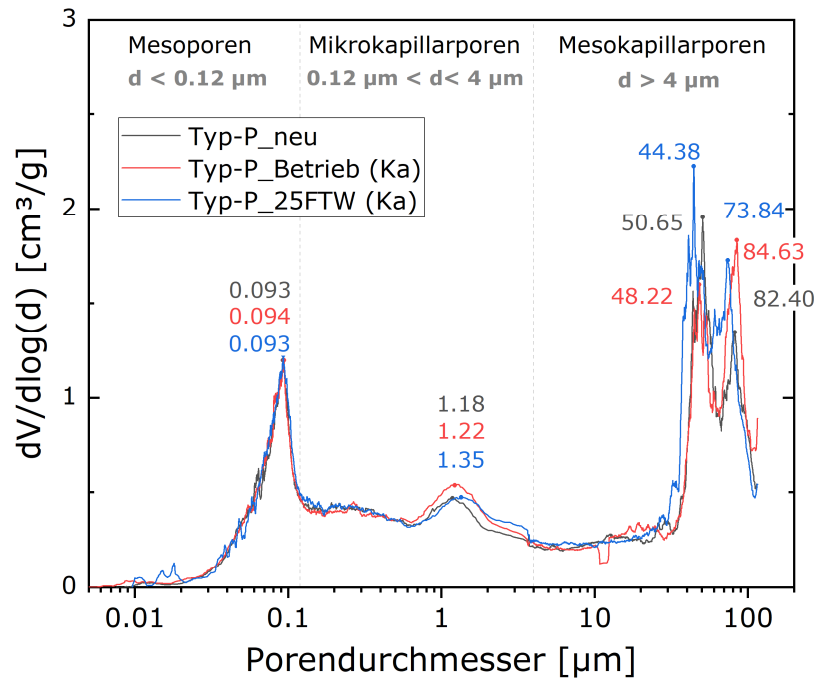


Abbildung 7.37: Differenzielle Porengrößenverteilung des GDL-Materials vom Typ P (MEA-Typ C) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (blau); bei den belasteten Materialien handelt es sich um die kathodenseitigen GDL-Materialien

Es zeigt sich, dass es im Bereich größerer Poren zu einer *geringfügigen* Veränderung des Porensystems gekommen ist. Dies ist beim frostbelasteten GDL-Material (blau) durch die Verschiebung der beiden Peaks zu kleineren Porengrößen sichtbar. Keine Veränderung der Porengröße hingegen konnte bei der MPL-Schicht festgestellt werden. Dies ist anhand der unveränderten Peaklage im Bereich der Mesoporen zu erkennen. Auch beim sichtbaren Peak im Mikrokapillarporenbereich konnte keine signifikante Verschiebung registriert werden. Dieser Peak deutet auf die Anwesenheit eines Übergangsbereiches beim vorliegenden Schichtsystem hin, welches sich herstellungsbedingt aufgrund der Penetration der MPL-Tinte in das makroporöse Substrat ergeben hat (vgl. Abschnitt 2.3).

Die ergänzende Information zur Bewertung und Deutung des Verhaltens der GDL-Materialien infolge der Belastung kann aus der kumulativen Porenvolumenverteilung abgeleitet werden. Diese ist zusammen mit der Darstellung der absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen in Abbildung 7.38 zu sehen.

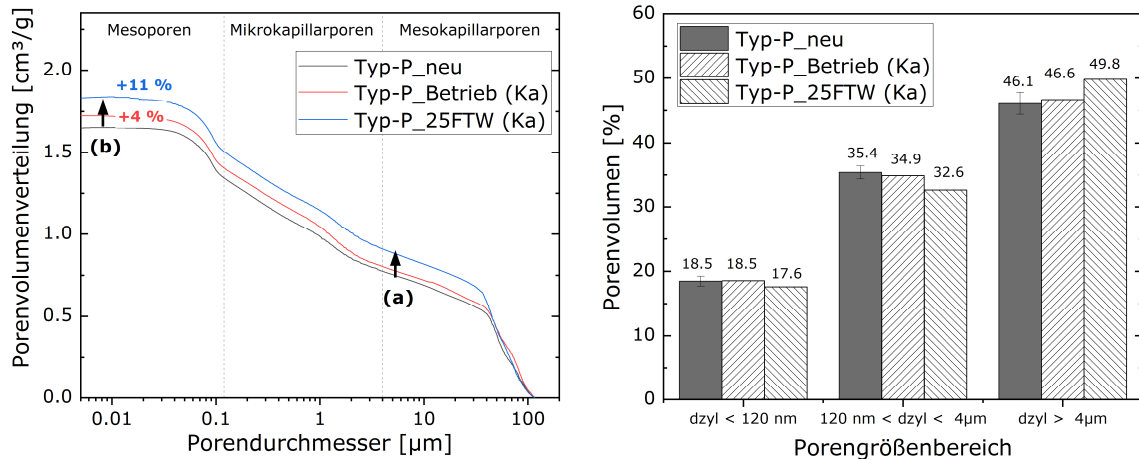


Abbildung 7.38: (links) Kumulative Porenvolumenverteilung für das GDL-Material vom Typ P (MEA-Typ C) im Ausgangszustand (schwarz), nach der Inbetriebnahme von etwa 30 h (rot) und nach einer FTW-Belastung von 25 Zyklen (blau); (rechts) die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung

Anhand der Quecksilberintrusionskurven ist eine Zunahme des zugänglichen Porenvolumens bei dem frostbelasteten Material (25 FTW) bereits im Bereich der Mesokapillarporen erkennbar, vgl. Abbildung 7.38, links (a). Das maximale Porenvolumen des frostbelasteten Materials lag etwa 11 % über dem des Ausgangszustandes (b). Eine schlüssige Erklärung dafür ist die Porenaufweitung innerhalb des makroporösen Substrates. Auch beim kathodenseitigen GDL-Material nach der Inbetriebnahme vom 30 h konnte eine leichte Zunahme des Porenraums (etwa 4%) verzeichnet werden.

Aus der zugehörigen Einteilung des gesamten Porenvolumens nach den gewählten Porenbereichen in Abbildung 7.38 (rechts) lässt sich eine Abnahme der Volumenanteile im Bereich der Meso- und Mikrokapillarporen und eine entsprechende Zunahme des Volumenanteils bei den Mesokapillarporen feststellen. Dies würde die zuvor erwähnte Verschiebung der mittleren Porendurchmesser zu etwas kleineren Poren bei dem frostbelasteten Material erklären. In diesem Zusammenhang ist auch bei diesem GDL-Material eine fortschreitende Materialdegradation mit der steigenden Anzahl an FTW-Zyklen denkbar, da infolge des nun etwas größeren, zur Verfügung stehenden Porenvolumens entsprechend größere Restwassermengen innerhalb der Materials zu erwarten sind.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der beiden GDL-Materialien (Typ V; Typ P) lässt sich ein unterschiedliches Degradationsverhalten trotz identischer Belastung (Betrieb, Befrostung) beobachten. Hinsichtlich der frostinduzierten Einflüsse bzw. deren Auswirkungen auf die Porenstruktur und -verteilung kann eine bessere Frostbeständigkeit des GDL-Materials vom Typ V abgeleitet werden. Der Grund dafür ergibt sich aus der Tatsache, dass dieses Material ein deutlich größeres Porenvolumen im Mesokapillarporenbereich, wo die meiste Eisbildung erwartet wird, aufweist (ca. 23% größer als bei GDL Typ P, vgl. Abbildung 7.22). In diesem Fall kann die Volumenausdehnung durch die Eisexpansion innerhalb des Materials besser kompensiert werden, was einen geringeren Frostschaden zu Folge hat.

7.2.5 MEA-Typ B: optische Untersuchungen frostinduzierter Schadensbilder

In diesem Abschnitt werden die optisch erfassten frostinduzierten Schäden des MEA-Typs B aus verschiedenen Versuchsreihen zusammengefasst und diskutiert. Zur Identifizierung und Bewertung der Frostschäden wurden auch hier zusätzlich die Einzelmaterialien aus den betriebenen jedoch nicht befristeten Stacks untersucht. Die registrierten Schadensbilder

können unter Berücksichtigung der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Randbedingungen hinsichtlich der Temperaturbelastung und Inbetriebnahme als typisch gedeutet werden.

Wie bereits im Abschnitt 5.1 erwähnt, handelte es sich beim MEA-Typ B um eine Komplett-MEA (GDE-System) bestehend aus fünf Lagen mit einer Randverstärkung. Diese MEAs wurden im Rahmen eines Forschungsprojektes im Jahr 2010 kommerziell erworben. Die Versuchsreihen dienten einem besseren Verständnis der Frost- bzw.-Degradationsphänomene derartiger MEA-Systeme, die anhand der Schadensbilder bewertet wurden. Außerdem konnte unter Berücksichtigung der zuvor vorgestellten Ergebnisse der MEA-Komponenten der neueren Generation (s. Abschnitte 7.2.3 und 7.2.4) ein beträchtlicher Fortschritt in der Weiterentwicklung der BZ-Materialien hinsichtlich ihrer Frostbeständigkeit veranschaulicht werden.

In Abbildung 7.39 sind beispielhaft Fotoaufnahmen belasteter MEAs nach einem Betrieb von 30 Stunden (a) und nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen (b) dargestellt. Hierbei wird die negative Auswirkung der Befrostung auf den Zusammenhalt des Schichtsystems deutlich.

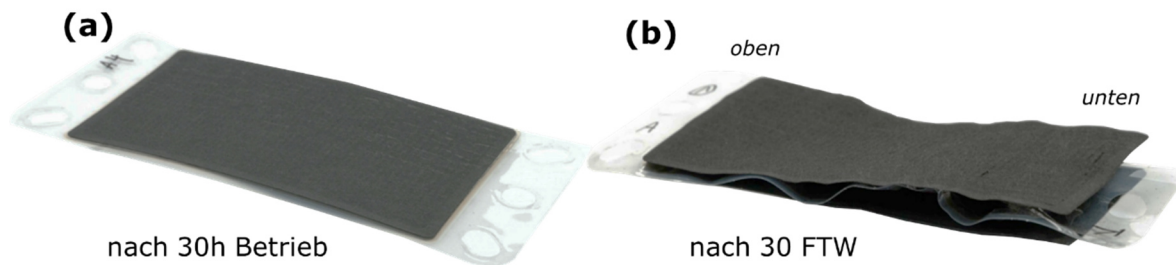


Abbildung 7.39: Fotoaufnahmen: MEA-Typ B (GDE-System) nach einem Betrieb von 30 Stunden (a) und nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen (b)

Bei den MEAs aus den nur betriebenen Stacks wurden lediglich Abdrücke der Stege auf der Oberfläche des GDL-Materials beobachtet (s. Abbildung 7.39, a). Eine sichtbare Delamination der Einzelschichten hingegen war bei der frostbelasteten MEAs zu verzeichnen (s. Abbildung 7.39, b). Insbesondere im unteren Drittel der MEA⁶⁸ war dieser Delaminationseffekt besonders ausgeprägt (b). Aufgrund der frostinduzierten Delamination der Einzelschichten, trennten sich diese von selbst voneinander und konnten somit einzeln untersucht werden. Ein Nachteil hierbei war jedoch die Verformung der randverstärkten Membran beim Austrocknen (s. Abbildung 7.39, b), welche eine Untersuchung mittels IR-Screening erschwerte bzw. in einigen Fällen nicht möglich machte. Problematisch war dabei hauptsächlich die Sicherstellung eines leakagefreien Aufbaus der Messzelle bei der Verwendung von frostbelasteten MEAs. Dies ist in Abbildung 7.40 verdeutlicht. Zu sehen dabei sind die charakteristischen IR-Screening Aufnahmen der MEAs des Typs B aus einem nur betriebenen (a) und einem frostbelasteten Stack (b). Bei keinem der nur in Betrieb genommenen Stacks wurden Undichtigkeiten innerhalb der verwendeten Membranen festgestellt. Für die frostbelasteten Stacks hingegen, war die Anwesenheit der Membranlöcher ein häufiges Merkmal dieses MEA-Typs, wie es beispielhaft in Abbildung 7.40 (b) anhand von Hotspots der beiden Randzellen (Zelle#1; Zelle#5) dargestellt ist.

⁶⁸ vertikale Aufstellung des Stacks, vgl. Abschnitt 5.2

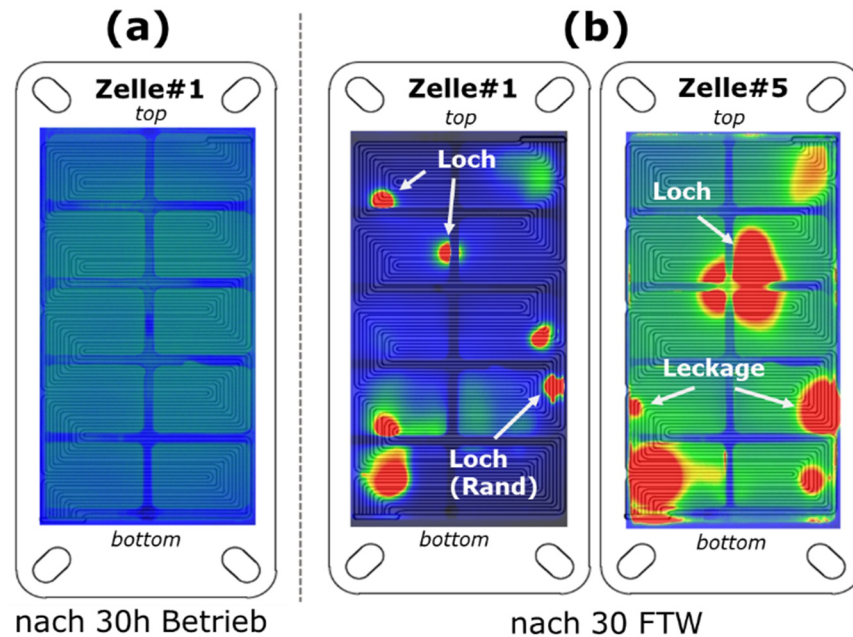


Abbildung 7.40: IR-Screening Aufnahmen der ausgebauten MEAs des Typs B nach einem Betrieb von 30 Stunden (a; Zelle#1) und einer FTW-Belastung von 30 Zyklen (b; Zelle#1 und Zelle#5)

Die erwähnte Problematik der Undichtigkeit der IR-Messzelle aufgrund des beschädigten Zustands der frostbelasteten MEAs (Verformung, s.o.) wird dabei am Beispiel der Aufnahme der MEA aus der Zelle#5 (b) ersichtlich. Die Leckagen im Bereich des Dichtungsrandes der Messzelle sind im unteren Teil der MEA durch die symmetrische Anordnung der Hotspots zu erkennen.

Eine Riss- und Lochbildung innerhalb der Membran ist insbesondere in der Nähe der Bereiche der eingeschränkten Verformungsfreiheit des polymeren Materials⁶⁹ zu erwarten. Dies wurde bei diesem MEA-Typ gelegentlich registriert (s. Abbildung 7.40, b; Zelle#1). Das häufige Schwinden und Quellen des Membranmaterials während der Frostbelastung beschleunigt hierbei seine Degradation [82].

Die weiteren wiederholt beobachteten Schadensformen innerhalb der einzelnen Komponenten der MEA sind in Abbildung 7.41 zusammengefasst. Dargestellt werden hierbei die Fotoaufnahmen (Draufsicht) der anodenseitigen MEA-Schichten nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen. In der obigen Abbildung (a) sind die zahlreichen Frosthebungen innerhalb des GDL-Materials zu sehen (vgl. Abschnitt: 3.5.2). Dies deutet darauf hin, dass es innerhalb der Materialien bzw. zwischen den Einzelschichten zu einer Eisbildung gekommen ist. Derartige Schadensbilder wurden bei diesem MEA-Typ ausschließlich innerhalb der Kanalbereiche verzeichnet (s. auch Abbildung 7.45 und Abbildung 7.47). Dies deckt sich mit der in der Literatur zu findenden Beobachtungen [31, 95, 150].

⁶⁹ Randverstärkung, Stegkante; vgl. Abschnitt 3.5.2.

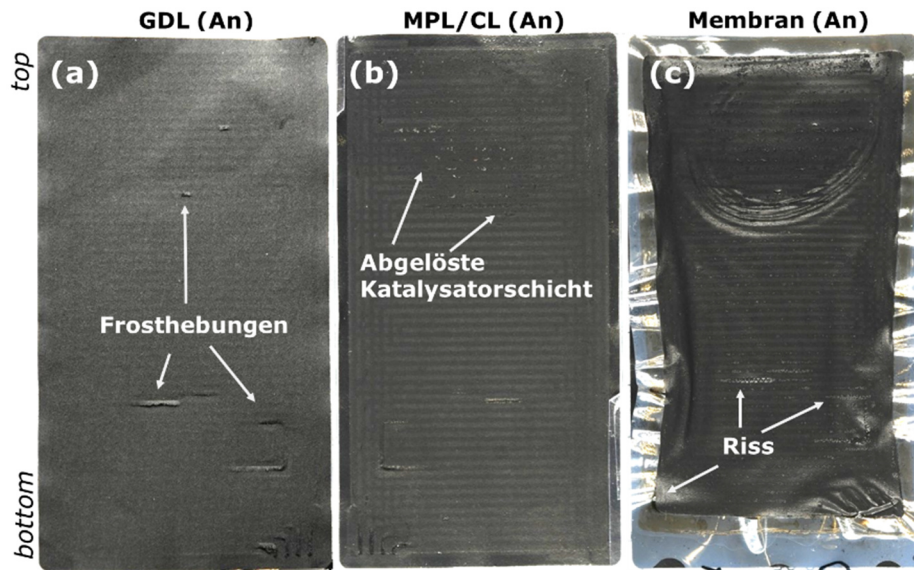


Abbildung 7.41: Fotoaufnahmen (Draufsicht) der einzelnen anodenseitigen MEA-Schichten (MEA-Typ B) nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen; a: makroporöses Substrat (Kohlenstoffpapier), b: MPL mit der darauf aufgetragenen CL, c: randverstärkte Membran

In unmittelbarer Nähe zu den Frosthebungen wurden auch andere Defekte innerhalb der anliegenden Schichten erfasst (s. Abbildung 7.41). Zu diesen gehörten neben den Bruch- und Fehlstellen des GDL-Materials (a) auch die Ablösungen der CL von der MPL (b) sowie Risse innerhalb der Membran (c). Derartige Defekte konnten vornehmlich in der Übergangszone zwischen Kanal und Steg beobachtet werden. Die zugehörigen REM-Aufnahmen sind in Abbildung 7.42 dargestellt. Hierbei ist gut zu erkennen, dass der Riss innerhalb des GDL-Materials entlang der Stegkante verläuft.

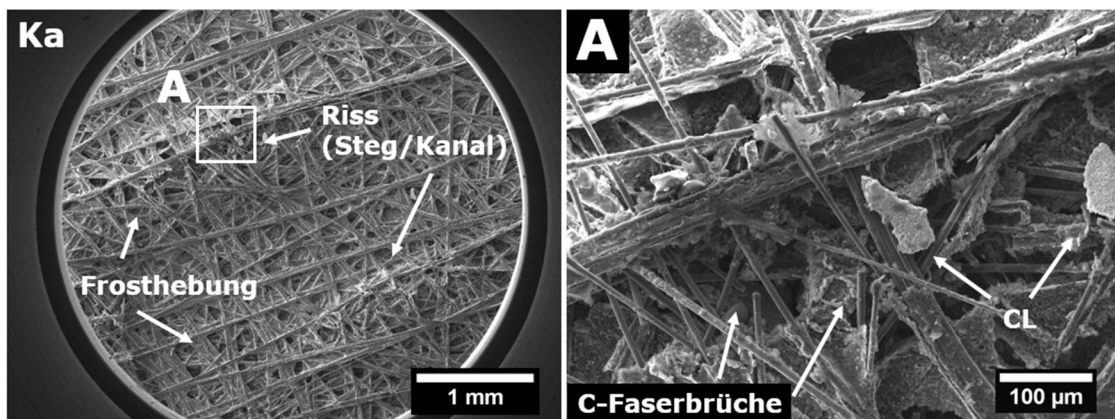


Abbildung 7.42: REM-Aufnahmen des kathodenseitigen GDL-Materials (MEA-Typ B) nach einer FTW-Belastung von 11 Zyklen; rechts: Frosthebungen im Bereich der Kanäle; links (vergrößerte Darstellung): Rissausbildung entlang der Stegkante, Übergangszone: Steg/Kanal

Eine schlüssige Erklärung dafür lässt sich aus der naturgemäß ungleichmäßigen Druckverteilung innerhalb des verpressten Schichtverbundsystems in den Kanal- und Stegbereichen ableiten, wodurch sich lokal unterschiedliche Bedingungen innerhalb der einzelnen Materialien ergeben. Dies soll anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 7.43 veranschaulicht werden.

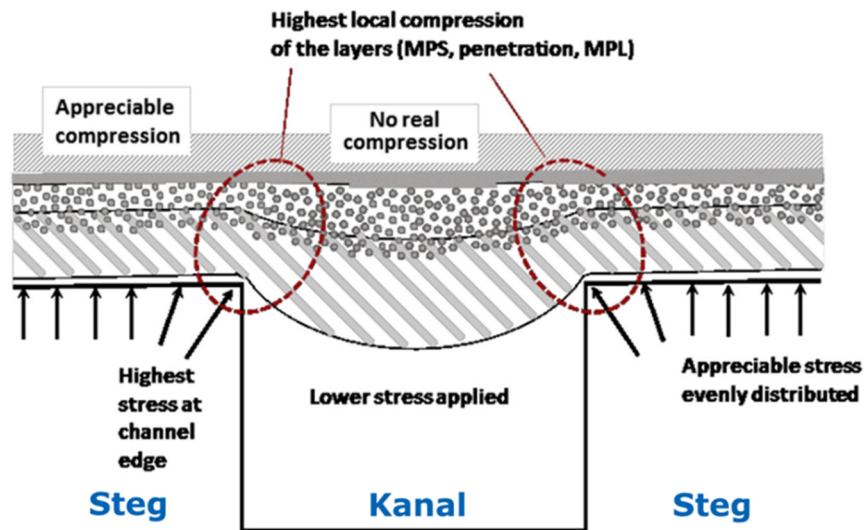


Abbildung 7.43: Schematische Darstellung des MEA-Schichtverbundsystems im verpressten Zustand zur Verdeutlichung lokal unterschiedlicher Bedingungen innerhalb der Einzelmaterialien hinsichtlich der Druckverteilung und der sich daraus resultierenden mechanischen Belastung in der Übergangszone zwischen dem Steg- und Kanalbereich (Stegkante) [41]

Hinzu kommt eine zusätzliche mechanische Belastung durch die Eisbildung innerhalb der MEA-Materialien, welche insbesondere in Bereichen geringerer Anpresskraft zu erwarten ist. Für das untersuchte MEA-System (Typ B) konnten die Eispartikel innerhalb des kathodenseitigen makroporösen Substrates in Bereichen der Kanäle optisch erfasst werden. Zu diesem Zweck wurde der im Vorfeld betriebene, ungespülte Stack in der Klimakammer eingefroren, anschließend bei einer Temperatur von -40°C daraus entfernt und innerhalb von wenigen Sekunden auseinandergelöst, um seine optisch zugänglichen Komponenten in diesem Zustand zu vermessen. Die zugehörigen konfokalen Aufnahmen sind in Abbildung 7.44 wiedergegeben.

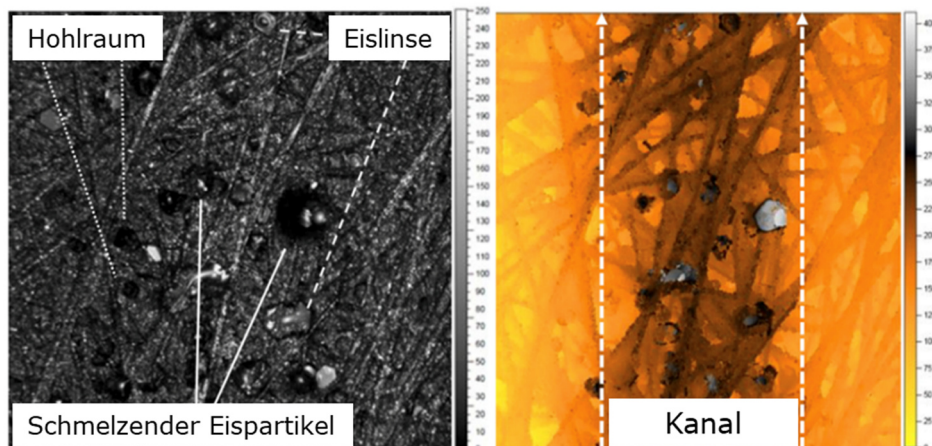


Abbildung 7.44: Konfokalmikroskopische Aufnahmen des kathodenseitigen GDL-Materials (MEA-Typ B) im z. T. eingefrorenen Zustand zur Verdeutlichung von Eislinsebildung innerhalb des makroporösen Substrates im Kanalbereich; Echtfarbbild (*links*) mit dem zugehörigen Falschfarbbild (*rechts*)

Dabei lassen sich zahlreiche Eispartikel und Wassertropfen innerhalb des makroporösen Substrats im Bereich des Kanals gut erkennen. Diese Beobachtung unterstützt den zuvor

erläuterten Erklärungsansatz für die Entstehung frostinduzierter Defekte innerhalb dieses GDL-Materials.

Ein weiteres Beispiel für die Rissbildung innerhalb der Materialien findet sich in Abbildung 7.45. Dabei werden die kathoden- und anodenseitige Katalysatorschicht nach einer FTW-Belastung von 11 Zyklen gegenübergestellt. Auch hier ist gut zu sehen, dass Risse innerhalb der MEA-Komponenten entlang der Stegkante verlaufen. Neben der Anwesenheit von Bruchstellen soll hiermit auch der höhere Schädigungsgrad der kathodenseitigen Materialien verdeutlicht werden.

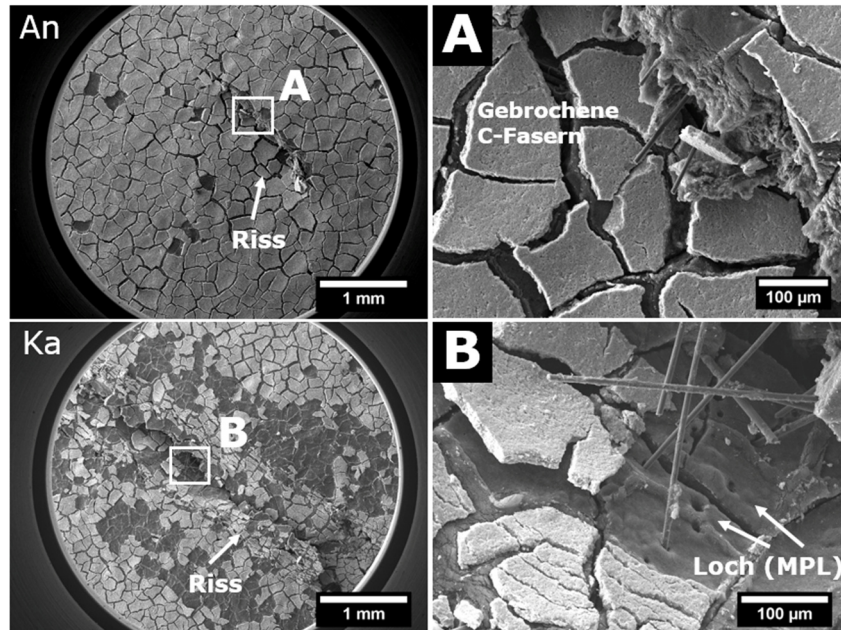


Abbildung 7.45: REM-Aufnahmen der kathoden- und anodenseitigen CL/MPL der untersuchten MEA (Typ B) nach einer FTW-Belastung von 11 Zyklen aus dem unteren MEA-Drittel; obere Reihe: Anode, untere Reihe: Kathode

Außerdem konnten mit diesen REM-Aufnahmen Löcher in der MPL registriert werden (s. Abbildung 7.45, B). Für die Entstehung dieser und z. T. der zuvor gezeigten Membranlöcher (vgl. Abbildung 7.40) kommen die gebrochenen Kohlenstofffasern in Frage. Diese Aussage soll mit weiteren REM-Aufnahmen in Abbildung 7.46 gestärkt werden. Darin sind beispielhaft die durch die C-Fasern beeinträchtigten Schichten abgebildet.

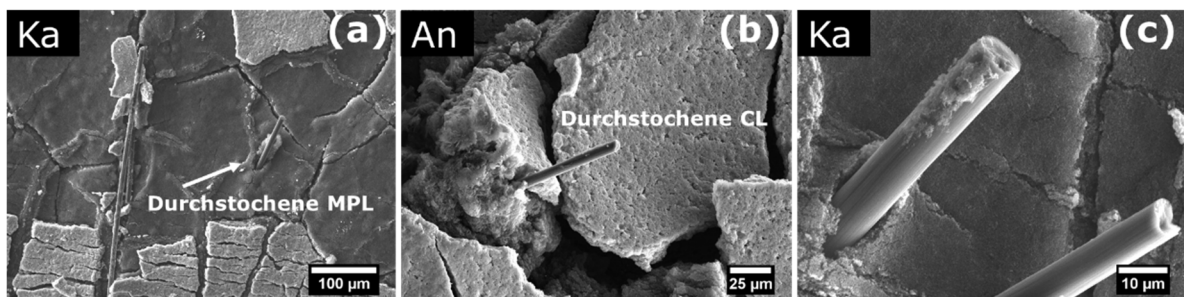


Abbildung 7.46: REM-Aufnahmen: Schäden der Einzelschichten durch gebrochene Kohlenstofffasern bzw. deren spitzen Enden; MEA (Typ B) nach einer FTW-Belastung von 11 Zyklen; (a): durchgestochene MPL (Ka); (b): durchgestochene CL (An); (c): durchgestochene MPL (Ka), vergrößert

Ein weiteres, wiederholt beobachtetes Schadensbild dieses MEA-Typs war die Delamination der katalytischen Schicht (s. Abbildung 7.45). Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung

7.47 die konfokalmikroskopischen Aufnahmen des Schichtsystems nach einer Inbetriebnahme und einer FTW-Belastung von 30 Zyklen gegenübergestellt.

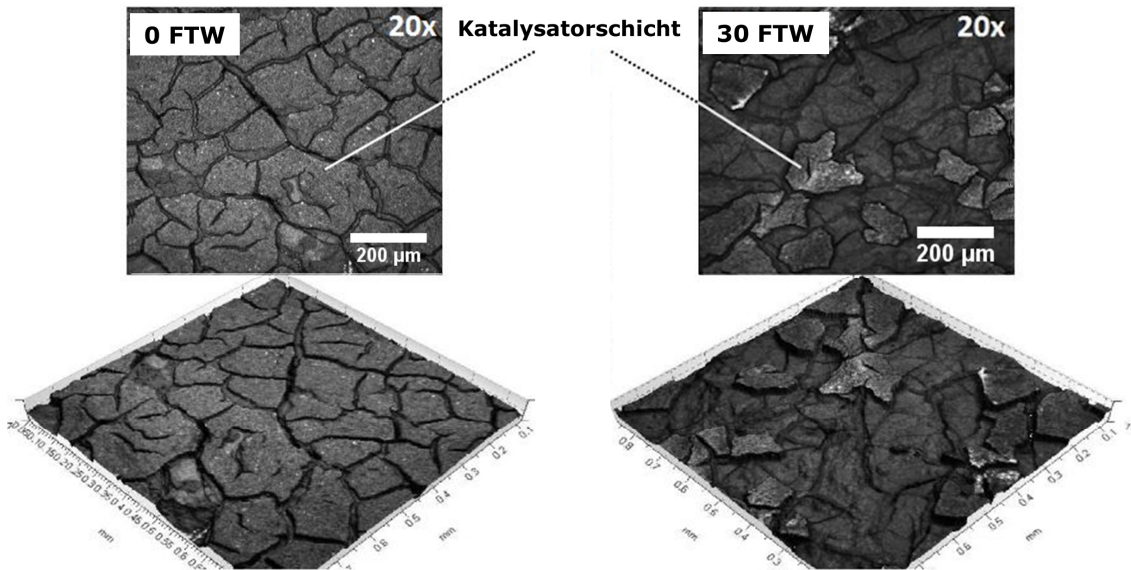


Abbildung 7.47: Konfokalmikroskopische Aufnahmen der kathodenseitigen Katalysatorschicht der MEA-Typ B (Stegbereich) mit den zugehörigen 3D-Darstellungen; links: MPL/CL nach einer Inbetriebnahme von ca. 30 h; rechts: MPL/CL nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen

Hierbei konnte bei frostbelasteten Materialien die teilweise Ablösung der CL anhand der zugehörigen 3D-Darstellung abgebildet werden (s. Abbildung 7.47, rechts, untere Aufnahme). Bei dem Materialsystem aus einem nur betriebenen Stack konnte hingegen keine Delamination der CL verzeichnet werden (Abbildung 7.47, links). Des Weiteren fällt hier die stark rissige Struktur der CL auf (s. auch Abbildung 7.45). Grundsätzlich sind rissbehaftete Flächen der Schichten anfällig für Wasseransammlungen, was in einer beschleunigten Materialdegradation während der Frostbelastung resultiert.

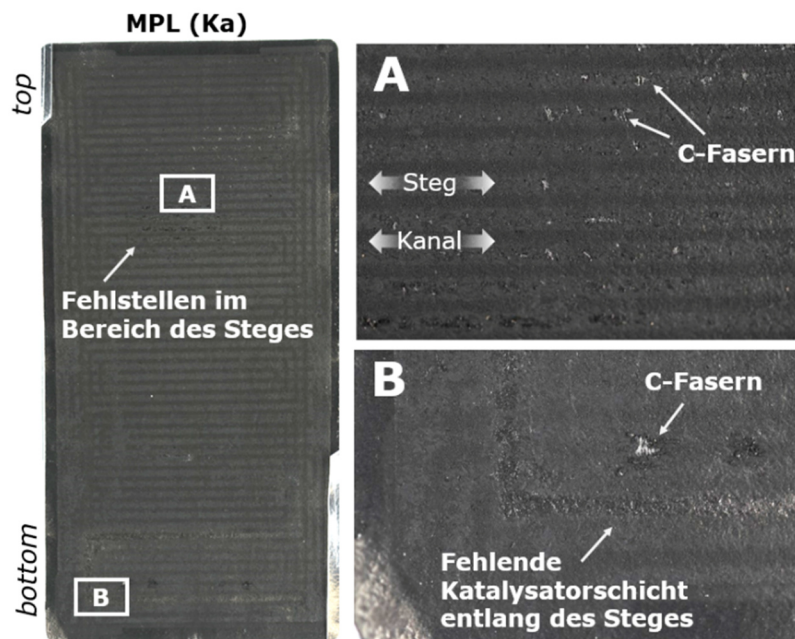


Abbildung 7.48: Fotoaufnahmen (Draufsicht) der kathodenseitigen Katalysatorschicht der untersuchten MEA (Typ B, GDE-System) nach einer FTW-Belastung von 30 Zyklen

Der höhere Schädigungsgrad der frostbelasteten Materialien im Bereich des unteren Stackdrittels soll mittels Fotoaufnahmen in Abbildung 7.48 veranschaulicht werden. Die zuvor erwähnte Delamination der CL wurde hierbei überwiegend auf der Kathodenseite in den Stegbereichen beobachtet. Eine klare Trennung der beiden Bereiche (Kanal/Steg) ist hier ebenso deutlich erkennbar. Die verstärkte Schädigung in den Stegbereichen lässt sich neben der Verpressung der Materialien (Stack) auch mit einer, hier vorliegenden, etwas größeren Restwassermenge erklären. Diese ergibt sich naturgemäß durch eine Komprimierung der Materialien und den damit verbundenen gehemmten Transport der Reaktanden, wodurch auch der Wasseraustrag erschwert wird.

Die Delaminationen der Katalysatorschicht für die frostbelasteten MEA-Komponenten (An/Ka) sind zusätzlich in Abbildung 7.49 vergrößert dargestellt. Diese Übersicht der REM-Aufnahmen soll exemplarisch das unterschiedliche Ausmaß der Materialschäden an der Anode (a) und der Kathode (b, c) verdeutlichen. Die teilweise delaminierte CL wurde dabei auf der anliegenden Membranoberfläche registriert (s. Abbildung 7.49, b/c).

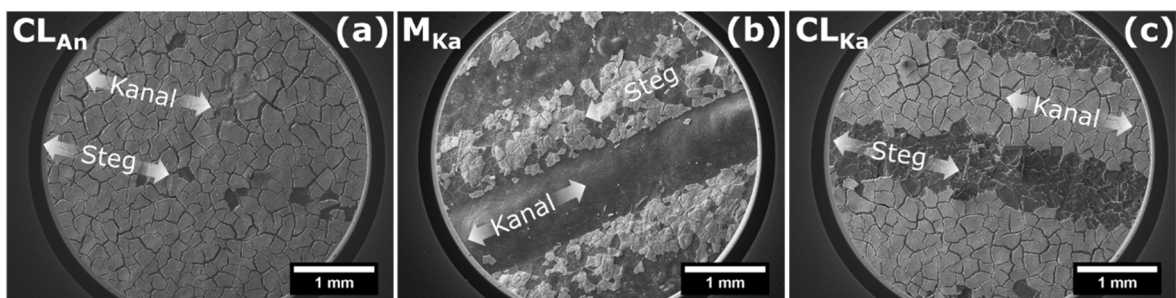


Abbildung 7.49: REM-Aufnahmen der abgelösten katalytischen Schicht frostbelasteter MEAs (Typ B, GDE-System) an der Anode und der Kathode aus dem unteren MEA-Drittels; (a) anodenseitige CL, (b) Membranoberfläche der Kathodenseite, (c) kathodenseitige CL

Aus den obigen Aufnahmen lässt sich eine signifikante Verschlechterung der Haftfestigkeit der kathodenseitigen CL an der MPL ableiten. Darüber hinaus ist bei derartigen Materialschäden denkbar, dass während der Inbetriebnahme frostbelasteter Stacks Teile bzw. Partikel der beeinträchtigten CL aus dem Stack ausgetragen werden. Zur Klärung dieser Annahme sind jedoch weitere Untersuchungen, bspw. mittels massenspektrometrischer Analyse des Produktwassers erforderlich.

Des Weiteren wurden Abdrücke der Eislinsen verschiedener Größen bei den Katalysatorschichten an der Kathode und der Anode beobachtet. Diese sind in Abbildung 7.50 wiedergegeben. Die REM-Aufnahmen belegen, dass es lokal zu einer Bildung größerer Eislinsen zwischen der CL und der Membran kommt. Dadurch wird sowohl der Zusammenhalt des Schichtverbundsystems als auch die Struktur der einzelnen Materialien beeinträchtigt. Letzteres ist beispielhaft in Abbildung 7.50 (B) vergrößert dargestellt.

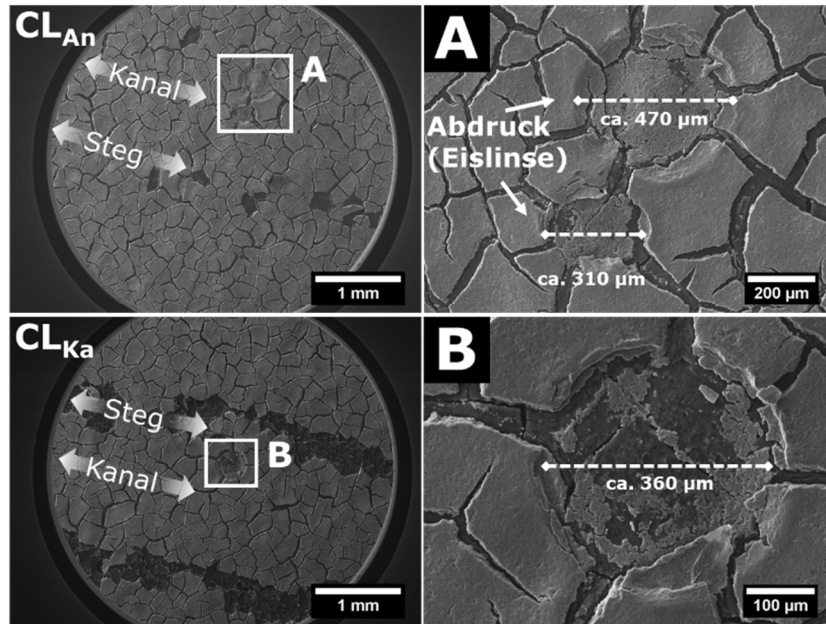


Abbildung 7.50: REM-Aufnahmen der frostbelasteten kathoden- und anodenseiteigen CL; Schadensbild: Eislinseenabdruck

Die Abdrücke der Eislinseen wurden vornehmlich innerhalb der Stegbereiche erfasst. Wie bereits erläutert, werden die Materialien in diesen Bereichen einer etwas größeren Anpresskraft ausgesetzt (vgl. Abbildung 7.43). Während des Gefrierens des vorliegenden Wassers wirkt diese Kraft dem Eisdruck entgegen, wodurch die mit der Eisbildung verbundene Volumenausdehnung nur durch eine Veränderung der Materialstruktur kompensiert werden kann.

7.2.6 MEA-Typ B: porosimetrische Analyse des Schichtverbundsystems

Auch MEAs des Typs B in verschiedenen Zuständen wurden einer porosimetrischen Untersuchung unterzogen. Vermessen wurden hierbei Materialien im Ausgangszustand, nach einer Inbetriebnahme (30 h) und nach einer Befrostung von 15 bzw. 30 FTW.

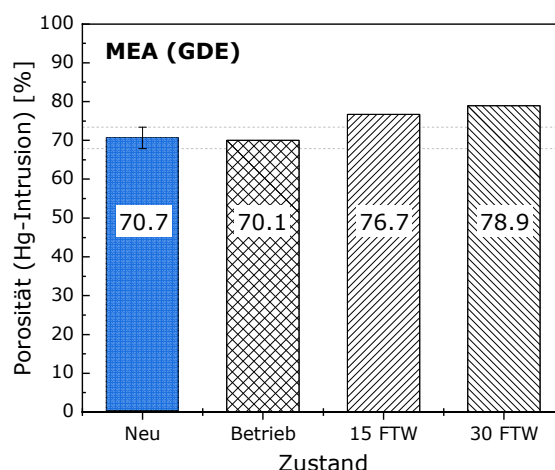


Abbildung 7.51: Porositäten (gesamt) auf Basis der Quecksilberintrusion der untersuchten MEAs (Typ B, GDE-System) im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 15 bzw. 30 Zyklen

Die Porositäten der einzelnen Proben sind in Abbildung 7.51 in Form eines Balkendiagramms zusammengefasst. Daraus lässt sich eine Zunahme der Werte bei den

frostbelasteten Materialien ableiten. Bei der MEA aus dem nur betriebenen Stack konnte hingegen keine signifikante Veränderung verzeichnet werden. Dabei lagen die gemessenen Werte im Streubereich des Materialsystems im Ausgangszustand.

Die differentiellen Porengrößenverteilungen der Proben sind in Abbildung 7.52 wiedergegeben. Beim Vergleich des Ausgangsmaterials (schwarz) mit der MEA aus dem Referenzstack (rot) wurde keine bedeutende Veränderung der Porengrößen festgestellt. Dies ist anhand der nahezu stabil gebliebenen Lage der Peaks erkennbar. Eine starke Auswirkung auf die Porengrößenverteilung wurde hingegen bei den frostbelasteten Materialien (blau, grün) registriert. Hierbei konnte sowohl eine Zunahme des Porenvolumens als auch eine Verschiebung der Peaks beobachtet werden. Ersteres macht sich durch die gestiegene Peakhöhe bemerkbar. Letzteres ist gut bei dem mit 35 FTW-Zyklen belasteten Materialsystem ersichtlich. Hier konnte zusätzlich eine Verschiebung der charakteristischen Peaks im Meso- und Mikrokapillarporenbereich in Richtung größerer mittlerer Porendurchmesser verzeichnet werden.

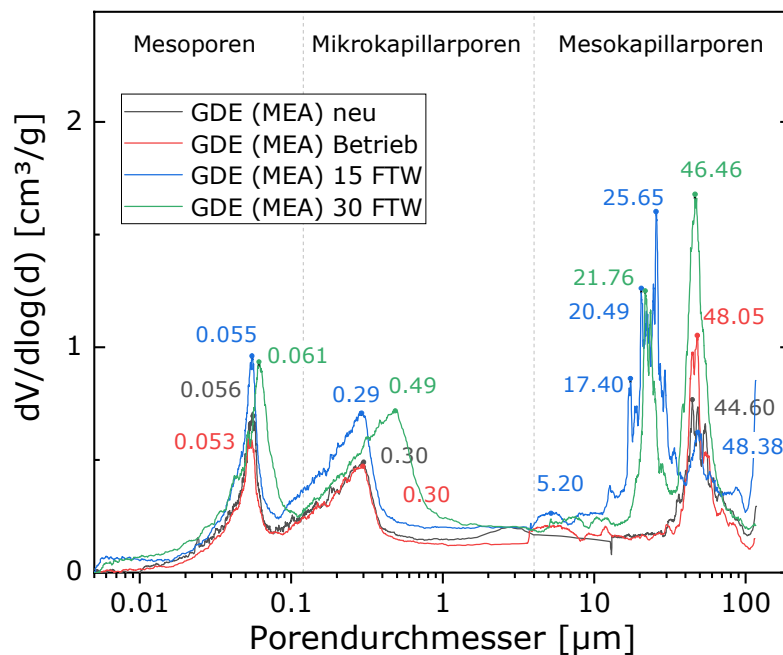


Abbildung 7.52: Differentielle Porengrößenverteilung der untersuchten MEAs (Typ B; GDE-System) im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 15 bzw. 30 Zyklen

Im Mesokapillarporenbereich der frostbelasteten MEAs wurden zwei ausgeprägte Peaks registriert. Zusätzlich zu dem zu Beginn vorhandenen Peak bei etwa 45 µm (Ausgangszustand, neu) konnte ein weiterer Peak bei ca. 22 µm festgestellt werden. Die Höhe der Peaks deutet auf eine Zunahme des Porenvolumens in diesem Porenbereich hin, was sich auch aus der zugehörigen kumulativen Porenvolumenverteilung in Abbildung 7.53 (links) ableiten lässt. In dieser Darstellung der Messdaten ist zu sehen, dass bei den befristeten Proben im Vergleich zum Ausgangszustand ein deutlich größerer Porenraum (> 50%) vorliegt.

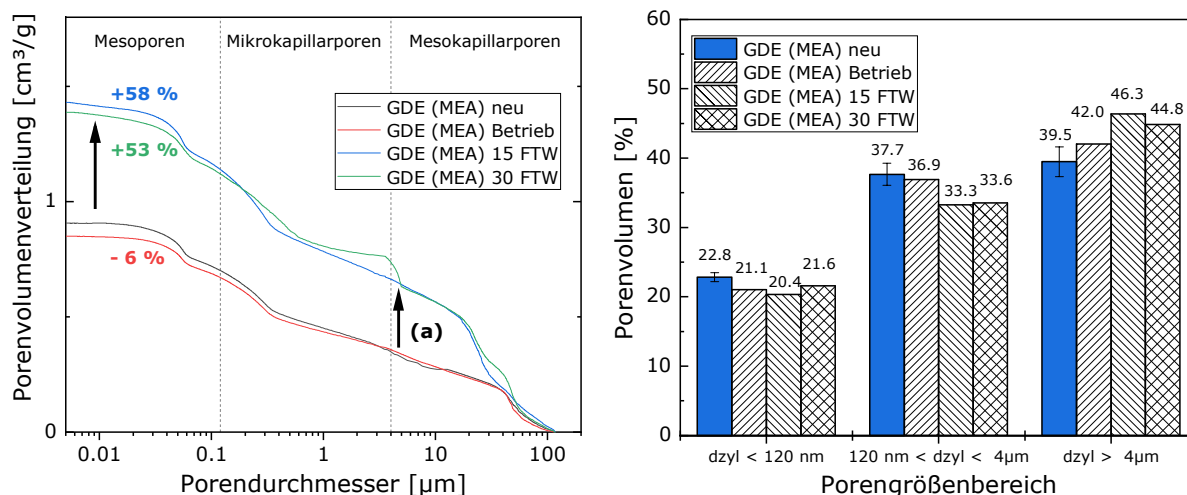


Abbildung 7.53: Kumulative Porenvolumenverteilung der untersuchten MEAs (Typ B; GDE-System) im Ausgangszustand (neu), nach einer Inbetriebnahme von etwa 30 h und nach einer FTW-Belastung von 15 bzw. 30 Zyklen (links) und die zugehörigen absoluten Anteile am gesamten Porenvolumen nach der gewählten Poreneinteilung (rechts)

Als ein Erklärungsansatz für dieses Degradationsverhalten kann das eingangs vorhandene, *geringe* Porenvolumen, das nicht in der Lage ist, die Eisexpansion beim Gefrieren der innerhalb des Materials vorliegenden Restwassers zu kompensieren, angesehen werden. Demnach kommt es zu einer irreversiblen Beeinträchtigung der betroffenen porösen Strukturen durch die mechanische Belastung während der Eisbildung, wie diese bei frostbelasteten Proben auch optisch erfasst wurde (s. Abschnitt 7.2.5, Abbildung 7.44).

Die Darstellung der einzelnen Volumenanteile der ermittelten Porenvolumina zeigt eine Reduzierung dieser für die Meso- und Mikrokapillarporen bzw. eine korrespondierende Zunahme im Bereich größerer Poren (Abbildung 7.53, rechts). Hier wurde auch die meiste Volumenzunahme bei den Hg-Intrusionskurven festgestellt (Abbildung 7.53, links, a). Dies deutet auf eine Beeinträchtigung innerhalb des Porensystems des makroporösen Substrates hin.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 7.53 (links) fällt weiterhin auf, dass bei beiden frostbelasteten MEAs ein vergleichbares maximales Porenvolumen registriert wurde, obwohl diese MEAs mit einer unterschiedlichen Anzahl an FTW-Zyklen beaufschlagt wurden. Eine schlüssige Begründung dafür kann wie folgt beschrieben werden: nach dem Erreichen eines gewissen Porenvolumens, welches sich infolge einer bleibenden Schädigung der porösen Materialstrukturen bereits in den frühen Stadien der Frostbelastung ergibt, liegt nun genügend Porenraum vor, um bei weiterer Befrostung die mechanische Belastung durch die Eisbildung innerhalb des Porensystems abzufangen. Allerdings ist hierbei zu erwarten, dass etwas größere Restwassermengen innerhalb der beeinträchtigten Materialsysteme zurückbleiben und deren weitere Degradation begünstigen. Somit lässt sich aus den obigen Ergebnissen für die mit 30 FTW belastete MEA ableiten, dass mit steigender Anzahl an FTW-Zyklen auch die Porengrößenverteilung der Einzelmaterialien beeinflusst wird (vgl. Abbildung 7.52).

Zusammenfassend kann anhand der porosimetrischen Analyse dieses MEA-Systems seine Frostbeständigkeit als *schlecht* bewertet werden. Die starke Beeinträchtigung der Porenstruktur der Einzelmaterialien korreliert gut mit den bei der optischen Analyse erfassten Schadensbildern (s. Abschnitt 7.2.5).

7.3 Untersuchungen zum Einfluss der Ausrichtung der thermischen Isolierung während der FTW-Belastung

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen und Ergebnisse zum Einfluss der Ausrichtung der an die Stacks angebrachten thermischen Isolierung vorgestellt. Dabei werden im Abschnitt 7.3.1 die Temperaturmessungen während der Befrostung der verwendeten 5-zelligen Stacks präsentiert, wobei die Thermoelemente sowohl im Inneren der Prüflinge als auch außen am Stack angebracht wurden. Abschnitt 7.3.2 befasst sich mit dem Einfluss der Ausrichtung der thermischen Isolierung auf die Leistungsfähigkeit der 5-Zeller sowie der Degradation der zugehörigen MEA-Komponenten (Typ A).

7.3.1 Frost- bzw. Schmelzfront mittels Thermoelemente im ZBT-Standardstack

Um die Auswirkung der FTW-Belastung auf das innerhalb des Stacks bzw. seiner Einzelkomponenten verbleibende Restwasser und sein Gefrierverhalten untersuchen zu können, wurden mittels der an unterschiedlichen Stellen innerhalb und außerhalb des Stacks geeignet positionierten Thermoelemente (TE)⁷⁰ die Temperaturverläufe gemessen. Im Inneren einiger Stacks wurden die TE im unteren Stackdrittel platziert, wo das meiste Restwasser beobachtet wurde.

Im Stack angebrachte TE (MEA-Typ B)

In Abbildung 7.54 sind die mittels eines Datenloggers⁷¹ aufgezeichneten Temperaturprofile für einen 5-zelligen Stack mit der MEA-Typ B dargestellt.

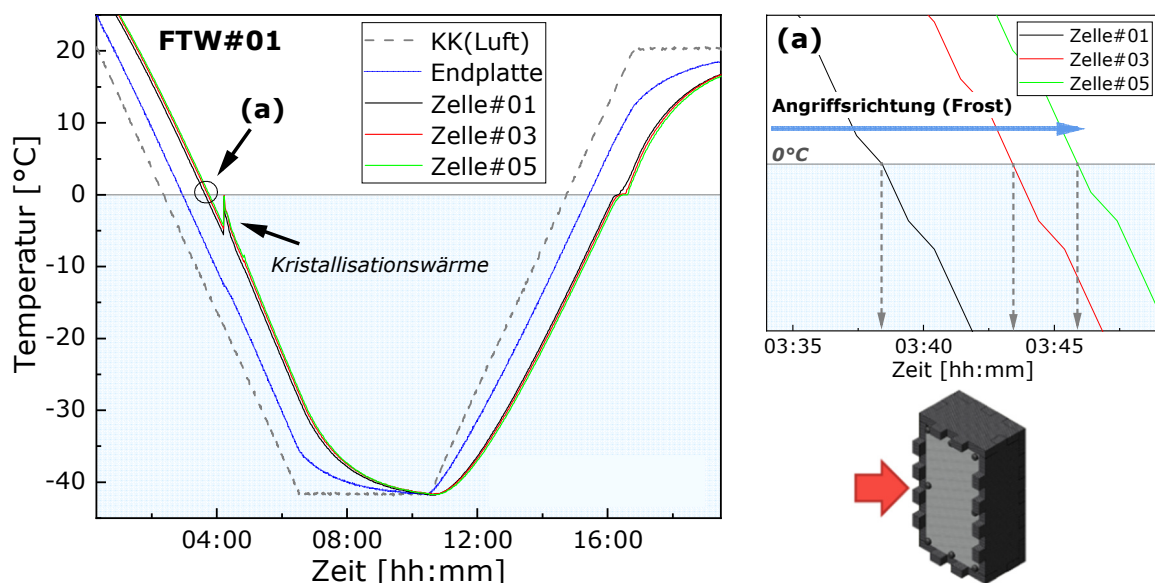


Abbildung 7.54: Temperaturmessungen während der FTW-Belastung (erster Zyklus) in der Klimakammer (KK) und im Stack (MEA-Typ B) nach einer erfolgten Inbetriebnahme. Einbringung der TE (unteres Stackdrittel) über die seitliche Bohrung der jeweiligen BPHP (Ka). Messungen an der Oberfläche der GDL im Kanalbereich in den Zellen: #01, #03 und #05. Ausrichtung der Isolierung: *through-plane*; nur eine Seite (s.o.) offen; Frostangriff über Zelle#01; (a): Vergrößerte Darstellung (Ausschnitt)

Die Temperaturmessungen im Stack erfolgten im unteren Teil der Zelle#01, #03 und #05. Die TE wurden im Bereich des Kanals an der Oberfläche der kathodenseitigen GDL

⁷⁰ Verwendet wurden TE des Typs T (Kupfer / Kupfer-Nickel)

⁷¹ Fluke; Hydra Series II

positioniert. Zur Einbringung der TE wurden die kathodenseitigen BPHP mit seitlichen Bohrungen versehen. Ein leakagefreier Aufbau des Stacks konnte durch zusätzliches Verkleben⁷² der Bohrungen realisiert werden. Die Ausrichtung der thermischen Isolierung in dem hier betrachteten Fall war *through-plane*, so dass der Frostangriff einseitig über die Endplatte (Zelle#01) erfolgte. Die vergrößerte Darstellung der an den einzelnen Zellen gemessenen Temperaturverläufe zeigen, wie bei diesem Temperaturangriff die hineinwandernde Frostfront die Einzelzellen nacheinander erreicht (s. Abbildung 7.54, a). Somit ist zu erwarten, dass das vorliegende Restwasser in der Zelle#01 zuerst gefriert. Anschließend kommt es zum Gefrieren des Wassers in den Zellen #03 und #05.

Anhand des in der Klimakammer gemessenen Temperaturverlaufs (Luft) ist eine Verzögerung der sich innerhalb des Stacks einstellenden Temperaturen zu erkennen. Außerdem wird hierbei ersichtlich, dass durch die festgelegte Haltedauer von 4 Stunden die Minimaltemperatur von -40°C auch im Inneren des Stacks erreicht wird. Durch die Temperaturmessungen an der Oberfläche der kathodenseitigen GDL innerhalb der jeweiligen Zellen konnte das Gefrieren des makroskopischen Wassers registriert werden. Dies ist gut anhand der Peaks bei der Abkühlung des Stacks zu sehen. Die erfassten Temperatursprünge kommen beim Gefrieren des innerhalb der Zellen vorliegenden Restwassers beim Wechsel des Aggregatzustands von flüssig zu fest und der damit verbundenen Freisetzung der Kristallisationswärme zustande.

In Abbildung 7.55 sind Temperatursprünge während den einzelnen FTW-Zyklen beim Absenken der Temperatur vergrößert dargestellt. Bei der Frostbelastung handelte es sich in diesem Fall um 3 zusammenhängende FTW-Zyklen ohne eine zwischenzeitliche Inbetriebnahme.

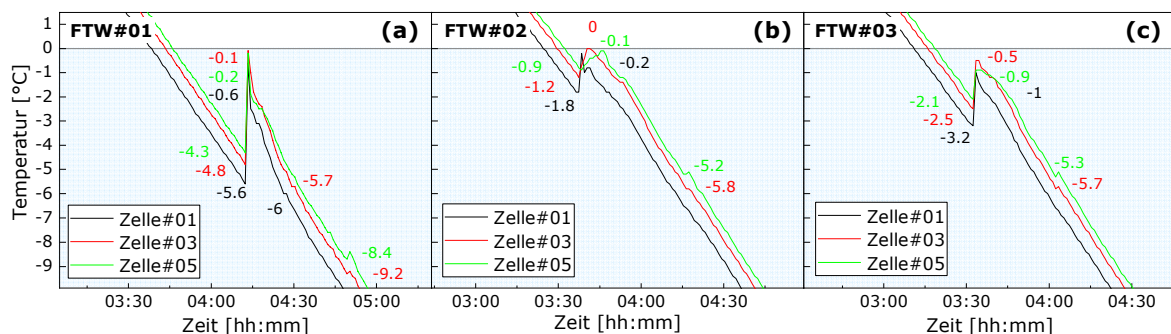


Abbildung 7.55: Temperaturmessungen (Ausschnitt) im unteren Drittel des Stacks (MEA-Typ B; GDE-System) während der Abkühlung; 3 aufeinanderfolgende FTW-Zyklen (a: 1. Zyklus; b: 2. Zyklus; c: 3. Zyklus) ohne zwischenzeitliche Inbetriebnahme

Die sichtbare Verschiebung der ausgeprägten Peaks zu höheren Temperaturen nach dem 2. (b) und dem 3. Zyklus (c) lässt den Schluss zu, dass es während der FTW-Belastung zu einer Umverteilung des vorliegenden Wassers gekommen ist. Somit befand sich das gefrierbare Wasser nach einer derartigen Temperaturbeaufschlagung an anderen Stellen innerhalb der Poren und Zwischenräume der MEA-Komponenten als es zu Beginn der Befrostung der Fall war. Die frostinduzierten Schadensbilder dieses MEA-Systems (Typ B) belegen auch eine mechanische Beeinträchtigung der Einzelschichten (vgl. Abschnitte 7.2.5 und 7.2.6), was ebenso eine Auswirkung auf die Gefrierpunktverschiebung hat (s. Abschnitt 3.1).

Des Weiteren wurden die kaum wahrnehmbaren jedoch während nahezu jeder Messung erfassten Temperatursprünge bei etwas tieferen Temperaturen festgestellt (s. Abbildung 7.55). Die Höhe der Peaks deutet auf eine sehr geringere Menge des vorliegenden gefrierbaren Wassers hin. Die verzeichneten Temperatursprünge sind auf die

⁷² ARALDITE 2015-1; Zweikomponentenklebstoff auf Epoxidharzbasis

unterschiedlichen Gefrierpunkte des innerhalb der einzelnen MEA-Schichten vorliegenden Wassers zurückzuführen. Der während des ersten FTW beobachtete Phasenübergang bei etwa -9.2 °C (a: Zelle#3) und -8.4 °C (a: Zelle#05) wurde bei den nachfolgenden Zyklen (b, c) nicht mehr in diesem Bereich registriert. Die Peaks zwischen etwa -5 °C und -6 °C waren jedoch weiterhin vorhanden. Dieser Effekt lässt sich ebenso mit den Wasserumverteilungen während der langsamen FTW-Belastung und den frostinduzierten Materialschäden erklären. Dies legt außerdem den Schluss nahe, dass auch die Anzahl der aufeinanderfolgenden Zyklen einen Einfluss auf den Schädigungsgrad hat.

Die vergleichbaren Phänomene wurden auch beim 5-zelligen Stack des gleichen MEA-Typs (B) mit der *in-plane* Ausrichtung der Isolierung beobachtet. Die Aufzeichnung der Temperatur erfolgte hierbei ebenso mittels TE im unteren Stackdrittel der mittleren Zelle (Zelle#03) an der Oberfläche der kathodenseitigen GDL. In Abbildung 7.56 ist ein Ausschnitt der Messungen im für dieses MEA-System relevanten Temperaturbereich zusammengefasst (s.o.). Dabei sind die ausgeprägten Temperatursprünge während der verschiedenen FTW-Zyklen beim Abkühlen des Stacks gegenübergestellt. In diesem Fall wurde der Stack mit einem FTW-Zyklus mit jeweils einer zwischenzeitlichen Inbetriebnahme belastet.

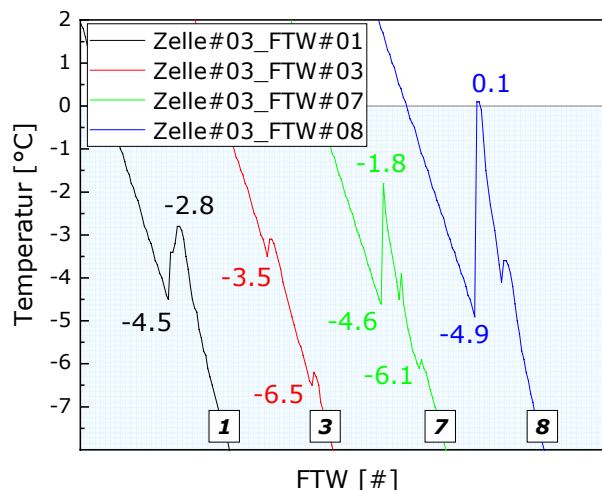


Abbildung 7.56: Temperaturmessungen (Ausschnitt) im unteren Stackdrittel (MEA-Typ B; Zelle#03) während der Abkühlung; TE im Stack an der Oberfläche der kathodenseitigen GDL; Belastungsintervall: 1 FTW-Zyklus mit jeweils einer zwischenzeitlichen Inbetriebnahme; losgelöst von der Zeitachse nebeneinander aufgetragen

Je nach Menge sowie Lage des nach dem Abschalten verbleibenden Restwassers wurden bis zu 3 Phasenübergänge erfasst. Anhand der Peakhöhe ist die steigende Menge des gefrierbaren Wassers mit der zunehmenden Anzahl der FTW-Zyklen abzuschätzen (vgl. FTW#01 und FTW#08). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass durch die frostinduzierte Beeinträchtigung der Materialstruktur der MEA-Materialien eine größere Menge des Restwassers nach der Inbetriebnahme innerhalb des Stacks zurückbleibt und bei weiterer Befrostung zu einer fortschreitenden Schädigung der Komponenten führt.

Außen am Stack angebrachte TE (MEA-Typ A)

Beim Stack mit der MEA-Typ A wurde die Temperatur während des Gefriervorgangs nicht im Inneren des Stacks, sondern außen an den BPHP (seitlich) im unteren Drittel (Zelle#03) gemessen. Dabei wurde der Stack mit 5 Zyklen pro FTW-Belastung beaufschlagt und in der Zwischenzeit betrieben. In Abbildung 7.57 sind die zugehörigen Temperaturkurven (Ausschnitt) für die einzelnen FTW-Zyklen der ausgewählten Intervalle wiedergegeben.

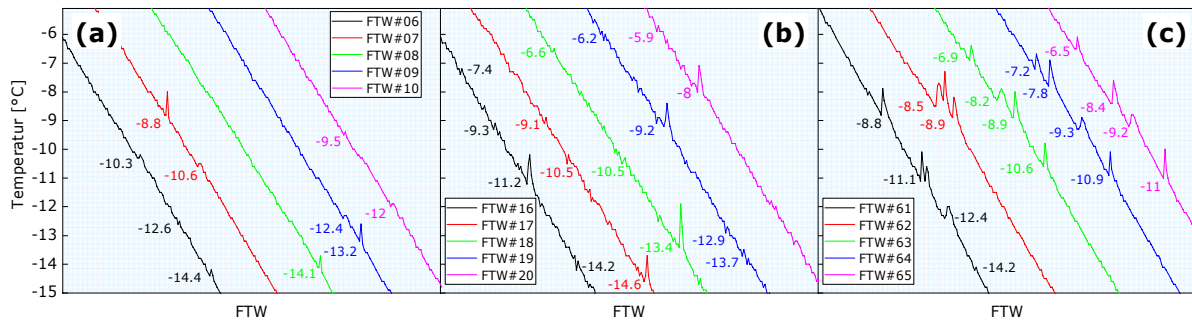


Abbildung 7.57: Temperaturmessungen (Ausschnitt) im unteren Stackdrittel (MEA-Typ A; Zelle#03) während der Abkühlung; Thermoelement außen an der BPHP (Ka); Belastungsintervall: 5 FTW-Zyklen mit zwischenzeitlicher Inbetriebnahme; (a): FTW#06 bis #10, (b): FTW#16 bis #20, (c): FTW#61 bis #65; losgelöst von der Zeitachse nebeneinander aufgetragen

Aufgrund der guten thermischen Leitfähigkeit des Compoundmaterials konnten auch auf diese Weise die Kristallisationspeaks registriert und somit die Eisbildung des im Stack verbleibenden Restwassers veranschaulicht werden. Es ist ersichtlich, dass auch bei diesem MEA-System (Typ A) das Restwasser zu unterschiedlichen Zeitpunkten gefriert. Außerdem deuten die Messungen auf eine mit der steigenden FTW-Anzahl größer werdende Menge des *gefrierbaren* Wassers hin. Dies ist in der obigen Abbildung anhand des qualitativen Vergleichs der Peaks bzw. deren Anzahl und Höhe bei den Temperaturkurven zu Beginn der Frostbelastung (a) und im späteren Stadium der Untersuchung (c) zu erkennen. Einer der Gründe für größere Wasseransammlungen lässt sich aus den bei der Schadensanalyse beobachteten Beeinträchtigung der PTFE-Schicht (s. Abbildung 7.23) und der damit verbundenen Verschlechterung des Wassermanagements des MEA-Systems ableiten. Darüber hinaus deutet die sich von einem zum nächsten Zyklus verändernde Position der Temperaturpeaks auf Wasserumverteilungen während der FTW-Belastung hin.

7.3.2 Einfluss der Ausrichtung der therm. Isolierung auf die Leistungsfähigkeit der 5-Zeller und Degradation der MEA-Komponenten (Typ A)

Zur Untersuchung des Einflusses der Ausrichtung der thermischen Isolierung auf die Leistungsfähigkeit der Stacks wurden ZBT-Standardstacks bestehend aus jeweils 5 Zellen (MEA-Typ A) verwendet. Diese wurden identisch aufgebaut und im Vorfeld der Frostbelastung hinsichtlich ihres Leistungsverhaltens konditioniert. Anschließend wurden die Prüflinge mit einer thermischen Isolierung unterschiedlicher Ausrichtung versehen und einer FTW-Belastung in der Klimakammer unterzogen (vgl. Abschnitt 6.1). Durch diese Variation sollte die Richtung des Wärmetransports und dadurch die Wassertransporte bzw. -umverteilungen innerhalb der Materialien beeinflusst werden, welche wiederum eine Auswirkung auf die Frostschädigung der MEA-Komponenten haben. Die Stacks wurden mit 5 Zyklen pro Intervall mit einer zwischenzeitlichen Inbetriebnahme für insgesamt 35 FTW beaufschlagt. In Abbildung 7.58 sind die UI-Kennlinien für die Prüflinge im konditionierten Zustand (schwarz) und nach einer FTW-Belastung von 35 Zyklen (rot) gegenübergestellt. In beiden Fällen konnte eine sichtbare Leistungsabnahme registriert werden.

7.3 Einfluss der Ausrichtung der thermischen Isolierung während der FTW-Belastung

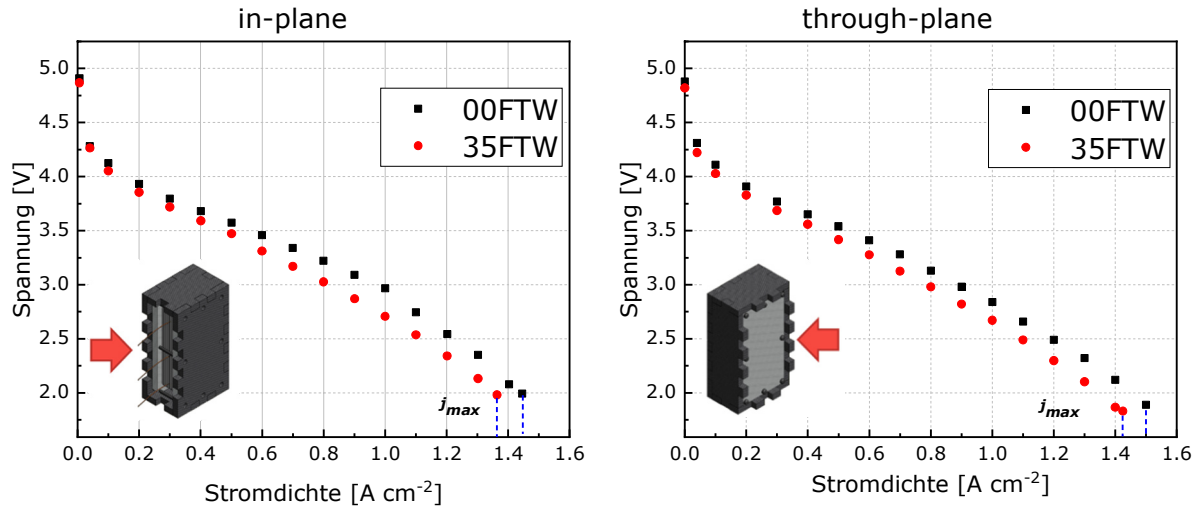


Abbildung 7.58: UI-Kennlinien der Stacks (5-Zeller) mit MEA-Typ A im eingefahrenen Zustand (schwarz) und nach 35 FTW-Zyklen (rot); links: in-plane Ausrichtung der Isolierung; rechts: through-plane Ausrichtung der Isolierung; Stöchiometrie An/Ka: 2/2; $T_{\text{Betrieb}} = 70^{\circ}\text{C}$; RH (An/Ka): 100%; $p_{\text{Betrieb}} = \text{Umgebung}$

Die zugehörige Spannungsabnahme aus den charakteristischen Bereichen der UI-Kennlinie nach unterschiedlichen FTW-Zyklen ist in Abbildung 7.59 dargestellt. Die Ermittlung der Werte für die Stacks in den frostbelasteten Zuständen erfolgte hierbei bezogen auf den eingefahrenen Zustand des jeweiligen Prüflings.

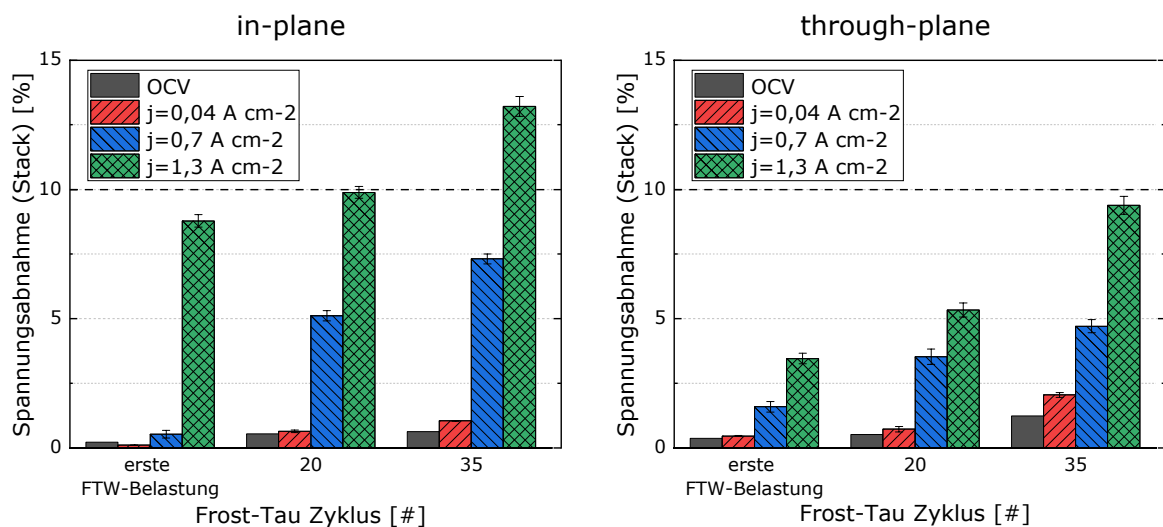


Abbildung 7.59: Spannungsabnahme für die Stacks (5-Zeller) mit MEA-Typ A bei verschiedenen Stromdichten aus unterschiedlichen Bereichen der UI-Kennlinie (OCV; elektrokinetisch: $0,04 \text{ A cm}^{-2}$; ohmsch: $0,7 \text{ A cm}^{-2}$; $1,3 \text{ A cm}^{-2}$) in den einzelnen Stadien der FTW-Belastung; links: in-plane Ausrichtung der Isolierung; rechts: through-plane Ausrichtung der Isolierung

Aus dieser Darstellung lässt sich eine stärkere Spannungsabnahme bei der *in-plane* Variante der thermischen Isolierung ableiten. Dies ist deutlich bereits anhand der Werte im ohmschen Bereich der UI-Kennlinie und insbesondere bei der Stromdichte von $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ zu erkennen. Außerdem wurden bei diesem Stack höhere Leistungseinbußen zu einem früheren Zeitpunkt verzeichnet, wobei bereits nach dem ersten FTW-Intervall (5 Zyklen) ein etwa 8%-iger Spannungsabfall bei einer Stromdichte von $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ ermittelt werden

konnte. Eine vergleichbare Spannungsabnahme in demselben Betriebspunkt wurde bei dem Prüfling mit *through-plane* Ausrichtung der Isolierung erst nach 35 FTW festgestellt.

Zur Veranschaulichung der Auswirkung der thermischen Isolierung auf die einzelnen Zellen im Stack bzw. auf deren Position während der Frostbelastung wurden die Werte für die Differenz der Zellspannungen vor und nach der FTW-Belastung für die 5 Zellen der Stacks berechnet (vgl. Abschnitt 7.1.1). Diese sind in Abbildung 7.60 für die Stromdichte $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ und $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass die einzelnen Zellen verschiedene Degradationsgrade aufweisen. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Restwassermenge, die innerhalb der einzelnen Zellen und somit auch der betroffenen MEA-Komponenten nach dem Abschalten der Stacks zurückbleibt, erklären. Der Grund dafür sind die abweichenden Bedingungen in den Einzelzellen, die sich infolge der Zellposition im Stack ergeben (Randzellen; mittlere Zellen) und eine Auswirkung auf den Wasserhaushalt der Zelle haben.

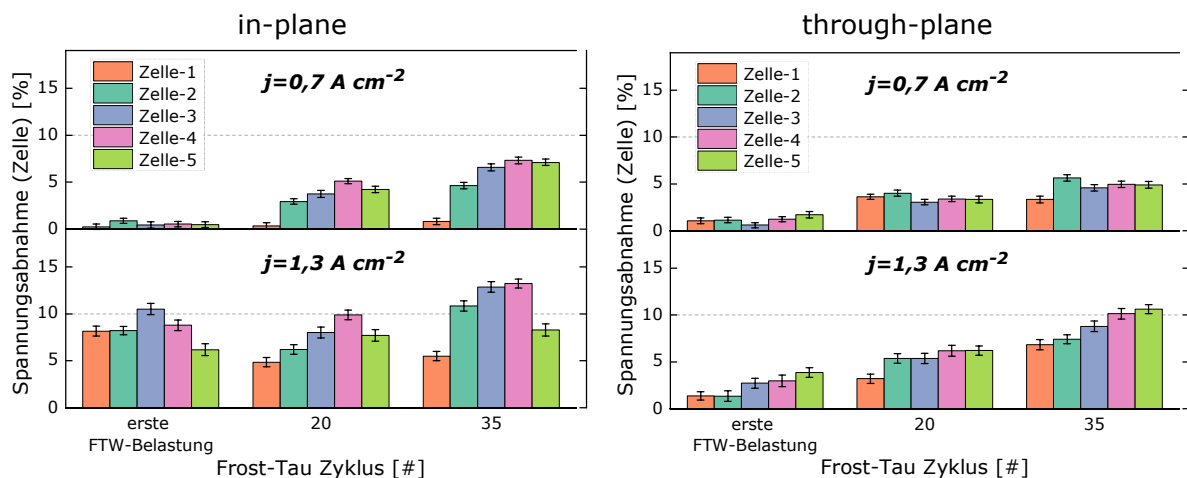


Abbildung 7.60: Spannungsabnahme der Einzelzellen bei $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ (obere Reihe) und $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ (untere Reihe) in unterschiedlichen Stadien der FTW-Belastung *links: in-plane* Ausrichtung der Isolierung; *rechts: through-plane* Ausrichtung der Isolierung

Beim *in-plane* isolierten Stack, wobei die Frost- bzw. Taufront gleichzeitig über alle Zellen hineinwandert, wurde der niedrigste Spannungsabfall bei den Randzellen (1; 5), welche direkt an den Stromabnehmern anliegen, registriert. Dies ist gut nach 35 FTW-Zyklen bei einer Stromdichte von $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ sichtbar. Dabei konnte bei den restlichen Zellen eine Zellspannung erfasst werden, die 10% unter der im eingefahrenen Zustand lag.

Beim *through-plane* isolierten Prüfling erfolgte der Frostangriff von der Seite der 5. Zelle. Insbesondere bei einer Stromdichte von $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ lässt sich hier eine Tendenz hinsichtlich des Spannungsabfalls und der Entfernung der Einzelzellen von der Angriffsseite erkennen. Dabei konnte festgehalten werden, dass je näher sich die Zelle zur Frostangriffsseite befindet, desto höher scheint ihr Leistungsabfall zu sein. Eine der Ursachen dafür sind die unterschiedlichen Verweilzeiten der Einzelzellen bei der Minimaltemperatur, wie dies bereits mittels der aufgezeichneten Temperaturprofile abgeleitet werden konnte (vgl. Abbildung 7.54). Somit bleibt die Zelle 5 im Vergleich zur Zelle 1 etwas länger der extremen Umgebung in der Klimakammer ausgesetzt, wodurch wiederum eine stärkere Frostschädigung der MEA-Komponenten zu erwarten ist. Dies korreliert gut mit den IR-Screening-Untersuchungen, wobei Membranlöcher innerhalb der frostbelasteten MEAs, die sich am nächsten zur Frostangriffsseite befanden, registriert wurden. Die IR-Aufnahmen für die einzelnen Zellen des *through-plane* isolierten Stacks sind in Abbildung 7.61 wiedergegeben. Anhand der Hotspots sind hierbei die Löcher und deren Position bei den Zellen #3, #4 und #5 deutlich zu sehen.

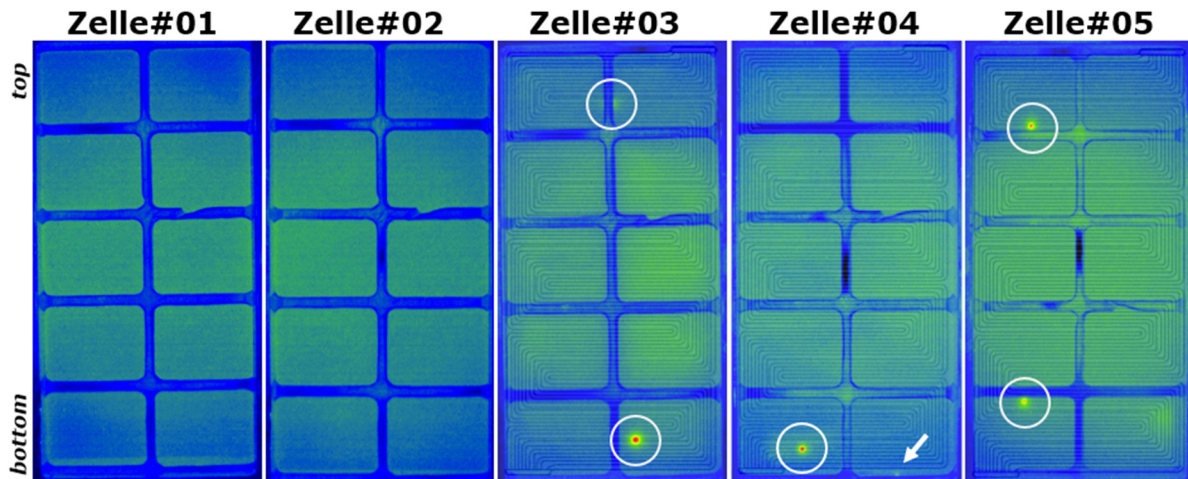


Abbildung 7.61: IR-Screening Aufnahmen frostbelasteter MEAs (Typ A) nach 35 FTW-Zyklen; therm. Isolierung (Ausrichtung): through-plane

Bei den MEAs aus dem *in-plane* isolierten Prüfling konnten ebenso nach 35 FTW-Zyklen Membranlöcher erfasst werden. Die zugehörigen IR-Aufnahmen sind in Abbildung 7.62 gegenübergestellt. Auch hier sind bei den MEAs der Zelle #3 und #5 sichtbare Hotspots zu erkennen. Zudem fällt auf, dass sich alle Undichtigkeiten innerhalb der Membran auf der Seite des Frostangriffs befinden. Diese Feststellung lässt schlussfolgern, dass es in diesem Bereich der MEA zu einer höheren Frostschädigung der Einzelmaterialien gekommen ist.

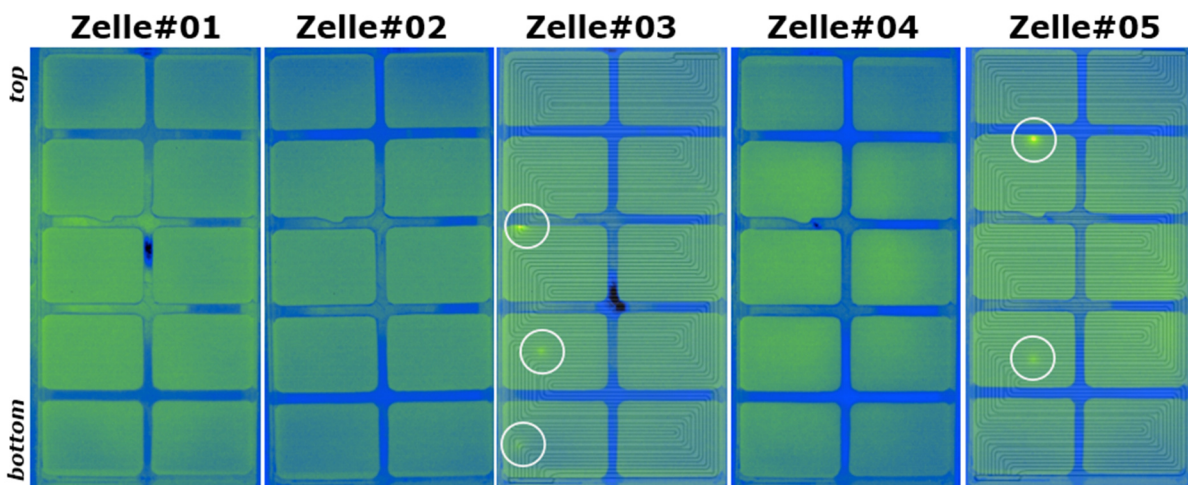


Abbildung 7.62: IR-Screening Aufnahmen frostbelasteter MEAs (Typ A) nach 35 FTW-Zyklen; therm. Isolierung (Ausrichtung): in-plane

Grundsätzlich wurden bei diesem MEA-Typ die meisten Membranlöcher im unteren Drittel der MEAs verzeichnet (vgl. IR-Abbildungen oben). Ähnlich den Stacks mit MEA-Typ B, konnten auch hier beim Auseinanderbauen größere Restwassermengen innerhalb der Kanäle der anliegenden, kathodenseitigen BPHP beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass größere Wasseransammlungen in diesen Bereichen einen stärkeren Einfluss auf die frostinduzierte Degradation der anliegenden MEA-Materialien haben (s. auch optische Untersuchungen in Abschnitt 7.2).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Angriffsrichtung während der Frostbelastung das Leistungsverhalten und die Degradation der MEA-Materialien auf

unterschiedliche Weise beeinflusst. Dabei konnten stärkere Leistungseinbußen beim 5-Zeller Stack mit der *in-plane* Variation der thermischen Isolierung nachgewiesen werden. Dies deutet auf einen schärferen Frostangriff bei der Verwendung dieser Ausrichtung der Isolierung hin. Als eine der Ursachen dafür kommt eine verstärkte Eisbildung und demnach auch ein erhöhter Schädigungsgrad der MEA-Komponenten in der unmittelbaren Nähe der Frostangriffsseite in Frage. Die häufig registrierten Undichtigkeiten innerhalb der frostbelasteten Membranen in diesem Bereich unterstützen diese Aussage.

Außerdem konnten bei beiden frostbelasteten Stacks unterschiedliche Degradationsgrade der Einzelzellen in Abhängigkeit von deren Position und der Ausrichtung der Isolierung festgestellt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Das Gefrieren von Wasser innerhalb poröser Medien kann infolge der Eisbildung eine Änderung der Materialstruktur hervorrufen. Da bei PEMBZ nach dem Abschalten eine gewisse Restwassermenge insbesondere innerhalb der porösen MEA-Komponenten zurückbleibt, erfüllen diese die Voraussetzungen für eine mögliche Schädigung im Falle einer Frostbelastung. Dadurch kann es zu einer Beschleunigung der naturgemäßen Degradation der betroffenen Einzelmaterialien kommen und somit die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle reduziert werden.

Aus den Vorgaben des DOE lässt sich ableiten, dass Brennstoffzellen und ihre Materialien ein wiederholtes Absenken auf Minustemperaturen von bis zu -40°C unbeschadet und ohne einen signifikanten Leistungsabfall überstehen sollten. Derzeit existiert jedoch kein allgemein anerkanntes Prüfverfahren, das eine Beurteilung der Frostbeständigkeit von PEMBZ bzw. ihrer Einzelkomponenten erlaubt. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur zahlreiche Frostprüfungen mit zum Teil stark voneinander abweichenden Randbedingungen, was sich wiederum in einer großen Varianz der Untersuchungsergebnisse widerspiegelt und die Ableitung der zugrunde liegenden Schadensmechanismen erschwert. Somit ist auf diesem Gebiet noch weiterer Forschungsbedarf gegeben.

Unter Berücksichtigung des aktuellen Theorie- und Forschungsstandes wurden in dieser Arbeit die Einflüsse einer *zyklischen Frost-Tau-Wechselbelastung* auf die Leistungsfähigkeit und Degradation von Membran-Elektroden-Einheiten und deren Einzelkomponenten untersucht. Das Ziel hierbei war ein besseres Verständnis über die frostinduzierten Schadensmechanismen und -phänomene zu gewinnen. Verwendet wurden dabei MEA-Materialien und Materialsysteme neuerer sowie älterer Generation. Diese wurden zunächst in ZBT-Standardstacks (1; 5 Zellen) verbaut und nach erfolgter Inbetriebnahme unter gleichen Randbedingungen einer wiederholten Frostbelastung in der Klimakammer unterzogen. Zur Beschleunigung der schädigenden Wirkung der frostinduzierten Einflüsse wurden die Parameter der Klimakammer so gewählt, dass ein Worst-Case-Szenario dargestellt werden konnte. Dabei sind in erster Linie eine Minimaltemperatur von -40°C und eine langsame Abkühl-/Auftaurate von 10 K/h zu nennen. Die letztere begünstigt die Wassertransporte während der FTW-Belastung wodurch größere Wasseransammlungen entstehen und somit infolge der Eisbildung stärkere Schädigung der MEA-Materialien zu erwarten ist. Zusätzlich, zur Sicherstellung einer maximalen Restwassermenge nach dem Abschalten der Stacks, wurde bewusst auf ein Spülen der Zellen mit trockenem Gas verzichtet, wodurch sich darin eine große Menge an Produktwasser gemäß der letzten Betriebstemperatur befindet. Die Bewertung der Auswirkung der FTW Belastung erfolgte mittels *in situ* Analyse der Stacks (UI-Kennlinie, CV, EIS) und der *ex situ* Analyse der MEA-Materialien (optisch, Hg-Porosimetrie). Um die frostinduzierten Schäden von den herstellungs- und betriebsbedingten Defekten trennen zu können, wurden neben der Untersuchung der Einzelmaterialien im Ausgangszustand auch die MEA-Komponenten aus den identisch aufgebauten und betriebenen, jedoch unbefrosteten Referenzstacks analysiert und bewertet.

Bei allen frostbelasteten Stacks aus den verschiedenen innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Messreihen wurde eine Leistungsabnahme mit steigender Anzahl an FTW-Zyklen registriert. Dieser Trend war bei den MEA-Materialien der älteren Generation deutlich ausgeprägter im Vergleich zu den Materialsystemen des aktuellen Stands der Technik. Bei den letzteren konnte grundsätzlich eine bessere Frostbeständigkeit der Einzelmaterialien nachgewiesen werden.

Mittels EIS-Messungen wurde eine negative Auswirkung der FTW-Belastung hauptsächlich auf die porösen, kathodenseitigen MEA-Komponenten verzeichnet. Dies konnte aus den steigenden Werten der Ladungsdurchtrittswiderstände und der zugehörigen Diffusionswiderstände abgeleitet werden.

Weitere Informationen hinsichtlich des Degradationsverhaltens der MEAs wurden mittels CV-Messungen an den Einzelzellern gewonnen. Dabei konnte bei allen untersuchten MEAs eine Abnahme der ECSA mit der steigenden Anzahl an FTW-Zyklen beobachtet werden. Besonders signifikant war hierbei jedoch die schädigende Auswirkung der Frostbelastung auf die MEAs der älteren Generation (GDE-System), wobei neben einer starken Abnahme der ECSA, häufig auch eine erhöhte Wasserstoffpermeation festgestellt wurde. Letztere ist auf Undichtigkeiten des Membranmaterials (Loch) zurückzuführen und gehörte bei dieser MEA zu den typischen Schadensbildern.

Bei der *ex situ* Analyse der MEA Materialien konnten mittels Mikroskopie (REM, konfokal), IR-Screening und Hg-Porosimetrie weitere wichtige Hinweise zur Aufschlüsselung der frostinduzierten Einflüsse auf die Änderung der Materialeigenschaften gesammelt werden. Dabei wurden die charakteristischen Merkmale und Schadensbilder der Einzelmateriale in unterschiedlichen Zuständen erfasst, gegenübergestellt und bewertet. Diese konnten weiterhin mit den *in situ* aufgenommenen Messdaten in Zusammenhang gebracht werden, wobei sich gute Korrelationen ergaben. Daraus wiederum ließen sich die Ursachen für die frostinduzierte Degradation ableiten.

Die meisten frostinduzierten Materialschäden konnten bei den kathodenseitigen MEA-Komponenten im unteren Stackdrittel registriert werden. Diese Feststellung wurde auf die vertikale Aufstellung der Stacks und die damit verbundenen gravitationsbedingten Wasseransammlungen in diesem Bereich zurückgeführt.

Bei den verwendeten GDL-Materialien der neueren Generation wurden unterschiedliche Auswirkungen der FTW-Belastung auf die Degradation der Porensysteme beobachtet. Insbesondere bei dem makroporösen Substrat, bei dem aufgrund der größeren mittleren Porendurchmesser eine Eisbildung bei höheren Temperaturen erwartet wird, konnte eine Veränderung verzeichnet werden. Bei dem kohlenstoffpapier-basierten Material spiegelte sich diese in einer Porenaufweitung und der Zunahme des zugänglichen Porenvolumens wider. Das alternative, kohlenstoffvlies-basierte Material mit einer deutlich kleineren mittleren Porengröße wies hierbei eine sehr gute Frostbeständigkeit auf, wobei erst nach einer hohen Anzahl an FTW-Zyklen (65 FTW) eine nur leichte Abnahme des Porenraums registriert wurde.

Bei der Kombination des gewählten CCM-Systems mit den verwendeten GDL-Materialien konnte in beiden Fällen eine Beeinträchtigung der Haftfestigkeit der kathodenseitigen CL innerhalb der Kanalbereiche infolge der Frostbelastung beobachtet werden. Dieses Degradationsverhalten konnte auf die im Ausgangszustand des Schichtsystems erfassten Hohlräume zwischen der Membran und der CL und die damit verbundenen größeren Wasseransammlungen in diesen Bereichen zurückgeführt werden. Sowohl das Schwind- und Quellverformungen des Membranmaterials während der FTW-Belastung als auch seine temperaturabhängige Wasseraufnahmekapazität tragen zu diesem Schadensmechanismus bei.

Durch die Verwendung der MEA der älteren Generation konnten neben der Erfassung der zahlreichen, für dieses Materialsystem charakteristischen, Schadensbilder auch die unterschiedlichen Schadensgrade der in der Arbeit untersuchten MEAs veranschaulicht werden. Dabei ist der Entwicklungsfortschritt bei BZ-Materialien im Hinblick auf deren Frostbeständigkeit deutlich erkennbar.

Durch die Anwendung des im Rahmen des Forschungsvorhabens mit dem Förderkennzeichen 18224N am ZBT entwickelten experimentellen Ansatzes zur Untersuchung der Frostbeständigkeit von PEMBZ und ihren Komponenten konnten in dieser

Arbeit neue Erkenntnisse über die frostinduzierte Schädigung von Membran-Elektroden-Einheiten in Form von den charakteristischen, komponentenspezifischen Schadensbildern exemplarisch präsentiert werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollten neben der Erweiterung des aktuellen Kenntnisstandes im Bereich frostinduzierter Einflüsse bei MEA-Systemen und ihren Einzelkomponenten auch Anregungen zu weiterer Forschung - insbesondere mit dem Ziel der Entwicklung einer standardisierten und anwendungsrelevanten Prüfmethode zur Bewertung der Frostbeständigkeit von BZ-Materialien – bieten sowie ihre Notwendigkeit unterstreichen. Mit einem derartigen Prüfverfahren wäre beispielsweise die Einführung von Schadensklassen oder Ratings der BZ-Materialien auf Basis ihrer Frostbeständigkeit denkbar. Dies wiederum würde eine Identifizierung frostresistenter Materialien bzw. Materialsysteme für die entsprechend relevanten BZ-Anwendungen ermöglichen.

Darüber hinaus bieten die erarbeiteten Ergebnisse und Beobachtungen wertvolle Hinweise für die Weiterentwicklung der Materialien bzw. Materialverbundsysteme unter dem Aspekt der Verbesserung deren Frostbeständigkeit. Hier ist beispielsweise die Optimierung des zugänglichen Porenraums der relevanten Komponenten oder die erforderliche Beseitigung bzw. Verringerung von herstellungsbedingten Defekten (z.B. CCM: Hohlräume zwischen den Schichten) zu nennen. Außerdem können die abgeleiteten Erkenntnisse für die Entwicklung oder Optimierung von präventiven Maßnahmen zur Gewährleistung eines frostsicheren Zustandes von PEMBZ nach dem Abschalten verwendet werden. Insbesondere können hier Spülprozeduren zur Reduzierung der Restwassermenge erwähnt werden.

Zwar konnten im Rahmen der Arbeit wertvolle Erkenntnisse im Hinblick auf die im Inneren der MEA-Materialien ablaufenden Prozesse während wiederkehrender Gefrier- und Tauphasen gewonnen werden, allerdings zur Erarbeitung eines umfassenden Verständnisses der äußerst komplexen, frostinduzierten Degradationsmechanismen bei BZ-Materialien sowie deren Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der PEMBZ sind zukünftig noch weitere Untersuchungen erforderlich. Die Entwicklung und Erprobung neuer Messmethoden und Techniken zur Verbesserung der Diagnostik von BZ-Komponenten insbesondere während der Frostbelastung (in situ) können dabei der Aufschlüsselung der zugrunde liegenden Schadensphänomene beitragen. Dies erfordert weitere intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet.

Literaturverzeichnis

1. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), Klimaschutz in Zahlen: der Sektor Verkehr (2019), https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutz_zahlen_2019_fs_verkehr_de_bf.pdf. Accessed 10 July 2020
2. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), Der Klimaschutzplan 2050 – Die deutsche Klimaschutzlangfriststrategie (2017), <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/klimaschutzplan-2050>. Accessed 9 July 2020
3. M. Robinius, J. Linßen, T. Grube, M. Reuß, P. Stenzel, *Comparative Analysis of Infrastructures: Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles* (2018), https://juser.fz-juelich.de/record/842477/files/Energie_Umwelt_408_NEU.pdf. Accessed 9 July 2020
4. Hyundai Motor Deutschland GmbH, Der Hyundai NEXO, https://www.hyundai.de/modelle/nexo/?hyucampaign=KMP-01590-R7G0&ds_rl=1245238&gclid=Cj0KCQiApILhBRD1ARIsAOXWTzt5bKxUZ4gFwCi1QGPvUjz3Bvki. Accessed 9 July 2020
5. H2 MOBILITY Deutschland GmbH & Co. KG, Wir bauen das Tankstellennetz der Zukunft., <https://h2.live/h2mobility>. Accessed 9 July 2020
6. U.S. Department Of Energy, *Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research* (2016)
7. J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (Springer London, London, 2008)
8. R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals* (John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2016)
9. P. Kurzweil, in *Brennstoffzellentechnik*, ed. by P. Kurzweil (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2016), p. 17
10. P. Kurzweil (ed.), *Brennstoffzellentechnik* (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2016)
11. Watkins, David S., Kenneth W. Dircks, and Danny G. Epp., Patent US Patent 5,108,849
12. Woodman, A. S., Jayne, K. D., Anderson, E. B., & Kimble, M. C., AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY INC., 717 (1999)
13. J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *Journal of Power Sources* (2008) doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.006
14. S.J. Peighambaridoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.017
15. F.G. James C.D., Patent US Patent 3,282,875
16. K.A. Mauritz, R.B. Moore, *Chemical reviews* (2004) doi:10.1021/cr0207123
17. A. Kusoglu, A.Z. Weber, *Chemical reviews* (2017) doi:10.1021/acs.chemrev.6b00159
18. W. Grot, *Fluorinated Ionomers* (Elsevier2011)
19. K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, J. Maier, *Journal of Power Sources* (2008) doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.011
20. T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1981) doi:10.1002/pol.1981.180191103
21. W.Y. Hsu, T.D. Gierke, *Journal of Membrane Science* (1983) doi:10.1016/S0376-7388(00)81563-X
22. K.A. Page, B.W. Rowe, K.A. Masser, A. Faraone, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2014) doi:10.1002/polb.23457
23. K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1982) doi:10.1002/anie.198202082
24. W.J. Hogarth, J.C. Diniz da Costa, G.Q. Lu, *Journal of Power Sources* (2005) doi:10.1016/j.jpowsour.2004.11.020
25. N. Agmon, *Chemical Physics Letters* (1995) doi:10.1016/0009-2614(95)00905-J
26. K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chemical reviews* (2004) doi:10.1021/cr020715f
27. M.A. Hickner, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2012) doi:10.1002/polb.22381
28. K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.* (1996) doi:10.1021/cm950192a
29. K. Kreuer, *Solid State Ionics* (1997) doi:10.1016/S0167-2738(97)00082-9
30. L. Maldonado, J.-C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin, *Journal of Membrane Science* (2012) doi:10.1016/j.memsci.2011.10.014
31. S. Kim, M.M. Mench, *Journal of Power Sources* (2007) doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.111
32. H. Zhang, P.K. Shen, *Chemical reviews* (2012) doi:10.1021/cr200035s
33. K.D. Baik, B.K. Hong, M.S. Kim, *Renewable Energy* (2013) doi:10.1016/j.renene.2013.01.046
34. P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, *Carbon* (2014) doi:10.1016/j.carbon.2014.04.005
35. S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze, *Journal of Power Sources* (2009) doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.073
36. Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chemical Society reviews* (2015) doi:10.1039/C4CS00484A
37. G.S. Tasic, S.S. Miljanic, M.P. Marceta Kaninski, D.P. Saponjic, V.M. Nikolic, *Electrochemistry Communications* (2009) doi:10.1016/j.elecom.2009.09.003
38. B.N. Popov, S. Park, J.-W. Lee, in *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells*, ed. by T. Maiyalagan, V.S. Saji (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017), p. 489

39. L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, *Journal of Power Sources* (2009) doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.005
40. Y. Lee, B. Kim, Y. Kim, X. Li, *Journal of Power Sources* (2011) doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.028
41. F. Lopicque, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet, Y. Thomas, *Journal of Power Sources* (2016) doi:10.1016/j.jpowsour.2016.10.037
42. S. Park, J.-W. Lee, B.N. Popov, *Journal of Power Sources* (2008) doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.055
43. J.H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviany, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2009) doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.002
44. M.S. Wilson, Patent US 5234777, 1993
45. H. Zhang, X. Wang, J. Zhang, J. Zhang, in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, ed. by J. Zhang (Springer London, London, 2008), p. 889
46. Y.-G. Chun, C.-S. Kim, D.-H. Peck, D.-R. Shin, *Journal of Power Sources* (1998) doi:10.1016/S0378-7753(97)02792-4
47. E.H. Majlan, D. Rohendi, W. Daud, T. Husaini, M.A. Haque, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2018) doi:10.1016/j.rser.2018.03.007
48. A. Ozden, S. Shahgaldi, X. Li, F. Hamdullahpur, *Applied Energy* (2019) doi:10.1016/j.apenergy.2019.01.136
49. Q. Yan, H. Toghiani, Y.-W. Lee, K. Liang, H. Causey, *Journal of Power Sources* (2006) doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.075
50. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* (1994) doi:10.1351/pac199466081739
51. N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande, C. Larchet, L. Dammak, M. Fomenko, Y. Volfkovich, *Advances in colloid and interface science* (2017) doi:10.1016/j.cis.2017.05.007
52. G. Xie, T. Okada, *Faraday Trans.* (1996) doi:10.1039/ft9969200663
53. G. Gebel, *Polymer* (2000) doi:10.1016/S0032-3861(99)00770-3
54. K.-D. Kreuer, G. Portale, *Adv. Funct. Mater.* (2013) doi:10.1002/adfm.201300376
55. J. Divisek, *J. Electrochem. Soc.* (1998) doi:10.1149/1.1838699
56. S. von Kraemer, A.I. Sagidullin, G. Lindbergh, I. Furó, E. Persson, P. Jannasch, *Fuel Cells* (2008) doi:10.1002/face.200800010
57. N.A. Kononenko, M.A. Fomenko, Y.M. Volfkovich, *Advances in colloid and interface science* (2015) doi:10.1016/j.cis.2014.07.009
58. H.M. Yu, J.O. Schumacher, M. Zobel, C. Hebling, *Journal of Power Sources* (2005) doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.069
59. H.M. Yu, C. Ziegler, M. Oszcipok, M. Zobel, C. Hebling, *Electrochimica Acta* (2006) doi:10.1016/j.electacta.2005.06.036
60. M. Eikerling, *J. Electrochem. Soc.* (2006) doi:10.1149/1.2160435
61. M. Uchida, *J. Electrochem. Soc.* (1995) doi:10.1149/1.2048477
62. S. Holdcroft, *Chem. Mater.* (2014) doi:10.1021/cm401445h
63. T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, *ACS applied materials & interfaces* (2010) doi:10.1021/am900600y
64. M.B. Sassin, Y. Garsany, R.W. Atkinson, R. Hjelm, K.E. Swider-Lyons, *International Journal of Hydrogen Energy* (2019) doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.194
65. N. Macauley, R.W. Lujan, D. Spornjak, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, K. More, R.L. Borup, R. Mukundan, J. Electrochem. Soc. (2016) doi:10.1149/2.0191613jes
66. K. Jiao, X. Li, *Progress in Energy and Combustion Science* (2011) doi:10.1016/j.pecs.2010.06.002
67. M.H. Shojaeefard, G.R. Molaeimanesh, M. Nazemian, M.R. Moqaddari, *International Journal of Hydrogen Energy* (2016) doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.179
68. J. Xie, K.L. More, T.A. Zawodzinski, W.H. Smith, *J. Electrochem. Soc.* (2004) doi:10.1149/1.1796991
69. A. Ozden, S. Shahgaldi, X. Li, F. Hamdullahpur, *Progress in Energy and Combustion Science* (2019) doi:10.1016/j.pecs.2019.05.002
70. I.V. Zenyuk, D.Y. Parkinson, L.G. Connolly, A.Z. Weber, *Journal of Power Sources* (2016) doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.020
71. J. Park, H. Oh, Y.I. Lee, K. Min, E. Lee, J.-Y. Jyoung, *Applied Energy* (2016) doi:10.1016/j.apenergy.2016.02.132
72. S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources* (2004) doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.055
73. H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, *Journal of Power Sources* (2008) doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.068
74. X.L. Wang, H.M. Zhang, J.L. Zhang, H.F. Xu, Z.Q. Tian, J. Chen, H.X. Zhong, Y.M. Liang, B.L. Yi, *Electrochimica Acta* (2006) doi:10.1016/j.electacta.2006.01.048
75. J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.A. Ioannidis, M.D. Pritzker, Y.M. Volfkovich, A. Sakars, *Journal of Power Sources* (2006) doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.086
76. M.V. Williams, E. Begg, L. Bonville, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* (2004) doi:10.1149/1.1764779
77. U. Pasaogullari, C.-Y. Wang, K.S. Chen, *J. Electrochem. Soc.* (2005) doi:10.1149/1.1938067

78. R.W. Atkinson, Y. Garsany, B.D. Gould, K.E. Swider-Lyons, I.V. Zenyuk, ACS Appl. Energy Mater. (2018) doi:10.1021/acsaem.7b00077
79. S. Bose, T. Kuila, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K. Lau, J.H. Lee, Progress in Polymer Science (2011) doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003
80. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima, N. Iwashita, Chemical reviews (2007) doi:10.1021/cr050182l
81. Y. Wang, D.F. Ruiz Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher, Materials Today (2020) doi:10.1016/j.mattod.2019.06.005
82. M. Pineri, G. Gebel, R.J. Davies, O. Diat, Journal of Power Sources (2007) doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.037
83. Z.-B. Wang, P.-J. Zuo, Y.-Y. Chu, Y.-Y. Shao, G.-P. Yin, International Journal of Hydrogen Energy (2009) doi:10.1016/j.ijhydene.2009.03.045
84. R.L. Borup, A. Kusoglu, K.C. Neyerlin, R. Mukundan, R.K. Ahluwalia, D.A. Cullen, K.L. More, A.Z. Weber, D.J. Myers, Current Opinion in Electrochemistry (2020) doi:10.1016/j.coelec.2020.02.007
85. S.C. Ball, B. Theobald, D. Thompsett, S. Hudson, ECS Trans. (2006) doi:10.1149/1.2214550
86. T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama, K. Yasuda, Journal of Power Sources (2006) doi:10.1016/j.jpowsour.2005.10.111
87. C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, Electrochem. Solid-State Lett. (2005) doi:10.1149/1.1896466
88. M.L. Perry, T. Patterson, C. Reiser, ECS Trans. (2006) doi:10.1149/1.2356198
89. H. Schulenburg, B. Schwanitz, N. Linse, G.G. Scherer, A. Wokaun, J. Krbanjevic, R. Grothausmann, I. Manke, J. Phys. Chem. C (2011) doi:10.1021/jp203016u
90. R. Borup, 2018 Annual Merit Review Proceedings, https://www.hydrogen.energy.gov/annual_review18_fuelcells.html
91. A. Kneer, J. Jankovic, D. Susac, A. Putz, N. Wagner, M. Sabharwal, M. Secanell, J. Electrochem. Soc. (2018) doi:10.1149/2.0271806jes
92. H.H. Wang, H. Li, X.-Z. Yuan, PEM fuel cell failure mode analysis (Taylor & Francis, Boca Raton, 2012)
93. J. Xie, D.L. Wood, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov, R.L. Borup, J. Electrochem. Soc. (2005) doi:10.1149/1.1830355
94. D. Natarajan, T. van Nguyen, AIChE J. (2005) doi:10.1002/aic.10545
95. A.-K. Srouji, M.M. Mench, in Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation (Elsevier2012), p. 293
96. J. Zhao, X. Li, Energy Conversion and Management (2019) doi:10.1016/j.enconman.2019.112022
97. E. Schenk, E&G Quaternary Sci. J. (1955) doi:10.3285/eg.06.1.18
98. J. Thomson, Trans. R. Soc. Edinb. (1849) doi:10.1017/S0080456800022493
99. J. Ehlers, in Das Eiszeitalter, ed. by J. Ehlers (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2011), p. 185
100. S. Palecki, Hochleistungsbeton unter Frost-Tau-Wechselbelastung, 1st edn. (Cuvillier, Göttingen, 2006)
101. R. Eligehausen (ed.), Werkstoffe im Bauwesen - Theorie und Praxis (ibidem-Verl., Stuttgart, 1999)
102. A.Z. Weber, R.L. Borup, R.M. Darling, P.K. Das, T.J. Dursch, W. Gu, D. Harvey, A. Kusoglu, S. Litster, M.M. Mench, R. Mukundan, J.P. Owejan, J.G. Pharoah, M. Secanell, I.V. Zenyuk, J. Electrochem. Soc. (2014) doi:10.1149/2.0751412jes
103. J. Stark, B. Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013)
104. W. Thomson, Philosophical magazine, 123 (1850)
105. G.J. Willard, Scientific Papers of J. Willard Gibbs (Forgotten Books)
106. M.J. Setzer (1976)
107. M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud, Thermochemica Acta (1977) doi:10.1016/0040-6031(77)85122-8
108. N. Stockhausen, Technische Universität München, 1981
109. M.J. Setzer, Journal of colloid and interface science (2001) doi:10.1006/jcis.2000.7317
110. M.J. Setzer, Journal of colloid and interface science (2001) doi:10.1006/jcis.2001.7828
111. M.J. Setzer (ed.), Die Mikroislinsepumpe – Eine neue Sicht bei Frostangriff und Frostprüfung. 14. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Germany (Ibausil2000)
112. A.A. Amamou, S. Kelouwani, L. Boulon, K. Agbossou, IEEE Access (2016) doi:10.1109/ACCESS.2016.2597058
113. Y. Luo, K. Jiao, Progress in Energy and Combustion Science (2018) doi:10.1016/j.pecs.2017.10.003
114. K. Asaka, N. Fujiwara, K. Oguro, K. Onishi, S. Sewa, Journal of Electroanalytical Chemistry (2001) doi:10.1016/S0022-0728(01)00445-4
115. M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, The journal of physical chemistry. B (2005) doi:10.1021/jp045624w
116. A. Siu, J. Schmeisser, S. Holdcroft, The journal of physical chemistry. B (2006) doi:10.1021/jp0531208
117. E.L. Thompson, T.W. Capehart, T.J. Fuller, J. Jorne, J. Electrochem. Soc. (2006) doi:10.1149/1.2359699
118. G. Xie, T. Okada, Denki Kagaku1961 (1996) doi:10.5796/kogyobutsurikagaku.64.718
119. H.K. Cammenga, M. Epple, Angew. Chem. (1995) doi:10.1002/ange.19951071105
120. A. Guillermo, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, E. Pinton, The journal of physical chemistry. B (2009) doi:10.1021/jp8110452

121. H. Mendil-Jakani, R.J. Davies, E. Dubard, A. Guillermo, G. Gebel, *Journal of Membrane Science* (2011) doi:10.1016/j.memsci.2010.11.059
122. M. Plazanet, F. Sacchetti, C. Petrillo, B. Demé, P. Bartolini, R. Torre, *Journal of Membrane Science* (2014) doi:10.1016/j.memsci.2013.11.026
123. M. Plazanet, P. Bartolini, R. Torre, C. Petrillo, F. Sacchetti, *The journal of physical chemistry. B* (2009) doi:10.1021/jp901406v
124. A. Schreiber, I. Ketelsen, G.H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2001) doi:10.1039/b010086m
125. S. Ge, C.-Y. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.* (2006) doi:10.1149/1.2337860
126. S. Ge, C.-Y. Wang, *Electrochimica Acta* (2007) doi:10.1016/j.electacta.2007.01.038
127. T.J. Dursch, G.J. Trigub, R. Lujan, J.F. Liu, R. Mukundan, C.J. Radke, A.Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* (2014) doi:10.1149/2.004403jes
128. T.J. Dursch, M.A. Ciontea, C.J. Radke, A.Z. Weber, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* (2012) doi:10.1021/la2033737
129. R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.* (1935) doi:10.1002/andp.19354160806
130. Deutscher Wetterdienst, Klimakarte mit täglichen Minimumtemperaturwerten für das Gebiet der WMO Region VI (Europa, Grönland, Naher Osten) für den 1. Februar 2020, https://www.dwd.de/EN/ourservices/rcccm/int/rcccm_int_ttt.html;jsessionid=368914623EB0BCD8CEC16CA277A8049E.live11051?nn=495490. Accessed 5 July 2020
131. Deutsches Institut für Normung e.V., *Brennstoffzellentechnologien*. VDE VERLAG GMBH(62282-2-100) (2019), https://www.normenbibliothek.de/vde-xaveropp/normenbibliothek/start.xav#__normenbibliothek__%2F%2F%5B%40attr_id%3D%271100542%27%5D__1593967534944. Accessed 5 July 2020
132. M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochimica Acta* (1995) doi:10.1016/0013-4686(94)00272-3
133. E. Cho, J.-J. Ko, H.Y. Ha, S.-A. Hong, K.-Y. Lee, T.-W. Lim, I.-H. Oh, *J. Electrochem. Soc.* (2003) doi:10.1149/1.1621877
134. R.C. McDonald, C.K. Mittelsteadt, E.L. Thompson, *Fuel Cells* (2004) doi:10.1002/face.200400015
135. R. Mukundan, Y.S. Kim, F.H. Garzon, B. Pivovar, *ECS Trans.* (2006) doi:10.1149/1.2214572
136. R. Alink, D. Gerteisen, M. Oszcipok, *Journal of Power Sources* (2008) doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.074
137. W. Song, J. Hou, H. Yu, L. Hao, Z. Shao, B. Yi, *J Appl Electrochem* (2009) doi:10.1007/s10800-008-9700-6
138. S.-Y. Lee, H.-J. Kim, E. Cho, K.-S. Lee, T.-H. Lim, I.C. Hwang, J.H. Jang, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.070
139. M. Luo, C. Huang, W. Liu, Z. Luo, M. Pan, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) doi:10.1016/j.ijhydene.2009.06.036
140. S.-J. Lim, G.-G. Park, J.-S. Park, Y.-J. Sohn, S.-D. Yim, T.-H. Yang, B.K. Hong, C.-S. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.079
141. K. Han, B.K. Hong, S.H. Kim, B.K. Ahn, T.W. Lim, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011) doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.109
142. K.-Y. Song, H.-T. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011) doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.095
143. S. Palecki, S. Gorelkov, J. Wartmann, A. Heinzl, *Journal of Power Sources* (2017) doi:10.1016/j.jpowsour.2017.10.065
144. D. Ko, S. Doh, D.I. Yu, H.S. Park, M.H. Kim, *Fuel Cells* (2018) doi:10.1002/face.201700121
145. J. Hou, H. Yu, S. Zhang, S. Sun, H. Wang, B. Yi, P. Ming, *Journal of Power Sources* (2006) doi:10.1016/j.jpowsour.2006.07.010
146. A. Santamaria, H.-Y. Tang, J.W. Park, G.-G. Park, Y.-J. Sohn, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012) doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.093
147. J. Li, S. Lee, J. Roberts, *Electrochimica Acta* (2008) doi:10.1016/j.electacta.2008.02.077
148. A.M. Dafalla, F. Jiang, *International Journal of Hydrogen Energy* (2018) doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.033
149. Q. Guo, Z. Qi, *Journal of Power Sources* (2006) doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.093
150. J.P. Meyers, *Fundamental issues in subzero PEMFC startup and operation*. Workshop on Fuel Cell Operations at Subfreezing Temperatures, 1 February 2005, https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/03_meyers_distribution.pdf. Accessed 6 July 2020
151. C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, *Journal of Power Sources* (2014) doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.106
152. S. He, M.M. Mench, *J. Electrochem. Soc.* (2006) doi:10.1149/1.2216547
153. R. Mukundan, Y.S. Kim, T. Rockward, J.R. Davey, B. Pivovar, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, R. Borup, *ECS Trans.* (2007) doi:10.1149/1.2780967
154. X.G. Yang, Y. Tabuchi, F. Kagami, C.-Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* (2008) doi:10.1149/1.2926505
155. A. Ozden, S. Shahgaldi, J. Zhao, X. Li, F. Hamdullahpur, *International Journal of Hydrogen Energy* (2020) doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.209
156. S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, *Journal of Power Sources* (2008) doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.114

157. S. Gorelkov, S. Palecki, A. Heinzl, in *2019 European Space Power Conference (ESPC)*. 2019 European Space Power Conference (ESPC), Juan-les-Pins, France, 30.09.19 - 04.10.19 (IEEE30.09.19 - 04.10.19), p. 1
158. M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, M. Zedda, *Journal of Power Sources* (2005) doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.058
159. Y. Lee, B. Kim, Y. Kim, X. Li, *Applied Energy* (2011) doi:10.1016/j.apenergy.2011.07.011
160. C. Lee, W. Mérida, *Journal of Power Sources* (2007) doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.092
161. J. Eller, J. Roth, R. Gaudenzi, S. Irvine, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun, F.N. Buchi, *ECS Trans.* (2013) doi:10.1149/05002.0477ecst
162. S. He, J.H. Lee, M.M. Mench, *J. Electrochem. Soc.* (2007) doi:10.1149/1.2784183
163. S. He, S.H. Kim, M.M. Mench, *J. Electrochem. Soc.* (2007) doi:10.1149/1.2766616
164. S. Palecki, S. Gorelkov, *Entwicklung eines standardisierten Prüfverfahrens zur Beurteilung des Schadensverhaltens von Membran-Elektroden Einheiten unter zyklischer Frost-Tau-Wechselbelastung*. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (2017), <https://www.iuta.de/vernetzung/igf-forschungsprojekte/aif-nummer/18224/>
165. K. Tajiri, C.-Y. Wang, Y. Tabuchi, *Electrochimica Acta* (2008) doi:10.1016/j.electacta.2008.04.035
166. E. Cho, J.-J. Ko, H.Y. Ha, S.-A. Hong, K.-Y. Lee, T.-W. Lim, I.-H. Oh, *J. Electrochem. Soc.* (2004) doi:10.1149/1.1683580
167. E. Pinton, Y. Fourneron, A. Guillermo, Patent U.S. Patent No. 8,815,457, 28 August 2014
168. H.-Y. Tang, A.D. Santamaria, J. Bachman, J.W. Park, *Applied Energy* (2013) doi:10.1016/j.apenergy.2013.01.053
169. T. Skiba, Patent US7112379B2, 26 September 2006
170. R.L. Fuss, Patent US6358637B1, 19 March 2002
171. J. St-Pierre, S.A. Campbell, M.K. Watson, M.P. Sexsmith, Patent US7303831B2, 4 December 2007
172. S.C. Mohapatra, Patent US7138199B2, 21 November 2006
173. Y. Wang, P.P. Mukherjee, J. Mishler, R. Mukundan, R.L. Borup, *Electrochimica Acta* (2010) doi:10.1016/j.electacta.2009.12.029
174. B.J. Inkson, in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (Elsevier2016), p. 17
175. H.L. Ritter, L.C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (1945) doi:10.1021/i560148a013
176. E.W. Washburn, *Phys. Rev.* (1921) doi:10.1103/PhysRev.17.273
177. B. Scarlett, S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density* (Springer Netherlands, Dordrecht, 2004)
178. M. Backes, Technische Universität München, 2006
179. H.H. Wang, X.-Z. Yuan, H. Li, *PEM fuel cell durability handbook* (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2012)
180. A. Hauk, *Biologie in unserer Zeit* (2014) doi:10.1002/biuz.201490093
181. T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* (1996) doi:10.1149/1.1836485
182. J.P. Sabawa, A.S. Bandarenka, *Electrochimica Acta* (2019) doi:10.1016/j.electacta.2019.04.102
183. M.J. Setzer, R. Aueberg, *Materials and Structures* (1995) doi:10.1007/BF02473288
184. M.J. Setzer (ed.), *Das Feststoff-Porenwassersystem des Zementgels*. 16. Internationale Baustofftagung (ibausil), Weimar, Germany (2006)

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/78356
URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230428-141003-8

Alle Rechte vorbehalten.