



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF21806N / 21806 N

Entwicklung eines standardisierten Verfahrens zur Überprüfung der Kaltstartfähigkeit und des Schadenverhaltens von Einzelkomponenten innerhalb von Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen

Laufzeit:

01.06.2021 - 31.05.2025

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg



Abschlussbericht

zum IGF-Vorhaben 21806N

Thema

Entwicklung eines standardisierten Verfahrens zur Überprüfung der Kaltstartfähigkeit und des Schadensverhaltens von Einzelkomponenten innerhalb von Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen

Berichtszeitraum

01.06.2021 – 31.05.2025

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA)
Bliersheimer Str. 60
47229 Duisburg

Forschungseinrichtung(en)

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)
Carl-Benz-Str. 201
47057 Duisburg

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Hintergrund	4
3	Wissenschaftlich-technische Aufgabenstellung	5
3.1	Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele	5
3.2	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse.....	5
3.2.1	Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten	5
3.2.2	Ergebnisse gemäß Arbeitsplan	6
	AP0: Reale Bedingungen und Aufstellung eines Anforderungskatalogs.....	6
	AP1: Auswahl und Analyse der Ausgangsmaterialien.....	9
	AP2: Einrichtung der Teststands Umgebung und Definition einer Testzelle für Frost- und Kaltstartversuche.....	22
	AP3: Festlegung der Shut-down und Spülprozedur	24
	AP4: Festlegung der einzelnen Verfahrensschritte der Intervallprüfung	27
	AP5: Einfluss der Minimaltemperatur	39
	AP6: Ex-situ Analyse der belasteten BZ-Komponenten	40
	AP7: Auswertung und Korrelation der Ergebnisse.....	54
	AP8: Festlegung und Beschreibung der Randbedingungen.....	55
4	Verwendung der Zuwendung	63
5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	64
6	Wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse	65
7	Wissenstransfer in die Wirtschaft.....	66
8	Literatur	68

1 Zusammenfassung

Die erfolgreiche und schnelle Inbetriebnahme von Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) - Brennstoffzellen bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt, auch als Kaltstart bezeichnet, ist entscheidend für die Kommerzialisierung und den Einsatz von Brennstoffzellensystemen unter anderem in leichten und schweren Nutzfahrzeugen. Entscheidend für das Kaltstartverhalten sind verschiedene Faktoren, wie die Menge des Restwassers nach dem Abschaltprozess, die Menge an Produktwasser während der Inbetriebnahme, die thermische Masse und Wärmeentwicklung, sowie spezifischen Eigenschaften der Brennstoffzelle. Da sich die Materialeigenschaften und Porenstrukturen von GDL, MPL, Katalysatorschicht und Membran deutlich unterscheiden, kommt es beim Gefrieren zu lokal verschieden ausgeprägter Eisbildung, die mechanische Spannungen, Eislinsenstrukturen und schließlich strukturelle Schädigungen hervorrufen kann.

In der Praxis existieren bislang keine einheitlichen Prüfmethode zur zuverlässigen Bewertung der Kaltstartfähigkeit. Der physikalische und mechanische Belastungszustand eines Kaltstarts - also das Gefrieren kombiniert mit einem unmittelbar anschließenden elektrochemischen Betrieb - nicht direkt äquivalent zu typischen Frost-Tau-Wechseltests, weshalb spezifische Untersuchungsmethoden notwendig sind.

Ziel dieses Projektes war daher die Entwicklung eines reproduzierbaren Prüfverfahrens, mit dem Einzelkomponenten und Stackaufbauten hinsichtlich ihres Kaltstartverhaltens bewertet und ihre Kaltstartfähigkeit untersucht werden können. Dazu sollten zunächst die realen Einsatzbedingungen systematisch analysiert, maßgebliche Einflussparameter wie Restwassergehalt, Minimaltemperaturen und Betriebsprofile definiert und anschließend in ein belastbares Prüfprotokoll überführt werden.

Im Mittelpunkt standen die Untersuchung und Bewertung von MEA-Varianten (insbesondere verschiedener Kombinationen aus CCM und GDL), die Analyse der strukturellen und elektrochemischen Veränderungen nach wiederholten Kaltstartbelastungen sowie die Identifikation von typischen Schadensbildern wie Rissbildung und strukturellen Veränderungen in GDL, MPL und Katalysatorschicht.

Abschließend wurden aus der materialanalytischen und elektrochemischen Auswertung Bewertungskriterien und ein Schadenskatalog abgeleitet, die als Grundlage für zukünftige Kaltstartuntersuchungen dienen können.

2 Hintergrund

Die Kaltstartfähigkeit von Brennstoffzellenstapeln stellt weiterhin eine zentrale Herausforderung für die Automobilindustrie dar. Maßgebliche Einflussgrößen sind die Minimaltemperatur, die Startzeit bis zum Erreichen von 50 % der Nennleistung sowie die erreichte Leistung. Diese Parameter werden durch den Restwassergehalt, die Abkühlprozedur sowie die Wahl der Komponenten (MEA-Materialien, GDL, BPP und Flowfield-Design) bestimmt [1]. In der Praxis werden verschiedene Maßnahmen eingesetzt, darunter Spül- und Trocknungsprozeduren sowie Warmhaltestrategien. Diese sind jedoch mit Nachteilen wie langen Spüldauern, erhöhten Kosten, komplexeren Inbetriebnahmeprozessen und möglichen Materialschädigungen verbunden [1][2]. Untersuchungen an Fahrzeugen wie dem Toyota Mirai zeigen, dass externe Heizungen und automatisierte Spülprozeduren notwendig sind, um Kaltstarts bei tiefen Temperaturen (-18 °C) zu ermöglichen [1][3]. Einheitliche Prüfverfahren oder Langzeitstudien zur Beurteilung der Kaltstartfähigkeit existieren bislang nicht. Lediglich einzelne Testzellen werden angeboten, die jedoch die physikalischen Grundlagen der Frostbelastung nicht vollständig berücksichtigen [3][4].

Das Projekt verfolgte daher das Ziel, eine standardisierte Prüfmethode zu entwickeln, mit der Brennstoffzellen-Komponenten und Stackaufbauten unabhängig voneinander auf ihre Kaltstarttauglichkeit und Frostbeständigkeit untersucht werden können. Grundlage bilden bekannte Frosttheorien [5][6] sowie Ergebnisse aus den Projekten „Frost-Tau“ und „Dauerhafter Stack“ (18224N, 19816N).

Die Arbeitshypothese sieht vor:

- Analyse der wichtigsten Einflussparameter (Temperatur, Restwasser, Materialwahl)
- Festlegung einheitlicher Prüfrandbedingungen und Spülstrategien
- Integration unterschiedlicher MEA-Systeme und Stackvarianten in das Prüfprogramm
- Entwicklung von Bewertungskriterien und Katalogisierung möglicher Versagensszenarien

Damit wird eine praxisgerechte Simulation von Frostangriffen im Labor ermöglicht. Die Ergebnisse schaffen die Grundlage für eine vergleichbare Bewertung verschiedener Systeme, die Ableitung einer einheitlichen Teststrategie sowie eine systematische Versagensanalyse.

3 Wissenschaftlich-technische Aufgabenstellung

3.1 Gegenüberstellung angestrebter und erreichter Ziele

Die im Antrag formulierten Projektziele und deren Erreichung sind in Tabelle 1 dargestellt. Die detaillierte Beschreibung der durchgeführten Arbeiten erfolgt in den folgenden Unterkapiteln.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Projektziele

Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	Ziel erreicht?
Charakterisierung des Ausgangszustandes sämtlicher MEA -Materialien	Ja
Vertiefung des Verständnisses zu Frost- und Kaltstartmechanismen	Ja
Überprüfung der Skalierung und Übertragbarkeit der Ergebnisse auf größere PEMFC-Mehrzeller	Nein
Umbau und Einrichtung des Teststands für 5-Zeller-Stacks inkl. Klimakammerkopplung	Ja
Untersuchung der Veränderungen von Leistungsparametern und Materialeigenschaften in Abhängigkeit von Design, Belastung und Prüfrandbedingungen	Ja
Entwicklung und Validierung einer standardisierten Shut-down- und Spülprozedur	Ja
Ableitung notwendiger Maßnahmen zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit und Kaltstartfähigkeit	Teilweise
Erstellung einer Prüfempfehlung mit standardisierten Randbedingungen	Ja
Durchführung von Intervallprüfungen zur Analyse des Kaltstartverhaltens	Ja
Untersuchung des Einflusses variierender Minimaltemperaturen	Teilweise
Schadensanalyse und Ableitung von Schadensbildern in Abhängigkeit von MEA-Design und Einflussparametern	Ja
Entwicklung einer Fehler- und Schadenskatalogisierung zur systematischen Ursachenanalyse	Ja
Vergleich verschiedener Materialien unter identischen Prüfrandbedingungen	Ja

3.2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

3.2.1 Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten

Das Vorhaben gliederte sich in insgesamt acht Arbeitspakete (AP0 – AP8), die inhaltlich aufeinander aufbaut und sich in die Bereiche Analyse, Prüfung und Auswertung unterteilen ließen (siehe Abbildung 1).

In AP0 wurde zunächst ein Anforderungskatalog erstellt, in dem reale Betriebsbedingungen aus der Praxis erfasst und Randbedingungen für die nachfolgenden Untersuchungen definiert wurden. Diese Datenbasis bildete die Grundlage für die Entwicklung der Prüfstrategie. Im Anschluss erfolgte in AP1 die ex-situ Analyse der Ausgangsmaterialien, wobei Materialeigenschaften und potenzielle Schwachstellen charakterisiert wurden. Die Ergebnisse dienten als Referenz für die spätere Bewertung der materialeitigen Veränderungen nach Belastung.

Der Bereich Prüfung umfasste die Arbeitspakete AP2 bis AP5. In AP2 wurde die Teststandsumgebung einschließlich Klimakammer und Testzelle aufgebaut und angepasst sowie die Randparameter für Standardzellen und den Stackaufbau festgelegt. AP3 widmete sich der Festlegung der Shut-down- und Spülprozeduren sowie der Initialisierung der eingesetzten Stacksysteme; hierbei wurde insbesondere die Spüldauer und deren Einfluss auf den Hochfrequenzwiderstand (HFR) untersucht. In AP4 wurden die einzelnen Verfahrensschritte der Intervallprüfung entwickelt und umgesetzt. Dabei erfolgte eine systematische Belastung der Zellen durch Einfrieren und anschließende Kaltstarts; die Leistungsaufzeichnung wurde über UI-, CV- und EIS-Messungen durchgeführt. Das nachfolgende AP5 untersuchte den Einfluss der Minimaltemperatur.

Im Anschluss daran wurden in AP6 die belasteten Brennstoffzellenkomponenten ex-situ analysiert. Durch erfasste Schadensbilder konnten die dominanten Mechanismen während der Frost-Kaltstart-Belastung identifiziert und zugeordnet werden. AP7 umfasste die Auswertung und Korrelation der Ergebnisse aus Prüf- und Analysearbeiten. Dabei wurden die maßgeblichen Schadensursachen identifiziert, den Komponenten zugeordnet und Zusammenhänge zwischen den Belastungsbedingungen und den beobachteten Versagensmechanismen hergestellt.

Abschließend wurden in AP8 die Prüfbedingungen für Kaltstarttests vorgeschlagen. Dabei entstand eine standardisierte Vorgehensweise für künftige Untersuchungen. Durch die enge Verknüpfung von experimenteller Prüfung und materialanalytischer Begleitforschung konnte ein umfassendes Verständnis von Kaltstartmechanismen erzielt werden, das als Grundlage für zukünftige Optimierungen von Brennstoffzellenkomponenten dient.

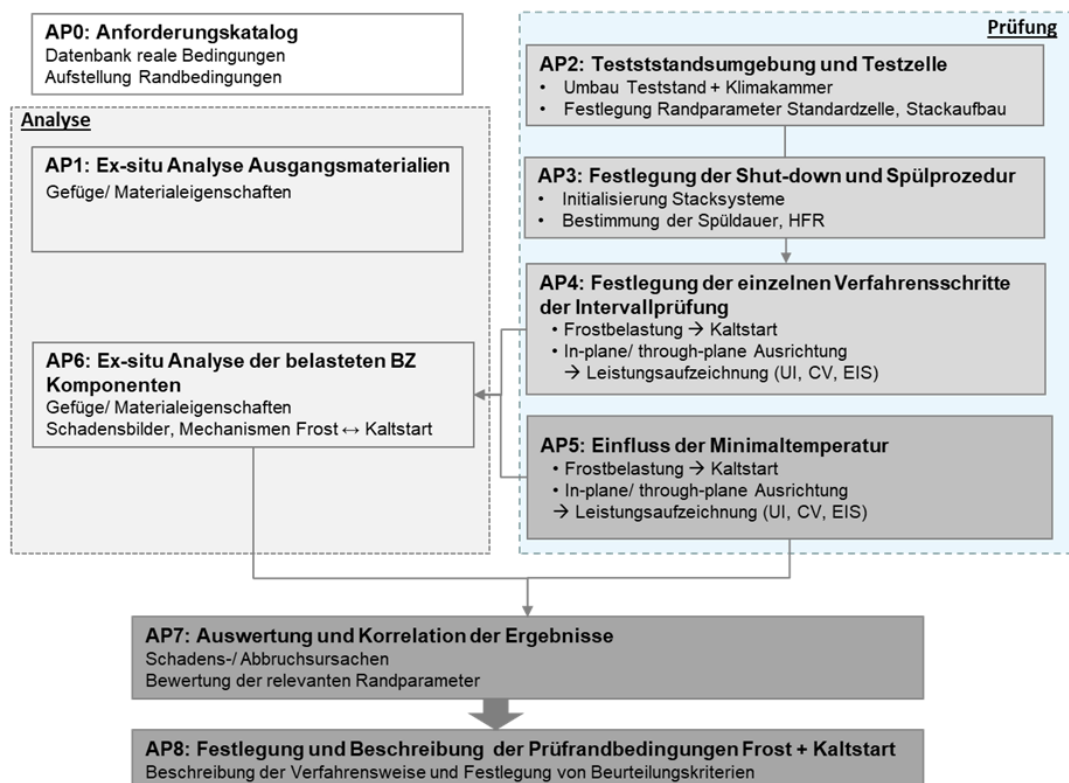


Abbildung 1: Übersicht über den Aufbau und die inhaltliche Verknüpfung der Arbeitspakete (AP0–AP8).

3.2.2 Ergebnisse gemäß Arbeitsplan

AP0: Reale Bedingungen und Aufstellung eines Anforderungskatalogs

Im Arbeitspaket AP0 wurden die real auftretenden Frost- und Betriebsbedingungen von Brennstoffzellensystemen detailliert untersucht und auf dieser Grundlage ein Anforderungskatalog zur Standardisierung der in den weiteren Arbeitspaketen durchzuführenden Kaltstartversuche entwickelt. Ein zentrales Ziel bestand darin, die erheblichen Unterschiede zwischen verschiedenen realen Einsatzszenarien zu erfassen und diese Informationen so aufzubereiten, dass sie eine konsistente und vergleichbare Versuchsdurchführung erlauben. Da die Ausprägung von Frostschäden und die Fähigkeit zum Kaltstart stark von den tatsächlichen Daten abhängen, wurde großer Wert auf eine breit angelegte Datenerhebung gelegt, die sowohl industrielle Erfahrungen als auch patentierte und wissenschaftlich publizierte Strategien berücksichtigt.

Zu Beginn des Arbeitspakets wurden die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses sowie weitere Industriekontakte systematisch hinsichtlich ihrer praktischen Erfahrungen mit Frost- und Kaltstartbedingungen

befragt. Dabei wurde deutlich, dass je nach Einsatzumfeld sehr unterschiedliche Belastungskollektive auftreten: Während in gemäßigten Klimazonen nur selten sehr niedrige Temperaturen erreicht werden, sind in kontinentalen oder nordischen Gebieten sowohl tiefe Temperaturen als auch häufige Frost-/Auftauzyklen üblich. Diese Unterschiede sind entscheidend für die Frage, welche minimalen Temperaturen in Prüfprogrammen simuliert und welche Belastungsintensitäten angesetzt werden müssen.

Neben der rein klimatischen Komponente wurden auch die real angewandten Maßnahmen zur Vorkonditionierung und Spülung der Zellen untersucht. Die in der Praxis eingesetzten Strategien weisen eine hohe Variabilität auf. Dies betrifft sowohl die Dauer und Intensität der Spülung als auch die eingesetzten Medien, die gewählten Temperaturprofile und die Zielgrößen hinsichtlich der gewünschten Restfeuchtereduktion. Die Analyse dieser Daten zeigte, dass die Spülstrategie maßgeblichen Einfluss darauf hat, wie viel Wasser sich in den Gasräumen, Kanälen und porösen Medien absetzt und somit welche Frostmengen beim anschließenden Abkühlen gefrieren können. Da die Kaltstartfähigkeit der Brennstoffzelle eng mit der Menge und dem Transportverhalten des Restwassers sowie der sich bildenden Eislinsen verknüpft ist, war die Definition eines einheitlichen Ausgangszustands für das Projekt von großer Bedeutung.

Parallel zur Erhebung der Stackdaten wurde eine umfangreiche Literatur- und Patentrecherche durchgeführt, deren Ziel es war, bestehende Frostschutzmaßnahmen systematisch zu bewerten. Die Analyse zeigte, dass inzwischen zahlreiche Methoden existieren, die entweder auf einer verbesserten Wasserabfuhr vor dem Abkühlen, auf der Optimierung der Gasführung oder auf der gezielten Temperaturführung basieren. Allerdings variieren sowohl die zugrunde liegenden Annahmen als auch die dokumentierten Ergebnisse teils erheblich. Während einige Verfahren einen nahezu vollständigen Austrag des Wassers in den Kanälen erreichen, verbleiben in anderen Fällen signifikante Restmengen, insbesondere in den porösen Materialien. Die Bewertung dieser Verfahren lieferte wichtige Hinweise für die späteren Versuche, insbesondere dahingehend, welche Spülstrategien reproduzierbar sind und welche sich nur bedingt auf verschiedene Stackdesigns übertragen lassen.

Unter Bezugnahme auf die erhobenen Stackdaten und die spezifischen Praxisbedingungen wurden die Temperaturgrenzen und entsprechenden Belastungsszenarien definiert, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Diese Szenarien bilden die Grundlage für die Bewertung der Schadenspotentiale und möglichen Ausfälle der Brennstoffzellenkomponenten unter verschiedenen klimatischen Bedingungen.

Tabelle 2: Belastungsszenarien

T_min	Belastung	Region	Praxisbezug	mögliche Schadensbilder
> 0 °C	gering	Mediterran, subtropisch	Belastung ohne Frost	Keine frostbedingten Schäden
-5 °C	mäßig	Mitteleuropa, Nordamerika (mild)	Schwache Frostbelastung	Leichte Einschränkungen, Eisbildung von Restwassern im Flussfeld
-10 °C	mittel	Mitteleuropa, Nordamerika	Starke Frostbelastung	Eisbildung in GDL/MPL, lokale Blockaden
-20 °C	hoch	Skandinavien, Osteuropa, Nordamerika	Sehr starke Frostbelastung	Eisbildung in GDL/MPL und CCM, lokale Blockaden, mechanische Spannungen
-40 °C	sehr hoch	Sibirien, Arktis	Worst-Case, Systemgrenze	Systemversagen, Eisbildung GDL/MPL & CCM, Schäden

Mit abnehmender Umgebungstemperatur steigt die Belastung für die Brennstoffzellenkomponenten deutlich an. Bereits unter leichten Frostbedingungen kann es zur ersten Eisbildung in den Kanälen des Flussfelds durch Restwasser kommen. Mit weiter sinkender Temperatur gefriert das in GDL und MPL enthaltene Wasser, was zu lokalen Blockaden im Gastransport führt. Die Gefrierpunktabenkung von Wasser in porösen

Strukturen hängt stark von der Porengröße ab: Je kleiner die Poren, desto niedriger die Temperatur, bei der das Wasser gefriert. Bei noch tieferen Temperaturen gefriert schließlich Wasser innerhalb der CCM, was mechanische Spannungen verursacht und zu strukturellen Schäden führen kann. Im Extremfall können irreversible Schäden auftreten, die zum Ausfall des Systems führen. Die Einteilung in Angriffsklassen ist ein wesentliches Werkzeug zur Vereinheitlichung und Standardisierung einer Testmethodik für Brennstoffzellen unter verschiedenen Bedingungen.

Im Rahmen der Kaltstartuntersuchungen ist zwischen isothermen und nicht-isothermen Startbedingungen zu unterscheiden, da beide unterschiedliche physikalische und praxisrelevante Szenarien abbilden. Deren Grundlegenden Vor- und Nachteile sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der verwendeten Testmethodik

Methoden	Pro	Contra
Isothermer Test	<ul style="list-style-type: none"> • Einfache Durchführung • Gute Reproduzierbarkeit • Kostengünstig 	<ul style="list-style-type: none"> • weniger realitätsnah • keine Temperaturgradienten
Nicht-isothermer Test	<ul style="list-style-type: none"> • Realitätsnäher • Besseres Verständnis von lokalen Effekten (z. B. Eisbildung in Zellen) • Relevanter für Praxisbewertung 	<ul style="list-style-type: none"> • Schlechter reproduzierbar (lokale Unterschiede im Stack) • Komplexere Mess- und Auswertemethodik • Höheres Risiko für Stackschäden

Ein isothermer Start liegt vor, wenn der Stack während des Startvorgangs konstant auf einer einheitlichen Temperatur gehalten wird. In diesem Fall treten keine signifikanten Temperaturgradienten zwischen den Zellen, den Bipolarplatten oder anderen Stackkomponenten auf, und die durch die elektrochemische Reaktion erzeugte Wärme wird entweder minimal gehalten oder durch externe Temperaturführung kompensiert. Isotherme Starts werden verwendet, um den Einfluss der Temperatur auf die Kaltstartfähigkeit isoliert zu untersuchen und eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten. Sie erlauben die systematische Bewertung von Materialeigenschaften, Wasserverteilung oder Reaktionskinetik unter kontrollierten Bedingungen, sind jedoch nur begrenzt repräsentativ für reale Einsatzfälle.

Im Gegensatz dazu beschreibt ein nicht-isothermer Start ein Szenario, in dem während des Startvorgangs signifikante Temperaturänderungen und -gradienten auftreten. Dies entspricht den realen Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen bei Kaltstarts. Der Stack startet typischerweise aus einem kalten Zustand, während der Betrieb zur lokalen Erwärmung der Zellen führt. Dadurch entstehen unterschiedliche Temperaturen zwischen Einlass und Auslass, innerhalb der Membran-Elektroden-Einheiten sowie in den Bipolarplatten. Lokale Eisbildung und Schmelzvorgänge führen zu ungleichmäßiger Wasserverteilung, variierenden Stromdichten und mechanischen Spannungen innerhalb der Membran, während ohmsche Verluste und Gasbefeuchtung zusätzlich Hot-Spots verursachen können. Nicht-isotherme Starts bilden daher die realen Kaltstartbedingungen ab und sind entscheidend für die Bewertung von Degradationsmechanismen, jedoch mit höherer Komplexität und geringerer Reproduzierbarkeit verbunden.

Die Unterscheidung zwischen isothermem und nicht-isothermem Start ist für die Planung der Kaltstartversuche von zentraler Bedeutung. Während isotherme Starts vor allem zur gezielten Analyse von Material- und Prozessparametern genutzt werden, dienen nicht-isotherme Versuche der praxisnahen Beurteilung der Stack- und MEA-Performance unter realen Frostbedingungen. Beide Untersuchungsarten wurden in das Prüfprogramm aufgenommen, um einerseits wissenschaftlich belastbare Daten und andererseits praxisrelevante Erkenntnisse zu gewinnen.

AP1: Auswahl und Analyse der Ausgangsmaterialien

Im Rahmen des Arbeitspakets wurden auf Basis der vorangegangenen IGF-Projekte 18224N und 19816N geeignete MEA-Materialien ausgewählt. Als Referenz diente ein im industriellen Umfeld weit verbreiteter MEA-Typ, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Zusätzlich wurden Materialien des aktuellen technologischen Entwicklungsstands berücksichtigt, um den heutigen Forschungs- und Technologiestand adäquat abzubilden.

Zur gezielten Untersuchung von Materialeinflüssen wurden zwei unterschiedliche Gasdiffusionslagen (GDL) eingesetzt. Darüber hinaus wurden auch Bipolarplattenmaterialien sowie verschiedene Flowfield-Geometrien berücksichtigt, da diese einen maßgeblichen Einfluss auf das Gefrierverhalten und den Restwasserausstrom ausüben und somit eine hohe praxisrelevante Bedeutung besitzen. Neben Compound- wurden auch metallische Bipolarplatten aufgrund ihrer höheren Wärmeleitfähigkeit und geringeren thermischen Masse, die das Gefrier- und Auftauverhalten beeinflussen, in das Versuchsprogramm aufgenommen. Sie wurden hierfür als Dienstleitung im Rahmen der vorhabensbezogenen Aufwände mit einer TiN-Schicht versehen.

Alle ausgewählten Materialien wurden im Ausgangszustand charakterisiert, um mögliche Materialveränderungen nach dem Einfluss von Kaltstartsprozeduren zu identifizieren. Hierbei wurden zentrale Materialparameter wie Porosität, Oberflächenbeschaffenheit und Hydrophobizität mithilfe verschiedener ex-situ- und in-situ-Analyseverfahren bestimmt. Die zur Charakterisierung eingesetzten Untersuchungsmethoden sowie deren Anwendung in der Ausgangs- und Schadensanalyse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Übersicht der eingesetzten ex-situ und in-situ Untersuchungsmethoden zur Materialcharakterisierung.

Untersuchungsmethode	Bestimmung
Ex-situ	
Konfokalmikroskopie	Detektion von Fehlstellen, Oberflächenanalyse Lokalisierung von Eislinsen, Risse, 3D Strukturen
Profilometer	
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	
Röntgen-Mikrotomographie (XRM)	3D Porenstruktur
Kontaktwinkelmessungen (OCA)	Hydrophobizität
Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	Chemische Zusammensetzung
Wasserdampfsorption	Wasserspeichervermögen
Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	Elementare Zusammensetzung und Verteilung
Röntgenbeugungsanalyse (XRD)	Kristallstruktur
Thermogravimetrische Analyse (TGA)	Massenänderungen zur Analyse thermischer Stabilität und Zersetzungsprozessen
Quecksilberporosimetrie (MIP)	Porenradienverteilung, Gesamtporosität
Infrarot Screening	Detektion von Membranlöchern (Hotspots)
In-situ	
UI Kennlinie	Leistungsnachweis, Verluste
Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS)	Leistungsnachweis, Verluste, Widerstände
Cyclovoltammetrie (CV)	Elektrisch aktive Oberfläche (ECSA)

Zur Untersuchung des Materialeinflusses auf das Kaltstartverhalten wurden drei MEA-Varianten definiert, die sich in der Kombination aus CCM und GDL unterscheiden und gezielt Unterschiede verschiedener Materialparameter aufweisen. Dabei wurde die CCM1 als Referenzsystem verwendet und mit unterschiedlichen GDL-Typen kombiniert. Die Zusammenstellung der Varianten orientiert sich an aktuell im Automotive-Bereich eingesetzten Materialsystemen. Die Übersicht der untersuchten Varianten ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Darstellung der untersuchten MEA-Varianten mit unterschiedlichen Kombinationen aus CCM und GDL. Gemäß den Vereinbarungen mit den Komponentenhersteller wurden die genauen Materialtypen anonymisiert.

Variante	CCM	GDL
MEA I	CCM1	GDL1
MEA II	CCM1	GDL2
MEA III	CCM2	GDL1

Durch die Kombination verschiedener GDL-Strukturen konnte der Einfluss von Materialeigenschaften auf das Gefrier-, Kaltstart- und Auftauverhalten der MEAs gezielt untersucht werden. Variante I diente dabei als Referenzsystem, während Variante II und III gezielt zur Analyse von verschiedenen Materialeinflüssen herangezogen wurden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der ex-situ-Beginning-of-Testing (BoT) Untersuchungen im Detail vorgestellt.

Konfokalmikroskopie

Zur Bewertung der Oberflächenmorphologie von CCMs und GDLs wurden konfokalmikroskopische Aufnahmen erstellt. Die konfokale Mikroskopie ermöglicht eine hochauflösende, dreidimensionale Erfassung der Oberflächentopographie. Auf diese Weise lassen sich Unterschiede in der Rauheit, Homogenität und Struktur der Oberflächen sichtbar machen, die maßgeblich das Wasser- und Gasmanagement sowie die Reaktionskinetik in der Brennstoffzelle beeinflussen. Die Aufnahme der Anode von CCM1 in Abbildung 2 zeigt eine weitgehend glatte Oberfläche mit vereinzelt Mikrostrukturen. Die 3D-Darstellung verdeutlicht ein homogenes Höhenprofil mit geringen topografischen Schwankungen.

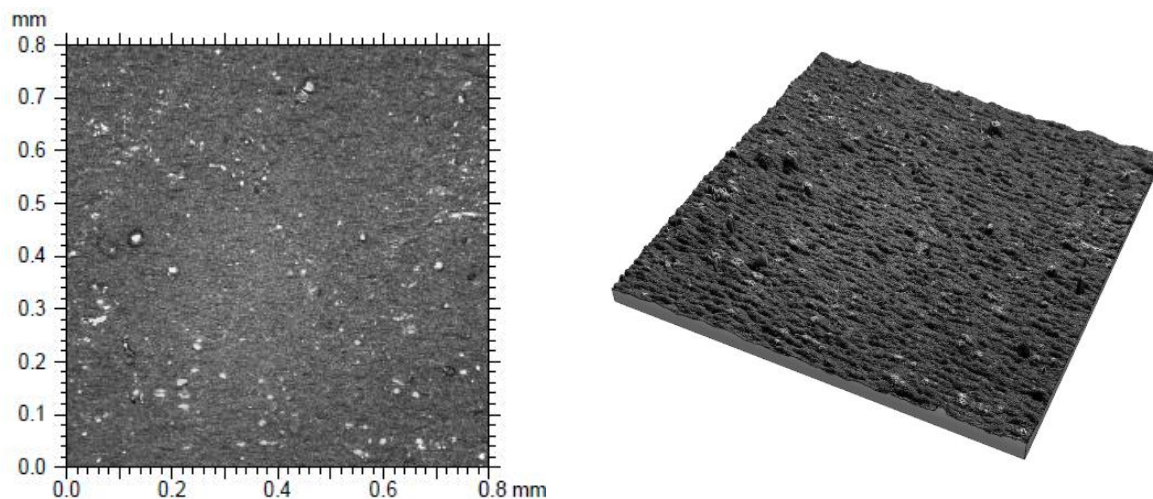


Abbildung 2: CCM1 Anode Konfokalmikroskopie-Aufnahme der Oberfläche.

Im Gegensatz dazu weist die Kathodenoberfläche eine deutlich rissartige Struktur auf wie in Abbildung 3 dargestellt. Die Draufsicht offenbart eine heterogene Verteilung mit ausgeprägten Oberflächenbrüchen.

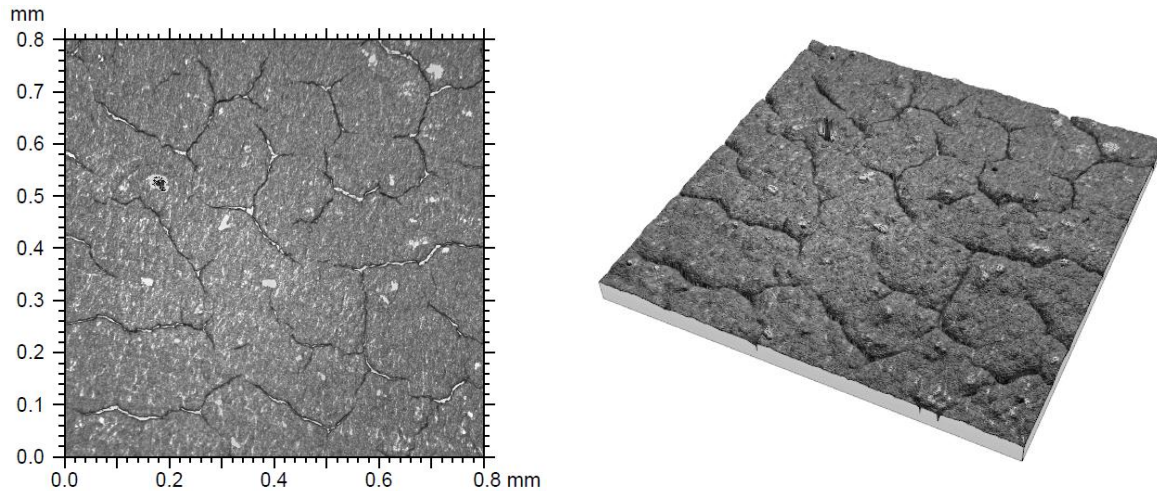


Abbildung 3: CCM1 Kathode Konfokalmikroskopie-Aufnahme der Oberfläche.

Zur strukturellen Bewertung der unterschiedlichen GDLs wurden ebenfalls konfokalmikroskopische Aufnahmen sowohl der GDL- als auch der MPL-Seite erstellt (siehe Abbildung 4). Die untersuchten Materialien - GDL2 und GDL1 - weisen ausgeprägte Unterschiede in ihrer Mikrostruktur auf, die für die Funktionalität in elektrochemischen Zellen von zentraler Bedeutung sein kann.

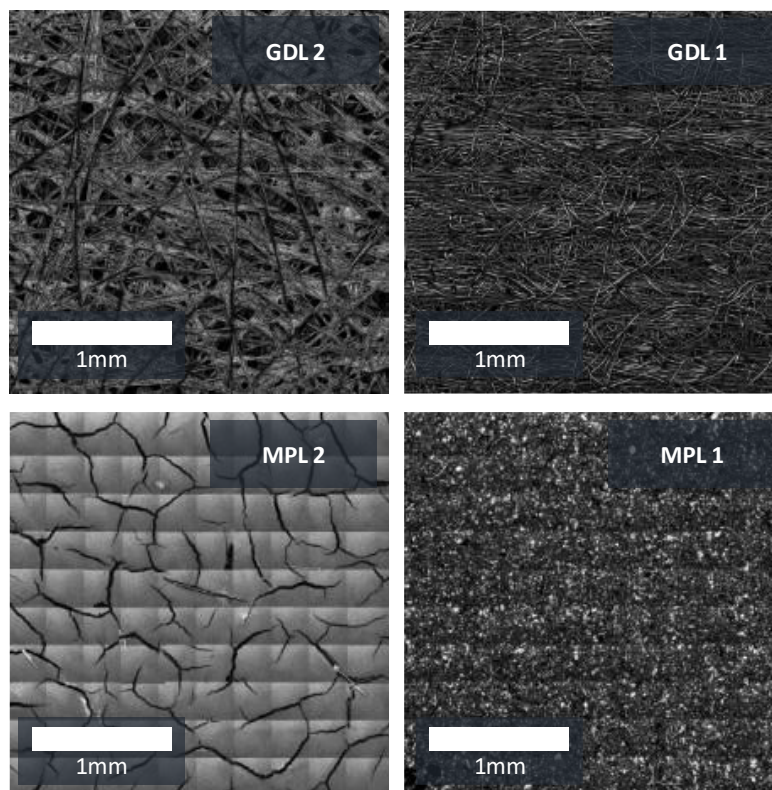


Abbildung 4: Konfokalmikroskopie-Aufnahmen der Oberfläche von GDL1 (links) und GDL2 (rechts). Für beide Materialien sind sowohl die GDL- als auch die MPL-Seite dargestellt.

Auch die MPL unterscheiden sich deutlich. Die MPL der GDL2 weist eine Oberfläche mit klar erkennbaren Rissen auf. Demgegenüber zeigt die MPL der GDL1 eine granulare, poröse Oberfläche mit weniger ausgeprägten Segmentierungen.

Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der mikrostrukturellen Eigenschaften der GDLs sowie der zugehörigen MPLs und der CCMs wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen angefertigt. Diese Methode ermöglicht eine hochauflösende Darstellung der Oberflächenmorphologie, Porenstruktur und Faserverteilung, die mit anderen Verfahren nicht zugänglich sind. Durch die REM-Untersuchung lassen sich Unterschiede in der Struktur, Homogenität und Materialverteilung der einzelnen Schichten erkennen, die einen direkten Einfluss auf die Gasdurchlässigkeit, den Wassertransport, die Reaktionskinetik und damit auf die Gesamtleistung und das Kaltstartverhalten der Brennstoffzelle haben. In Abbildung 5 sind REM-Aufnahmen der GDL1 und in Abbildung 6 die zugehörige MPL-Seite dargestellt.

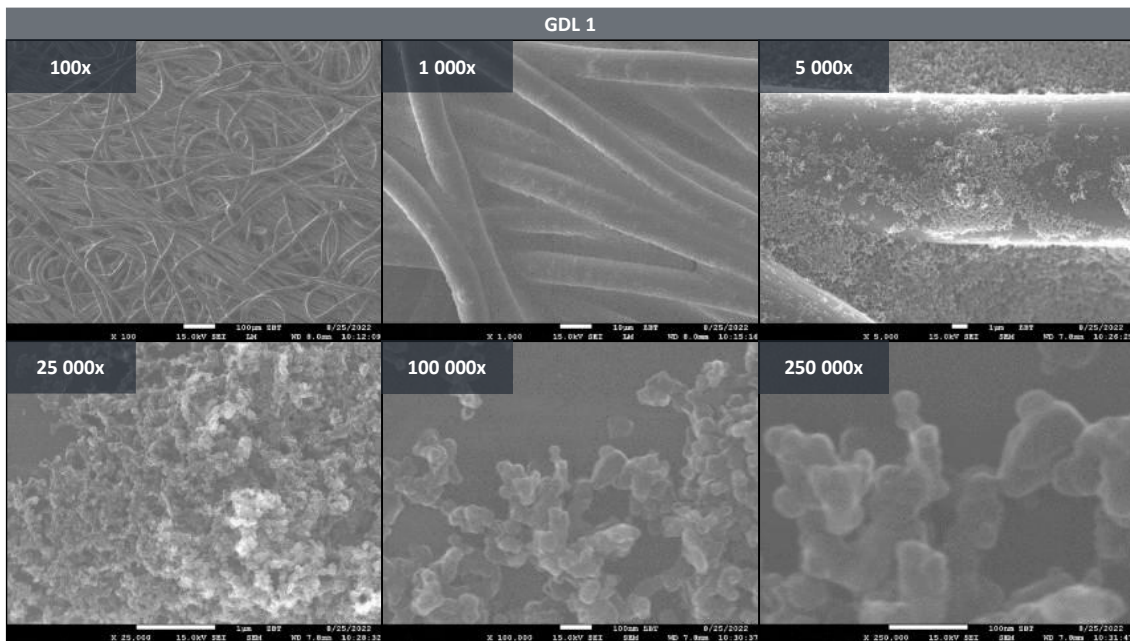


Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der GDL1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen (100x, 1.000x, 5.000x, 25.000x, 100.000x und 250.000x).

Bei niedrigen Vergrößerungen (100x bis 5.000x) wird die charakteristische faserige Netzwerkstruktur sichtbar, die durch die verwendeten Kohlenstofffasern gebildet wird. Diese Struktur erscheint eher locker und gewebeartig, wodurch die Fasern weniger stark fixiert wirken. Mit zunehmender Vergrößerung (25.000x bis 250.000x) treten feinere Oberflächenmerkmale hervor, darunter nanoskalige Partikel und Ablagerungen, die auf spezifische Beschichtungen oder strukturelle Modifikationen der Fasern hinweisen können.

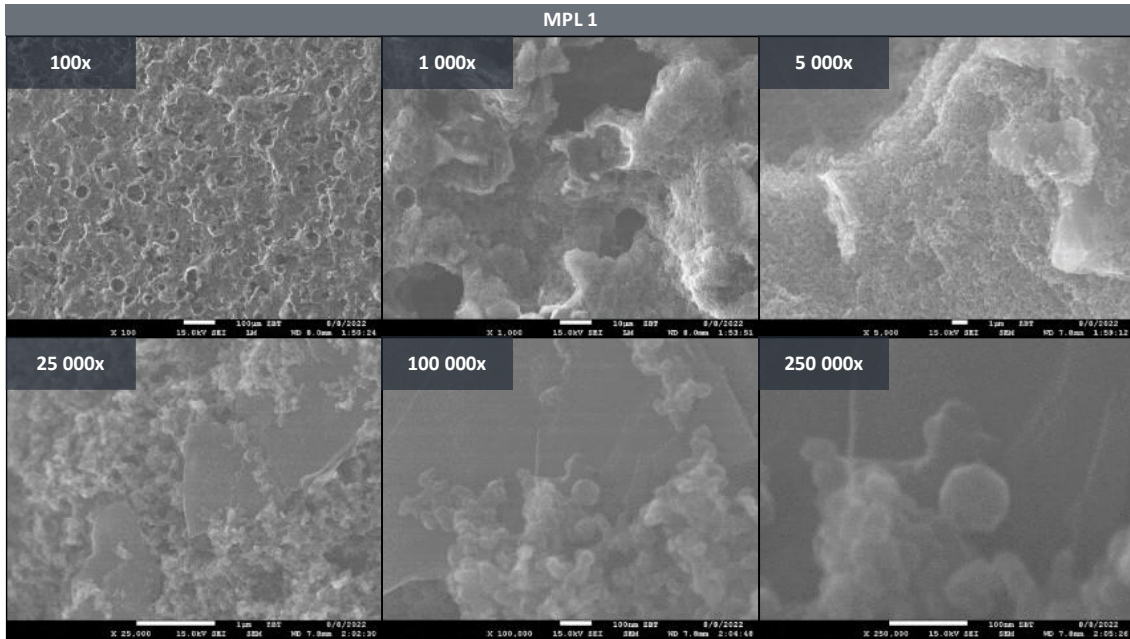


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der MPL der GDL1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen (100x, 1.000x, 5.000x, 25.000x, 100.000x und 250.000x).

Im Gegensatz zur GDL-Seite zeigt die MPL-Seite der GDL1 eine kompaktere, granulare Morphologie. Bei niedrigen Vergrößerungen ist die Oberfläche als rau und porös erkennbar. Mit steigender Vergrößerung verdichtet sich diese Struktur zu einer dichten, partikelbasierten Oberfläche, bei der feine Cluster und Partikel deutlich hervortreten. Abbildung 7 zeigt, die hochauflösenden Aufnahmen der GDL2 und die zugehörige MPL-Seite ist in Abbildung 8 dargestellt.

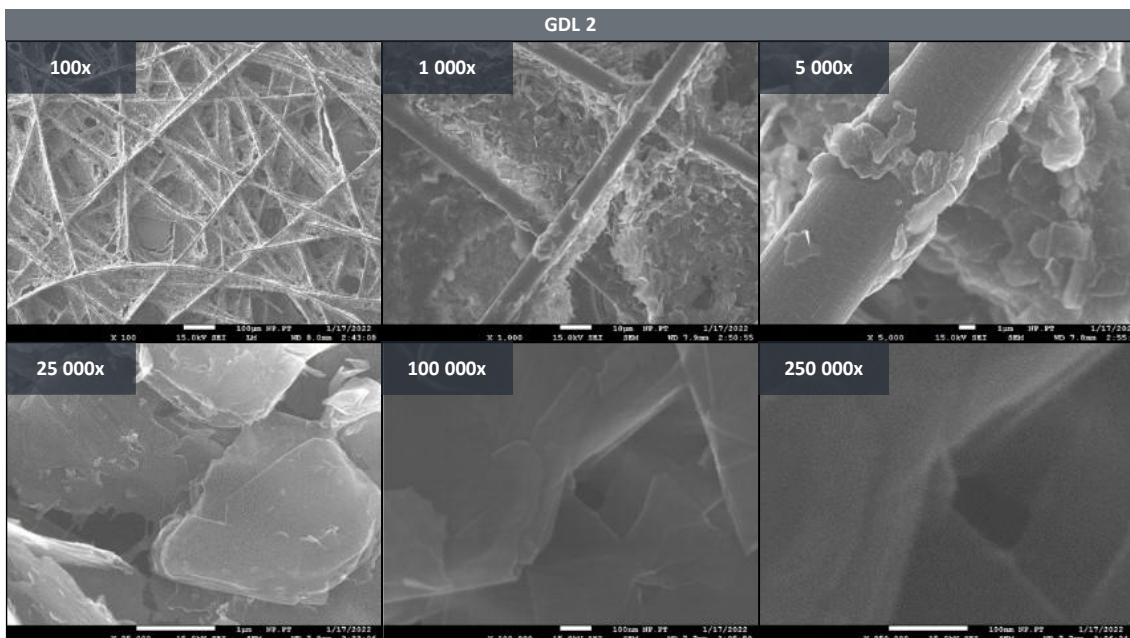


Abbildung 7: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der GDL GDL2 bei unterschiedlichen Vergrößerungen (100x, 1.000x, 5.000x, 25.000x, 100.000x und 250.000x).

Die Aufnahmen der GDL2 zeigen eine deutlich erkennbare Vliesstruktur, die durch Kohlenstofffasern gebildet und zusätzlich durch Binder zwischen den Fasern stabilisiert wird. Bei niedrigen Vergrößerungen (100x bis 5.000x) tritt die homogene Faseranordnung klar hervor, während bei höheren Vergrößerungen (25.000x bis

250.000x) die glatten Oberflächenbereiche der Fasern sichtbar werden, die nur vereinzelt nanoskalige Ablagerungen aufweisen.

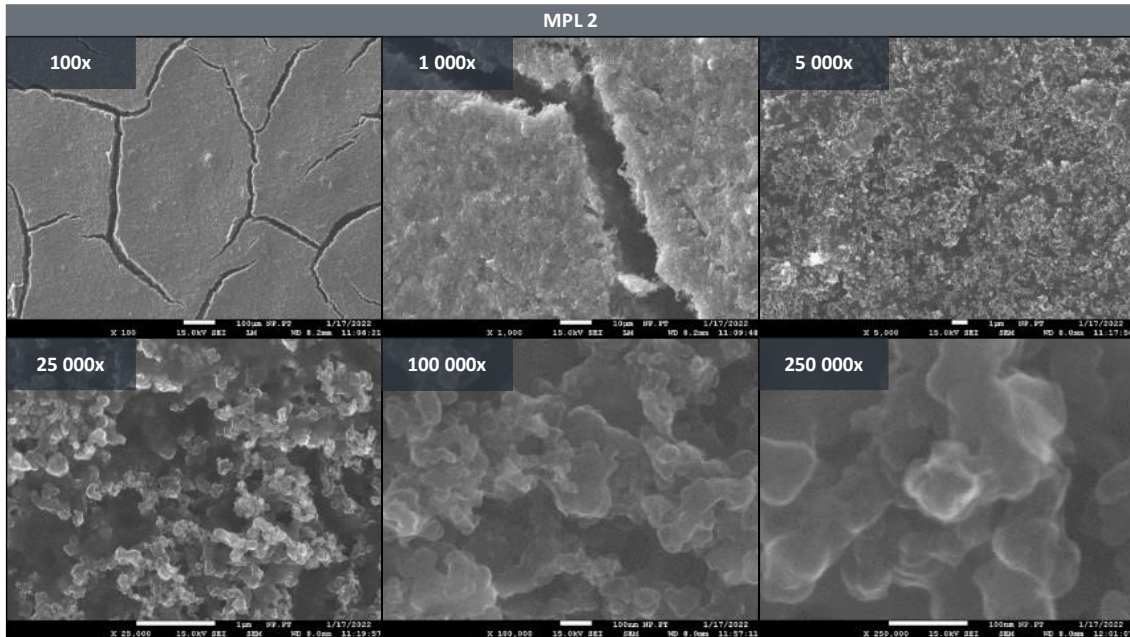


Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der MPL GDL2 bei unterschiedlichen Vergrößerungen (100x, 1.000x, 5.000x, 25.000x, 100.000x und 250.000x).

Im Gegensatz dazu weist die MPL-Seite der GDL2 eine stärker ausgeprägte granulare Morphologie mit klar erkennbarer Rissstruktur auf. Bei niedrigen Vergrößerungen sind diese Risse deutlich sichtbar und prägen das Erscheinungsbild der Schicht. Mit zunehmender Vergrößerung verdichtet sich die Oberfläche zu einer partikelbasierten Struktur.

Die beiden Gasdiffusionslagen GDL1 und GDL2 unterscheiden sich deutlich in ihrer Mikrostruktur. Auf der GDL-Seite zeigen sich zwar ähnliche Grundstrukturen, doch weist die GDL1 eine eher lockere Gewebestruktur auf, während die GDL2 als Vlies mit einem Binder zwischen den Fasern ausgebildet ist. Dadurch wirkt die Faseranordnung bei der GDL1 weniger stark fixiert, wohingegen die GDL2 durch den Binder eine homogenere und stabilere Verbindung der Fasern erhält. Auch die MPL sind unterschiedlich ausgeprägt: Die MPL der GDL1 besitzt eine offen wirkende, poröse Oberfläche, die sich durch eine feinkörnige Textur kennzeichnet. Im Gegensatz dazu zeigt die MPL der GDL2 eine klar erkennbare Rissstruktur, die der Schicht ein stärker segmentiertes Erscheinungsbild verleiht. Insgesamt verdeutlicht der Vergleich, dass die Unterschiede sowohl in der Art der Faserbindung als auch in der Morphologie der MPL liegen und damit unterschiedliche Eigenschaften für Transport- und Kontaktprozesse im Einsatz der Materialien erwarten lassen. Darüber hinaus weist die GDL2 als vliesbasierte Gasdiffusionslage eine insgesamt deutlich höhere Sprödigkeit auf. Die vliesartige Struktur führt zu einer stärkeren Fixierung der Fasern durch den eingesetzten Binder, wodurch die mechanische Flexibilität des Materials eingeschränkt wird. In Kombination mit der ausgeprägten Rissstruktur der MPL ergibt sich ein insgesamt spröderes mechanisches Verhalten im Vergleich zur gewebeartigen GDL1.

In Abbildung 9 sind die anoden- und kathodenseitigen REM-Aufnahmen der CCM1 dargestellt. Die Aufnahmen zeigen eine dicht gepackte, granulare Morphologie sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite. Bei höheren Vergrößerungen werden klar abgegrenzte Partikelgrenzen sichtbar, die eine homogene Verteilung der Katalysatorpartikel auf dem Kohlenstoffträger erkennen lassen. Die nanoskaligen Katalysatorpartikel sind homogen verteilt.

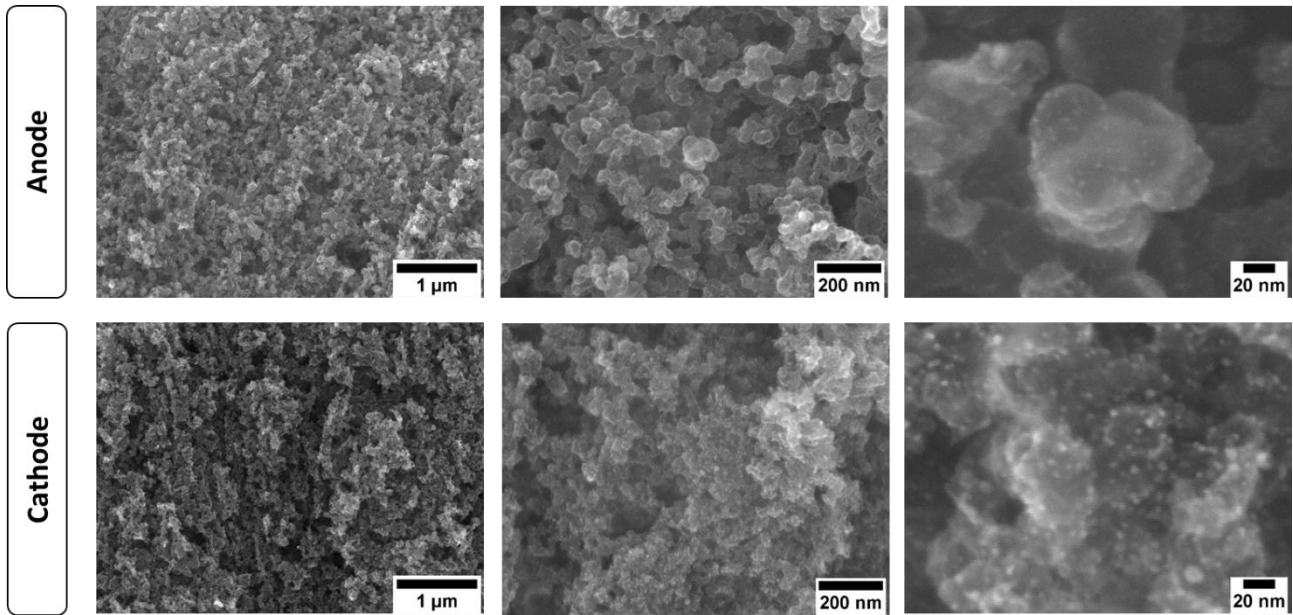


Abbildung 9: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der anoden- und kathodenseitigen Strukturen der CCM1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Abbildung 10 zeigt die entsprechenden REM-Aufnahmen der CCM2. Auch hier wird eine vergleichbare Morphologie sichtbar. Die Verteilung der nanoskaligen Katalysatorpartikel weist eine ähnliche Homogenität auf wie bei CCM1. Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit und Porosität sind nur gering ausgeprägt und betreffen vor allem lokale Variationen.

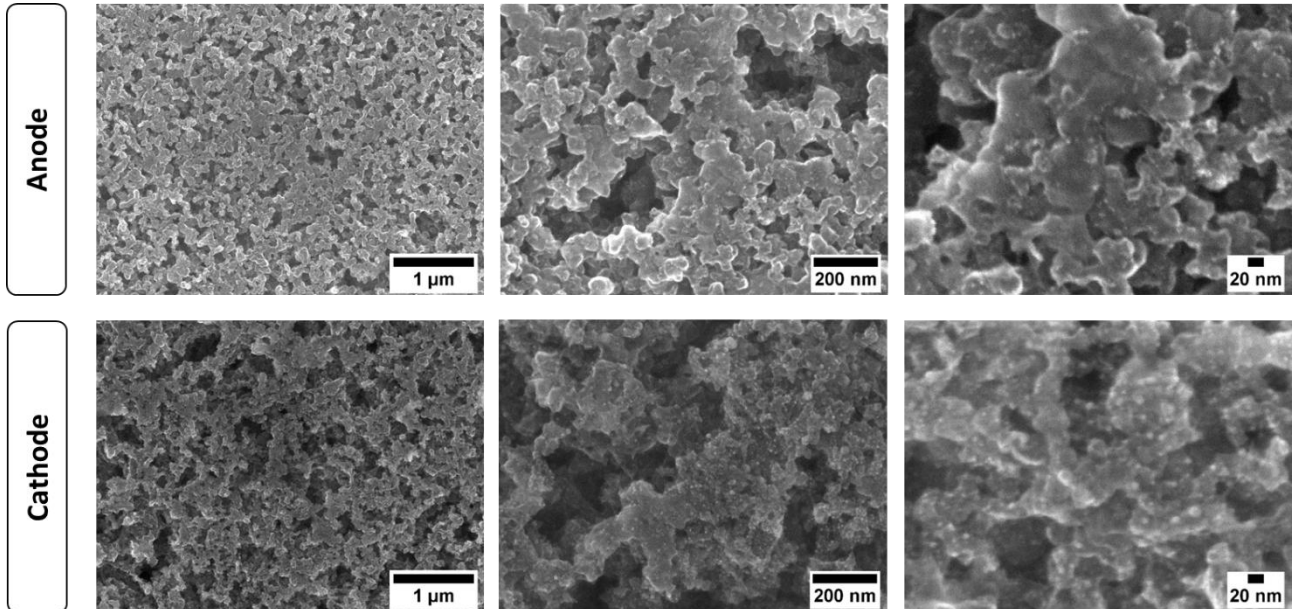


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der anoden- und kathodenseitigen Strukturen der CCM2 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Röntgen-Mikrotomographie

Zur ergänzenden Charakterisierung der inneren Struktur der GDLs wurde die Röntgen-Mikrotomographie eingesetzt. Diese zerstörungsfreie bildgebende Methode ermöglicht eine dreidimensionale Erfassung der Materialstruktur mit hoher räumlicher Auflösung. Im Gegensatz zu oberflächenbasierten Verfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie erlaubt die Mikrotomographie eine detaillierte Analyse des inneren Aufbaus, einschließlich der Faserverteilung, Porenmorphologie und Schichtdicke. Durch die volumetrische

Rekonstruktion können Unterschiede in Dichte, Homogenität und strukturellem Aufbau verschiedener GDL-Typen sichtbar gemacht werden. Die gewonnenen 3D-Daten bilden somit eine wichtige Grundlage, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen besser zu verstehen und den Einfluss mikrostruktureller Parameter auf Transportprozesse innerhalb der Brennstoffzelle zu bewerten. Abbildung 11 zeigt eine 3D-Rekonstruktion der GDLs, die mithilfe von Röntgen-Mikrotomographie erstellt wurden. Diese bildgebende Technik ermöglicht eine detaillierte, volumetrische Darstellung der inneren Struktur, ohne das Material zu zerstören.

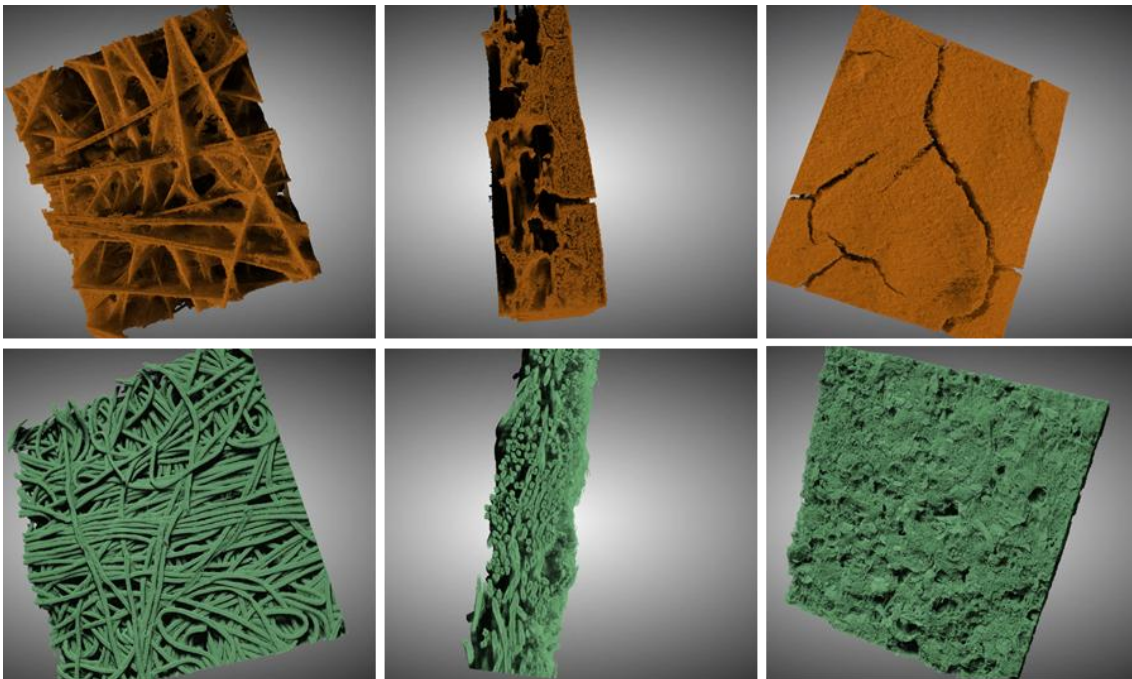


Abbildung 11: 3D-Rekonstruktion der GDL2 (oben) und GDL1 (unten) mittels Röntgen-Mikrotomographie.

Die 3D-Rekonstruktion der GDL aus den Röntgen-Mikrotomographieaufnahmen macht die interne Struktur der Materialien anschaulich sichtbar. Dabei treten die räumliche Anordnung der Kohlenstofffasern sowie die Verteilung der Porenräume deutlich hervor. Das komplexe Netzwerk der Fasern zeigt je nach Materialtyp Unterschiede in Dichte und Vernetzung, wodurch charakteristische Unterschiede im Schichtaufbau erkennbar werden. Die volumetrische Darstellung erlaubt eine präzise Analyse der Schichtdicke, der Homogenität sowie der strukturellen Besonderheiten. In den Querschnittsaufnahmen aus Abbildung 12 lassen sich die unterschiedlichen Schichtaufbauten der GDLs erkennen.

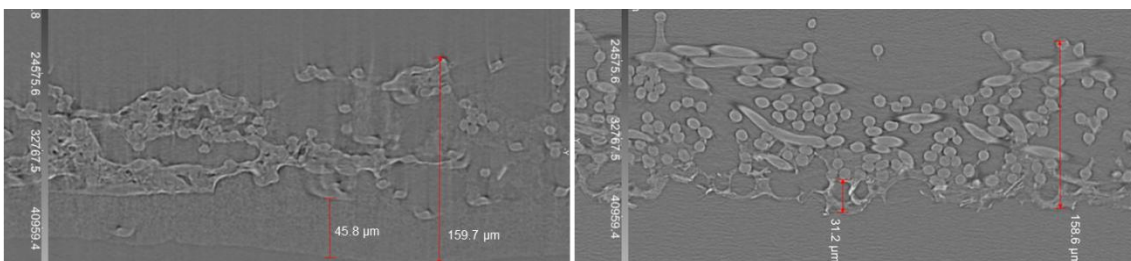


Abbildung 12: Querschnittsansicht von GDL2 (links) und GDL1 (rechts) basierend auf Röntgen-Mikrotomographie.

Die GDL2 weist eine Gesamtdicke von rund 159,7 µm auf, wobei die MPL mit 45,8 µm vermessen wurde. Demgegenüber zeigt GDL1 eine etwas größere Gesamtdicke von 165,6 µm, jedoch mit einer dünneren MPL-Schicht von 31,2 µm. Diese Unterschiede verdeutlichen die materialabhängigen Variationen im Schichtaufbau und liefern wichtige Hinweise auf die strukturellen Eigenschaften der jeweiligen GDL.

Kontaktwinkelmessungen

Zur Untersuchung der Benetzbarkeit der GDLs wurden statische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Dieses Verfahren dient der Bestimmung des hydrophoben bzw. hydrophilen Verhaltens von Materialien. Durch das Aufbringen eines Wassertropfens auf die Probenoberfläche und die anschließende Messung des Kontaktwinkels kann die Fähigkeit des Materials zur Wasserabweisung quantifiziert werden. Hydrophobe Oberflächen weisen dabei hohe Kontaktwinkel auf, was auf eine geringe Benetzbarkeit hindeutet. Diese Eigenschaft spielt eine entscheidende Rolle für das Wasser-Management in Brennstoffzellen, da sie den Abtransport von Produktwasser und somit die Effizienz des Zellbetriebs beeinflusst. Die Kontaktwinkelmessungen zeigen, dass beide untersuchten GDL-Typen eine ausgeprägte Hydrophobizität besitzen. GDL2 weist mit ca. 161° einen höheren Kontaktwinkel auf als GDL1 mit ca. 152°. Dies deutet auf eine stärkere Wasserabweisung bei GDL2 hin, während GDL1 eine etwas geringere, aber dennoch deutliche Hydrophobizität zeigt. Die MPL-Seiten zeigen hingegen einen anderen Trend. MPL1 ist mit einem mittleren Kontaktwinkel 164° hydrophober als MPL2.

Die Messmethodik ist bei stark hydrophoben und vor allem superhydrophoben Materialien einer höheren Streuung unterworfen, da das gezielte Ablegen des Tropfens schwieriger ist. Rauere Oberflächen verstärken diesen Effekt, indem sie die Tropfenformation und -verteilung auf der Oberfläche verändern, was zu einer Beeinflussung der Kontaktwinkelmessung führen kann. Durch die größere Kontaktfläche bei erhöhter Rauheit wird die hydrophobe Eigenschaft des Materials stärker ausgebildet, da bei strukturierten Oberflächen eine verbesserte Wasserabweisung erzielt wird. Der Vergleich der Ergebnisse der gemessenen GDLs und MPLs liefert trotz dieser Einschränkung in Bezug auf die Streuung der Messmethodik Aussagen zur Einschätzung des Hydrophobizitätsgrades, wenn auch die Materialien dicht beieinander liegen.

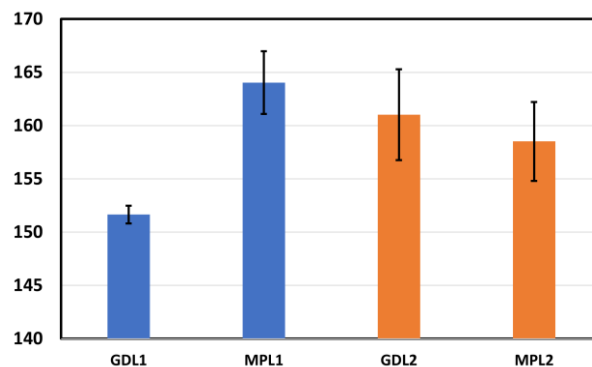
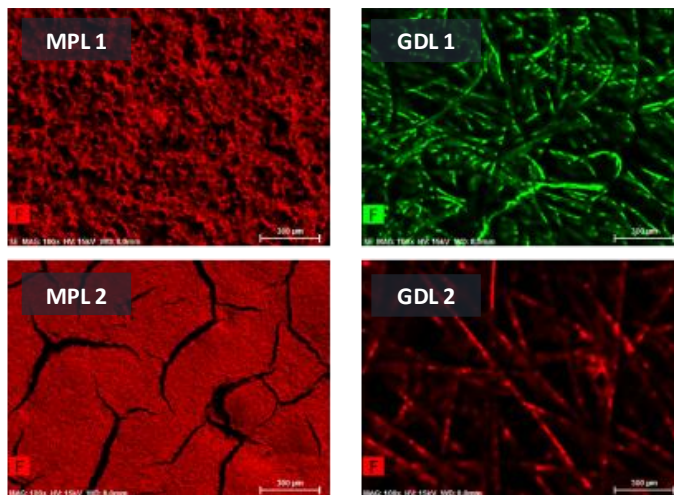


Abbildung 13: Kontaktwinkelmessungen der Materialien GDL1 und GDL2 und der dazugehörigen MPL-Seiten.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der GDL- und MPL-Seite der GDL-Typen wurde die energiedispersive Röntgenspektroskopie am Rasterelektronenmikroskope eingesetzt. Diese Methode ermöglicht die orts aufgelöste Detektion und Quantifizierung von Elementen. Durch die Kombination mit REM-Aufnahmen kann die lokale Verteilung spezifischer Elemente, wie beispielsweise Fluor aus der PTFE-Imprägnierung, sichtbar gemacht werden. Auf diese Weise lässt sich die Materialhomogenität bewerten und Rückschlüsse auf den Aufbau der hydrophoben Strukturen ziehen. In Abbildung 14 ist die Elementverteilung von Fluor für die Materialien GDL1 und GDL2 dargestellt. Die Einfärbung verdeutlicht die lokale Verteilung des Fluors innerhalb der jeweiligen Schichten und zeigt, dass insbesondere die MPL-Seiten eine deutlich höhere Konzentration aufweisen als die GDL-Schichten.



	Fluorgehalt (Gew.%)	
	MPL	GDL
GDL1	17,0(1)	7,0(2)
GDL2	46,6(4)	8,1(5)

Abbildung 14: Elementverteilung (Map) von Fluor auf der GDL- und MPL-Seite für GDL1 und GDL2.

Für GDL1 beträgt der Fluorgehalt MPL-seitig rund 17 Gew.-%, während GDL-seitig dieser etwa 7 Gew.-% beträgt. Im Fall von GDL2 ist der Unterschied noch ausgeprägter, mit einem Fluorgehalt von 46,6 Gew.-% in der MPL gegenüber 8,1 Gew.-% in der GDL. Damit wird deutlich, dass die Fluoranteile vor allem in den MPL-Schichten konzentriert. Der Vergleich zwischen GDL1 und GDL2 zeigt, dass beide Materialien eine ähnliche Verteilungstendenz aufweisen, jedoch mit unterschiedlichen Intensitäten. Während GDL1 moderate Fluorwerte besitzt, weist GDL2 eine deutlich höhere Fluorkonzentration in der MPL.

Tabelle 6 zeigt die mittels EDX ermittelten Elementzusammensetzungen der CCM1 und CCM2. Beide Systeme besitzen vergleichbare Grundanteile an Kohlenstoff und Fluor. Unterschiede ergeben sich jedoch bei den Katalysatorelementen. CCM1 weist einen Platingehalt auf der Anode, mit 1,9 At. % und 2,3 At. % auf der Kathodenseite. CCM2 hingegen zeigt auf der Anodenseite einen deutlich geringeren Platinanteil von 0,7 At. %, während die Kathodenseite mit 2,5 At. % einen höheren Wert erreicht. Zusätzlich ist bei CCM2 Kobalt mit 0,8 At. % nachweisbar, das im CCM1-System nicht detektiert wurde.

Tabelle 6: Ergebnisse der Röntgenspektroskopie CCM1 und CCM2. Angegeben sind die Elementzusammensetzungen (At. %) für Anoden- und Kathodenseite.

At. %	CCM1		CCM2	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode
C	68	65,6	70,6	65,8
O	8,8	7,8	4,1	8,2
F	20,6	23,7	20,8	22,1
S	0,7	0,6	0,5	0,6
Pt	1,9	2,3	0,7	2,5
Co				0,8

Die unterschiedliche Materialzusammensetzung kann sich unmittelbar auf die katalytische Aktivität sowie das elektrochemische Verhalten auswirken und damit auch das Kaltstartverhalten der Zelle maßgeblich beeinflussen.

Wasserdampfsorption

Zur Charakterisierung des Feuchteaufnahmeverhaltens der CCMs wurden Wasserdampfsorptionsmessungen durchgeführt. Dieses Verfahren ermöglicht die Bestimmung der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit und liefert wichtige Informationen zur Wasseraufnahmefähigkeit der CCM-

Materialien. Das Sorptionsverhalten spielt eine zentrale Rolle für das Wasser- und Ionenmanagement innerhalb der MEA und beeinflusst somit maßgeblich die Leistungsfähigkeit, das Kaltstartverhalten und die langfristige Stabilität der Brennstoffzelle. Die Untersuchung der Wasserdampfsorption, in Abbildung 15 dargestellt, verdeutlicht die Unterschiede im Wasseraufnahmeverhalten zwischen CCM1 und CCM2. Mit zunehmender Feuchtigkeit nimmt die Wasseraufnahme der CCMs kontinuierlich zu. In Übereinstimmung mit der Literatur lassen sich dabei drei charakteristische Bereiche unterscheiden [7, 8]: (i) Bei sehr niedriger relativer Luftfeuchtigkeit (<10 % RH) steigt der Wassergehalt zunächst stark an. (ii) Im mittleren Feuchtebereich zwischen 10 und 80 % RH folgt ein nahezu linearer Anstieg, der vor allem auf diffusionsgesteuerte Wasseraufnahme zurückzuführen ist. (iii) Bei noch höheren Feuchten kommt es schließlich zu einer deutlichen Membranquellung, um freies Wasser im Material aufzunehmen. Beide Materialien zeigen den typischen Sorptionsanstieg mit zunehmender relativer Feuchtigkeit, jedoch liegt der Wassergehalt von CCM1 über dem von CCM2. Die beobachtete Hysterese deutet darauf hin, dass die Wasserabgabe (Trocknung) schneller erfolgt als die Wasseraufnahme (Hydratation) und dass ein geringer Restwassergehalt in der CCM zurückbleibt.

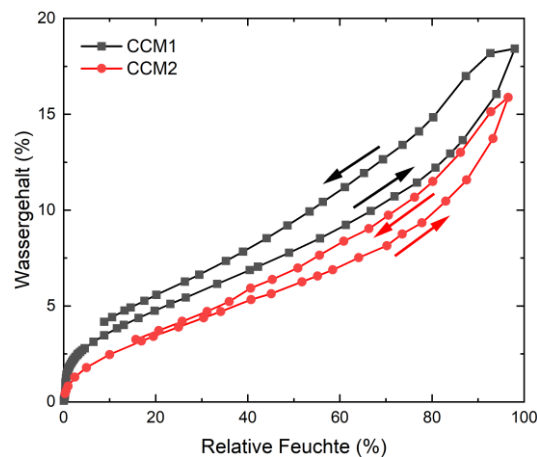


Abbildung 15: Wasserdampfsorption CCM1 und CCM2 in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit. Dargestellt ist der Wassergehalt (%) als Funktion der relativen Feuchte (%)

Für den PEMFC-Betrieb kann ein höherer Wassergehalt in der Regel vorteilhaft sein, da die Protonenleitfähigkeit der Membran direkt vom Wasserhaushalt abhängt. Eine verbesserte Leitfähigkeit unterstützt die elektrochemische Aktivität und kann die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle steigern. Gleichzeitig bringt eine erhöhte Wasseraufnahme auch Herausforderungen beim Kaltstart mit sich. In der Membran liegt das gespeicherte Wasser aufgrund der geringen Porengröße und den gegebenen Randbedingungen als gebundenes oder stark strukturiertes Wasser vor und kann bei Minimaltemperaturen von -40°C innerhalb der Nafion-Struktur nicht gefrieren, wobei Teile allerdings beweglich bleiben. Vermehrte Eisbildung kann bei höherer Wassersättigung der Membran aber an der Übergangszone oder innerhalb der Katalysatorschicht auftreten, je nach Porengrößenverteilung der CCM. Die Sorptionsmessungen zeigen, dass die beiden CCM-Varianten über ein unterschiedliches Wasseraufnahme- und Speicherverhalten verfügen und Eisbildung innerhalb der Katalysatorschicht insbesondere bei der CCM 1 zu einer Verschlechterung des Kaltstartverhaltens führen könnte.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse der CCMs wurde durchgeführt, um die elementare Zusammensetzung des Materials zu bestimmen. In Abbildung 16 sind die Spektren der beiden CCMs dargestellt. Die Spektren zeigen deutlich die charakteristischen Peaks von Platin, Cobalt und Cer, was auf Integration dieser Elemente in die CCM2-Matrix hinweist.

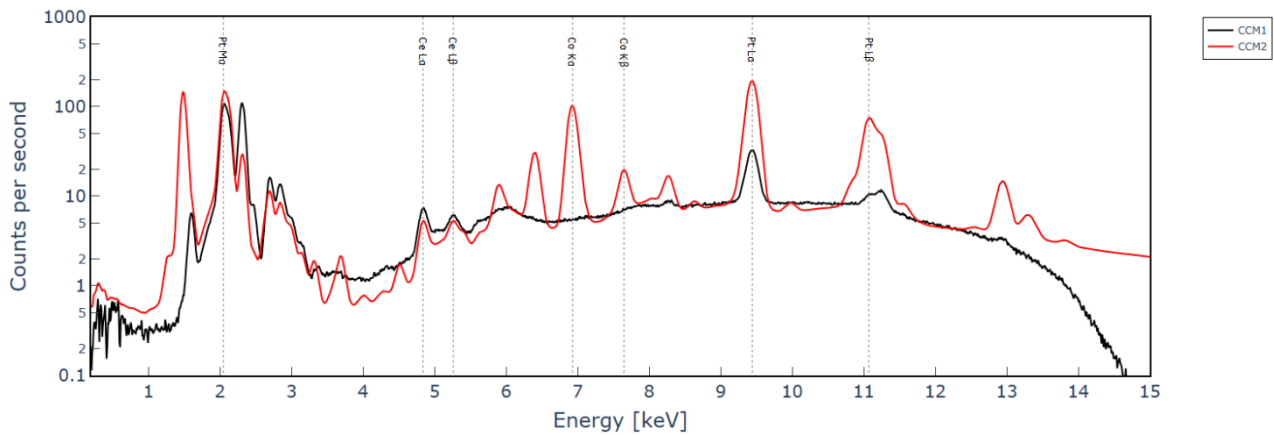


Abbildung 16: Röntgenfluoreszenzanalyse der beiden CCM mit markierten charakteristischen Platin-, Cobalt- und Cer-Peaks

Die gewonnenen Daten liefern eine Grundlage für die spätere Analyse, da sie die elementare Ausgangssituation dokumentieren und spätere Veränderungen der Elemente nach Frost- und Kaltstartbelastungen nachvollziehbar machen.

Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung der Katalysatorpartikel in den CCMs wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Die Diffraktogramme der untersuchten CCM1 und CCM2 wurden jeweils für die Anoden- und Kathodenseite aufgenommen und miteinander verglichen. In Abbildung 17 sind die entsprechenden Diffraktogramme dargestellt; die markierten Reflexe entsprechen den charakteristischen Beugungsmaxima von Platin und erlauben Rückschlüsse auf die Kristallstruktur und die mittlere Kristallitgröße (d_{XRD}).

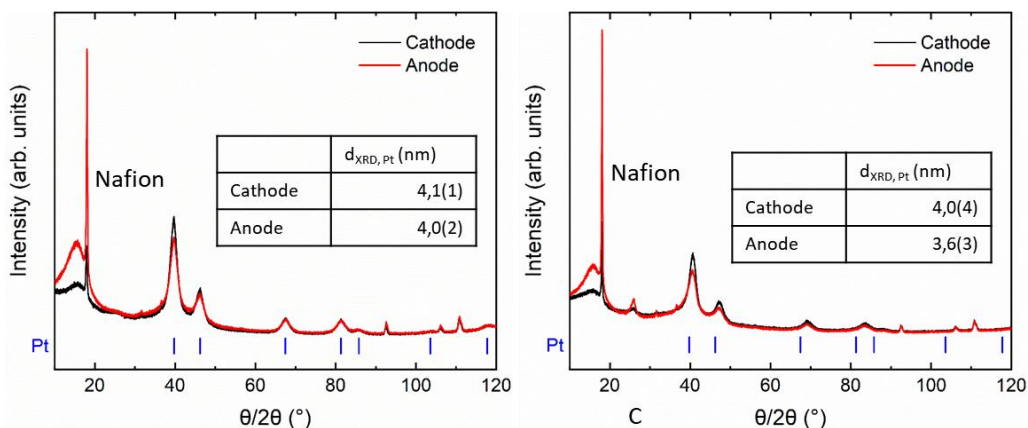


Abbildung 17: Diffraktogramm von CCM1 (links) und CCM2 (rechts) mit den Reflexen von Platin (vertikale blaue Markierung).

Auf Basis der gemessenen Reflexverbreiterung wurde die mittlere Kristallitgröße der Platin-Partikel mittels Scherrer-Gleichung bestimmt. Die Ergebnisse zeigen für beide CCM-Varianten Kristallitgrößen im nanoskalierten Bereich von rund 4 nm. Lediglich die Anodenseite von CCM2 weist mit etwa 3,6 nm eine geringfügig kleinere mittlere Kristallitgröße auf.

Thermogravimetrische Analyse

Zusätzlich zu Quantifizierung des Fluorgehalt wurde neben EDX die Thermogravimetrische Analyse (TGA) eingesetzt. Im Unterschied zu EDX wird der Fluorgehalt mit TGA für die gesamte GDL bestimmt. Die TGA-Ergebnisse im Vergleich für GDL1 und GDL2 sind in Abbildung 18 dargestellt. Aus dem Massenverlust zwischen 500°C und 600°C lässt sich der Fluorgehalt bestimmen, da der Massenverlust zwischen 500°C und 600°C mit der PTFE-Pyrolyse assoziiert wird [9].

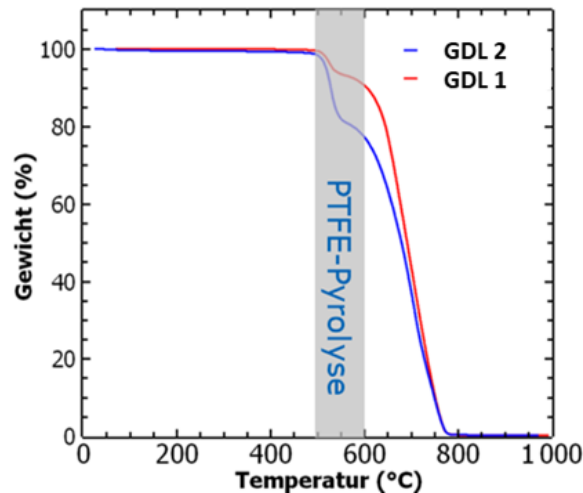


Abbildung 18: TGA-Messung von GDL1 und GDL2 im Vergleich (grauer Bereich zeigt den Bereich der PTFE-Pyrolyse).

Quecksilberporosimetrie

Zur Charakterisierung der Porenstruktur der GDLs wurde die Quecksilberporosimetrie (MIP) eingesetzt. Diese Methode ermöglicht die quantitative Bestimmung der Porengrößenverteilung sowie des spezifischen Porenvolumens über einen breiten Bereich von Mikro- bis Makroporen. Durch die schrittweise Intrusion von Quecksilber unter steigendem Druck lassen sich Rückschlüsse auf die Porendurchmesser, die Porenverteilung und die Gesamtporosität des Materials ziehen. Ziel der Untersuchung war es, strukturelle Unterschiede zwischen den GDL-Typen zu identifizieren und deren potenzielle Auswirkungen auf Transportprozesse, wie Gasdiffusion und Wasserabfuhr, in der PEM-Brennstoffzelle zu bewerten.

Die Ergebnisse der MIP-Messungen sind in Abbildung 19 dargestellt. Die linke Grafik zeigt die differentielle Porenvolumenverteilung in Abhängigkeit vom Porendurchmesser sowie das spezifische Porenvolumen, während die rechte Grafik das spezifische Porenvolumen für verschiedene Porenbereiche (Makro-, Meso- und Mikroporen) sowie das Gesamtvolumen veranschaulicht.

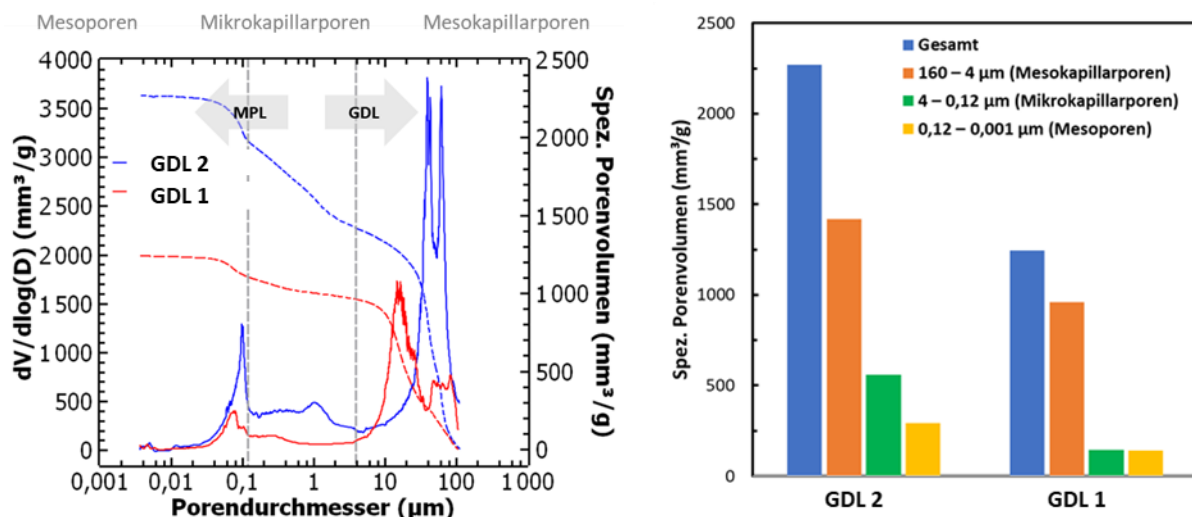


Abbildung 19: Porenstrukturanalyse der Gasdiffusionslagen GDL2 und GDL1 mittels Quecksilberporosimetrie (MIP). Links: Differenzielle Porendurchmesser- und spezifische Porenvolumenverteilung in Abhängigkeit vom Porendurchmesser mit Einteilung in Mikro-, Meso- und Makroporenbereiche. Rechts: Spezifisches Porenvolumen in verschiedenen Porenklassen sowie Gesamtvolumen im Vergleich beider Materialien.

Ein Vergleich der beiden Materialien zeigt, dass GDL2 ein insgesamt höheres Porenvolumen aufweist. Diese Struktur könnte auf eine bessere Gasdurchlässigkeit und einen geringeren Strömungswiderstand hindeuten.

Feinere Porenstrukturen können die Wasserverteilung und die Grenzflächenanbindung zur Katalysatorschicht begünstigen, könnten jedoch auch zu einem erhöhten Wasserrückhalt innerhalb der Struktur führen.

Die Charakterisierung der verwendeten Einzelkomponenten belegt, dass die gewählten Materialvarianten aufgrund der Varianz innerhalb der Materialparameter Unterschiede im Transport- und Gefrierverhalten und damit im Kaltstartfähigkeit erwarten lassen. Für die Ableitung der Prozessschritte ist dies wichtig, um die Randbedingungen entsprechend anpassen zu können und Materialien unterschiedlicher Kaltstartresilienz bewerten zu können.

AP2: Einrichtung der Teststandumgebung und Definition einer Testzelle für Frost- und Kaltstartversuche

Die Einrichtung der Teststandumgebung für Kaltstartversuche an PEM-Brennstoffzellen stellt eine zentrale Voraussetzung für reproduzierbare und belastbare Ergebnisse dar. Ziel dieser Konfiguration ist es, die komplexen thermischen und elektrochemischen Prozesse, die während eines Starts bei tiefen Temperaturen auftreten, unter kontrollierten Bedingungen zu erfassen und zu analysieren. Die Testumgebung wurde so konzipiert, dass sie sowohl die präzise Regelung der Versuchsparameter als auch die umfassende Datenerfassung ermöglicht. Wie in Abbildung 20 dargestellt, besteht der Teststand aus mehreren funktionalen Modulen, die eng miteinander vernetzt sind. Es sind die zentralen Steuer- und Regelkomponenten zu erkennen, darunter die elektronische Last sowie der Potentiostat mit Booster, der die elektrochemische Charakterisierung der Brennstoffzelle ermöglicht. Die Datenerfassung und Steuerung erfolgten über eine digitale Schnittstelle, die alle Sensoren und Aktoren miteinander verbindet und eine automatisierte Protokollierung der Messdaten erlaubt. Die Druckregelungseinheit sowie die Heiz- und Kühlsysteme ermöglichen eine gezielte Temperierung der Testzelle, wobei sowohl dynamische Temperaturverläufe als auch stationäre Zustände realisiert werden können.



Abbildung 20: Teststandumgebung mit Darstellung der Komponenten

Das Verdampfersystem erlaubt die kontrollierte Befeuchtung der zugeführten Medien. Die integrierte Druck- und Temperatursensorik sowie die Feuchtesensoren liefern Echtzeitdaten über die Betriebsbedingungen der Medien. Die Brennstoffzelle selbst ist in einem thermisch isolierten Gehäuse eingebettet und über flexible Leitungen mit den Versorgungs- und Messsystemen verbunden.

Die gesamte Teststandumgebung ist darauf ausgelegt, sowohl Einzelzellen als auch kleinere Zellstapel unter Laborbedingungen zu testen. Durch die modulare Struktur lassen sich verschiedene Szenarien simulieren. Die Kombination aus präziser Regelung, umfangreicher Sensorik und automatisierter Datenerfassung bildet die

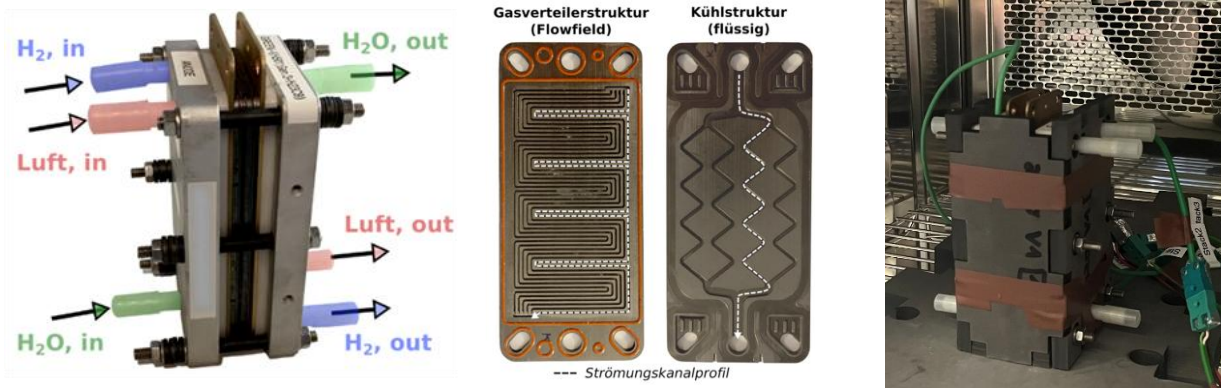


Abbildung 22: Darstellung der Testzelle mit Strömungspfaden (links), Bipolarplatten mit Serpentinstruktur (Mitte) und Laboraufbau in der Klimakammer (rechts).

Zur Temperaturerfassung wurden mehrere Thermoelemente direkt am Stack angebracht. Diese befinden sich an verschiedenen Positionen – unter anderem an der Anoden- sowie Kathodenseite und liefern Daten über lokale Temperaturverläufe während des Startvorgangs. Die schematische Darstellung der Strömungspfade in Abbildung 22 (links) zeigt die Ein- und Ausgänge für Wasserstoff, Luft und Wasser und verdeutlicht die funktionale Struktur der Zelle. Dieses Setup bietet eine robuste Grundlage für die gezielte Analyse von Materialverhalten und Wärmeverteilung unter realitätsnahen Frost- und Kaltstartbedingungen.

Aufgrund mehrfach auftretender Stack-Undichtigkeiten, die auf Materialinhomogenitäten, Dichtungsprobleme und erhöhte mechanische Spannungen zurückzuführen waren, konnten die vorgesehenen Anpassungen der Flowfield-Geometrien in separat hergestellten Compound-Bipolarplatten nicht umgesetzt werden. Unter diesen Bedingungen war weder der Einsatz der metallischen Bipolarplatten noch der Aufbau von Compound-Mehrzellstacks möglich, sodass schließlich keine Mehrzeller realisiert werden konnten. Die folgenden Versuche wurden daher ausschließlich mit Einzellern durchgeführt, um reproduzierbare und kontrollierbare Ergebnisse zu gewährleisten.

AP3: Festlegung der Shut-down und Spülprozedur

Für die Durchführung reproduzierbarer Kaltstartversuche ist eine klar definierte und kontrollierte Abschalt- sowie Spülprozedur von zentraler Bedeutung. Nur durch eine einheitliche Vorgehensweise lässt sich sicherstellen, dass der Brennstoffzellenstapel nach jedem Versuchszustand in einen möglichst identischen Ausgangszustand überführt wird. Auf diese Weise werden unerwünschte Materialveränderungen sowie Wasseransammlungen vermieden, die andernfalls das Ergebnis verfälschen oder den Kaltstart verhindern könnten. Die standardisierte Prozedur bildet somit die Grundlage für eine belastbare Bewertung des Kaltstartverhaltens. Sie gewährleistet vergleichbare Ausgangsbedingungen für alle Prüfsysteme und schafft die Voraussetzung, die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzellenkomponenten unter realistischen Bedingungen zu untersuchen.

Im Rahmen der Versuchsreihe zur Bewertung des Materialverhaltens unter definierten Betriebsbedingungen wurden gezielt verschiedene Parameter variiert, um deren Einfluss auf Restfeuchte zu analysieren. Wie in Tabelle 7 dargestellt, umfasste die Variation drei zentrale Größen: das verwendete Spülgase, die relative Gasfeuchte sowie den Volumenstrom.

Tabelle 7: Variierte Parameter zur Untersuchung der Spülprozedur

Varierte Parameter		
Spülgase	Gasfeuchte	Volumenstrom
N ₂ + N ₂	25%	0,83 L/min
H ₂ + Air	50%	1,67 L/min
	75%	3,33 L/min
		5 L/min

Dabei kamen sowohl inerte als auch reaktive Spülgase zum Einsatz (N₂/N₂ und H₂/Luft), um Unterschiede im Wasserhaushalt und der elektrochemischen Aktivität zu erfassen. Die relative Feuchte wurde in drei Stufen (25 %, 50 %, 75 %) eingestellt. Der Volumenstrom wurde ebenfalls gestuft zwischen 0,83 L/min und 5 L/min variiert. Zur Bewertung des Feuchteverhaltens und der elektrochemischen Eigenschaften verschiedener MEAs wurden Messungen der Hochfrequenzwiderstände (HFR) bei 1kHz sowie der relativen Feuchte an Anode und Kathode durchgeführt. Die Diagramme in Abbildung 23 zeigen die zeitlichen Verläufe der HFR-Werte sowie der Feuchte an beiden Elektrodenseiten für zwei unterschiedliche MEA-Varianten. Bei MEA I (links) ist ein kontinuierlicher Anstieg der HFR zu beobachten, begleitet von einem Rückgang der relativen Feuchte an der Kathodenseite. Dies deutet auf eine zunehmende Trocknung der Membran hin, da die Leitfähigkeit der Membran abnimmt. MEA III (rechts) zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf von HFR und Feuchte.

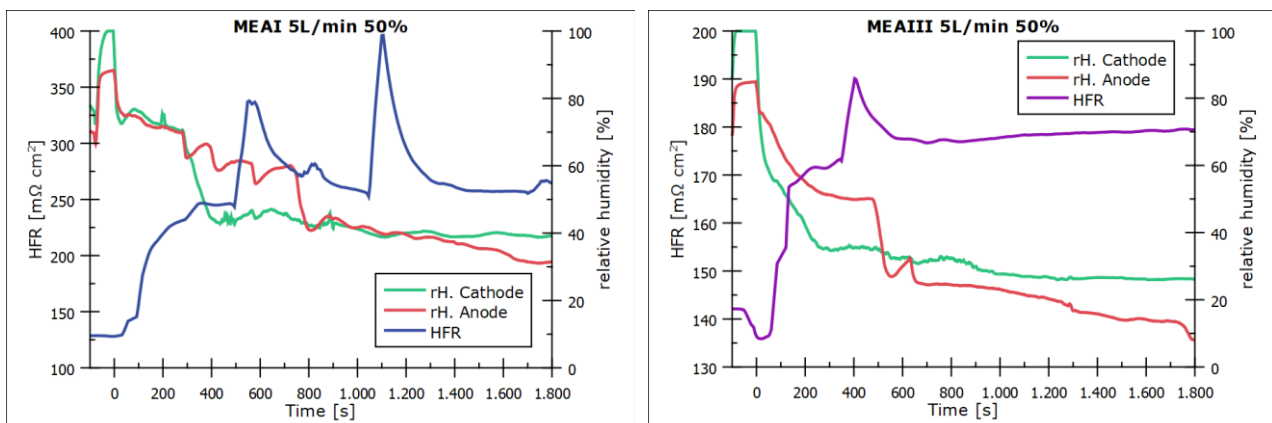


Abbildung 23: Vergleich der HFR- und Feuchtemessungen für zwei MEAs bei 5 L/min und 50 % relativer Feuchte. Links: MEA I, rechts: MEA II.

Zur Bewertung des Wasserhaushalts und der Membranfeuchte wurde der HFR der MEA I unter verschiedenen Betriebsbedingungen über einen Zeitraum von 1800 Sekunden aufgezeichnet. Abbildung 24 (links) zeigt den Einfluss unterschiedlicher Spülgase (N₂/N₂, Air/H₂) bei zwei Volumenströmen (1,67 L/min und 5 L/min) unter konstanter relativer Feuchte von 50 %. Es ist erkennbar, dass erhöhte Volumenströme zu schnellerem HFR-Anstieg führen. Dies lässt auf einen beschleunigten Wasseraustrag bei höheren Volumenströmen schließen.

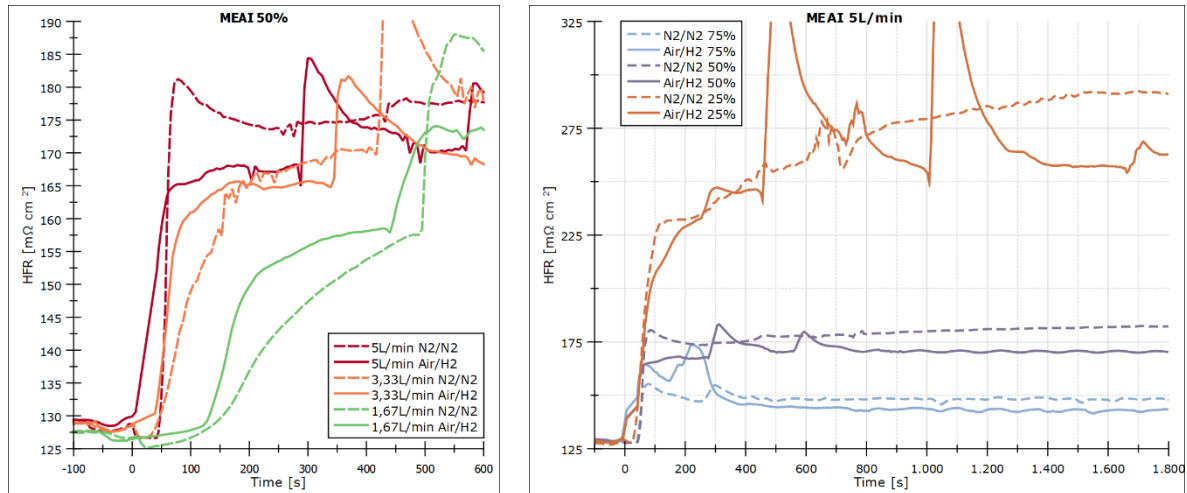


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf des Hochfrequenzwiderstands (HFR) der MEA I unter Variation der Spülgase, des Volumenstroms (links) und der relativen Feuchte (rechts).

Abbildung 24 (rechts) zeigt den Einfluss der relativen Feuchte bei konstantem Volumenstrom von 5 L/min. Hier zeigt sich, dass höhere Feuchtegehalte zu einer deutlichen Reduktion des finalen HFR führen. Die eingestellte Feuchte beeinflusst direkt die Wasseraufnahme der Membran und damit die elektrische Leitfähigkeit. Diese Ergebnisse bestätigen, dass sowohl Spülgase als auch Feuchtegrad entscheidende Parameter für die Konditionierung und das Startverhalten der Zelle darstellen. Die HFR-Messung erweist sich dabei als zuverlässiger Indikator für den Wassergehalt der Membran.

Zur Bewertung der Effizienz der Spülprozedur wurde die benötigte Spülzeit in Abhängigkeit von der relativen Feuchte und dem verwendeten Spülgase untersucht. Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse für zwei Szenarien: links für das reaktive Spülgas Wasserstoff/Luft, rechts für das inerte Spülgas Stickstoff/Stickstoff.

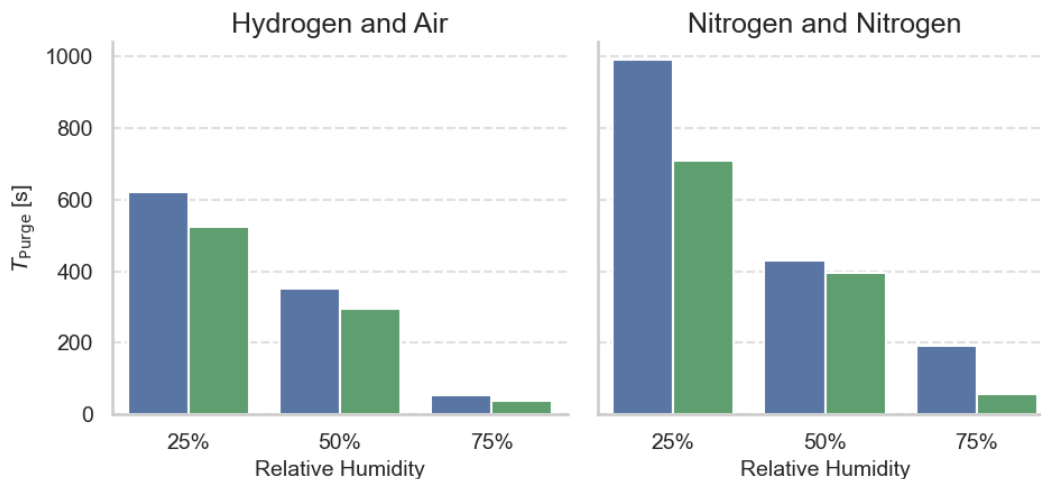


Abbildung 25: Spülzeit in Abhängigkeit von relativer Feuchte für H₂/Luft (links) und N₂/N₂ (rechts).

In beiden Fällen ist ein klarer Zusammenhang zwischen relativer Feuchte und Spülzeit erkennbar. Mit steigender Feuchte (von 25 % auf 75 %) sinkt die benötigte Spülzeit deutlich. Die Ergebnisse zeigen, dass die Spülbedingungen gezielt angepasst werden können, um die Spülung effizienter zu gestalten. Die Wahl des Spülgases und der Feuchtegrad haben dabei einen direkten Einfluss auf die Dauer und Wirksamkeit des Restwasseraustrags. Für die Spülprozedur vor den durchgeführten Kaltstartversuchen wurde das Spülgas H₂/Luft bei einer relativen Feuchte von 50 % und einem Volumenstrom von 5 L/min eingesetzt. Diese Parameter

wurden gezielt gewählt, um eine möglichst schnelle und vollständige Entfernung von Restwasser aus der Zelle zu gewährleisten, ohne die Membran durch übermäßige Austrocknung zu schädigen. Die moderate Feuchte schützt die Membranstruktur und erhält deren Leitfähigkeit, während der hohe Volumenstrom eine effiziente Entgasung und Wasserabfuhr ermöglicht. Darüber hinaus handelt es sich bei H₂/Luft um ein anwendungsnahes Spülgas, das auch im Fahrzeugbetrieb verfügbar ist, wodurch die Spülbedingungen praxisrelevant und realitätsnah gestaltet wurden.

Vor den Kaltstartversuchen aus AP4 wurde die Spülprozedur unter definierten Bedingungen durchgeführt und der HFR über die Zeit aufgezeichnet. Abbildung 26 zeigt den Verlauf des HFR während der Spülphase für verschiedene Kaltstartzyklen, jeweils unter identischen Randbedingungen.

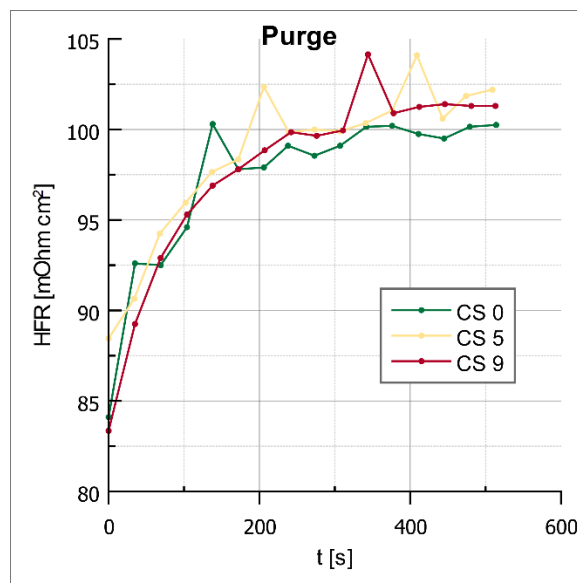


Abbildung 26: Verlauf des Hochfrequenzwiderstands (HFR) während der Spülprozedur vor den Kaltstartversuchen.

Die HFR-Messungen zeigen, dass vor den Kaltstartversuchen, mit der gewählten Spülprozedur, reproduzierbare Membranfeuchtegehalte hergestellt werden konnten. Die gewonnen Erkenntnisse unterstreichen die Bedeutung einer gleichbleibenden Spülung der Zelle, um vergleichbare Startbedingungen zu gewährleisten und materialbedingte Effekte gezielt untersuchen zu können.

AP4: Festlegung der einzelnen Verfahrensschritte der Intervallprüfung

Zur systematischen Bewertung des Kaltstartverhaltens und des Degradationspotenzials verschiedener MEA-Materialien wurden im Rahmen von AP4 Intervallprüfungen durchgeführt. Dabei wurden die Versuchsparameter gezielt variiert, um unterschiedliche Einflussgrößen isoliert zu betrachten. Tabelle 8 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen. Unterschieden wird nach MEA-Variante, Anzahl der durchgeführten Kaltstartzyklen, Minimaltemperatur, thermischer Prozessführung sowie dem jeweiligen Versuchsziel.

Tabelle 8: Übersicht der durchgeführten Intervallprüfungen mit Variation von Systemkonfiguration, Zyklenanzahl, Minimaltemperatur und thermischer Prozessführung

MEA	Zyklen	Minimaltemperatur	Thermische Prozessführung	Versuchsziel
I	10	-10°C	Nicht isotherm	Bewertung Degradationsverhalten unterschiedlicher Materialien
II	10	-10°C	Nicht isotherm	
III	10	-10°C	Nicht isotherm	
I	10	0°C -5°C -10°C -20°C	Nicht isotherm	Einfluss der Minimaltemperatur auf der Kaltstartverhalten
I	30	-10°C	Nicht isotherm	Einfluss der Zyklen Anzahl
I	9	-20°C	Nicht isotherm	Einfluss der thermischen Prozessführung
I	10	-20°C	Isotherm	

Im Rahmen der Intervallprüfung wurde MEA I für die Mehrzahl der Versuche eingesetzt und diente als Referenzplattform zur Bewertung des Zellverhaltens unter frostkritischen Bedingungen. Ergänzend kamen die Varianten II und III zum Einsatz, um gezielte Materialvergleiche unter identischen Versuchsbedingungen zu ermöglichen. Die Minimaltemperatur wurde in mehreren Stufen variiert -0 °C , -5 °C , -10 °C und -20 °C , um den Einfluss unterschiedlicher Minimaltemperaturen auf das Startverhalten der Einzeller zu analysieren. Die thermische Prozessführung erfolgte sowohl nicht-isotherm als auch isotherm. Dadurch konnte die Bedeutung von Temperaturgradienten innerhalb der Zelle gezielt untersucht werden, insbesondere im Hinblick auf Wasserverteilung, Eisbildung und lokale Belastungen. Die Anzahl der durchgeführten Zyklen reichte bis zu 30, um mögliche Degradationseffekte durch wiederholte Frostbelastung zu erfassen und deren Auswirkungen auf die elektrochemische Performance zu bewerten.

Die Versuchsziele umfassten die Bewertung des Degradationsverhaltens unterschiedlicher Materialien, die Analyse des Einflusses der Minimaltemperatur auf das Kaltstartverhalten, die Untersuchung der Wirkung der thermischen Prozessführung sowie die Ermittlung der Zyklenabhängigkeit von Leistungsänderungen. Diese strukturierte Vorgehensweise erlaubt eine gezielte Auswertung der relevanten Einflussgrößen und bildet die Grundlage für die Optimierung von Zellkomponenten und Betriebsstrategien im Hinblick auf den Einsatz unter kalten Betriebsbedingungen.

Vergleich unterschiedlicher Materialkombinationen

Der Versuchsablauf zur elektrochemischen Charakterisierung und Bewertung des Kaltstartverhaltens wurde als kontinuierlich strukturierter Prozess konzipiert, bei dem verschiedene Prüf- und Belastungsschritte aufeinander folgen. Ziel war es, die Einzeller unter praxisnahen Bedingungen zu analysieren und die Auswirkungen thermischer Belastungen sowie wiederholter Kaltstartzyklen auf die Zellperformance zu erfassen. Ein schematischer Versuchsablauf der elektrochemischen Charakterisierung ist in Abbildung 27 dargestellt.

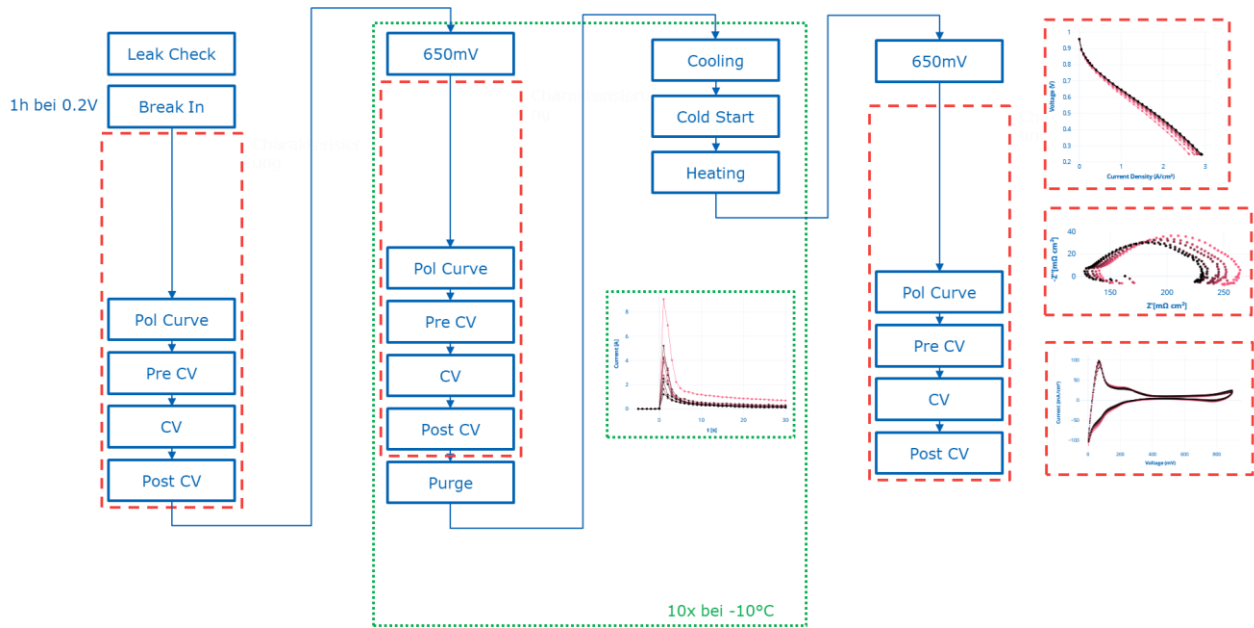


Abbildung 27: Flussdiagramm des Versuchsablaufs zur elektrochemischen Charakterisierung und Kaltstartprüfung mit wiederholten Frostzyklen.

Zu Beginn wurde die Zelle einer Dichtheitsprüfung unterzogen, um Undichtigkeiten im Gasweg auszuschließen. Anschließend erfolgte ein einstündiger Break-in-Prozess bei 0,2V, bei dem die Zelle elektrochemisch konditioniert und auf einen stabilen Ausgangszustand gebracht wurde. Daraufhin wurden erste Charakterisierungsdaten erhoben, darunter Polarisationskurven zur Erfassung der Strom-Spannungs-Kennlinie sowie zyklische Voltammetrie zur Analyse der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA). Nach Abschluss dieser Sequenz wurde die Zelle gespült, um Reaktanten und Restwasser zu entfernen und eine definierte Ausgangsbasis für die folgenden Prüfungen zu schaffen. Im nächsten Schritt wurde die Zelle über die Kühlkanäle heruntergekühlt. Nach Erreichen der Zieltemperatur von -10°C wurde ein Kaltstart durchgeführt. Während des Kaltstarts erfolgt keine aktive Beheizung oder Befeuchtung. Anschließend erfolgt ein Kaltstartversuch bei 0,3 V für eine Minute. Die anschließende Erwärmung zurück auf Betriebstemperatur ermöglichte den weiteren Betrieb. Anschließend wurden erneut Polarisationskurven, EIS und CV-Messungen durchgeführt, um die Auswirkungen der thermischen Belastung zu vergleichen.

Abbildung 28 (links) zeigt den zeitlichen Verlauf der Stromdichte während der initialen Kaltstarts für verschiedene Materialkombinationen. Die Kurven zeigen deutliche Unterschiede im Verhalten in Abhängigkeit von der verwendeten MEA-Varianten.

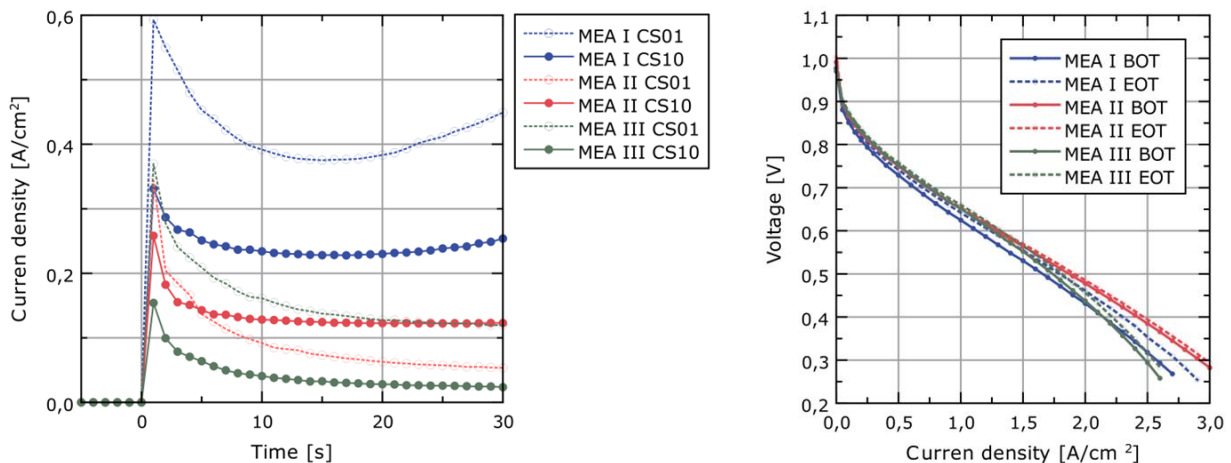


Abbildung 28: Polarisationskurven von drei unterschiedlichen MEA-Kombinationen (MEA I, MEA II, MEA III) jeweils vor („BOT“) und nach („EOT“) 10 Kaltstarts (rechts).

Unmittelbar nach dem Start erreichen alle MEA-Varianten einen Strompeak, der die anfängliche Reaktionsfähigkeit widerspiegelt. Danach fällt die Stromdichte bei allen MEAs ab und stabilisiert sich auf einem niedrigeren Niveau. MEA I erreicht den höchsten Strompeak und behält eine relativ hohe Stromdichte über die gesamte Zeit, was auf eine gute katalytische Aktivität unter den bei Kaltstartbedingungen hinweist. MEA II zeigt hingegen einen deutlich niedrigeren Strompeak und einen schnelleren Abfall der Stromdichte, was auf eine geringere Reaktionsaktivität schließen lässt. MEA III weist den niedrigsten Strompeak auf und erreicht sehr schnell ein niedriges stabilisiertes Niveau, was auf starke Einschränkungen im elektrochemischen Verhalten beim Kaltstart hindeutet. Veränderungen der Peaks über die Zyklen Anzahl deuten auf Veränderungen der Materialien hin. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse, dass sowohl die Wahl der GDL als auch die Elektrodenstruktur einen maßgeblichen Einfluss auf das Kaltstartverhalten haben. Die Daten liefern eine wertvolle Grundlage für die gezielte Auswahl und Optimierung von Zellkomponenten für den Betrieb unter kalten Bedingungen.

Um das Degradationsverhalten der Materialien zu bewerten, wurden ebenfalls Polarisationskurven aufgenommen, die in Abbildung 28 (rechts) dargestellt sind. Die Polarisationskurven zeigen die Spannung in Abhängigkeit von der Stromdichte für die unterschiedliche MEA-Varianten, jeweils vor (BOT) und nach zehn (EOT) Kaltstartzyklen. Die Polarisationskurven vor und nach zehn Kaltstarts zeigen deutliche Unterschiede in der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der untersuchten Systeme. Vor den Kaltstarts lassen sich Unterschiede in Spannung und Stromdichte erkennen, die auf variierende Aktivierungsüberspannungen und ohmsche Eigenschaften hinweisen. Durch die wiederholte Kaltstartbelastung werden Veränderungen im elektrochemischen Verhalten deutlich. In einigen Fällen führt die Belastung zu einer Abnahme der Zellspannung, was auf Verschlechterungen unter Betriebsbedingungen hinweist, während in anderen Fällen vermutlich reversible Faktoren wie Kontaktwiderstände oder unvollständige Benetzung die Leistung zunächst begrenzen, die sich im Verlauf der Versuche verbessern kann.

Abbildung 29 zeigt die Impedanzspektren verschiedener MEA-Materialkombinationen, die vor und nach der Kaltstartbelastung bei unterschiedlichen Stromdichten aufgenommen wurden. Die unterschiedlichen elektrokatalytischen Eigenschaften der Materialien werden hier deutlich. Veränderungen in den Spektren können auf eine Veränderung der Materialeigenschaften aufgrund der Kaltstartbedingungen hinweisen und einen möglichen Einfluss auf die veränderte Leistungsfähigkeit.

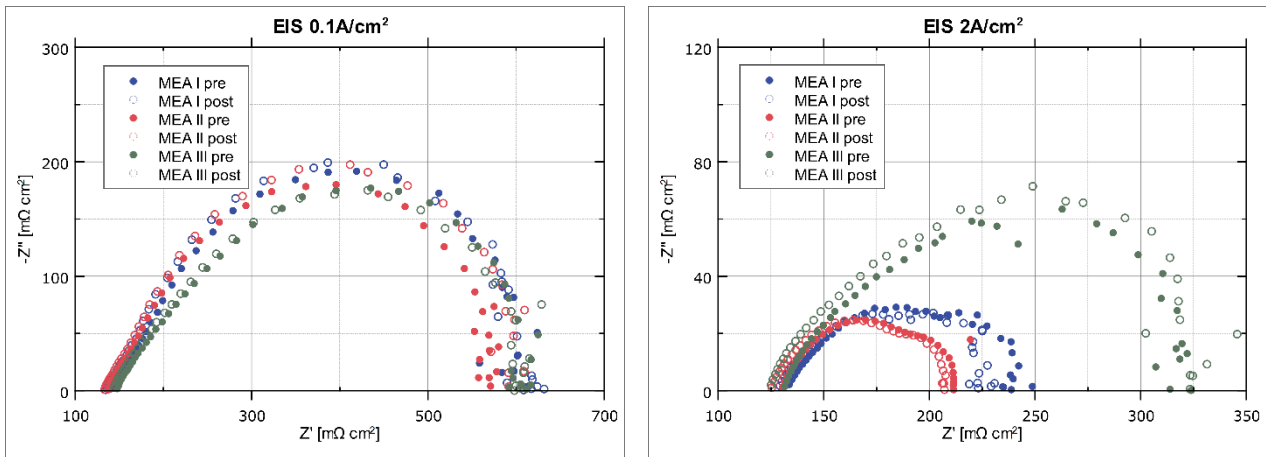


Abbildung 29: Vergleich der Nyquist-Plots von MEA I und MEA II bei 0.1 A/cm^2 (links) und 2 A/cm^2 (rechts).

Zyklenzahl

Um eine Überlagerung verschiedener Verbesserungseffekte während der Initialisierungsphase abzuschätzen und zukünftig zu vermeiden, wurden die nachfolgenden Versuchsreihen mit einer verlängerten Break-in-Prozedur durchgeführt. Ziel war es, die elektrochemische Stabilisierung der Zelle unter definierten Bedingungen isoliert zu betrachten und eine klare Bewertung des Spannungsverhaltens über die Zeit zu ermöglichen. In Abbildung 30 sind die Zellspannungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Break-in-Zyklen dargestellt. Die linke Kurve zeigt die Entwicklung bei niedriger Stromdichte ($0,1 \text{ A/cm}^2$), während die rechte Kurve die Spannungen bei hoher Stromdichte (2 A/cm^2) abbildet. In beiden Fällen ist ein kontinuierlicher Spannungsanstieg bis etwa Zyklus zehn zu beobachten. Dies deutet auf eine fortschreitende Optimierung der elektrochemischen Prozesse hin, etwa durch verbesserte Membranbenetzung, reduzierte Kontaktwiderstände und die Ausbildung stabiler Grenzflächen.

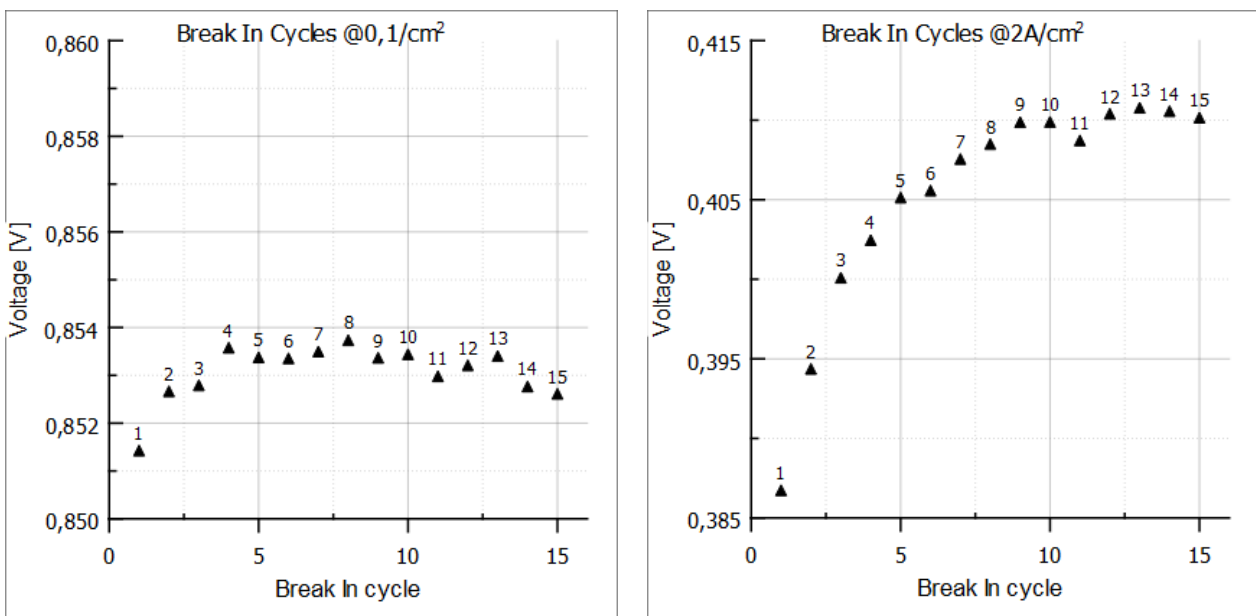


Abbildung 30: Zellspannungen über 15 Break-in-Zyklen bei niedriger Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ (links) und hoher Stromdichte von 2 A/cm^2 (rechts).

Nach dem zehnten Zyklus flacht der Spannungsverlauf in beiden Kurven deutlich ab, was auf eine weitgehende Stabilisierung der Zelleistung hindeutet. Die Spannung erreicht ein Plateau, das als Indikator für einen reproduzierbaren und belastbaren Betriebszustand gewertet werden kann. Die verlängerte Break-in-Dauer

hat somit dazu beigetragen, transiente Effekte zu minimieren und die Zelle unter definierten Bedingungen in einen stabilen Zustand zu überführen. Um eine Überlagerung von Verbesserungseffekten in nachfolgenden Versuchsreihen auszuschließen, wurden die Kaltstartversuche für MEA I unter Anwendung der verlängerten Break-in-Prozedur erneut durchgeführt. Gleichzeitig sollte der Einfluss von mehr als zehn Kaltstartzyklen auf die elektrochemische Leistung systematisch untersucht werden.

Abbildung 31 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien von MEA I nach unterschiedlichen Anzahlen von Kaltstartzyklen. Mit zunehmender Stromdichte sinkt die Zellspannung, was auf verstärkte ohmsche und kinetische Verluste hinweist.

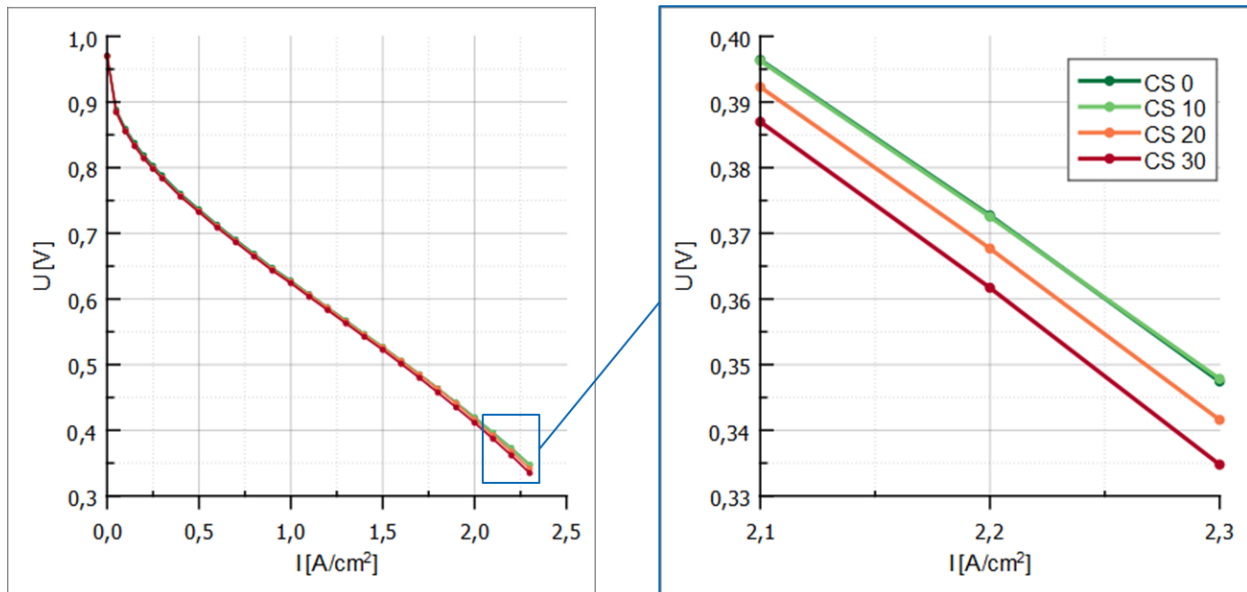


Abbildung 31: Strom-Spannungs-Kennlinien nach 30 Kaltstartzyklen. Links: Gesamtverlauf der Polarisation bis 2,2 A/cm². Rechts: vergrößerte Darstellung des Hochstrombereichs mit Vergleich der Spannungsverläufe nach 0, 10, 20 und 30 Kaltstartzyklen.

Diese Spannungsabsenkung lässt sich auf Degradationsprozesse zurückführen, die vermutlich durch wiederholte Belastung der Kaltstarts ausgelöst werden. Neben mechanischen Spannungen im Membran-Elektroden-Verbund und der möglichen Bildung von Mikrorissen in der Katalysatorschicht ist auch eine Schädigung des GDL-Systems möglich. Insbesondere die mikroporöse Schicht, die als Übergangszone zwischen der GDL und der Katalysatorschicht fungiert, ist empfindlich gegenüber zyklischen Temperaturwechseln. Wiederholte Kaltstarts können zu Materialermüdung führen, wodurch die Gastransportwege beeinträchtigt und der Wasserhaushalt gestört wird. Lokale Wasseransammlungen können sich negativ auf die elektrochemische Aktivität und damit auf die Spannung auswirken.

Die Auswirkungen wiederholter Kaltstartzyklen auf die elektrochemische Leistung werden in Abbildung 32 durch die Darstellung der Zellspannung in Abhängigkeit von der Anzahl der Kaltstartzyklen veranschaulicht. Gezeigt wird das Verhalten der MEA I. Die gemessenen Datenpunkte sind jeweils durch eine lineare Regressionslinie ergänzt, um den Verlauf der Spannungsdegradation quantitativ zu erfassen.

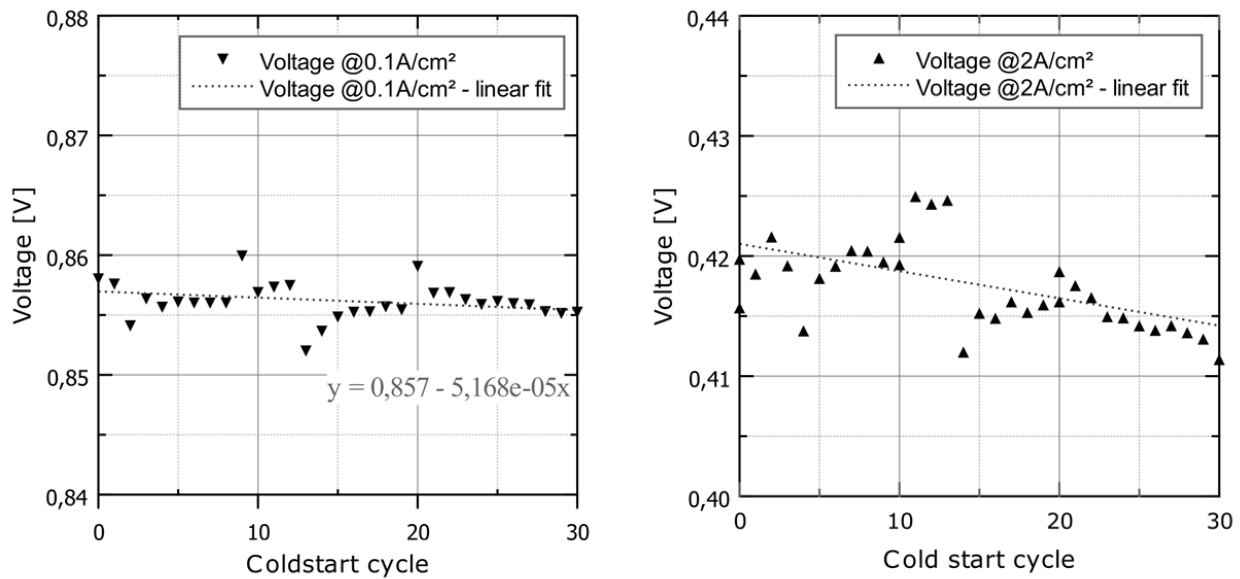


Abbildung 32: Zellspannung in Abhängigkeit von der Anzahl der Kaltstartzyklen für die Variante MEA I. Links: Spannungsverlauf bei niedriger Stromdichte. Rechts: ausgeprägtere Spannungsdegradation im Hochstrombereich.

Die Ergebnisse verdeutlichen einen klaren Trend: Mit zunehmender Anzahl an Kaltstartzyklen sinkt die Zellspannung kontinuierlich. Dies weist auf eine fortschreitende Degradation hin, die sich sowohl im Niedrigstrom- als auch im Hochstrombereich bemerkbar macht. Die Steigung der Regressionslinien erlaubt eine differenzierte Bewertung der Belastungseffekte und zeigt, dass insbesondere unter höheren Stromdichten die Spannungsabnahme pro Zyklus deutlich ausgeprägter ist. Die Daten verdeutlichen, dass insbesondere bei hohen Stromdichten die Auswirkungen dieser strukturellen Veränderungen sichtbar werden. Diese bestätigen auch die Impedanzmessungen Messungen, die in Abbildung 33 dargestellt sind.

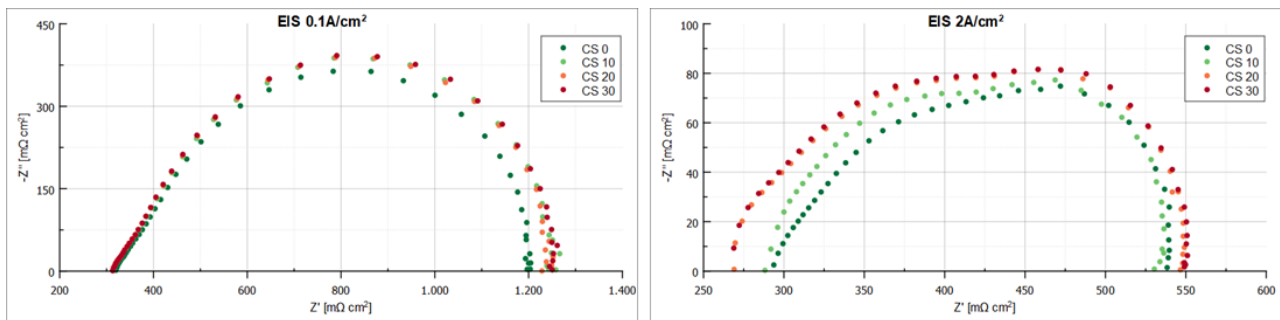


Abbildung 33: EIS-Analyse von MEA-Variante I bei 0.1 A/cm² (links) und 2 A/cm² (rechts).

Im niedrigen Strombereich zeigt sich im Nyquist-Diagramm ein ausgeprägter Halbkreis, der von Membranleitfähigkeit, Kontaktwiderstand und Ladungsübertragungsprozessen bestimmt wird. Mit zunehmender Anzahl an Kaltstartzyklen ist zu beobachten, dass der HFR, welcher den ohmschen Widerstand der Membran und Kontaktierungen beschreibt, leicht abnimmt. Dies könnte auf eine verbesserte Befeuchtung und bessere Kontaktierung nach wiederholten Kaltstarts zurückgeführt werden. Gleichzeitig zeigt sich, dass der Gesamtwiderstand (Summe aus ohmschem und Ladungsübertragungswiderstand) mit zunehmenden Kaltstartzyklen ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass wiederholte Kaltstarts zu einer Erhöhung des Ladungsübertragungswiderstands führen können, was auf strukturelle Veränderungen in der Katalysatorschicht hinweist. Bei hoher Stromdichte wird der Einfluss von Massentransportprozessen dominanter. Hier zeigt die Zelle nach den Kaltstarts eine erhöhte Impedanz, insbesondere im niederfrequenten Bereich, was auf eine zunehmende Massentransportlimitierung hinweist. Diese Limitierung kann durch die wiederholte Eisbildung während der

Kaltstartzyklen verursacht werden, welche zu lokalen Porenblockaden im GDL-System oder in der Katalysatorschicht führen kann.

Solche Blockaden können den Gastransport zu den aktiven Zentren behindern und die effiziente Wasserabfuhr aus der Elektrode einschränken, was unter hoher Stromdichte die Massentransportverluste verstärkt. Darüber hinaus können wiederholte Kaltstarts mechanische Spannungen in der GDL und Katalysatorschicht erzeugen, die zu lokalen Mikrostrukturschäden, Rissen oder zu einer Umverteilung des Ionomers innerhalb der Elektrode führen. Diese Veränderungen können die Gaspermeabilität und die Effektivität der Drei-Phasen-Grenzflächen beeinträchtigen, was sich erst unter hoher Strombelastung durch eine zunehmende Impedanz im niederfrequenten Bereich manifestiert.

Die beobachtete Erhöhung der Impedanz bedeutet, dass erste Anzeichen einer Massentransportdegradation vorliegen könnten, auch wenn diese aktuell noch keine drastische Leistungsverschlechterung verursachen. Es ist jedoch möglich, dass sich diese Effekte bei einer höheren Anzahl von Kaltstartzyklen oder unter längerer Betriebsdauer weiter verstärken und die Performance der Zelle langfristig limitieren können. Zudem kann die Eisbildung während des Kaltstarts zu einer Verlagerung von Wasser innerhalb der Elektrode führen, wodurch sich lokale Übersättigungen und Blockaden ausbilden, die nach mehreren Zyklen persistieren können. Diese Veränderungen könnten zu einer schleichenden Abnahme der Massentransporteigenschaften der Zelle beitragen, was insbesondere bei Betrieb in hochdynamischen Fahrzyklen oder bei niedrigen Temperaturen problematisch werden kann.

Insgesamt zeigt die Analyse, dass die PEM-Brennstoffzelle nach wiederholten Kaltstartzyklen unter hoher Stromdichte empfindlicher gegenüber Massentransportlimitierungen wird, was auf beginnende Alterungs- oder Strukturveränderungsprozesse in der Elektrode und Gasdiffusionslage hinweist.

Abbildung 34 zeigt zwei REM-Aufnahmen der CCM. Die Bilder dokumentieren die Oberflächenmorphologie zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf der Versuchsreihe – vor und nach der Durchführung von Kaltstartzyklen. Beide Aufnahmen weisen ein segmentiertes, rissartiges Muster auf.

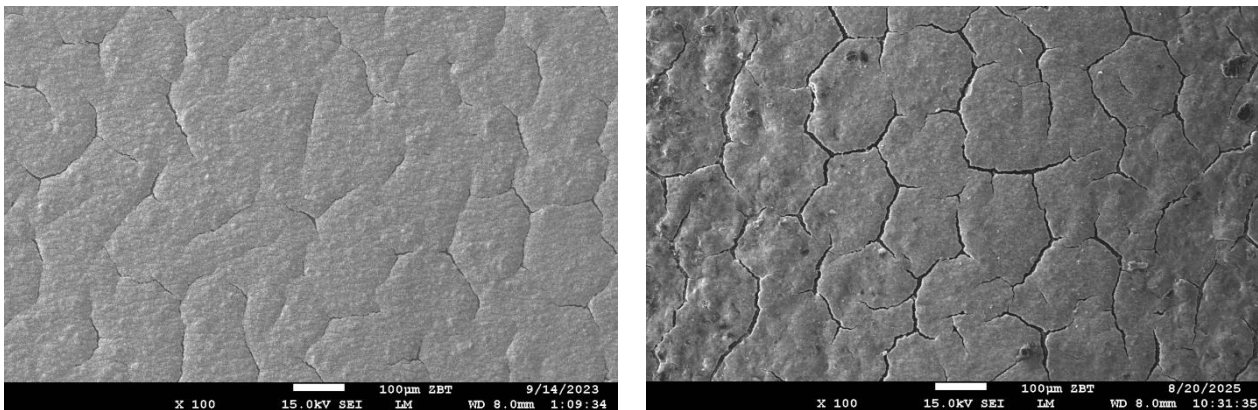


Abbildung 34: Vergleich CCM1 Kathoden Oberfläche bei 100-facher Vergrößerung aufgenommen mittels REM. Links: Zustand vor dem ersten Kaltstart. Rechts: nach 30 Kaltstartzyklen.

Im direkten Vergleich lässt sich eine fortschreitende Rissausweitung erkennen. Während die erste Aufnahme noch feine und lokal begrenzte Rissstrukturen zeigt, sind in der zweiten Aufnahme deutlich ausgeprägtere und teils miteinander verbundene Rissmuster sichtbar.

Die zunehmende Rissausweitung in der CCM könnte auch die beobachtete Abnahme des HFR erklären. Durch die Rissbildung wird der Wasserhaushalt der Membran gestört und die Kontaktfläche zwischen CCM und MPL verändert, was zu einer lokalen Reduzierung des ohmschen Widerstands führen kann.

Die in Abbildung 35 dargestellten Ergebnisse zeigen eine kontinuierliche Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) mit zunehmender Anzahl an Kaltstartzyklen. Die lineare Regression verdeutlicht, dass

die aktive Fläche um etwa 0,18 % pro Zyklus abnimmt. Diese Entwicklung weist auf eine fortschreitende elektrochemische Degradation hin, die sich direkt auf die Leistungsfähigkeit der Zelle auswirkt.

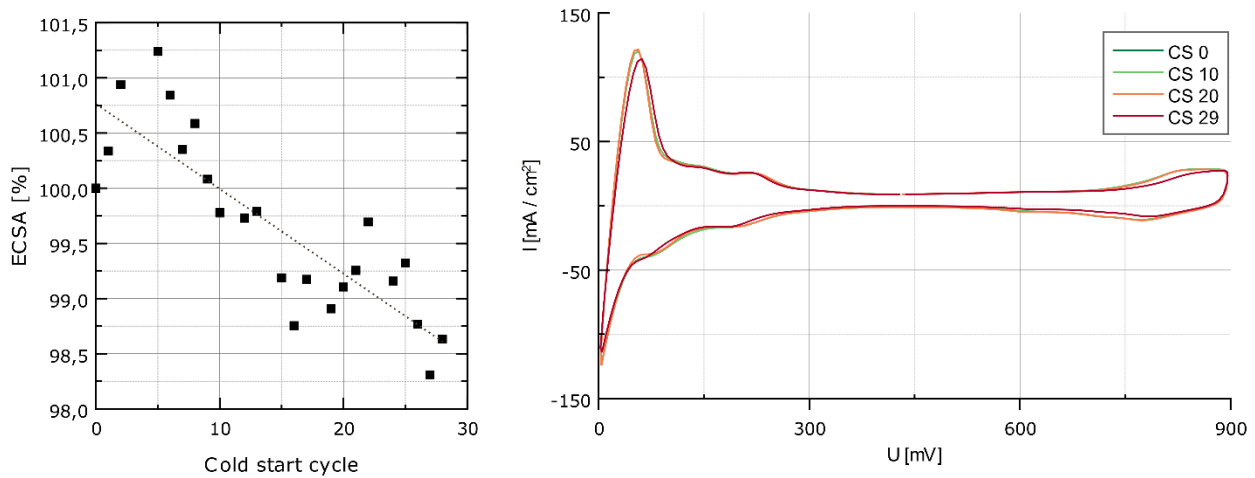


Abbildung 35: Prozentuale Abnahme der ECSA (links) und CV-Diagramme (rechts) aus denen die Abnahme abgeleitet wird für MEA I.

Für eine fundierte Bewertung der Langzeitstabilität und Degradationsresistenz unterschiedlicher Materialsysteme ist die Durchführung einer ausreichend hohen Anzahl von Kaltstartzyklen unerlässlich. Einzelne liefern lediglich Momentaufnahmen des elektrochemischen Verhaltens und erlauben nur wenig belastbare Aussage über die strukturelle Robustheit oder die Alterungsmechanismen der Materialien unter realistischen Betriebsbedingungen. Erst durch eine systematische Belastung über viele Zyklen hinweg lassen sich Unterschiede in der Rissbildung, ECSA-Abnahme, Spannungsdegradation und mechanischen Integrität zuverlässig erfassen und miteinander vergleichen. Dies ist insbesondere relevant, da bestimmte Degradationsprozesse – wie Mikrorissbildung, Delamination oder Katalysatorverlust – oft erst nach wiederholter Belastung sichtbar werden.

Thermische Prozessführung

Zur gezielten Analyse des Einflusses eines isothermen Kaltstarts auf die Materialstruktur und elektrochemische Performance wurde die MEA I über die Kühlkanäle kontrolliert eingefroren und anschließend exemplarisch neunmal bei -20 °C isotherm gestartet. Die Abkühlkurven der Thermoelemente sind in Abbildung 36, links für die Kathodenseite und rechts für die Anodenseite, dargestellt und liefern Hinweise auf lokale Gefrierprozesse in der MEA und erlauben Rückschlüsse auf Wasserbindung, -verteilung und durch Kaltstart induzierte Materialveränderungen.

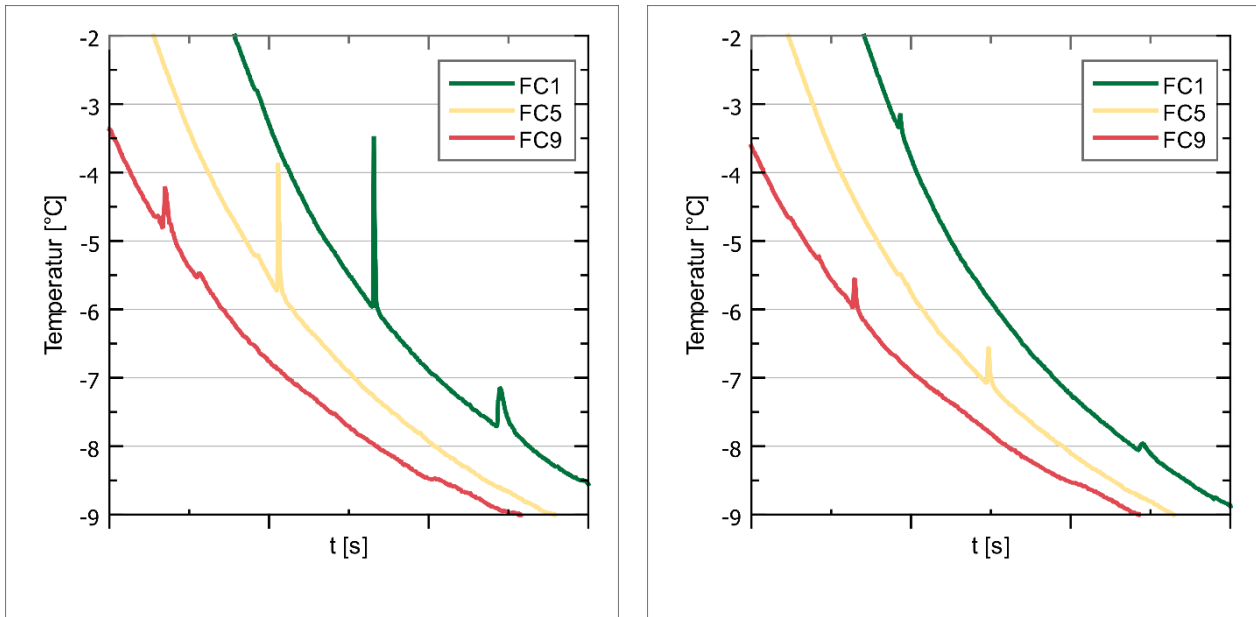


Abbildung 36: Abkühlkurven der Thermoelemente; links: Kathodenseite, rechts: Anodenseite.

Unterschiedliche Peak-Temperaturen weisen darauf hin, dass Wasser in den verschiedenen Schichten der MEA unterschiedlich gebunden vorliegt und deshalb bei verschiedenen Temperaturen kristallisiert. Niedrigere Peak-Temperaturen sprechen für stärker gebundenes oder unterkühltes Wasser, höhere für freier gebundenes Wasser in poröseren Bereichen. Die Höhe der Peaks korreliert mit der freigesetzten Kristallisationswärme und damit mit der Menge des gefrierenden Wassers, sodass größere Peaks auf eine höhere Wasserakkumulation in der gemessenen Region hinweisen und Unterschiede zwischen Anode und Kathode ungleiche Wasserverteilungen markieren. Die Verschiebung der Peaklage und -höhe über mehrere Kaltstartzyklen deuten auf eine Umverteilung oder Akkumulation von Restwasser innerhalb der MEA hin. Kapillare Umverteilung, veränderte Benetzung infolge von Materialdegradation sowie Rissbildung oder Delamination führen dazu, dass Wasser nach wiederholtem Kaltstart an anderen Stellen kristallisiert und sich dadurch die lokalen Gefrierpunkte ändern. Solche Langzeitverschiebungen können als Indikator für dauerhafte strukturelle Veränderungen und eine veränderte Dynamik des Wasserhaushalts in der MEA hindeuten.

Mechanisch bedingte Veränderungen, wie Mikrorissbildung, unterbrechen elektrische und ionische Kontakte, verschlechtern die Benetzung und verändern lokale Transportpfade, wodurch Wasser lokal eingeschlossen oder verdrängt werden kann. Diese Effekte spiegeln sich direkt in veränderten Peakprofilen wider. Aus betrieblicher Sicht erhöhen veränderte Wasserverteilungen das Risiko von Flutung, Austrocknung und weiteren mechanischen Schäden, was sowohl die Zellperformance als auch die Lebensdauer reduziert.

Die in Abbildung 37 dargestellten Polarisationskurven und Spannungsverläufe zeigen die fortschreitende Abnahme der elektrochemischen Performance mit zunehmender Anzahl an Kaltstartzyklen. Bereits nach dem ersten Zyklus ist ein messbarer Spannungsverlust erkennbar, der sich mit weiteren Zyklen kontinuierlich fortsetzt. Insbesondere im Bereich hoher Stromdichten nimmt die Zellspannung signifikant ab, was auf eine zunehmende Einschränkung der Reaktionskinetik und des Stofftransports hindeutet.

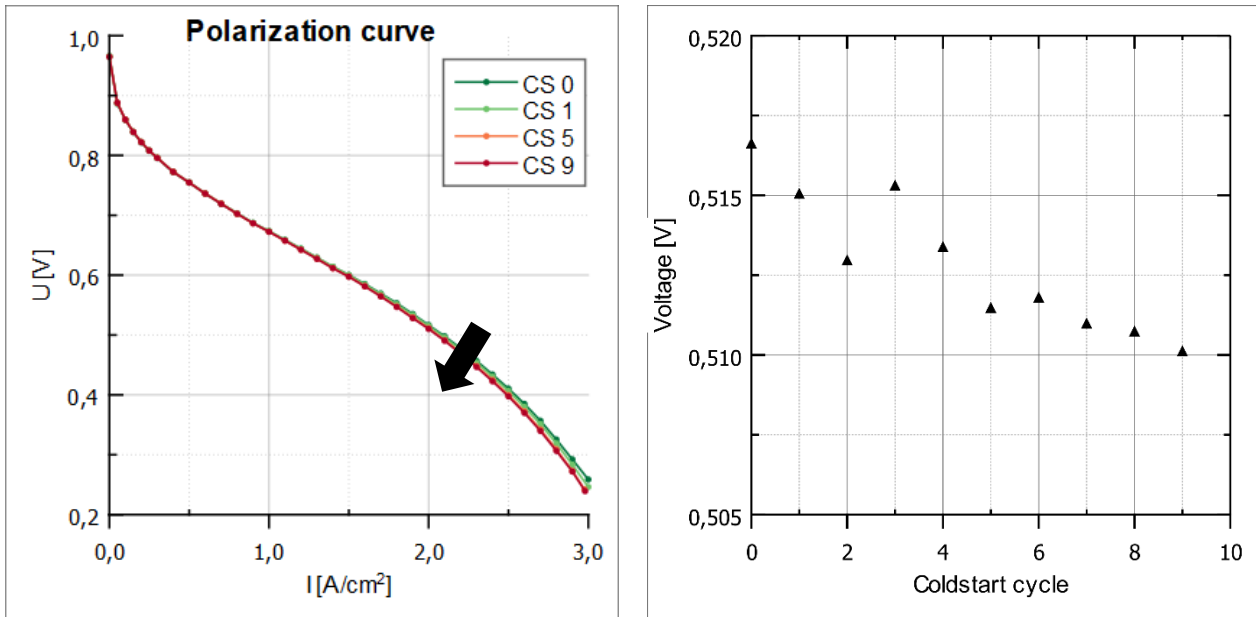


Abbildung 37: Links: Polarisationskurven vor und nach 1, 5 und 9 Kaltstartzyklen. Rechts: Zellspannung bei 2 A/cm² über neun Kaltstartzyklen.

Die dargestellte Spannungsentwicklung über neun Kaltstartzyklen bestätigt diesen Trend. Die in Abbildung 38 dargestellten EIS-Spektren verdeutlichen die zunehmenden Widerstände innerhalb der MEA-Struktur nach wiederholten Kaltstartzyklen und erlauben eine differenzierte Betrachtung der einzelnen elektrochemischen Prozesse.

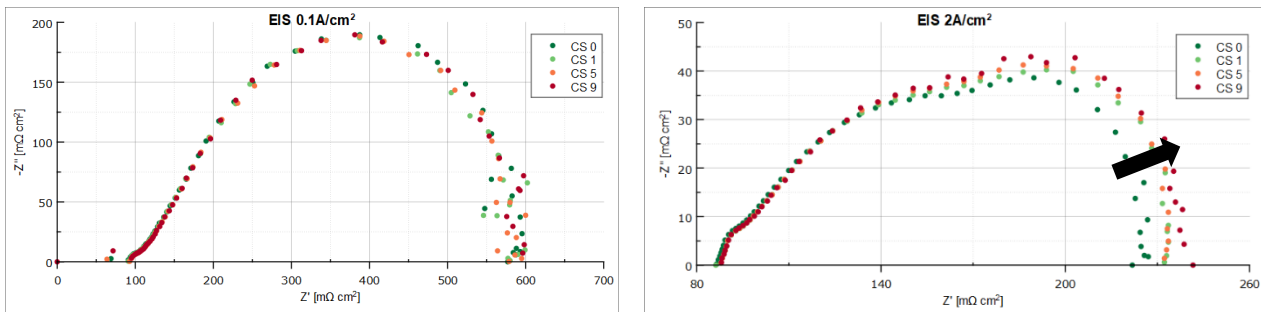


Abbildung 38: EIS-Spektren bei 0,1 A/cm² (links) und bei 2 A/cm² (rechts)

Im Bereich niedriger Stromdichten zeigen die Impedanzkurven nur geringe Veränderungen, was darauf hinweist, dass im Aktivierungsbereich nach neun Kaltstartzyklen kaum Degradation auftritt. Die elektrochemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche bleibt somit weitgehend intakt. Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren bei höheren Stromdichten eine deutliche Vergrößerung der Bögen im mittleren bis hohen Frequenzbereich. Diese Ausweitung lässt sich dem Widerstand des Diffusionsprozesses zuordnen, insbesondere der Medientransport durch die Gasdiffusionslage und die Katalysatorschicht. Die Zunahme dieses Widerstands deutet auf eine Verschlechterung der Stofftransportbedingungen hin, möglicherweise verursacht durch Wasserakkumulation oder strukturelle Veränderungen infolge der Kaltstartbelastung. Die in Abbildung 39 (links) dargestellten Ergebnisse zeigen die Auswirkungen von zehn isothermen Kaltstartzyklen bei -20 °C, durchgeführt mit gleichmäßiger Abkühlung über die Klimakammer. Die Polarisationskurven (links) verdeutlichen eine Spannungsabnahme vor allem nach dem ersten Kaltstart, insbesondere im Hochstrombereich. Dies ist ein Hinweis auf zunehmende Limitierungen im Stofftransport.

Die Spannung bei hohen Stromdichten, in Abbildung 39 (rechts) dargestellt, zeigt vor allem nach dem ersten Kaltstart eine deutliche Abnahme.

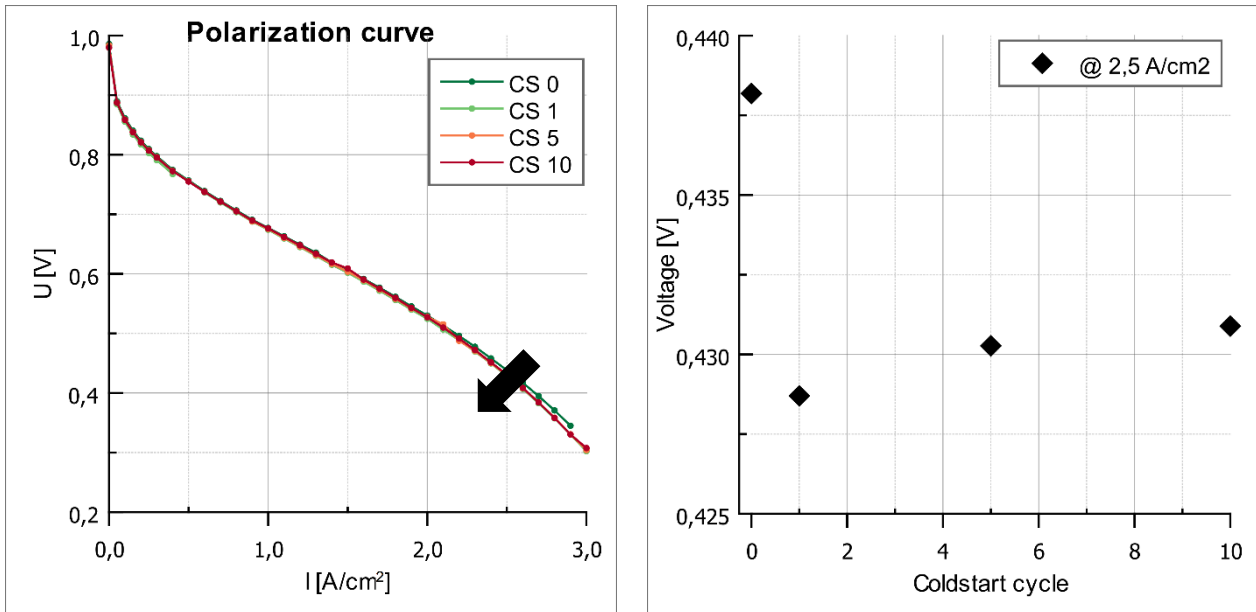


Abbildung 39: Links: Polarisationskurven der MEA I vor und nach 1, 5 und 10 isothermen Kaltstartzyklen bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Abkühlung über die Klimakammer. Rechts: Zellspannung bei $2,5\text{ A/cm}^2$ über die Anzahl der Kaltstartzyklen – zeigt eine Degradation der elektrochemischen Performance.

Das Verhalten zeigt sich erneut bei den Impedanzspektren, die in Abbildung 40 dargestellt sind und verhält sich analog zu den isothermen Kaltstarts mit dem Abkühlen die Kühlkanäle.

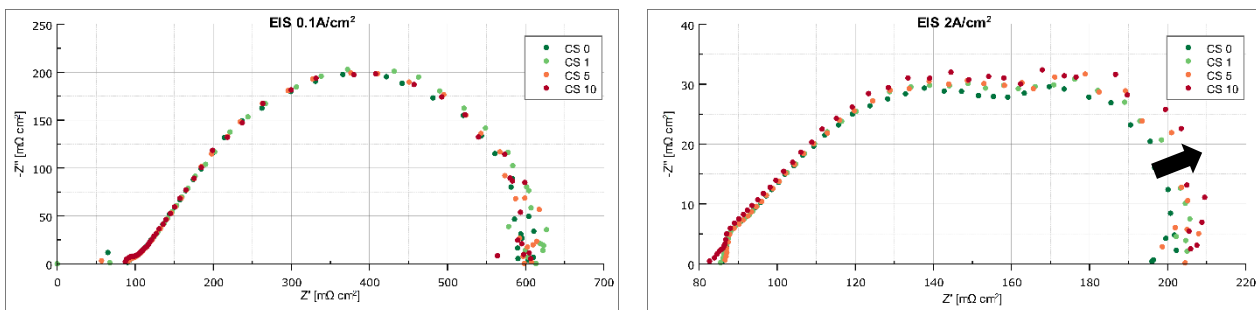


Abbildung 40: EIS-Spektren bei $0,1\text{ A/cm}^2$ (links) und bei 2 A/cm^2 (rechts)

Die in Abbildung 41 dargestellten Abkühlkurven zeigen, dass die Abkühlrate über die Kühlkanäle geringfügig höher ist als bei der Abkühlung über die Klimakammer. Unabhängig von der Abkühlmethode ist jedoch bei beiden Versuchen von einer Veränderung im Porensystem der MEA auszugehen. Die unterschiedlichen Temperaturverläufe der Thermoelemente deuten auf eine Umstrukturierung der Wasserverteilung und potenzielle mechanische Belastungen in GDL und MPL hin, die sich langfristig auf die Stofftransportpfade und die Zellperformance auswirken können.

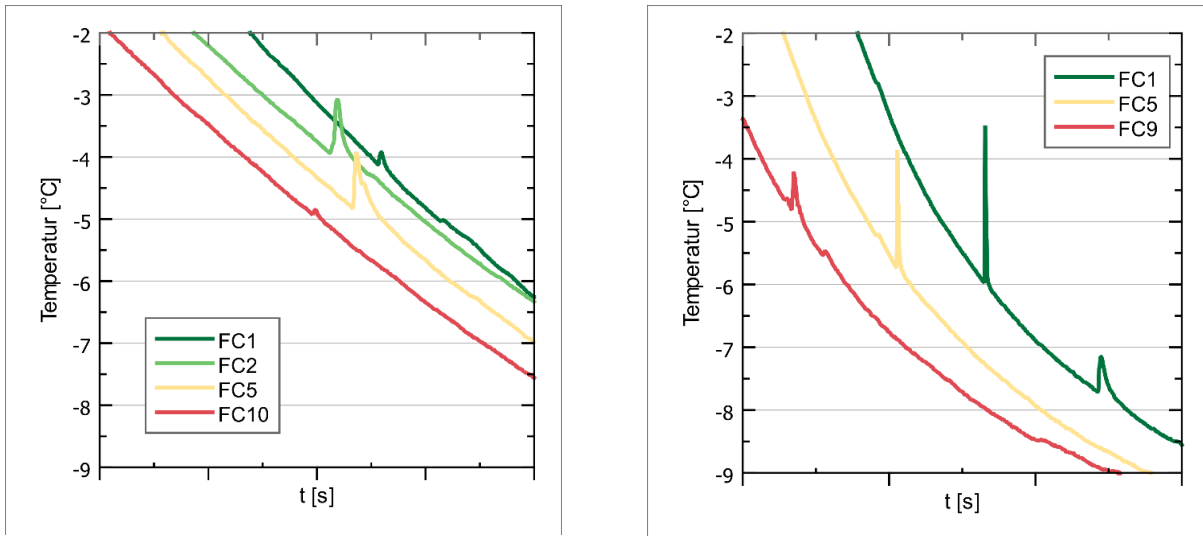


Abbildung 41: Abkühlkurven der Thermoelemente; links: Kathodenseite abkühlen über die Klimakammer, rechts: Kathodenseite abkühlen über die Kühlkanäle.

Die eingesetzte Temperaturmessung erlaubt eine in-situ Beobachtung des Gefrierprozesses im Porensystem der MEA und macht lokale Kristallisationsvorgänge durch Temperaturprofile einzelner Thermoelemente sichtbar. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf Wasserverteilung und potenzielle mechanische Belastungen ziehen, ohne die Zelle zu zerlegen.

AP5: Einfluss der Minimaltemperatur

In AP5 wird das Kaltstartverhalten der Brennstoffzellen bei unterschiedlichen Minimal- bzw. Starttemperaturen untersucht. Die Versuche erfolgen analog zu AP4, wobei der Einfluss der Minimaltemperatur nur an Testzellen der MEA I betrachtet wird. Die Ergebnisse dienen als Grundlage für die Bewertung in AP7, während die Analyse der belasteten MEA-Materialien in AP6 erfolgt.

Wie in Abbildung 42 dargestellt, zeigt sich bei einer Starttemperatur von -5 °C ein rascher Anstieg der Stromdichte auf etwa $0,9\text{ A/cm}^2$, der über die Zeit stabil bleibt. Dies deutet auf eine weitgehend intakte Funktion der elektrochemischen Prozesse hin. Die Reaktanten können sich ausreichend schnell zur Reaktionszone bewegen, und die Membran weist noch eine ausreichende Protonenleitfähigkeit auf.

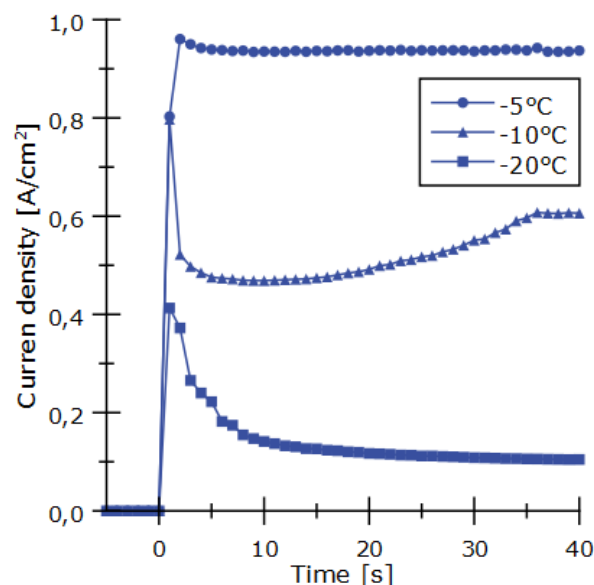


Abbildung 42: Stromdichteverlauf während des Kaltstarts der MEA I bei -5 °C , -10 °C und -20 °C .

Bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Stromdichte zu Beginn deutlich reduziert, steigt jedoch im Verlauf der Zeit kontinuierlich an. Dieses Verhalten lässt auf eine verzögerte Aktivierung der Reaktionsprozesse schließen. Mögliche Ursachen sind eine reduzierte Katalysatoraktivität sowie eine verminderte Protonenleitfähigkeit der Membran infolge der niedrigeren Temperatur. Die allmähliche Erholung der Stromdichte deutet darauf hin, dass sich die Zellkomponenten mit zunehmender Betriebsdauer erwärmen und dadurch die elektrochemischen Bedingungen verbessern. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hingegen bleibt die Stromdichte, nach einem initialen Peak, niedrig und zeigt einen leichten Abfall. Dies weist auf eine gravierende Einschränkung der Zellfunktion hin. Neben der stark verminderten Reaktionskinetik und Transportprozesse ist hier mit Effekten wie der Eisbildung innerhalb der GDL oder an den Elektroden-Grenzflächen zu rechnen. Diese können die Reaktantenzufuhr blockieren und die effektive Reaktionsfläche reduzieren.

Die in Abbildung 43 zeigt den Vergleich zwischen dem ersten und dem letzten Kaltstart der MEA I bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Stromdichteverläufe verdeutlichen, dass die Zelle beim ersten Start eine höhere initialen Stromdichte erreicht. Die Stromdichte steigt in der ersten Sekunde an und erreicht Werte oberhalb von $1,3\text{ A/cm}^2$. Das anschließende Abflachen der Stromdichtekurve bei gleichzeitigem Anstieg des Drucks lässt auf Eisbildung in der MEA und in den Kanälen schließen, welche die Reaktantenzufuhr beeinträchtigt.

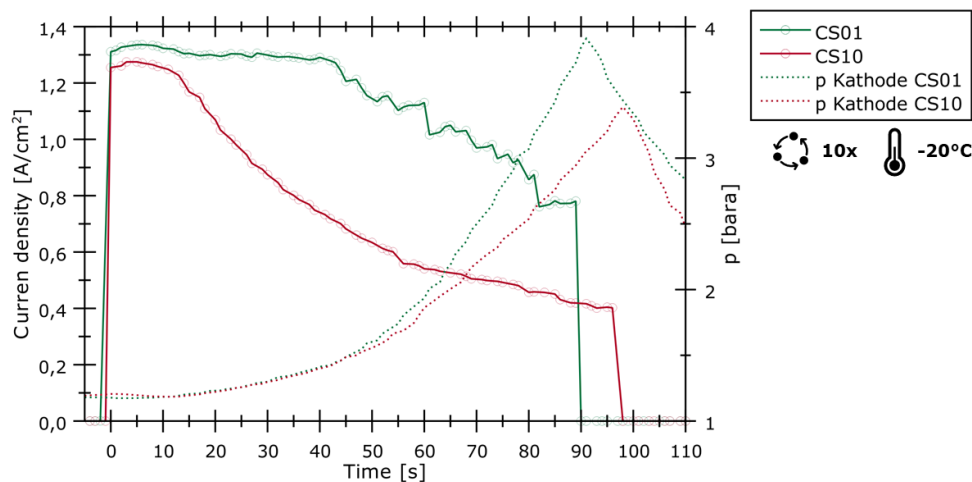


Abbildung 43: Vergleich des ersten und des letzten Kaltstart bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ der MEA I. Dargestellt sind die Stromdichteverläufe und die Kathodendrucke über die Zeit.

Im Gegensatz dazu zeigt der letzte Kaltstart initial eine reduzierte Stromdichte. Dieses Verhalten lässt auf eine fortschreitende Veränderung der MEA schließen, die durch die wiederholten Kaltstarts verursacht worden sein kann.

Aufgrund von Problemen beim Aufbau der Stacks konnten im Rahmen der vorliegenden Versuche keine metallischen Bipolarplatten und keine Mehrzellen-Stacks eingesetzt werden. Die Untersuchungen beschränken sich daher auf Testzellen mit leitfähigen Compoundplatten.

AP6: Ex-situ Analyse der belasteten BZ-Komponenten

Zur detaillierten Untersuchung der durch die Kaltstartbedingungen induzierten Alterungsprozesse in der MEA wurde ein mehrstufiger ex-situ Analyseworkflow etabliert, der in Abbildung 44 dargestellt ist. Dieser erlaubt eine systematische Bewertung struktureller, chemischer und funktionaler Veränderungen einzelner MEA-Komponenten.

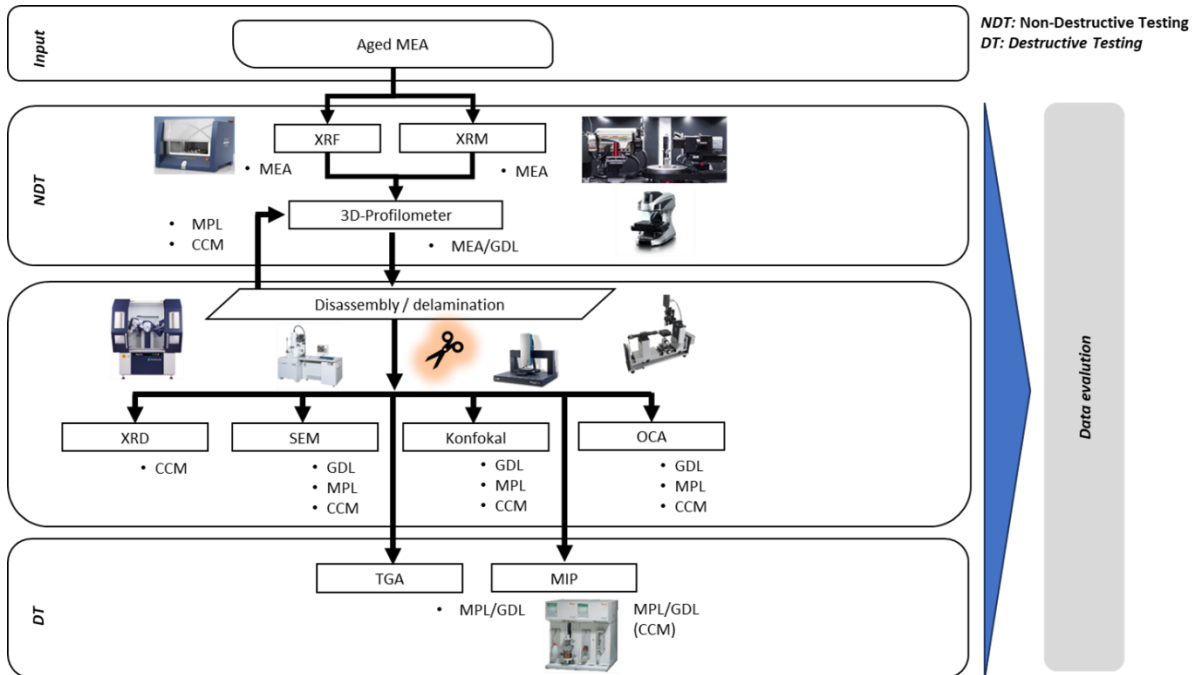


Abbildung 44: Ex-situ Analyseworkflow für MEA-Komponenten nach Kaltstartbelastung

Ex-Situ Analyse beginnt mit einer initialen Charakterisierung der gealterten MEA mittels XRF und XRM, um die Elementverteilung und strukturelle Defekte zu erfassen. Anschließend erfolgt die Oberflächenprofilierung durch ein 3D-Profilometer, gefolgt von einer mechanischen Delamination des MEA-Verbunds zur separaten Analyse der einzelnen Schichtenkomponenten. Die weitere Analyse umfasst Verfahren wie die Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugungsanalyse, konfokale Mikroskopie und optische Kontaktwinkelmessung, um Morphologie, Kristallstruktur und Benetzbarkeit zu bewerten. Ergänzend werden thermogravimetrische Analysen und Quecksilberporosimetrie eingesetzt, um thermische Stabilität und Porenstruktur zu quantifizieren.

Zur Bewertung der Auswirkungen wiederholter Kaltstarts auf die Materialverteilung innerhalb der MEA wurde eine XRF-Analyse an MEA I durchgeführt, die zuvor zehn Kaltstartzyklen bei -20 °C durchlaufen hatte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 45 dargestellt und zeigen die Elementverteilung von Platin (Pt) und Cer (Ce).

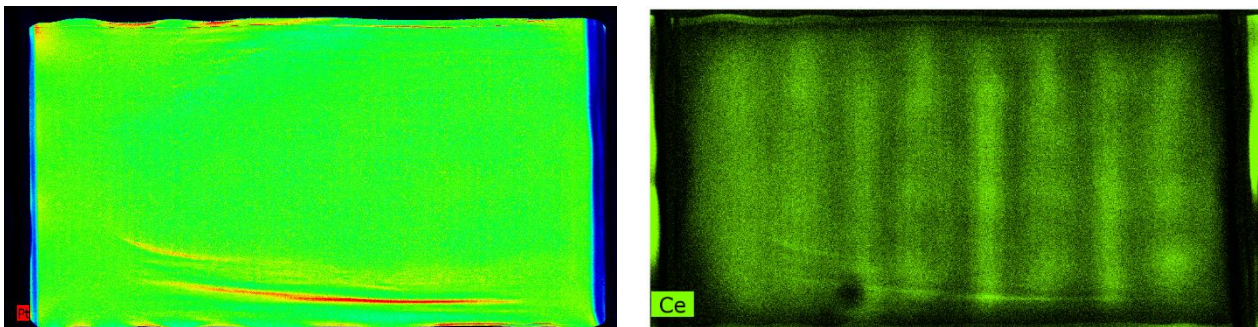


Abbildung 45: Elementverteilungsanalyse von Platin (links) und Cer (rechts) mittels XRF von MEA-Variante I nach zehn Kaltstarts bei -20 °C .

Die Platinverteilung weist eine homogene Distribution über die Elektrodenfläche auf. Es ist keine signifikante Migration oder Agglomeration erkennbar. Im Gegensatz dazu zeigt die Cer-Verteilung eine deutlich inhomogene Struktur mit vertikal ausgerichteten Konzentrationsbändern. Diese Muster lassen sich möglicherweise auf die durch das Flowfield induzierte Feuchteverteilung zurückführen. Während des Betriebs und Kaltstarts kann es zu lokal unterschiedlichen Wasseransammlungen kommen, die durch die Geometrie der Kanäle und

die ungleichmäßige Vereisung beeinflusst werden. Cer, das häufig als Radikalfänger oder Additiv zur Membranstabilisierung eingesetzt wird, ist in feuchten Umgebungen mobil und kann sich entlang solcher Feuchtegradienten umverteilen.

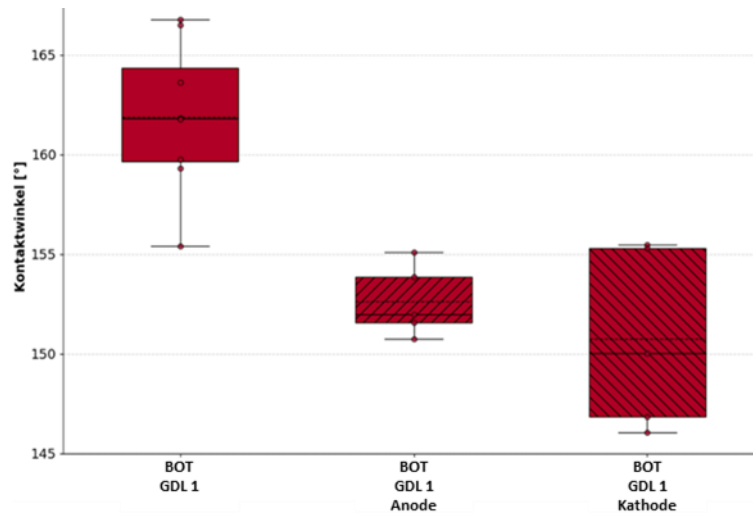


Abbildung 46: Kontaktwinkelmessungen für MEA I GDL GDL1 vor und nach zehn Kaltstarts bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung von MEA I nach zehn Kaltstarts sind in Abbildung 46 dargestellt. Die Kontaktwinkelmessungen der Gasdiffusionsschichten zeigen nach wiederholten Kaltstarts eine Abnahme der Kontaktwinkel, was auf eine reduzierte Hydrophobizität der Oberflächen hinweist. Diese Veränderung lässt sich auf eine mögliche Abnahme des für die Hydrophobizität verantwortlichen Polytetrafluorethylen (PTFE) zurückführen. PTFE dient der Wasserabweisung und ist entscheidend für die Aufrechterhaltung eines effektiven Wasserhaushalts innerhalb der Brennstoffzelle. Auffällig sind die stärkere Veränderung der Kontaktwinkel auf der Kathodenseite. Diese Seite ist während des Betriebs stärker wasserbelastet, da hier die elektrochemische Reaktion Wasser als Produkt erzeugt. Die Abnahme der Hydrophobizität hat direkte Auswirkungen auf den Massentransport innerhalb der MEA. Eine stärker benetzbare GDL kann zu Wasseransammlungen und damit zu einer Blockade der Poren führen, was den Sauerstofftransport zur Kathode behindert, und die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle reduziert. Gleichzeitig kann die veränderte Porenstruktur die Diffusionseigenschaften für Reaktanten und Produkte negativ beeinflussen.

Zur Bewertung der strukturellen Veränderungen infolge von Kaltstartzyklen wurde die Oberflächenmorphologie der GDL und MPL mittels optischer Profilometrie untersucht (vgl. Abbildung 47).

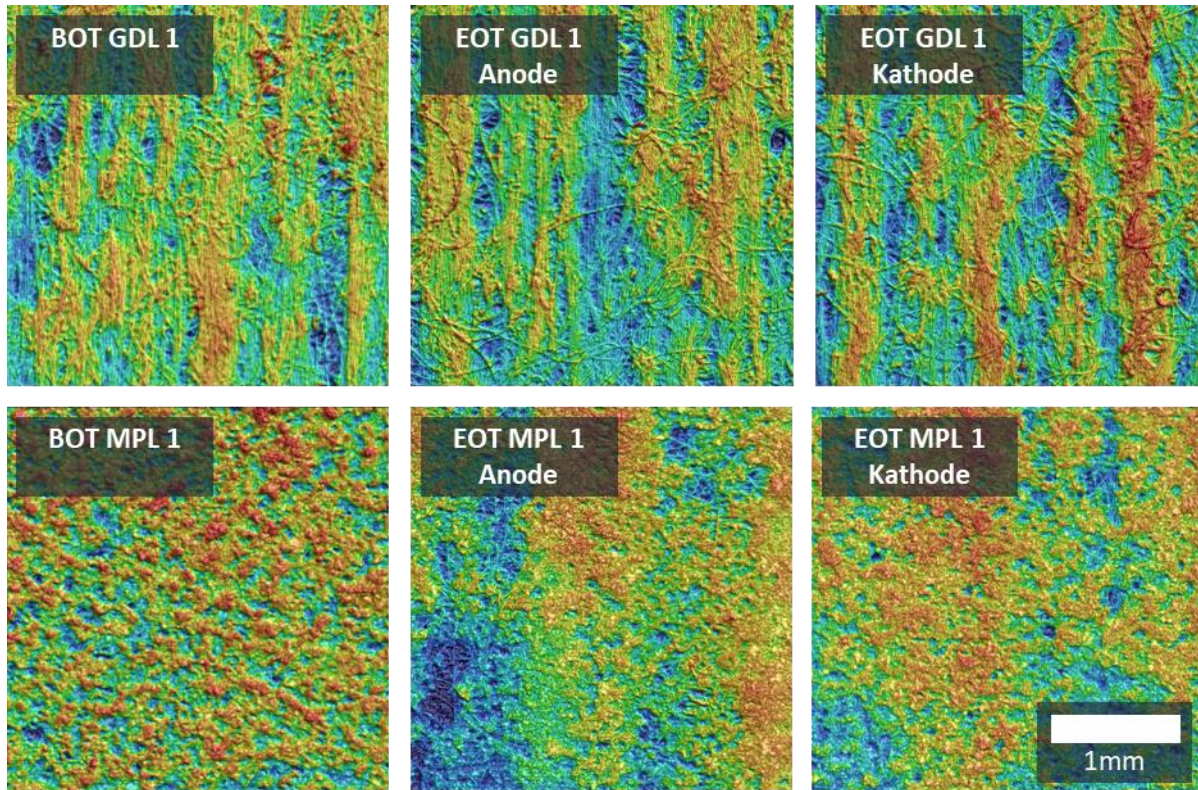


Abbildung 47: Oberflächenanalyse der Gasdiffusionsschicht (GDL, obere Reihe) und der mikroporösen Schicht (MPL, untere Reihe) vor und nach den Kaltstarts von Anode und Kathode.

Obwohl die Profilometrie nur geringe Veränderungen der Oberflächenstruktur nach dem Kaltstart zeigt, sind mechanische Effekte wie Verdichtung, plastische Deformation und lokale Faserrisse erkennbar. Diese Prozesse können auf mikroskopischer Ebene stattfinden und die funktionalen Eigenschaften der GDL und MPL beeinflussen, ohne deutlich im Höhenprofil sichtbar zu sein.

Zur Bewertung der strukturellen Integrität der CCM innerhalb der MEA wurden Röntgenmikroskopie-Aufnahmen angefertigt, bevor die CCM mechanisch von der GDL getrennt wurde. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine Analyse der ursprünglichen Oberflächenstruktur im ungestörten Verbundzustand und liefert wichtige Erkenntnisse über potenzielle Veränderungen, die während des Betriebs auftreten können. Wie in Abbildung 48 dargestellt, zeigen die XRM-Aufnahmen charakteristische Merkmale der CCM-Oberfläche, darunter Rissaufweitungen, Rissfortpflanzung sowie ein ausgeprägtes Kanal- und Stegmuster. Diese Strukturen sind in beiden gewählten Vergrößerungen deutlich erkennbar und lassen auf lokale Materialveränderungen schließen, die durch thermomechanische Beanspruchung, Wasserakkumulation oder zyklische Belastung verursacht worden sein könnten. Die Rissstrukturen deuten auf eine fortschreitende mechanische Degradation hin.

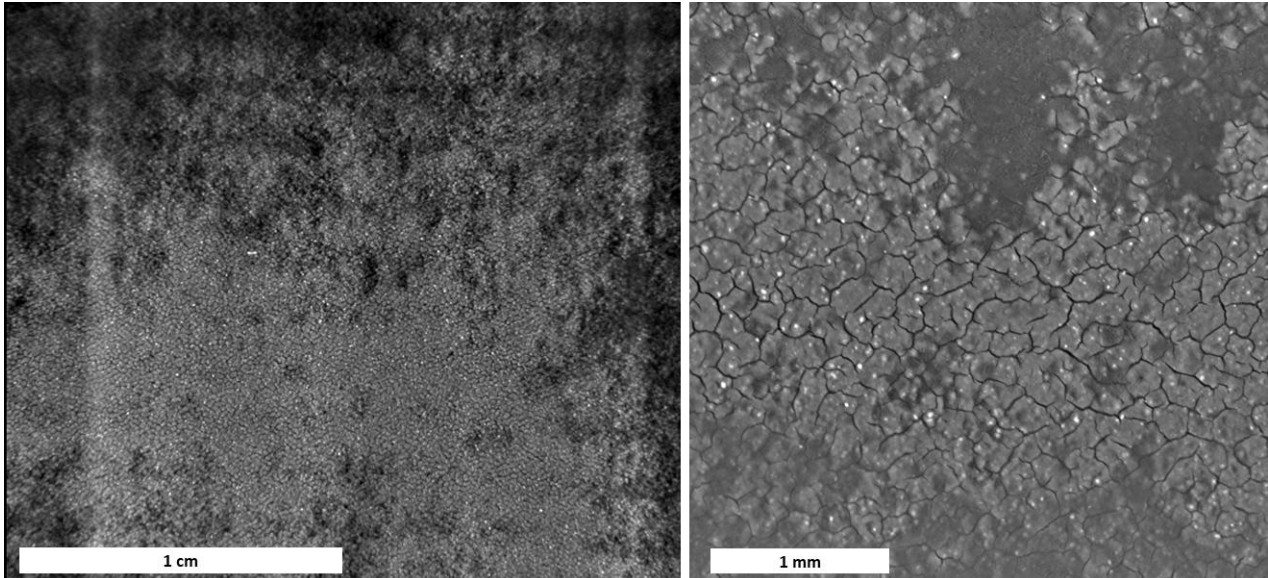


Abbildung 48: XRM-Aufnahmen der Oberfläche einer CCM innerhalb der intakten MEA I vor dem Auftrennen von CCM und GDL bei zwei verschiedenen Vergrößerungen nach Kaltstartbelastung.

Besonders bei GDL2 sind nach der Kaltstartbelastung deutliche Strukturelle Veränderungen an der MPL zu beobachten. Die Aufnahmen in Abbildung 49 zeigen deutliche Hinweise auf frostinduzierte Degradationsmechanismen. Besonders auffällig sind mögliche Rückstände von Eislinsenbildung innerhalb der Rissstruktur, die auf das Einfrieren von Wasser in porösen Bereichen zurückzuführen sein könnte, wie in der Literatur häufig beobachtet [10]. Eislinsen führen zu einer lokalen Volumenausdehnung. Es sind runde Abplatzungen an der Oberfläche erkennbar, die auf mechanische Ablösungen oder Delaminationen hindeuten.

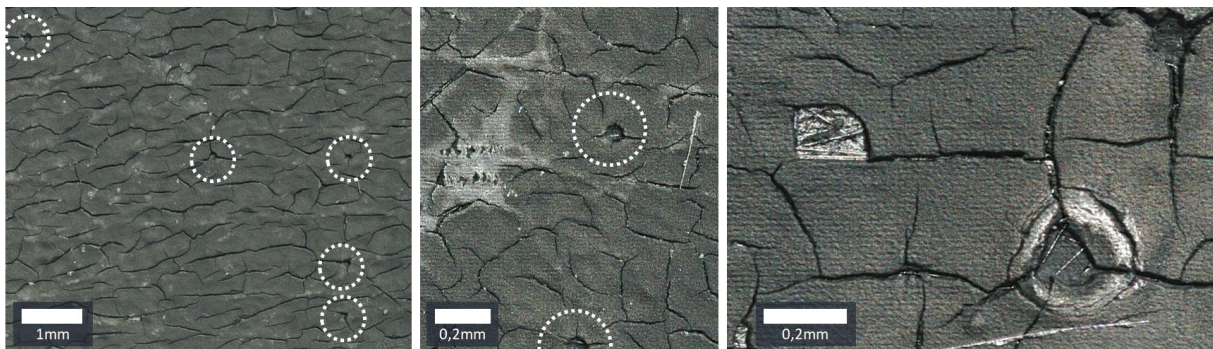


Abbildung 49: Mikroskopie Aufnahme der Oberfläche der GDL2 MPL nach 10 Kaltstarts bei -10°C

In Abbildung 50 sind Konfokalmikroskopie-Aufnahmen der zugehörigen CCM1 dargestellt, die nach dem mechanischen Auftrennen der MEA aufgenommen wurden. Die Aufnahmen zeigen deutlich erkennbare Negativabdrücke von Abplatzungen der MPL, die sich vermutlich während des Betriebs durch Frostbelastung gebildet haben.

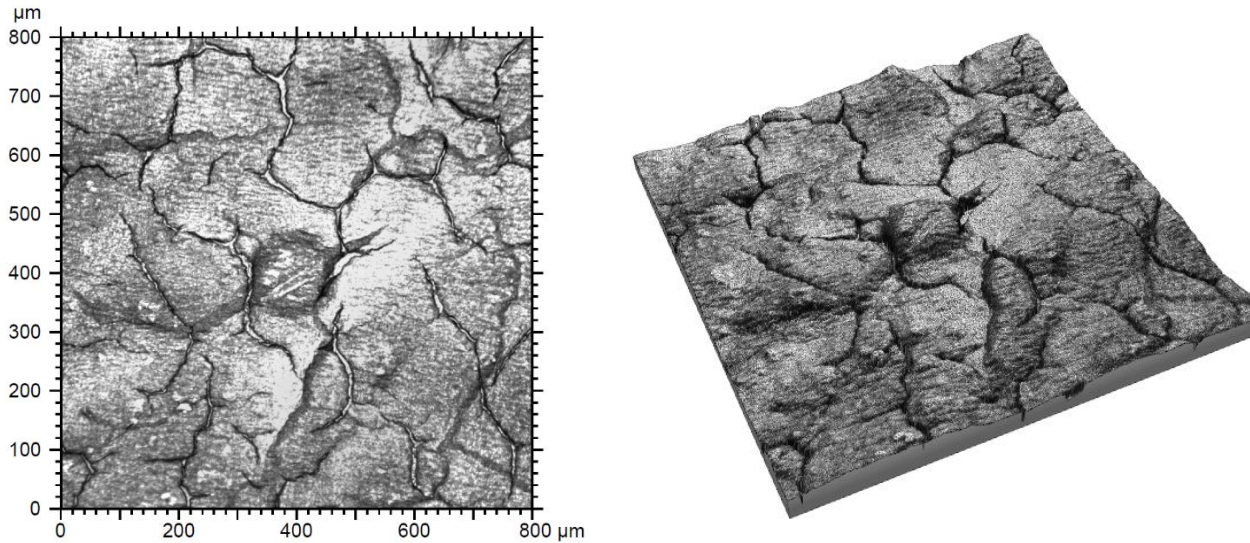


Abbildung 50: Konfokalmikroskopie-Aufnahmen von GDL2 Resten auf CCM1.

Die Strukturmerkmale auf der CCM-Oberfläche spiegeln die ursprüngliche Morphologie der MPL wider und lassen auf lokale Delaminationsprozesse schließen, die durch Eislinnenbildung begünstigt wurden. Dabei sammelt sich Wasser im Hohlraum zwischen MPL und CCM, etwa in Mikroporen oder unvollständig benetzten Bereichen. Beim Einfrieren dehnt sich das Wasser aus und erzeugt lokalen mechanischen Druck, der zur Abplatzung einzelner MPL-Partikel führt. Diese Partikel lagern sich anschließend auf der Oberfläche der CCM ab und hinterlassen nach dem Auftrennen der MEA charakteristische Abdruckstrukturen.

In Abbildung 51 sind weite Konfokalmikroskopie-Aufnahmen der Oberfläche der CCM1 dargestellt. Die Aufnahmen zeigen ein charakteristisches Steg-Kanal-Muster, das durch die mechanische Verpressung der CCM mit dem Flussfeld während des Betriebs entsteht. Dabei wird die CCM im Bereich der Stege lokal stärker belastet, was zu plastischen Verformungen führt.

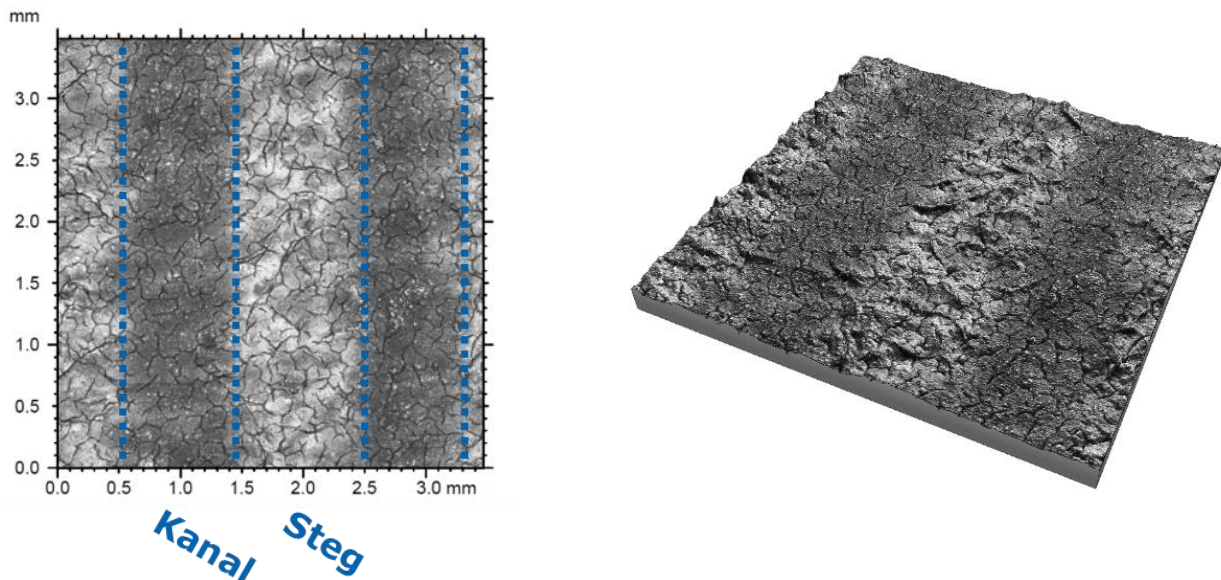


Abbildung 51: Konfokalmikroskopie-Aufnahmen der CCM I nach Delamination von GDL und MPL. Sichtbar ist ein typisches Steg-Kanal-Muster, das durch die Verpressung mit dem Flussfeld entsteht.

Nach der Delamination der MPL bleiben diese mechanisch geprägten Strukturen auf der CCM-Oberfläche zurück. Infolge der engen Kopplung zwischen MPL und CCM können zudem lokale Anhaftungen von MPL-

Material auf der Membran verbleiben. Diese Rückstände sind insbesondere in dem Stegbereich sichtbar und lassen auf eine unvollständige Trennung der Schichten schließen. In Abbildung 52 sind Konfokalmikroskopie-Aufnahmen der Kathodenseite der CCM1 dargestellt, jeweils im Zustand vor den Kaltstarts und nach Kaltstarts. Die linke Aufnahme zeigt die Ausgangsstruktur der CCM-Oberfläche mit feinen Risslinien und einer relativ homogenen Morphologie. Im Vergleich dazu weist die rechte Aufnahme nach Betriebsende eine deutlich veränderte Oberfläche auf: Die Rissstruktur ist deutlich ausgeprägter.

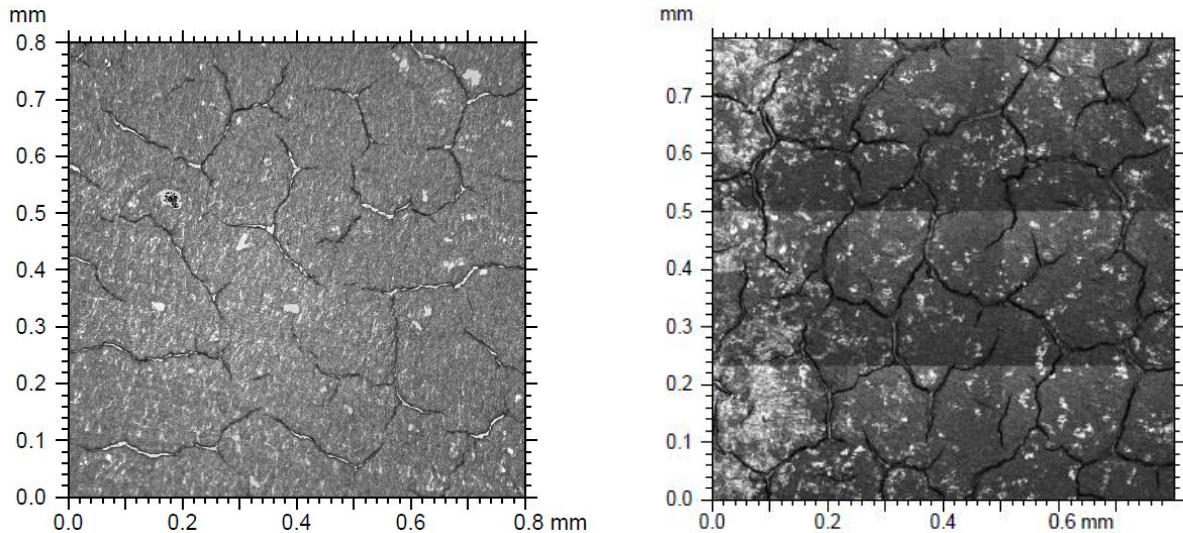


Abbildung 52: Konfokalmikroskopie-Aufnahmen der Kathodenseite der CCM1. Links: Zustand vor den Kaltstart (BOT), rechts: Zustand nach 30 Kaltstarts (EOT).

Die Konfokalmikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 53 zeigen die Anodenseite der CCM1 im Zustand vor und nach den Kaltstarts. Auf der Oberfläche der Anode sind leichte Riefen sowie vereinzelt punktförmigen Materialanhäufungen erkennbar.

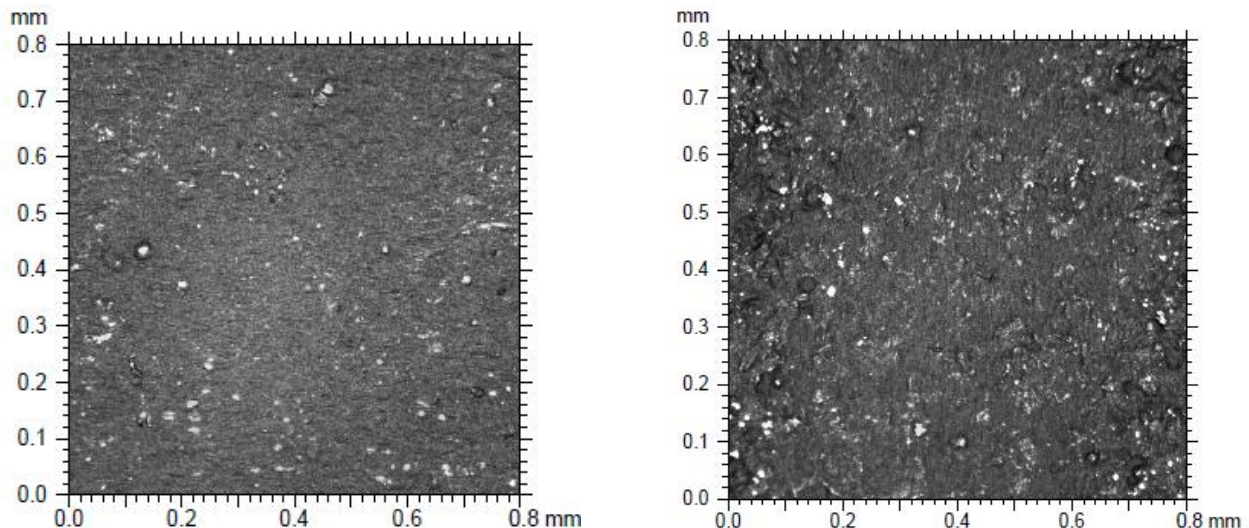


Abbildung 53: Konfokalmikroskopieaufnahmen der Anodenseite der CCM1. Links: Zustand vor dem Betrieb (BOT), rechts: Zustand nach dem Betrieb (EOT).

An einzelnen dieser punktförmigen Erhebungen lassen sich lokale Rissansätze erkennen. Diese Mikrodefekte deuten auf potenzielle Schwachstellen hin.

Insbesondere bei der Kathodenseite ermöglichen höhere Vergrößerungen eine deutlichere Darstellung feiner Rissstrukturen. Auf der Anodenseite werden durch die REM-Aufnahmen Riefen und lokale

Materialanhäufungen sichtbar. Nach den Kaltstarts sind auf den REM-Aufnahmen, die in Abbildung 54 dargestellt sind, die Rissaufweitung und das Kanal-Steg-Muster deutlich erkennbar.

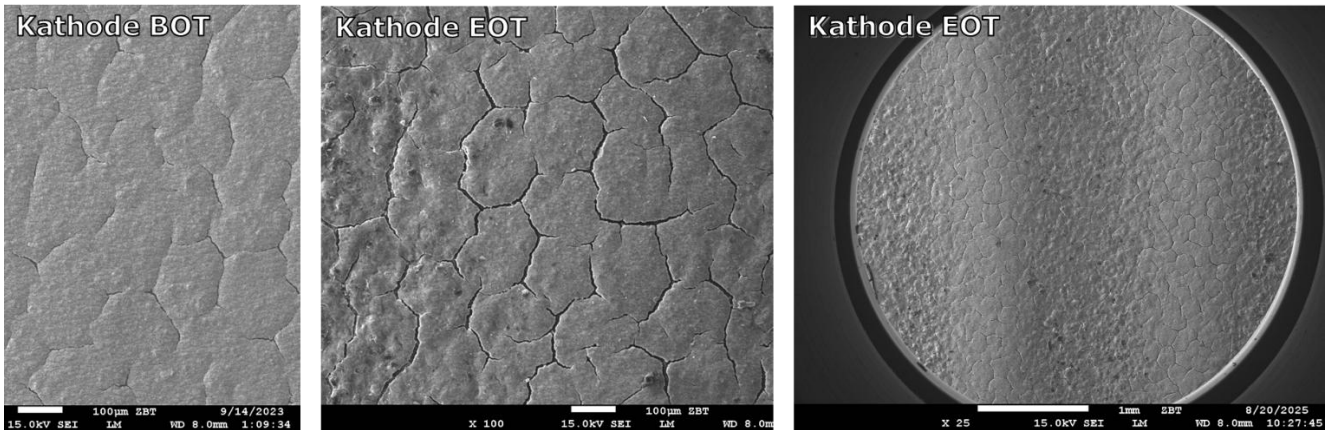


Abbildung 54: REM Aufnahmen der Kathodenseite von CCM1 vor und nach mehreren Kaltstarts bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die in Abbildung 55 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen die CCM-Oberfläche. In den zuvor entstandenen Rissstrukturen kann sich während des Betriebs Wasser akkumulieren. Beim Gefrieren dehnt sich das Wasser aus und bildet runde Eislinnen, die lokal mechanischen Druck auf die angrenzenden Schichten ausüben.

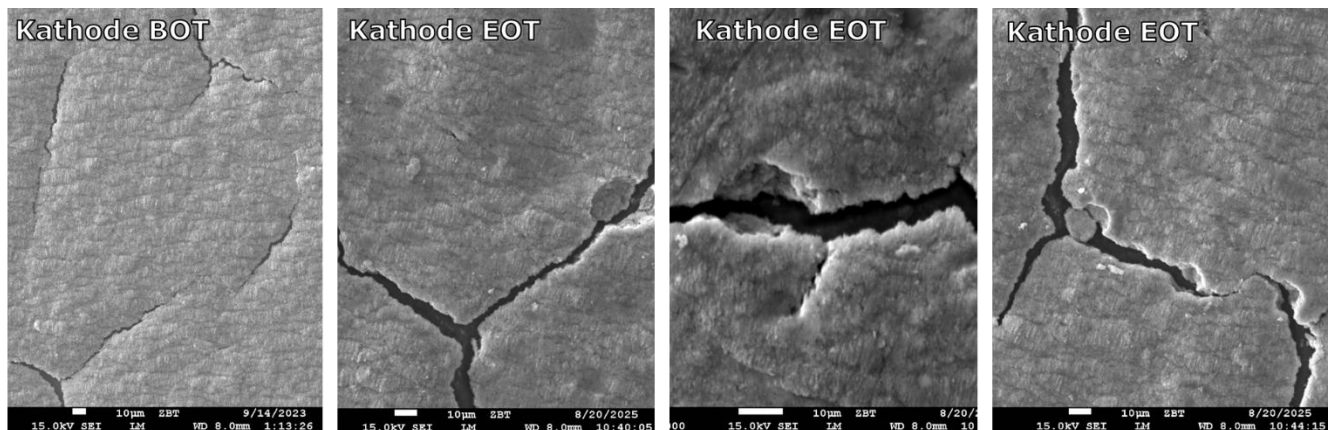


Abbildung 55: CCM1 Kathoden REM Aufnahmen vor und nach mehreren Kaltstarts bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die Expansion dieser Eislinnen führt zu plastischen Verformungen und hinterlässt nach dem Schmelzen runde Abdruckstrukturen, wie sie in den REM-Bildern deutlich erkennbar sind. Diese Spuren sind ein direkter Hinweis auf frostinduzierte Belastung und stellen potenzielle Schwachstellen dar, die bei wiederholten Kaltstarts zur fortschreitenden Degradation der CCM beitragen können.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 56 zeigen die Anodenseite der CCM1 nach den Kaltstarts.

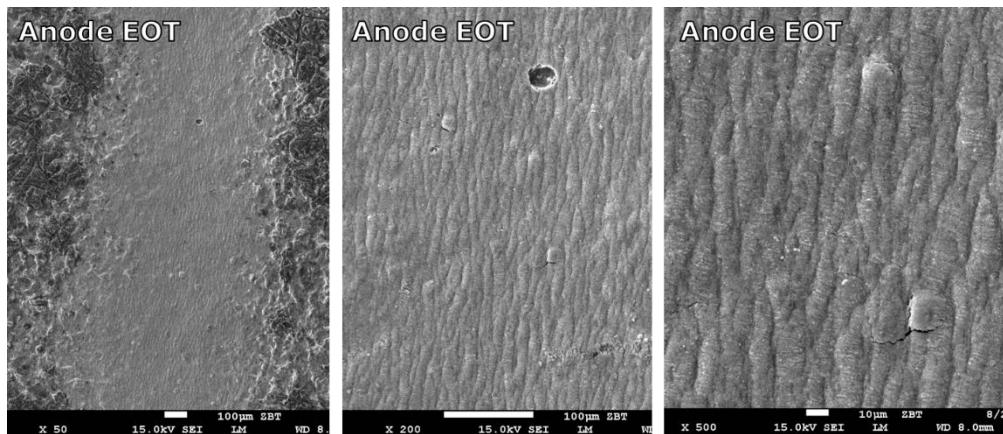


Abbildung 56: CCM1 Anoden REM Aufnahmen vor und nach mehreren Kaltstarts bei verschiedenen Vergrößerungen.

Nach den Kaltstarts sind neben Riefen weiter ausgeprägt Risse erkennbar und gehen teilweise mit rundlichen Abplatzungen der Oberfläche einher. Diese Strukturen deuten auf lokale mechanische Belastung, Materialermüdung sowie frostinduzierte Eislinnenbildung hin.

Die in Abbildung 57 gezeigten Daten basieren auf Röntgendiffraktometrie und dokumentieren das Kristallwachstum von Platin auf der Kathoden- und Anodenseite der CCM1 nach verschiedenen Kaltstarts. Die Balkendiagramme auf der linken Seite zeigen die mittlere Kristallgröße des Platinkatalysatorpartikel in Nanometern für unterschiedliche Kaltstartversuche. Dabei ist ein deutlicher Unterschied zwischen Kathode und Anode erkennbar, wobei die Kathodenseite tendenziell größere Kristallite aufweist.

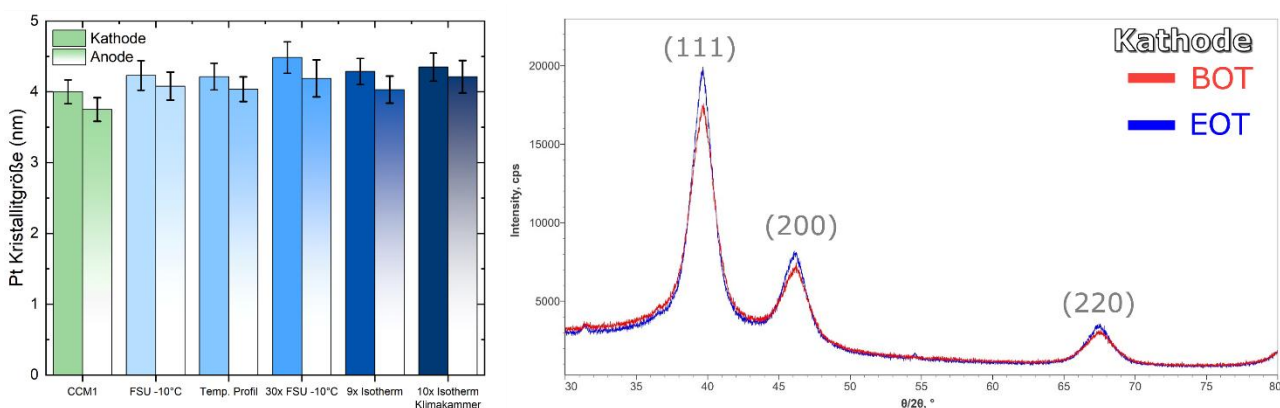


Abbildung 57: Darstellung des Platinwachstums auf Kathode und Anode der CCM1. Links: Kristallgrößenvergleich verschiedener Probenbedingungen basierend auf XRD-Auswertung. Rechts: XRD-Diffraktogramm der Kathode im Zustand vor (BOT) und nach dem Betrieb (EOT) mit markierten Platinreflexen ((111), (200), (220)).

Das rechts dargestellte XRD-Diffraktogramm vergleicht die Kathode im Zustand vor den Versuchen (BOT) und nach der Kaltstartbelastung (EOT). Die markierten Reflexe bei (111), (200) und (220) zeigen Veränderungen in Intensität und Breite, die auf ein Kristallwachstum nach den Kaltstarts hindeuten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Kaltstartversuche einen direkten Einfluss auf die Degradation der Pt-Katalysatorstruktur haben. Insbesondere die Zunahme der mittleren Kristallgröße der Platinkatalysatoren lässt auf thermisch und mechanisch induziertes Kristallwachstum schließen, das durch Wechselwirkungen mit Wasser und Frostprozessen begünstigt wird. Die Anzahl der Kaltstarts scheint einen direkten Einfluss auf die Platin-Kristallitgröße zu haben.

Das Platinwachstums infolge wiederholter Kaltstarts wird lässt sich auch anhand hochauflösender REM-Aufnahmen nachvollziehen. In den REM-Bildern bei sehr hoher Vergrößerung (vgl. Abbildung 58) sind Veränderungen in der Partikelgröße erkennbar.

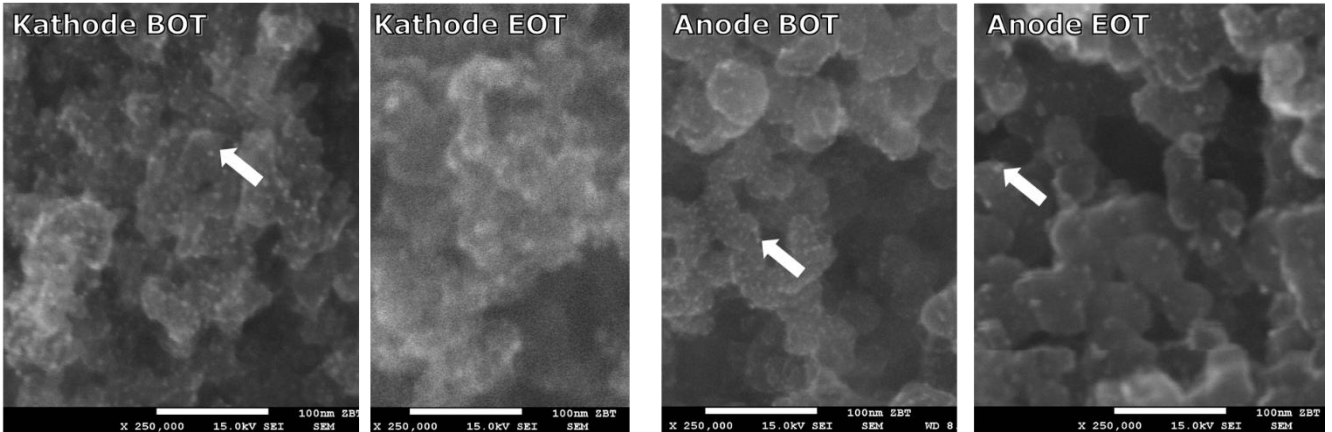


Abbildung 58: REM-Aufnahmen der Kathoden- und Anodenseite der CCM1 im Zustand vor (BOT) und nach dem Betrieb (EOT) bei hoher Vergrößerung (250.000x). Die weißen Pfeile markieren einzeln hell aufleuchtende Platinkatalysatorpartikel.

Die weißen Pfeile in den Aufnahmen markieren einzeln hell aufleuchtende Platinkatalysatorpartikel, deren Größe und Form sich vor und nach den Versuchen verändert haben.

Die großflächige EDX-Analyse der CCM1 in Abbildung 59 zeigt Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen Anode und Kathode nach den Kaltstarts. Anodenseitig sind nur geringe Variationen feststellbar. Dies deutet auf eine geringe Materialänderungen und strukturelle Veränderung an der Anode hin.

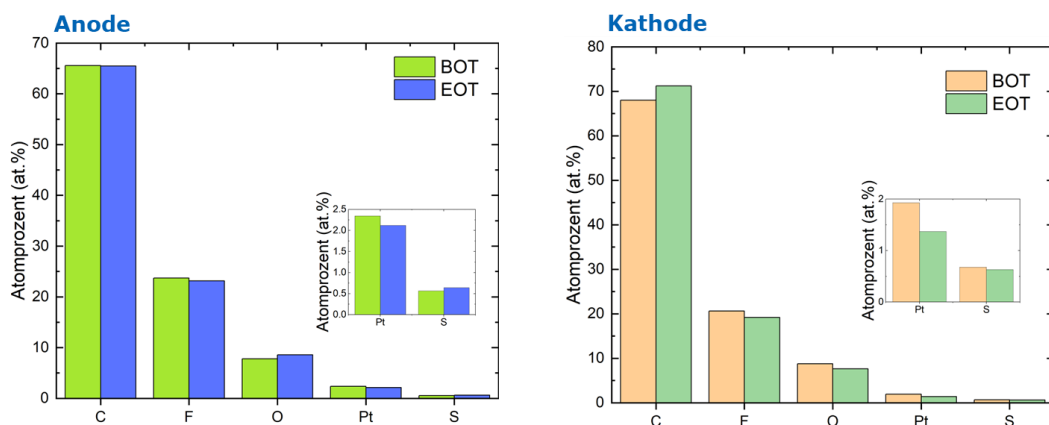


Abbildung 59: Elementverteilung der CCM1 gemäß EDX-Analyse auf Anode (links) und Kathode (rechts) im Zustand vor dem Betrieb (BOT), nach den Kaltstarts (EOT).

Auf der Kathodenseite hingegen zeigen sich stärkere Veränderungen: Der Kohlenstoffanteil nimmt nach den Versuchen deutlich zu, Fluor und Platin hingegen ab. REM-Aufnahmen in Abbildung 60 zeigen eine ausgeprägte Rissbildung auf der Kathodenseite, die als Ursache für den Verlust von Platinpartikeln interpretiert werden kann. In den Rissen nimmt Platin aus der Katalysatorschicht ab und Fluor aus der Membran scheint verstärkt durch.

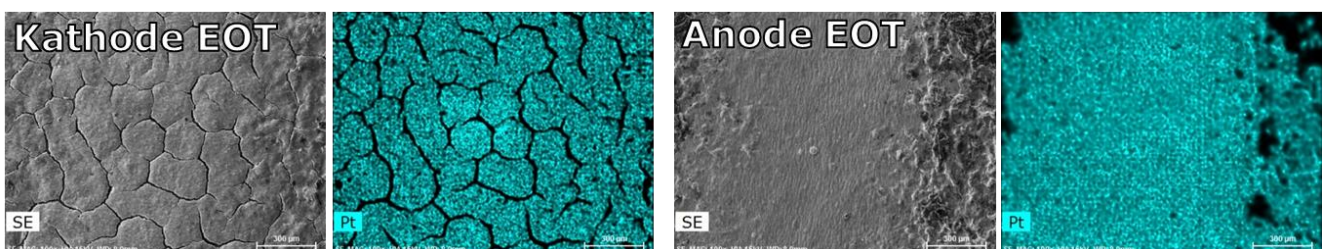


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der CCM1 nach den Kaltstarts. Links: Kathodenseite, rechts: Anodenseite. Platinpartikel sind in Cyan dargestellt, alle übrigen Elemente erscheinen in Schwarz.

Die CCM2 zeigt nach den Kaltstartversuchen ebenfalls deutliche Veränderungen. Die Konfokalmikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 61 zeigen deutliche Unterschiede in der Oberfläche von Kathode und Anode. Auf der Kathodenseite sind ausgeprägte lange Risse erkennbar, die sich teilweise verzweigen und miteinander verbinden, was auf eine fortschreitende strukturelle Schwächung hinweist. Zusätzlich treten rundliche Abplatzungen auf, die sich bevorzugt innerhalb der Rissstrukturen und insbesondere an Kreuzungspunkten konzentrieren. Diese lokalen Abplatzungen lassen auf die Bildung von kleinen Eislinsen schließen, die durch wiederholte Kaltstartbelastung entstehen und das Material punktuell anheben oder absprengen.

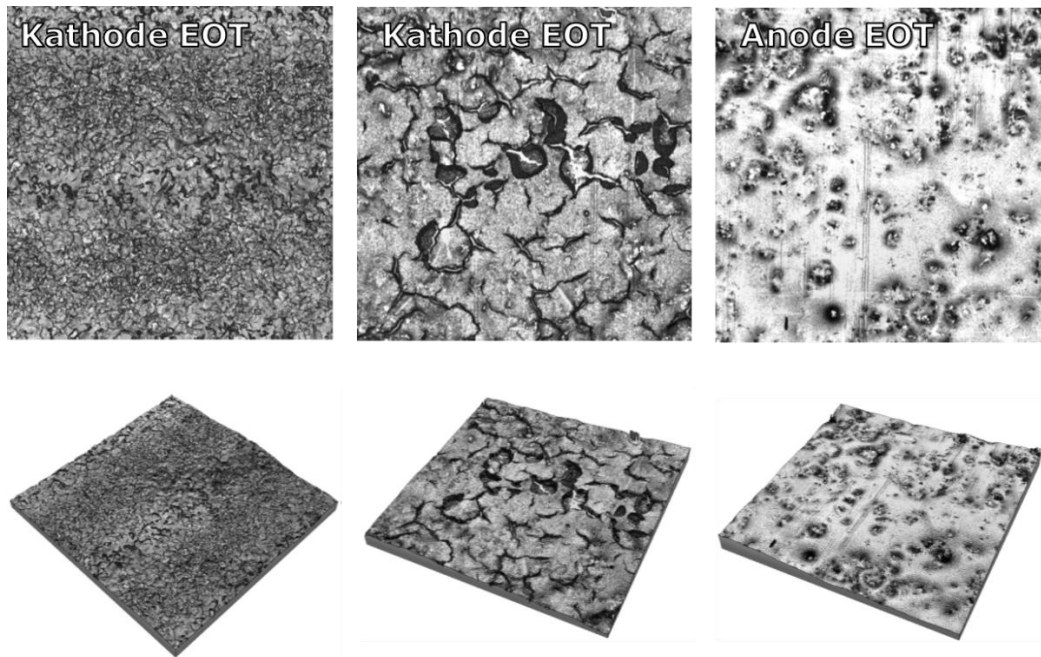


Abbildung 61: Konfokalmikroskopieaufnahmen der Kathode und der Anode von CCM2.

Im Gegensatz dazu zeigt die Anodenseite deutlich weniger sichtbare Defekte. Die Oberfläche weist lediglich leichte Verformungen auf, ohne ausgeprägte Rissbildung oder Abplatzungen. Dies deutet auf eine asymmetrische Belastung der MEA hin, bei der die Kathode stärker von den Kaltstartbelastung geschädigt wird. Die REM-Aufnahmen der CCM2 in Abbildung 62 vor und nach den Kaltstarts bestätigen, die in der Konfokalmikroskopie beobachteten, strukturellen Veränderungen der Kathode. Die Bilder zeigen eine zunehmend aufgebrochene und fragmentierte Oberfläche, die durch Risse und Materialablösungen gekennzeichnet ist.

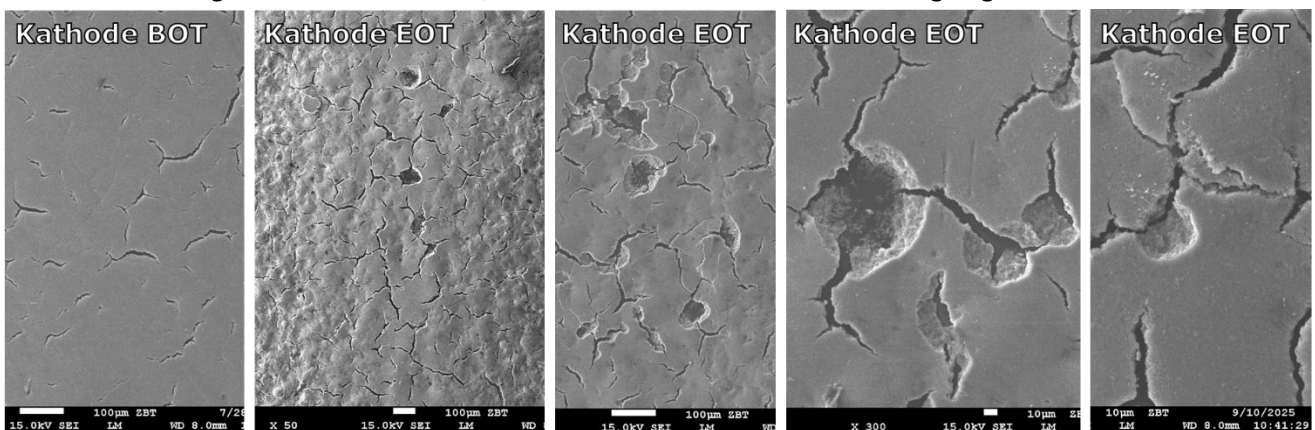


Abbildung 62: REM-Aufnahmen vor und nach mehreren Kaltstarts bei verschiedenen Vergrößerungen von CCM2 Kathoden

Im Vergleich dazu erscheint die Anodenseite in den REM-Bildern in Abbildung 63 deutlich homogener. Die Oberfläche zeigt keine ausgeprägten Rissstrukturen, sondern lediglich feine Oberflächenveränderung, die auf leichte plastische Verformung hindeuten.

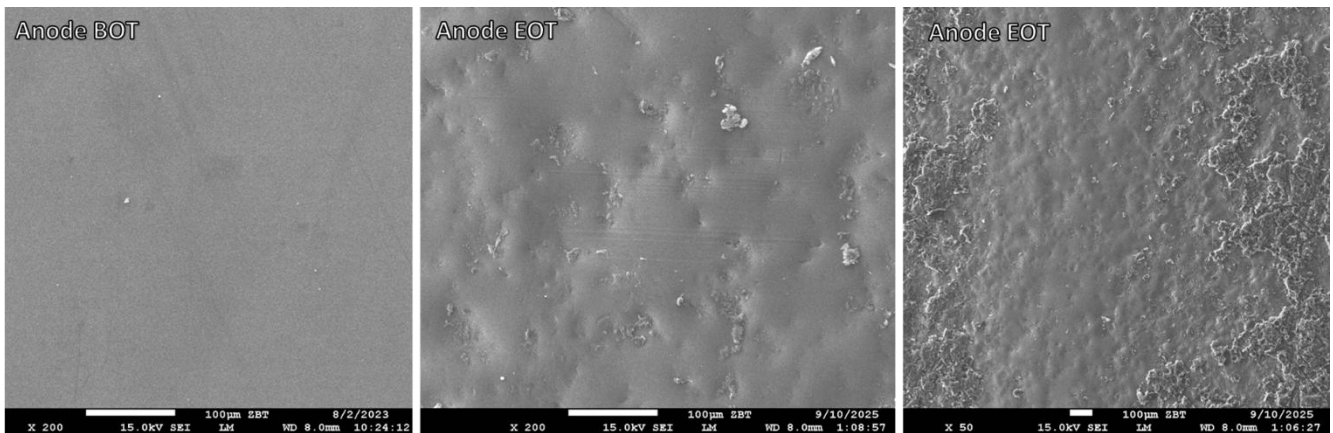


Abbildung 63: REM-Aufnahmen vor und nach mehreren Kaltstarts bei verschiedenen Vergrößerungen von CCM2 Anode

Die XRM-Aufnahmen in Abbildung 64 liefern wichtige Hinweise darauf, dass die beobachteten Abplatzungen bereits vor Delamination von CCM und MPL entstehen. In der Draufsicht (links) sind durch den weißen Pfeil markierte Hohlräume erkennbar, die sich unter der Oberfläche ausbreiten und auf eine lokale Ablösung des Materials hindeuten.

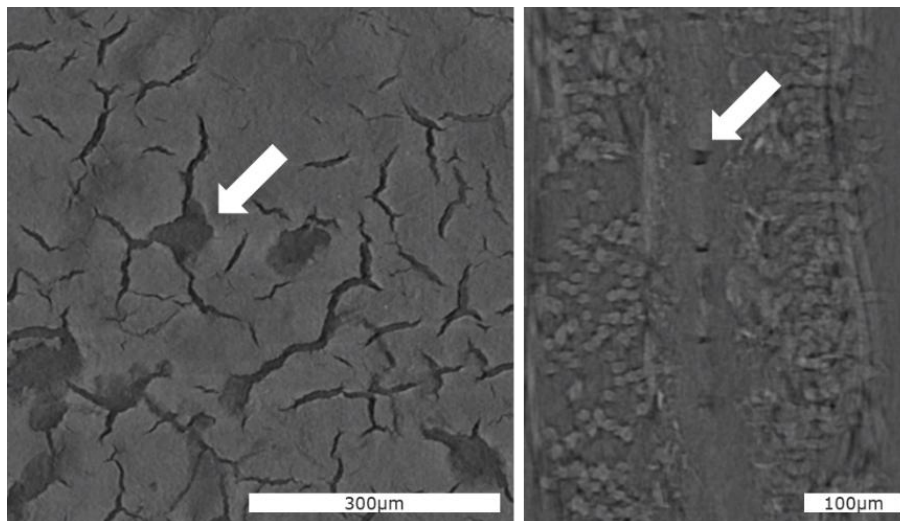


Abbildung 64: XRM-Aufnahmen der CCM2 nach Kaltstarts. Links: Draufsicht mit weißem Pfeil auf einen Hohlraum. Rechts: Seitenansicht.

Die Seitenansicht (rechts) zeigt die gleiche Struktur in der Tiefe und bestätigt, dass die Abplatzungen nicht nur oberflächlich auftreten, sondern sich räumlich unterhalb der Deckschicht entwickeln.

Das Diffraktogramm und die Auswertung der Kristallitgröße der Katalysatorpartikel in Abbildung 65 der CCM2 zeigen, dass sich die Platin-Kristallitgröße vor und nach den Kaltstarts nur geringfügig verändert hat. Dies deutet darauf hin, dass unter den gegebenen Betriebsbedingungen kein ausgeprägtes Kristallwachstum stattgefunden hat. Auffällig ist jedoch eine Verschiebung im Bereich des (111)-Reflexes, die auf eine Entlegierung von Kobalt aus der Platin Struktur hindeutet. Diese strukturelle Veränderung kann als Hinweis auf eine Legierungsinstabilität unter Kaltstartbelastung und Betrieb gewertet werden.

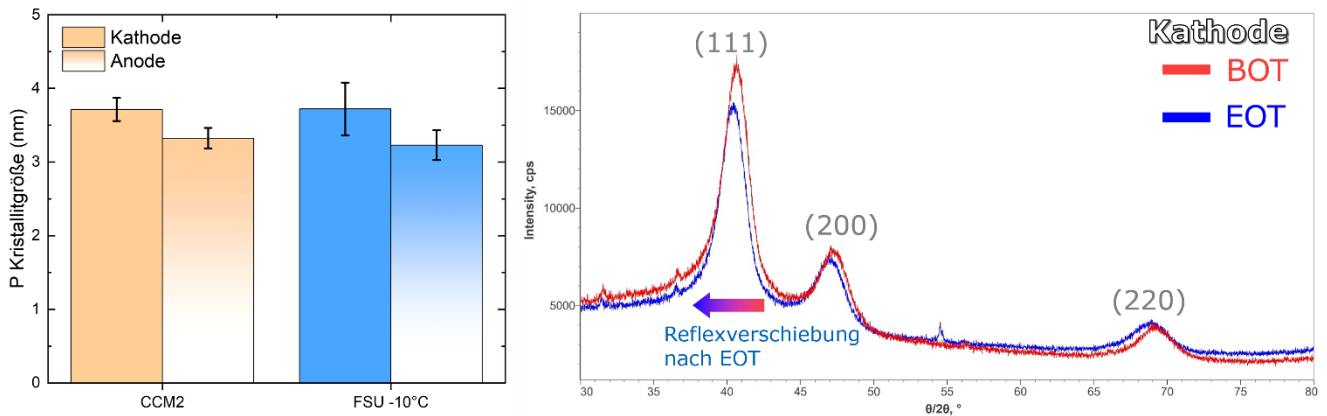


Abbildung 65: Vergleich der Platin-Kristallitgrößen (links) und XRD-Diffraktogramme (rechts) der CCM2 vor (BOT) und nach den Kaltstarts (EOT).

Die Ursache für die geringe Kristallitvergrößerung könnte in der spezifischen Legierung mit Kobalt liegen, wie sie in der CCM2 verwendet wurde. Kobalt wirkt in der Platinkristallstruktur als Kristallwachstumshemmer. Die beobachtete Reflexverschiebung legt nahe, dass sich Kobalt im Laufe des Betriebs aus der Legierung herauslöst, was langfristig zu einer Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften führen kann.

Die entsprechende EDX-Analyse der CCM2 in Abbildung 66 zeigt eine asymmetrische Veränderung der chemischen Zusammensetzung zwischen Anode und Kathode nach den Kaltstarts. Auf der Anodenseite ist eine Zunahme des Kohlenstoffanteils erkennbar, die vermutlich auf Reste der MPL zurückzuführen ist.

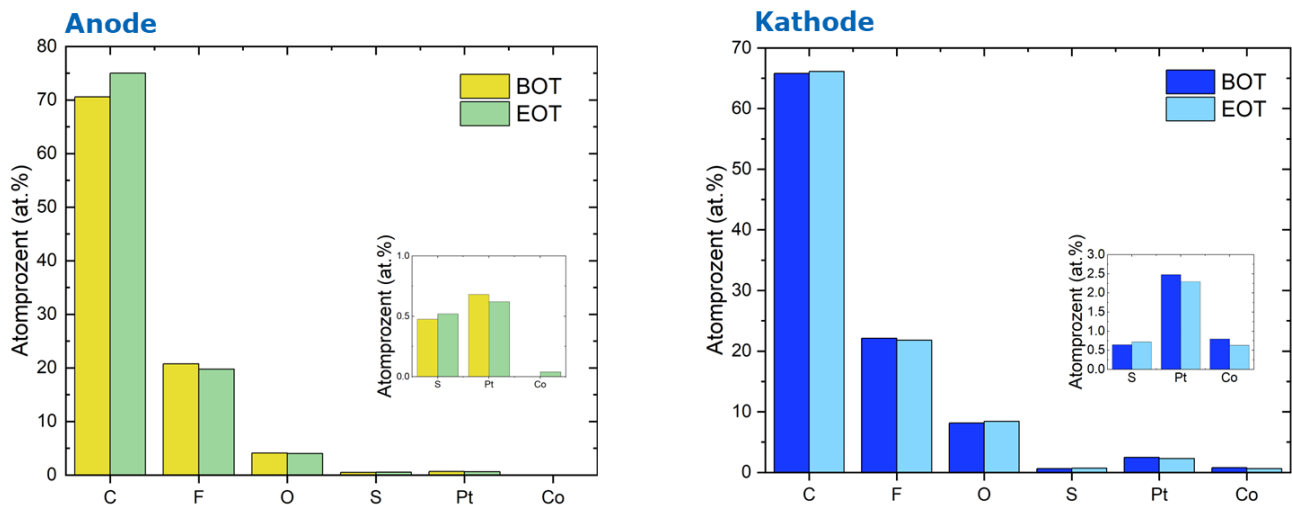


Abbildung 66: Elementverteilung der CCM2 gemäß EDX-Analyse auf Anode (links) und Kathode (rechts) im Zustand vor dem Betrieb (BOT) und nach den Kaltstarts (EOT).

Die Kathodenseite zeigt nur geringe Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung. Die Konzentrationen der meisten Elemente bleiben weitgehend stabil, lediglich Platin und Kobalt weisen eine leichte Abnahme auf. Diese Abnahme könnte auf Materialmigration oder partielle Ablösung infolge mechanischer Belastung hindeuten, bleibt jedoch im Vergleich zu CCM1 moderat.

Die Quecksilberporosimetrie der GDL1 in Abbildung 67 zeigt eine Verschiebung der Porengrößenverteilung hin zu kleineren Durchmessern nach den Kaltstarts. Diese Veränderung ist ausgeprägter auf der Kathodenseite, wo die Porengrößenverteilung im Vergleich zum Ausgangszustand eine stärkere Verengung aufweist.

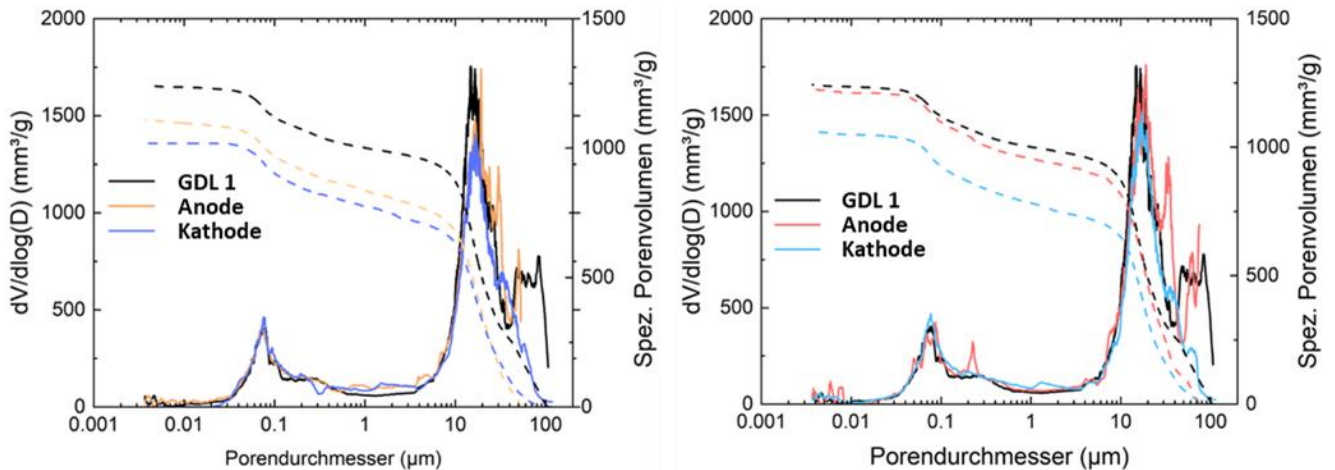


Abbildung 67: Porengrößenverteilung und spezifisches Porenvolumen der GDL1 nach 30 Kaltstarts (links) und nach 10 Kaltstarts (rechts).

Diese Porenverengung geht mit einem Verlust an Gesamtporosität einher, was sich negativ auf die Gasdurchlässigkeit und Wasserabfuhr innerhalb der Gasdiffusionslage auswirken kann. Die Anodenseite zeigt im Vergleich dazu geringere Veränderungen, was auf eine asymmetrische Belastung und Materialbeanspruchung während des Betriebs hindeutet.

Die IR-Thermografie-Aufnahmen in Abbildung 68 der CCMs zeigen keine Hinweise auf Pinholes oder thermisch aktive Defekte, wie sie in früheren Projekten unter intensiver Frost-Tau-Belastung regelmäßig detektiert wurden. In den getesteten MEAs konnten keine lokalen Temperaturanomalien festgestellt werden, die auf Leckagen oder Materialdurchbrüche hindeuten würden.

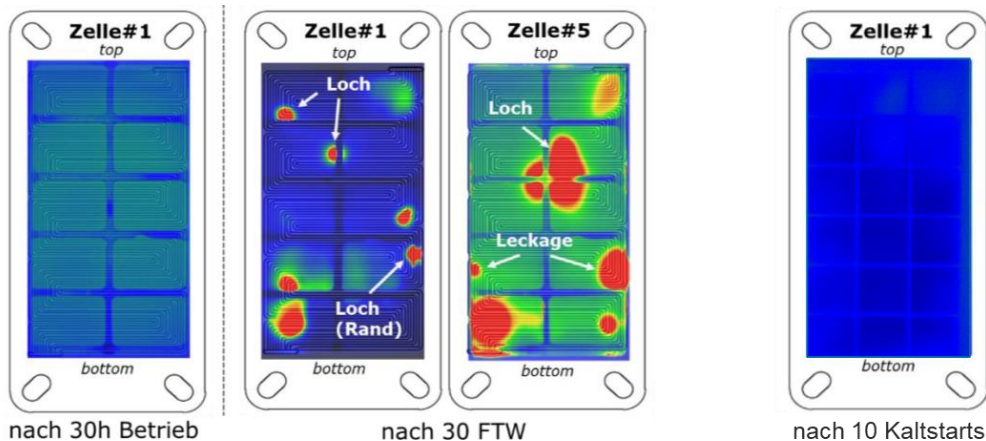


Abbildung 68: Links: Ergebnisse der IR-Thermografie aus Vorgängerprojekt N18224N mit Hotspots, resultierend aus Frost-Tau-Wechsel Belastung (FTW). Rechts: Ergebnisse der IR-Thermografie nach 10 Kaltstarts ohne sichtbare Hotspots.

Eine mögliche Ursache für das Ausbleiben solcher Schäden liegt in der Verwendung von neuen Membranmaterialien, die vermutlich weniger anfällig für Pinhole-Bildung sind. Diese Weiterentwicklungen in der Materialzusammensetzung und -struktur könnten die mechanische und thermische Stabilität der Membranen deutlich verbessert haben. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die getesteten CCMs unter den aktuellen Belastungsszenarien strukturell intakt geblieben sind und sich gegenüber früher getesteter Membranen robuster verhalten, wobei zu beachten ist, dass sich die Randbedingungen der Prüfmethodik (Belastungsdauer, Intensität, Angriffsinisierung, Minimaltemperatur) unterscheiden und Defekte aus Kaltstartsznarien nicht uneingeschränkt mit einer zyklische Frost-Tau Belastung vergleichbar sind.

AP7: Auswertung und Korrelation der Ergebnisse

In AP7 wurden die in AP3 und AP4 gewonnenen Ergebnisse zusammengeführt und anhand einer Bewertungsmatrix analysiert. Die entwickelte Fehlerkatalogisierung kann dabei die systematische Identifizierung möglicher Schadensursachen unterstützen. Zur Bewertung der eingesetzten Materialsysteme wurde eine Schadensmatrix, in Tabelle 9 dargestellt, erstellt, die die relevanten Komponenten der PEMFC hinsichtlich ihrer typischen Schadensarten beim Kaltstart, zugrunde liegenden Mechanismen und funktionalen Folgen bewertet.

Tabelle 9: Übersicht der Schadensarten, Ursachen und Folgen für verschiedene Komponenten der MEA unter Kaltstartbelastung

Komponente	Schadensarten	Mechanismus / Ursache	Folgen	Schweregrad (1–3)
Membran (PEM)	<ul style="list-style-type: none"> • Risse / Brüche • Delamination • Oberflächenschäden 	<ul style="list-style-type: none"> • Eisausdehnung bei gefrierendem Wasser • Mechanische • Austrocknung → Sprödigkeit 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂-Crossover • Spannungsabfall • Dauerhafte Performanceverluste 	<input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3
CL (Katalysator-Schicht)	<ul style="list-style-type: none"> • Delamination • Hot Spots • Pt-Verlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Eisbildung in Poren • Mechanische Ablösung • Lokale Hotspots • Agglomeration durch Temperaturwechsel 	<ul style="list-style-type: none"> • Verminderte akt. Oberfläche • Spannungsinstabilität • Beschleunigte Alterung 	<input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3
MPL (Mikroporöse Schicht)	<ul style="list-style-type: none"> • Mikrorisse • Ablösung • Oberflächenschäden 	<ul style="list-style-type: none"> • Eisbildung in Poren • Mechanische Ermüdung 	<ul style="list-style-type: none"> • Medientransport gestört • Lokale Strömungsblockaden • Ungleichmäßige Wasserverteilung 	<input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3
GDL (Gasdiffusionslage)	<ul style="list-style-type: none"> • Porenblockade • Strukturänderungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Gefrierendes Wasser in der Faserstruktur • Druckschäden bei Eisexpansion 	<ul style="list-style-type: none"> • Reduzierte Gasdurchlässigkeit • Unvollständige Reaktion • Spannungsschwankungen 	<input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3
BPP (Bipolarplatten)	<ul style="list-style-type: none"> • Mikrorisse • Korrosion • Oberflächenbeschädigung 	<ul style="list-style-type: none"> • Thermische Spannungen • Kondensation 	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhter ohmscher Widerstand • Gasleckage • Verkürzte Lebensdauer 	<input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3
Gesamtsystem	<ul style="list-style-type: none"> • Ungleichmäßige Wasserverteilung • Spannungsinstabilität • Leistungsverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Blockierte Medien durch Eis • Lokale Überspannung • Austrocknung der Membran 	<ul style="list-style-type: none"> • Startschwierigkeiten • Degradation über Zyklen • Potentieller Totalausfall 	<input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3

Die Membran ist besonders anfällig gegenüber Frostbelastungen, da sie sowohl mechanisch als auch chemisch empfindlich reagiert. Beim Gefrieren von Wasser in den anliegenden Schichten entstehen Spannungen, die zu Rissen, Delaminationen oder Oberflächenschäden führen können. Gleichzeitig verursacht die Austrocknung der Polymermatrix eine Zunahme der Sprödigkeit, wodurch der Schaden unter wiederholten Kaltstartzyklen weiter verstärkt wird. Die Folgen können ein erhöhter Wasserstoff-Crossover, Spannungsabfälle sowie langfristig eine dauerhafte Reduktion der Leistungsfähigkeit sein.

Die Katalysatorschicht ist durch ihre nanostrukturierte Morphologie und den engen Kontakt zu Membran und Gasdiffusionslage ebenfalls stark gefährdet. In den porösen Strukturen kann es zur Eisbildung kommen, was eine mechanische Ablösung von der Membran oder der mikroporösen Schicht begünstigt. Zusätzlich können lokale Hotspots infolge ungleichmäßiger Wärmeverteilung auftreten, die eine Agglomeration der Platin-Katalysatorpartikel und damit eine Verringerung der aktiven Oberfläche bewirken. Diese Mechanismen führen zu Spannungsinstabilitäten und einer beschleunigten Alterung der Elektrode.

Die mikroporöse Schicht ist einerseits wichtig für das Wasser- und Gasmanagement, andererseits anfällig für Mikrorisse und Oberflächenschäden. Bei Kaltstarts kann das in den Mikroporen gespeicherte Wasser gefrieren, wodurch lokale Strömungsblockaden entstehen. Dies behindert den Transport von Reaktionsgasen und führt zu ungleicher Wasserverteilung, was wiederum Hotspots und Spannungsfuktuationen fördert. Das zusätzliche Wasser, das während der elektrochemischen Reaktion entsteht, verstärkt die Belastung der MEA. Auch die Gasdiffusionslage kann eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber Kaltstart zeigen. In der Faserstruktur der GDL kann Wasser gefrieren und durch die Eisausdehnung zu Porenblockaden oder Strukturveränderungen führen. Dies reduziert die Gasdurchlässigkeit und verursacht unvollständige Reaktionen, was sich direkt in Spannungsschwankungen und Leistungsverlusten äußert.

Die Bipolarplatten sind im Vergleich dazu strukturell robuster, können jedoch unter thermischen Spannungen und Kondensationsprozessen leiden. Diese Effekte begünstigen die Korrosion, Mikrorissbildung sowie Oberflächenbeschädigungen, wodurch der ohmsche Widerstand steigen kann. Langfristig führt dies zu einer Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit, Gasleckagen und einer verkürzten Lebensdauer der gesamten Zelle. Auf Systemebene kumulieren sich diese Effekte: ungleiche Wasserverteilung, lokale Überspannungen, Austrocknung der Membran, geringe Wärmeentwicklung sowie Eisbildung innerhalb der GDL und der Kanäle verursachen Startschwierigkeiten, zyklische Degradation und im Extremfall einen Totalausfall der Brennstoffzelle.

Die dargestellte Bewertungsmatrix dient somit als Grundlage zur systematischen Beurteilung der Materialbelastung während des Kaltstarts. Durch die Einteilung in Schadensarten, Mechanismen und Folgen können besonders kritische Komponenten identifiziert und gezielt Materialmodifikationen (z. B. flexible Membranen, hydrophobe MPL-Beschichtungen, korrosionsbeständige BPP) oder Betriebsstrategien (z. B. geregelte Aufwärmphasen, kontrolliertes Wasser-Management) abgeleitet werden. Eine derartige qualitative Bewertung stellt einen wichtigen Schritt zur Erhöhung der Kaltstartfähigkeit und Lebensdauer moderner PEM-Brennstoffzellen dar. Die genaue Festlegung von Grenzwerten ist jedoch Gegenstand eines Folgeprojekts, da hierfür eine größere Vielfalt unterschiedlicher Brennstoffzellensysteme erforderlich ist.

AP8: Festlegung und Beschreibung der Randbedingungen

In diesem Arbeitspaket werden die für die Bewertung der Kaltstartfähigkeit eines PEMFC-Stacks relevanten Prüfparameter systematisch erfasst und in einer standardisierten Vorgehensweise zusammengeführt.

Je nach konkreter Zielsetzung der Kaltstartversuche sollte die Auswahl der eingestellten Parameter gezielt erfolgen, da unterschiedliche Parameterkombinationen zu verschiedenen Schadensbildern im Stack führen können. Beispielsweise hat die Einstellung der Minimaltemperatur einen direkten Einfluss auf den Ort der Eisbildung und damit auf Art und Position der auftretenden Schädigungen. Eine Festlegung auf einen universellen Parametersatz zur Untersuchung aller potenziellen Versagensszenarien ist zum aktuellen Zeitpunkt nicht möglich. Die nachfolgend beschriebene Prüfempfehlung definiert notwendigen Prozessschritte von der initialen Charakterisierung des Stacks bis zur End-of-Life-Analyse, um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. In Abbildung 69 ist die Prüfmethodik zusammengefasst und nachfolgend beschrieben.

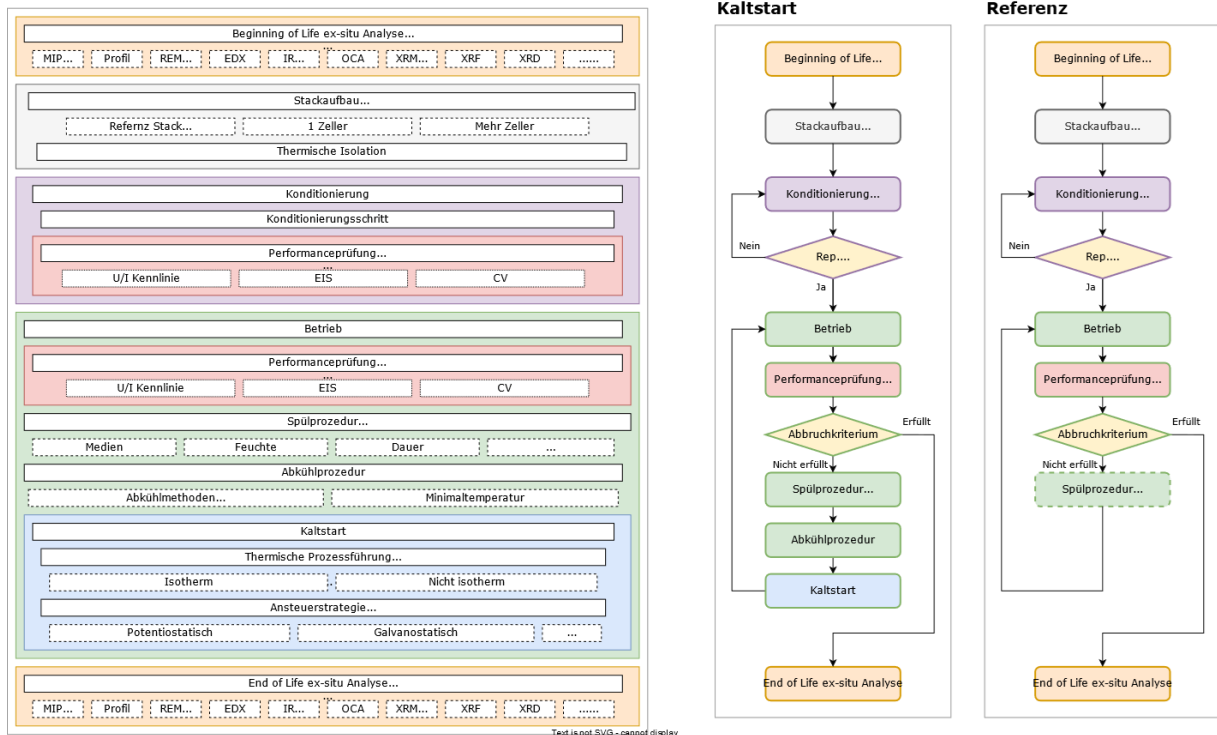


Abbildung 69: Ablauf der Kaltstartprüfung

1. Zweck und Anwendungsbereich

Die vorliegende Prüfvorschrift beschreibt Maßnahmen zur experimentellen Ermittlung der Kaltstartfähigkeit eines PEMFC-Stacks unter definierten, reproduzierbaren Randbedingungen. Ziel ist es, alle relevanten Prozessparameter, Zustandsgrößen und Prüfmethode so zu standardisieren, dass durchgeführte Versuchsreihen sowohl innerhalb eines Instituts als auch institutsübergreifend vergleichbar sind. Die Prüfmethode kann bei unterschiedlichen MEA-Aufbauten, Stackkonfigurationen sowie variierenden Betriebsbedingungen zur Anwendung kommen.

2. Prüfling, Prüfstand und Messausrüstung

2.1. Prüfling

Der im Rahmen dieser Untersuchung verwendete Prüfling ist ein Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstack, der je nach Zielsetzung der Versuchsdurchführung als Einzeller oder Mehrzeller ausgeführt sein kann. Der vollständige technische Aufbau des Stack wird umfassend dokumentiert, um eine eindeutige Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen. Der Stack zeichnet sich durch eine klar definierte Zellgeometrie aus, die unter anderem die aktive Zellfläche, die Struktur des Flussfeld sowie die Kanal- und Rippengeometrie umfasst. Der verwendete MEA-Aufbau wird detailliert beschrieben, einschließlich der eingesetzten Membran, Materialzusammensetzung und Herstellungscharakteristika. Ebenso werden die Eigenschaften der Katalysatorschicht, der Gasdiffusionsschichten und MPL festgehalten.

Andere Bauteile des Stack, wie Bipolarplatten, Endplatten und Dichtungssysteme, werden hinsichtlich Material, Struktur und Oberflächenbehandlung erfasst. Bei den Bipolarplatten umfasst dies beispielsweise Angaben zum verwendeten Grundmaterial (graphitisch oder metallisch), zur Kanalstruktur sowie zu etwaigen Schutz- oder Funktionsbeschichtungen. Die Dichtungssysteme werden hinsichtlich Werkstoff, Fertigungsverfahren und Kompressionsverhalten beschrieben, um mögliche Einflüsse auf die Gasdichtigkeit und die mechanische Stabilität zu berücksichtigen. Die Endplatten und ihre mechanischen

Eigenschaften, einschließlich der verwendeten Schraub- oder Spannsysteme sowie der angewendeten Anziehungsmomente, werden ebenfalls dokumentiert, da sie maßgeblich zur Homogenität der Presskräfte im Stack beitragen.

Da die Kaltstartfähigkeit eines PEMFC-Stacks wesentlich durch Wasserhaushalt und thermische Eigenschaften beeinflusst wird, werden auch die eingesetzten thermischen Isolationselemente sowie die Positionierung der im Prüfling integrierten oder extern angebrachten Temperaturmessstellen vollständig erfasst.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Prüflingsbeschreibung ist die Sicherstellung der Rückverfolgbarkeit. Zu diesem Zweck werden die Seriennummer des Stacks sowie sämtliche vorhandenen Nummerierungen der Einzelkomponenten zusammen mit Dokumenten zur Herstellung, Montage und möglichen Vorbelastungen festgehalten. Wurden am Stack bereits frühere Testreihen, Regenerationszyklen oder Reparaturen durchgeführt, so werden diese ebenfalls inklusive Datum, Umfang und beobachteter Veränderungen dokumentiert.

Insgesamt dient diese ausführliche Beschreibung des Prüflings dazu, sämtliche konstruktiven, materialtechnischen und betrieblichen Einflussgrößen transparent darzustellen. Nur durch diese lückenlose Dokumentation kann gewährleistet werden, dass die im Rahmen der Kaltstartprüfung erhobenen Daten eindeutig bewertet und potenzielle Abweichungen oder Auffälligkeiten dem Prüfling oder den Prüfbedingungen korrekt zugeordnet werden können.

2.2. Prüfstand und Messtechnik

Der für die Untersuchung eingesetzte Prüfstand ist so ausgelegt, dass alle für die Kaltstartprüfung eines PEMFC-Stacks relevanten Betriebs- und Umgebungsbedingungen präzise eingestellt, überwacht und dokumentiert werden können. Die Medienversorgung gewährleistet eine definierte Zufuhr der Gase für Anode und Kathode, wobei Gasart, Feuchtegehalt, Temperatur, Druck und Durchfluss geregelt werden. Diese Parameter sind insbesondere für Kaltstartuntersuchungen von entscheidender Bedeutung, da sie den Wasserhaushalt im Stack, die Eisbildung und das elektrochemische Startverhalten maßgeblich beeinflussen.

Der Prüfling wird entweder in einer klimatisierten Umgebung oder in einem thermisch isoliertem Prüfraum betrieben, wodurch stabile und reproduzierbare thermische Rahmenbedingungen gewährleistet werden. Diese kontrollierte Umgebung minimiert externe Temperatureinflüsse und ermöglicht es, die spezifischen Kaltstartbedingungen zuverlässig nachzustellen. Zusätzlich verfügt der Prüfstand über Einrichtungen zur kontrollierten Abkühlung des Stacks. Die Abkühlung kann entweder über im Stack integrierte Kühlkanäle erfolgen, durch die ein temperiertes Kühlmedium geführt wird, oder über die Klimakammer. Beide Varianten ermöglichen eine definierte und reproduzierbare Absenkung der Stacktemperatur bis zur gewünschten Zieltemperatur und erlauben eine präzise Regelung von Abkühlraten sowie Haltezeiten.

Für den elektrischen Betrieb und die normgerechte Ansteuerung des Stacks kommt eine elektronische Last zum Einsatz. Dieses erlaubt sowohl dynamische als auch stationäre Lastvorgaben und bildet die Grundlage für die reproduzierbare Durchführung von Kaltstart- und Performanceverfahren.

Die Messtechnik des Prüfstands umfasst sämtliche Sensorik und Analyseverfahren, die zur Bewertung des Stackverhaltens erforderlich sind. Die Messung von Spannung und Strom erfolgt mit hoher zeitlicher Auflösung, um schnelle Änderungen während des Kaltstarts oder während transitorischer Phasen zuverlässig erfassen zu können. Ergänzend dazu wird die Temperatur an und wenn möglich im Stack an unterschiedlichen Positionen erfasst, darunter an den Endplatten, an der Stackoberfläche sowie in den einströmenden und ausströmenden Medien. Je nach Prüfanforderung können zusätzlich Feuchte-

messungen im Stackumfeld vorgenommen werden, um den Einfluss der Gasfeuchte auf die Wasserverteilung im Prüfaufbau zu quantifizieren.

Für die elektrochemische Analyse stehen Methoden wie Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Cyclovoltammetrie sowie die Aufnahme von U/I-Kennlinien zur Verfügung. Diese Verfahren ermöglichen die Bewertung der katalytischen Aktivität, der Ohmschen- und Transportwiderstände sowie der allgemeinen Leistungsfähigkeit des Stacks sowohl im normalen Betrieb als auch unter Kaltstartbedingungen. Ergänzend hierzu wird die strukturelle und materialtechnische Charakterisierung der Komponenten durch ex-situ-Analysegeräte ermöglicht.

3. Prüfablauf

3.1. Beginning-of-Testing (BoT) – ex-situ-Charakterisierung

Vor dem erstmaligen Betrieb des Stacks werden sämtliche relevanten Zell- und Stackparameter systematisch erfasst und dokumentiert. Diese Beginning-of-Testing -Charakterisierung bildet die Basis für spätere Vergleiche mit den BoT -Daten und ermöglicht eine fundierte Bewertung von Alterungsprozessen. Im Rahmen der BoT-Analyse werden insbesondere die Porenstruktur der GDL mittels Quecksilberporosimetrie untersucht, da diese Eigenschaften entscheidend für die Wasser- und Gasführung innerhalb der Zelle sind. Darüber hinaus werden die mikrostrukturellen Eigenschaften von Katalysator- und Membranschichten analysiert, wobei Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie die Visualisierung und chemische Charakterisierung der Schichten ermöglichen. Ebenfalls untersucht werden die Oberflächeneigenschaften durch Messung des Kontaktwinkels, um Rückschlüsse auf Benetzbarkeit zu ziehen. Ebenfalls erfolgt die Materialanalyse der einzelnen Komponenten mittels Röntgenmikroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgendiffraktometrie, um Zusammensetzung und Struktur zu bestimmen. Die gewonnenen BoT -Daten dienen als Vergleichsbasis für die spätere BoT-Bewertung.

3.2. Stackaufbau

Der Stack wird sorgfältig montiert, wobei besonderes Augenmerk auf die präzise Ausrichtung und Abdichtung der Komponenten sowie die Einhaltung definierter Presskräfte gelegt wird. Kontrollierte Anziehungsmomente an den Endplatten werden systematisch angewendet, und alle Aufbau- und Isolationselemente werden dokumentiert. Die thermische Isolation erfolgt so, dass Wärmeverluste definiert und reproduzierbar sind, wodurch Abkühlverhalten und lokale Temperaturgradienten zuverlässig beurteilt werden können.

3.3. Konditionierungsphase

Ziel der Konditionierungsphase ist es, den Stack schrittweise in einen stabilen Betriebszustand zu überführen, bei dem die maximale Performance erreicht wird. Dies dient dazu, spätere Bewertungen der Degradation nicht durch Überlagerungseffekte der Katalysatoraktivierung zu verfälschen. Durch die systematische Stabilisierung der Zell- und Stackparameter werden Einflüsse von Anlauf- oder Einfahrprozessen minimiert, sodass die Leistungsabnahme ausschließlich auf Alterung und Degradationsmechanismen zurückgeführt werden kann. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Aktivierung der Katalysatoroberflächen durch definierte elektrochemische Einfahrmaßnahmen, die die katalytische Aktivität maximieren. Gleichzeitig werden auch andere Faktoren wie die Optimierung der Benetzung, Stabilisierung des Wasserhaushalts und Anpassung elektrischer sowie thermischer Parameter berücksichtigt, um die Zelleistung umfassend zu stabilisieren, bevor die eigentliche Degradationsprüfung beginnt. Parallel wird die Performance des Stacks kontinuierlich überwacht, um die Zielperformance zu erreichen und eine stabile Ausgangsbasis zu schaffen. Zu den Messungen gehören:

- U/I-Kennlinie: Bestimmung der maximal erreichbaren Ausgangsleistung und Erfassung der Stromdichtebereiche für stabilen Betrieb.
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie: Analyse des Innenwiderstands zur Beurteilung der ohmschen, kinetischen und diffusionsbedingten Komponenten.
- Cyclovoltammetrie: Kontrolle der Katalysatoraktivität und der aktiven Oberfläche der Elektroden, um sicherzustellen, dass die Aktivierung abgeschlossen ist.

Alle Messwerte von Temperatur, Gasfluss, Feuchte oder elektrischen Parametern werden dokumentiert. Erst wenn die maximale Performance stabil erreicht ist, wird der Stack in die Betriebsphase überführt. Auf diese Weise werden Aktivierungseffekte von der Degradationsbewertung getrennt, sodass Veränderungen ausschließlich auf Alterungsprozesse zurückgeführt werden können.

3.4. Betriebsphase

Nach Abschluss der Konditionierungsphase wird der Stack unter definierten, stationären Betriebsbedingungen betrieben, um die Stabilität des Systems zu überprüfen und erste Daten zur Degradation unter realistischen Lastbedingungen zu erfassen. In dieser Phase wird der Stack kontinuierlich überwacht, um sowohl die elektrische als auch die thermische Stabilität sicherzustellen.

Während der Betriebsphase werden regelmäßig Performanceprüfungen durchgeführt, um Veränderungen in der Zell- und Stackleistung frühzeitig zu erkennen. Dazu gehören:

- U/I-Kennlinie: Messung der aktuellen Leistungsfähigkeit des Stacks über den definierten Stromdichtebereich, um Abweichungen von der maximal erreichbaren Leistung zu dokumentieren.
- Elektrochemische Impedanzspektroskopie: Bestimmung des Innenwiderstands und der Beiträge von ohmschen, kinetischen und diffusionsbedingten Widerständen, um mögliche Degradationsmechanismen zu identifizieren.
- Cyclovoltammetrie: Überprüfung der Katalysatoraktivität und der elektrochemischen aktiven Oberfläche, um frühe Hinweise auf Aktivitätsverlust oder Degradation zu erhalten.

Parallel dazu erfolgt eine kontinuierliche Dokumentation der Betriebsparameter, einschließlich Temperaturprofile, Gasflüsse, Druckverhältnisse und Feuchtegehalt an Anode und Kathode. Die Betriebsphase endet beim Erreichen vordefinierter Abbruchkriterien, wie zum Beispiel dem Unterschreiten einer minimalen Zellspannung oder dem Erreichen einer festgelegten Zyklenanzahl. Das strukturierte Monitoring während dieser Phase gewährleistet, dass alle Veränderungen im Stack zuverlässig erfasst werden und die nachfolgende Degradationsanalyse auf belastbaren Daten basiert.

3.5. Spülprozedur

Nach Betrieb wird der Stack, mit einer definierten Spülprozedur, gezielt auf den Kaltstart vorbereitet. Ziel ist es, die Wasserverteilung im Stack zu kontrollieren, die Membran auf die gewünschte Hydratation zu bringen und so der HFR stabile Werte erreicht. Dadurch werden unerwünschte Überlagerungseffekte bei der Leistungsbewertung vermieden und eine reproduzierbare Ausgangsbasis für den Kaltstart geschaffen. Während der Spülung werden alle relevanten Parameter dokumentiert:

- Eingesetzte Medien: Auswahl und Zusammensetzung der Spülgase.
- Feuchtegehalt der Medien: Überwachung der relativen Feuchte.
- Spüldauer: Festlegung der Gesamtdauer der Durchströmung, um eine vollständige Trocknung und Homogenisierung zu erreichen.
- Gasdurchflüsse und Druckverhältnisse: Kontrolle der Gasdurchflüsse und Drücke zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Durchströmung.

- Temperatur der Medien: Überwachung zur Vermeidung Kondensatbildung.

Ein zentraler Bestandteil der Spülprozedur ist das Tracking des HFR. Hierbei werden durch kurze EIS-Messungen die ohmschen Widerstandswerte der Membran und Kontakte überwacht, um Veränderungen der Leitfähigkeit oder Wasserverteilung in Echtzeit zu erfassen. Die kontinuierliche Erfassung des HFR ermöglicht:

- Rückschlüsse auf den Feuchtegehalt der Membran und der Gasdiffusionsschichten.
- Identifikation von lokalen Trocknungs- oder Übersättigungsbereichen im Stack.
- Sicherstellung, dass die Wasserverteilung vor dem Abkühlprozess stabil und reproduzierbar ist.

Durch diese sorgfältige Vorbereitung wird sichergestellt, dass der Kaltstart unter kontrollierten, reproduzierbaren Bedingungen erfolgt.

3.6. Abkühlprozedur

Nach Abschluss der Spül- und Trocknungsprozedur wird der Stack mit kontrollierter Geschwindigkeit auf die vorab definierte Zieltemperatur abgekühlt. Ziel dieser Abkühlphase ist es, ein reproduzierbares thermisches Ausgangsniveau zu schaffen, das für die Durchführung des Kaltstartversuchs notwendig ist. Während der Abkühlung werden alle relevanten Parameter systematisch erfasst und überwacht:

- Abkühlmethode: Dokumentation der eingesetzten Kühltechnik, wie Klimakammer, Kühlkanäle oder kombinierte Verfahren, um die Reproduzierbarkeit der Abkühlrate zu gewährleisten.
- Temperaturgradienten im Stack: Messung und Überwachung, um lokale Unterschiede in der Abkühlung zu erkennen und eine gleichmäßige Temperaturverteilung sicherzustellen.
- Minimale erreichte Temperatur: Erfassung der Zieltemperatur, die für den Kaltstartversuch definiert wurde
- Haltezeit auf Zieltemperatur: Sicherstellung einer ausreichend langen Stabilisierung, sodass alle Stack-Komponenten thermisch ausgeglichen sind.
- Stabilität des thermischen Gleichgewichts: Überprüfung, dass keine weiteren Temperaturänderungen auftreten, bevor der Kaltstart initiiert wird.

Erst nach Erreichen eines definierten thermischen Stabilitätskriteriums darf der Kaltstartversuch eingeleitet werden. Durch diese Abkühlprozedur wird sichergestellt, dass der Stack unter reproduzierbaren und kontrollierten thermischen Bedingungen in den Kaltstartversuch überführt wird. Dies ist entscheidend, um die Leistung und Degradationsmechanismen während des Kaltstarts zuverlässig bewerten zu können.

3.7. Kaltstartversuch

Der Kaltstartversuch stellt den zentralen Bestandteil der Gesamtprüfung dar, da er das Verhalten des Stacks unter extremen thermischen Bedingungen bewertet und Rückschlüsse auf die Kaltstartfähigkeit sowie die damit verbundenen Degradationsmechanismen ermöglicht.

Nach Erreichen der definierten thermischen Stabilität wird der Startvorgang eingeleitet.

Dabei kommen zwei grundlegende Prozessvarianten zum Einsatz:

- Isothermer Start: Der Stack befindet sich auf einer einheitlichen Umgebungstemperatur, wodurch homogene thermische Randbedingungen vorliegen. Diese Variante dient der reproduzierbaren Bewertung fundamentaler begrenzender Mechanismen unter idealisierten Bedingungen.
- Nicht-isothermer Start: Es werden gezielt festgelegte Temperaturgradienten im Stack erzeugt, um realitätsnahe Kaltstartbedingungen zu simulieren.

Für die elektrische Ansteuerung stehen verschiedene Strategien zur Verfügung:

- Potentiostatische Ansteuerung: Betrieb des Stacks bei einem konstant vorgegebenen Spannungswert, der zu Beginn des Kaltstarts angelegt und stabil gehalten wird. Der Strom ergibt sich dabei aus den thermischen und elektrochemischen Rahmenbedingungen.
- Galvanostatische Ansteuerung: Betrieb des Stacks bei einem konstant definierten Stromswert. Diese Vorgehensweise ermöglicht einen lastorientierten Startablauf.
- Rampenbasierte Strategien: Optional können Spannungs- oder Stromrampen eingesetzt werden, bei denen der Sollwert über eine definierte Zeitspanne verändert wird. Diese Strategien dienen insbesondere der Untersuchung dynamischer Effekte während des Startvorgangs oder der schrittweisen Belastungssteigerung unter extremen Temperaturbedingungen.
- Alternative projektspezifische Strategien

Während des gesamten Kaltstartvorgangs erfolgt ein umfassendes Monitoring aller relevanten physikalischen und elektrochemischen Größen. Aufzuzeichnen sind insbesondere:

- Spannungsverläufe einzelner Zellen sowie die Gesamtstackspannung, zur Identifikation kritischer Zellen und zur Bewertung des Startfortschritts.
- Strom- und Lastprofile, einschließlich transienter Effekte.
- Temperaturverläufe an sämtlichen Messpunkten, um lokale Vereisung, Hot Spots oder thermische Instabilitäten erkennen zu können.
- Feuchte- und Kondensatbildung, z. B. durch Sensorik oder abgeleitete Messgrößen, zur Bewertung des Wasser- und Frostmanagements.
- Zeitpunkt und Ergebnis des Startvorgangs, also ob ein stabiler Leistungsaufbau erreicht wurde oder ein Abbruch notwendig war.

Mögliche Abbruchkriterien des Kaltstartversuchs umfassen unter anderem zeitbasierte Kriterien wie eine festgelegte maximale Startdauer, die Zeit bis zum Erreichen einer vorgegebenen Zellspannung oder eine definierte Gesamtversuchszeit. Die Auswahl und Ausgestaltung dieser Kriterien richtet sich nach den Zielstellungen der jeweiligen Untersuchung und kann angepasst werden. Der Kaltstartversuch liefert damit die entscheidenden Daten zur Bewertung der Startfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und bildet die Grundlage für die anschließende Degradationsanalyse.

Nach dem anschließenden Aufheizen – entweder durch die vom Stack erzeugte Wärme oder durch eine externe Wärmequelle – wird der Zyklus aus Betrieb und anschließendem Einfrieren wiederholt, bis entweder ein zuvor definiertes Degradationsabbruchkriterium erreicht ist oder die maximale Anzahl an Kaltstartzyklen absolviert wurde. Nach dem letzten Zyklus erfolgt eine umfassende elektrochemische Charakterisierung, um die durch die Kaltstartbelastung entstandenen Leistungs- und Materialveränderungen detailliert zu bewerten.

3.8. End-of-Testing (EoT) ex-situ-Analyse

Abschließend wird der Stack einer erneuten umfassenden ex-situ-Charakterisierung gemäß Abschnitt 3.1 unterzogen. Diese End-of-Testing-Untersuchungen dienen dem systematischen Vergleich mit den zuvor erhobenen BoT-Daten und ermöglichen eine detaillierte Bewertung der im Verlauf der Kaltstartbelastungen aufgetretenen Veränderungen. Durch den direkten Vergleich von BoT- und EoT-Daten lassen sich unter anderem Rückschlüsse auf strukturelle und materialbezogene Veränderungen, den Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche, das Auftreten mechanischer Schäden wie Membranrisse sowie Modifikationen im Wasserhaushalt innerhalb der Zelle ziehen. Die EoT-Analyse liefert somit die Grundlage für die Identifikation und Bewertung spezifischer Degradationsmechanismen, die direkt auf die im Kaltstartversuch wirkenden Belastungen zurückgeführt werden können. Dadurch können sowohl das Degradationsverhalten als auch die kritischen Einflussfaktoren des Kaltstarts umfassend verstanden und für

zukünftige Optimierungsmaßnahmen genutzt werden. Für die Prüfempfehlung wird eine EoT Analyse dringend angeraten, sie ist für die experimentelle Simulation der Belastung allerdings nicht zwingend vorgeschrieben.

4. Vergleichende Prüfung an Referenz

Der Prüfablauf wird an mindestens zwei identisch aufgebauten Stacks durchgeführt, um eine eindeutige Bewertung der durch den Kaltstart verursachten Degradation zu ermöglichen, sollte aus statistischen Gründen aber vorzugsweise an drei identischen Aufbauten erfolgen. Ein Stack übernimmt die Rolle des Referenzstacks. Dieser durchläuft sämtliche Prozessschritte wird jedoch nicht den Kaltstartversuchen unterzogen. Der Referenzstack dient als Vergleichsbasis, um Änderungen durch betriebsbedingte Effekte von spezifischen Kaltstart-bedingten Schädigungsmechanismen abzugrenzen.

Der zweite Stack wird gemäß dem Prüfablauf betrieben, einschließlich Kaltstartzyklen. Durch den direkten Vergleich von Referenz- und Kaltstart-Stack lassen sich strukturelle, materialbezogene und elektrochemische Veränderungen eindeutig den Kaltstartbelastungen zuordnen.

5. Erstellung einer standardisierten Prüfempfehlung

Aufgrund der erwähnten Einschränkungen im Projekt wie der Limitierung der Minimaltemperatur auf -20 °C durch kühlmittelbedingte Betriebsgrenzen, Abdichtungsprobleme der Testzelle sowie die nicht erfolgte Verwendung von Mehrzellern konnten einzelne Schadensfälle nicht betrachtet werden. Die gewonnenen Erkenntnisse markieren dennoch wichtige technische Anforderungen, die bei der Entwicklung standardisierter Prüfverfahren berücksichtigt werden müssen.

Eine abschließende Festlegung auf eine Prüfvariante ist zum aktuellen Zeitpunkt nicht möglich, da verschiedene Start- und Ansteuerstrategien jeweils spezifische Fragestellungen adressieren. Daher wurden mehrere Vorgehensweisen parallel untersucht, um die relevanten Mechanismen umfassend abzubilden und vergleichend bewerten zu können. Obwohl damit kein vollständig standardisierbares Prüfprotokoll vorliegt, konnte im Projekt eine methodische Basis geschaffen werden. Diese umfasst die systematische Analyse der Einflussparameter (AP0), die Untersuchung der Spül-, Abkühl- und Startprozeduren (AP3–AP5) sowie die Ableitung minimaltemperaturabhängiger Schadensszenarien.

Ein Ergebnis stellt die entwickelte Schadensmatrix (Tabelle 9) dar. Sie ordnet die Schäden den jeweiligen Prüfbedingungen zu. Damit wird definiert, welche Schadensmechanismen unter verschiedenen Kaltstartbedingungen auftreten können und welche Phänomene ein zukünftiges standardisiertes Prüfverfahren zuverlässig detektieren muss. Die Schadensmatrix bildet somit eine zentrale Grundlage für die spätere Entwicklung normungsfähiger Bewertungskriterien.

Die Kombination aus Parameteranalyse, Testvarianten und Schadensmatrix stellt eine Vorstufe zu einem standardisierten Prüfprotokoll dar. Sie ermöglicht eine Benennung,

- welche Kaltstartbedingungen realitätsnah abzubilden sind,
- welche Messgrößen zu erfassen sind,
- welche Schadensmechanismen als kritisch gelten und
- welche Anforderungen ein zukünftiges normiertes Prüfverfahren erfüllen muss.

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse haben wesentliche Grundlagen für die Weiterentwicklung einer reproduzierbaren Kaltstartbewertung geschaffen. Um die identifizierten Optimierungspotenziale vertieft zu untersuchen und in praxistaugliche Verbesserungsstrategien zu überführen, wurde das Folgeprojekt Opti-Cold (IGF 011F23728N) initiiert. Es knüpft unmittelbar an die Ergebnisse dieses Vorhabens an und erweitert die entwickelten Prüfmethoden um material- und betriebsspezifische Optimierungsansätze zur weiteren Steigerung der Kaltstartfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen.

4 Verwendung der Zuwendung

- Die Zuwendung wurde im Wesentlichen für wissenschaftlich-technisches Personal eingesetzt. Insgesamt wurden 27,89 Personenmonate im Ansatz A.1 (HPA-A) gemäß Finanzierungsplan abgerechnet.
- Im Bereich Geräte (Einzelansatz B) erfolgten keine Beschaffungen.
- Unter Leistungen Dritter (Einzelansatz C) wurden 6.805,00 € für REM-Aufnahmen verwendet.

Die Notwendigkeit der kostenneutralen Verlängerung der Projektlaufzeit wurde begründet.

5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Rahmen des Vorhabens wurden die wissenschaftlich-technischen Arbeiten maßgeblich durch das am Projekt beteiligte Personal des Ansatzes HPA-A durchgeführt. Die Aufgaben umfassten die Planung, Durchführung und Auswertung sämtlicher experimenteller Untersuchungen zur Bestimmung des Kaltstartverhaltens der Zellen. Hierzu gehörten insbesondere der Aufbau und die Qualifizierung der Prüfstandsumgebung, die Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung, die Konzeption und Umsetzung der Spülprozeduren sowie die systematische Durchführung aller Intervall- und Minimaltemperaturversuche. Ebenfalls durch HPA-A erbracht wurden die detaillierten Analysen der Auswirkungen wiederholter Kaltstartzyklen auf die Zellperformance, die Bewertung der Einflussparameter sowie die Ableitung der Degradationsmechanismen im Rahmen der Aufgabenpakete AP3–AP7.

Ein weiterer wesentlicher Tätigkeitsbereich war die ex-situ Schadensanalyse belasteter MEA-Komponenten. Hierzu wurden die Schichten der MEA (GDL, MPL, CCM) getrennt, präpariert und mithilfe geeigneter mikroskopischer und spektroskopischer Techniken charakterisiert. Die hierfür erforderlichen Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen (REM) wurden als externe Dienstleistung beauftragt. Die REM-Aufnahmen waren für das Vorhaben unverzichtbar, da nur sie eine hochauflösende Darstellung der Mikrostruktur ermöglichen und damit die Identifikation zentraler frostinduzierter Schadensphänomene erlaubten. Dazu zählen insbesondere Rissbildung und Rissausweitung in CCM und MPL, Eislinsen-typische Abplatzungen, Veränderungen der Porenstruktur, Verlust von Katalysatorpartikeln sowie Hinweise auf Delamination zwischen MPL und CCM. Die REM-Analysen bildeten eine zwingend notwendige Grundlage zur Bestätigung der in den elektrochemischen Messungen beobachteten Leistungsveränderungen und ermöglichten die eindeutige Zuordnung einzelner Degradationsmechanismen zu den jeweiligen Kaltstartbelastungen.

Die Kombination aus experimenteller Prüfung, detaillierter elektrochemischer Analyse und hochauflösender strukturdiagnostischer Untersuchung machte es notwendig, dass die Arbeiten durch entsprechend qualifizierten wissenschaftlichen Personals durchgeführt werden. Umfang, Tiefe und Komplexität der Untersuchungen wären ohne diesen Personaleinsatz nicht umsetzbar gewesen. Ebenso waren die beauftragten REM-Untersuchungen hinsichtlich Umfangs und Analysetiefe angemessen und erforderlich, um die wissenschaftlichen Zielstellungen des Vorhabens zu erfüllen und die Validität der abgeleiteten Schadenskatalogisierung sicherzustellen.

Die geleisteten Arbeiten entsprechen den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig.

6 Wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Die Einführung einheitlicher und nachvollziehbarer Prüfmethoden für den Kaltstartnachweis von Brennstoffzellensystemen bietet insbesondere kleinen und mittleren Unternehmen (KMU) entlang der Wertschöpfungskette einen deutlich spürbaren wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzen. Da sich der Brennstoffzellenmarkt weiterhin im Aufbau befindet, hängt seine Akzeptanz entscheidend davon ab, dass die Robustheit und Praxistauglichkeit neuer Systeme und Materialien zuverlässig belegt werden können. Die bestehende Vielfalt an Brennstoffzellenmaterialien – darunter Membranen, Katalysatoren, Gasdiffusionslagen, metallische und graphitische Bipolarplatten, Beschichtungen und verschiedene Dichtungsmaterialien – macht Verfahren notwendig, die reproduzierbare und vergleichbare Aussagen ermöglichen und reale Betriebsbedingungen möglichst gut im Labor abbilden. Für KMUs bedeutet dies, dass sie ihre Komponenten sowohl einzeln als auch in Kombination beurteilen können und technische Entscheidungen auf soliden, nachvollziehbaren Prüfdaten basieren.

Hersteller solcher Einzelkomponenten profitieren besonders von einheitlichen Prüfabläufen, weil sie die Qualität und Leistungsfähigkeit ihrer Produkte glaubwürdig nachweisen und ihren Kunden besser vermitteln können. Das stärkt das Vertrauen in neue Materialien, erleichtert die Vermarktung und ermöglicht es kleineren Anbietern, sich gegenüber größeren Wettbewerbern wirksamer zu positionieren. Gleichzeitig verkürzen sich Entwicklungs- und Anpassungszeiten, da wiederholbare Prüfprozesse dabei helfen, Schwachstellen frühzeitig zu erkennen und Fehlentwicklungen zu vermeiden. Auch die Sicherheit in der Produktentwicklung steigt, weil Komponenten gezielter für kritische Betriebszustände wie tiefe Temperaturen ausgelegt werden können.

KMUs, die Brennstoffzellenstacks oder ganze Systeme entwickeln, gewinnen ebenfalls deutlich: Einheitliche Prüfmethoden ermöglichen eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Systemaufbauten und Materialien, was wiederum die Auswahl geeigneter Konzepte für unterschiedliche Anwendungen erleichtert – ob im Nutzfahrzeugbereich, in der stationären Energieversorgung oder in mobilen Arbeitsmaschinen. Klare Prüfergebnisse verbessern zudem die Chancen, in Lieferketten größerer Unternehmen aufgenommen zu werden und neue Märkte zu erschließen.

Auch für KMUs aus den Bereichen Prüfstands-, Klima- und Messtechnikentwicklung ergeben sich neue Möglichkeiten. Wenn sich Prüfmethoden branchenweit stärker angleichen, können diese Unternehmen ihre Geräte und Services gezielt darauf ausrichten, technisches Wissen ausbauen und ihr Leistungsangebot erweitern. Ebenso können KMU-Prüflabore zusätzliche Kundengruppen erreichen, insbesondere Firmen, die keine eigenen Ressourcen für komplexe Tests wie Kaltstarts besitzen. Ein weiterer wirtschaftlicher Vorteil ergibt sich daraus, dass einheitliche Prüfabläufe helfen, Schadensfälle im realen Betrieb von vornherein zu vermeiden. Das schont Ressourcen, reduziert Material- und Entwicklungskosten und unterstützt damit besonders KMUs, die mit begrenzten Budgets arbeiten.

Insgesamt tragen einheitliche, nachvollziehbare Prüfmethoden wesentlich dazu bei, die technische Transparenz, die Innovationskraft und die Marktfähigkeit von KMUs im Bereich der Brennstoffzellentechnologie zu stärken. Sie schaffen verlässliche Entscheidungsgrundlagen, erleichtern die Kommunikation mit Kunden und Partnern und unterstützen kleinere Unternehmen dabei, ihre Produkte sicher und erfolgreich im internationalen Marktumfeld zu positionieren.

7 Wissenstransfer in die Wirtschaft

	Maßnahmen	Datum	Beschreibung
A	Projektbegleitender Ausschuss (PA)		
1	1. Sitzung des PA	03.12.2021	Online-Konferenz: Kick-off, Vorstellung der Projektbeteiligten, Projektvorstellung und Erläuterung geplanter Arbeitsschritte und -pakete im Forschungsvorhaben
2	2. Sitzung des PA	22.11.2022	Online-Konferenz: Vorstellung durchgeführter und geplanter Arbeitsschritte und -pakete im Forschungsvorhaben
3	Nachbesprechung der 2. PA-Sitzung mit Volkswagen (PA-Mitglied)	20.12.2022	Telefonkonferenz: Diskussion, Beratung über Realisierung der Kaltstartbedingungen
4	Beratungsgespräch mit Volkswagen (PA-Mitglied)	14.11.2022	Telefonkonferenz: Diskussion Auslegung Testzelle
5	3. Sitzung des PA	26.11.2024	Präsentation des Stands der Arbeiten
6	Abschlusstreffen	23.09.2025	Ergebnispräsentation
B	Messen		
1	Hannover-Messe	April 2022	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Flyer, Diskussionen
2	Hannover-Messe	April 2023	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Flyer, Diskussionen
3	Hannover-Messe	April 2024	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen
4	Hannover-Messe	April 2025	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Diskussionen
5	Messe hy-fcell Stuttgart	Okt. 2023	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
6	Messe hy-fcell Stuttgart	Sep 2024	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT, Flyer, Diskussionen
7	Messe hy-fcell Stuttgart	Okt. 2025	Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT
C	Akademische Lehre		
1	Wissenschaftliche Hilfskräfte (HiWi)	laufend	Lehrstuhl Energietechnik
2	Akademische Lehre	fortlaufend, ab WS 2021/22	Information für Studierende Herr Prof. Harry Hoster, Uni DUE
3	Bachelorarbeit	Juli 2024 - Februar 2025	Lehrstuhl Transportsysteme und -logistik
D	Konferenzen und Workshops		
1	VDMA-Workshop, Stuttgart	12.06 13.06.2023	– Vortrag „Einfluss von Frosteinwirkung auf die Materialeigenschaften von PEM-FC-Komponenten“
2	10th NRW Nano Conference, Dortmund	23.05 24.05.2023	– Poster „Effects of frost exposure on nano- and microstructure of the MEA in PEM fuel cells“
3	HySummitRheinRuhr, Essen	09.2024	Poster „Impact of Repeated Frost Exposure and Cold Start on Pore Structure and Performance in PEM Fuel Cells“
4	Hydrogen Energie Symposium, Duisburg	10.2024	Vortrag „Performance and Structural Impacts of Freeze-Thaw and Cold Start Cycles on PEM Fuel Cell MEAs“
5	Internes Kolloquium	laufend	
6	EFDS-Symposium, Halle an der Saale	Mai 2024	Vortrag „Charakterisierung und Detektion von Schadensphänomenen an Elektrolyse- und Brennstoffzellenkomponenten“
7	Hannover-Messe	April 2024	Vortrag „Charakterisierung und Detektion von Schadensphänomenen an Brennstoffzellenkomponenten“
8	2 nd Hydrogen Energy Symposium	Nov. 2025	Poster “Structural degradation in PEM fuel cells under repeated cold start cycling”
E	Berichte		
1	Zwischenbericht		Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2021
2	Zwischenbericht		Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2022
3	Zwischenbericht		Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2023
4	Zwischenbericht		Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2024

F	Weitere Maßnahmen		
1	Information und Beratung interessierter Unternehmen	fortlaufend	Direkter Know-How-Transfer, Information zu Zielen und Ergebnissen des Projektes
2	Information durch Verbände. Weiterleitung an Gremien	fortlaufend	Institutionalisierter Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: FKM/VDMA, NOW, VDI
3	Erstellung eines IGF-Antrags aufbauend auf den Projektergebnissen Kaltstart	Start 01.07.2025	011F23728N, OptiCold „Beurteilung der Kaltstartfähigkeit von PEMFC-Komponenten und Entwicklung von Optimierungsstrategien“
4	Beitrag Journal of Power Sources	geplant 04/26	Erstellung Publikation

8 Literatur

1. A.A. Amamou, S. Kelouwani, L. Boulon, K. Agbossou, A Comprehensive Review of Solutions and Strategies for Cold Start of Automotive, Proton Exchange Membrane Fuel Cells, IEEE Access (2016) doi:10.1109/ACCESS.2016.2597058
2. EU-Förderprojekt: "REVIVE" (2020), <https://h2revive.eu/>. Accessed 15 July 2020
3. balticFuelCells GmbH, <http://www.balticfuelcells.de/liquidCoolHA.html>. Accessed 15 July 2020
4. S. He, J.H. Lee, M.M. Mench, 1D Transient Model for Frost Heave in PEFCs: III. Heat Transfer, Microporous Layer, and Cycling Effects, Journal of The Electrochemical Society, Volume 154, Issue 12, pp. B1227 (2007), doi:10.1149/1.2784183
5. M.J. Setzer, Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 243, Issue 1, pp 193-201 (2001) doi:10.1006/jcis.2001.7828
6. M.J. Setzer: Die Mikroeislinsepumpe – Eine neue Sicht bei Frostangriff und Frostprüfung, Tagungsband Ibausil, Weimar Bauhaus-Univ. Weimar, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde (ed.), (2000)
7. S. velan Venkatesan, et al. "Evolution of water sorption in catalyst coated membranes subjected to combined chemical and mechanical degradation." Physical Chemistry Chemical Physics 17.21 (2015): 13872-13881.
8. P. W. Majsztrik, Paul W., et al. "Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes." Journal of Membrane Science 301.1-2 (2007): 93-106.
9. S. Yu, X. Li, S. Liu, J. Hao, Z. Shao and B. Yi, Study on hydrophobicity loss of the gas diffusion layer in PEMFCs by electrochemical oxidation, RSC Adv., 4 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3RA45770B>.
10. S. Palecki, S. Gorelkov, J. Wartmann, A. and Heinzl, Frost induced damages within porous materials- from concrete technology to fuel cells technique. (2014). Journal of Power Sources, 372, 204-211.