

# **Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle**

Bernhard Wienk-Borgert

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 474

ISBN 978-3-95806-428-7





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

# **Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle**

Bernhard Wienk-Borgert

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 474

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-428-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
[zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2019

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 474

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2018)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-428-7

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## **Vorwort**

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand in der Entwicklung von Produktionsverfahren für Brennstoffzellen der Daimler AG in fachlicher Kooperation mit dem IEK-3 Institut des Forschungszentrums Jülich. Ich möchte mich in besonderem Maße bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten bedanken, der mir den kreativen Freiraum für meine Untersuchungen gegeben hat, aber auch als ständiger Diskussionspartner für die ganzheitliche Struktur der Arbeit zur Verfügung stand. Ich danke weiterhin allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IEK-3 Instituts für den offenen und positiven Austausch nicht nur zu fachlichen Fragen.

Weiterhin möchte ich mich insbesondere bei Herrn Dr.-Ing. Helmut Rauner, Frau Katja Olsen sowie Herrn Dr.-Ing. Rolf Schaller für die Unterstützung in fachlicher als auch menschlicher Sicht bedanken. Die offene und konstruktive Diskussion von Themen aller Art führte zu einem vertrauensvollen und positiven Umgang, den ich sehr zu schätzen wusste. Gleichzeitig möchte ich auch allen weiteren Kolleginnen und Kollegen der Brennstoffzellenentwicklung bei der Daimler AG als auch meinen Studenten und Praktikanten für ihren wertvollen Einsatz und ihre Offenheit danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. rer. nat. Werner Lehnert und Herrn Dr. Dieter Lambrich für die Korrektur dieser Arbeit und die entsprechenden Verbesserungsvorschläge.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, meiner Frau und meinen Freunden bedanken, die mich immer unterstützt und in schwierigen Phasen positiv abgelenkt haben. Dies ist sozusagen auch eine Teamleistung.

Bernhard Wienk-Borgert, Stuttgart im Januar 2019



## Kurzfassung

Aufgrund der Einführung des ersten europäischen Brennstoffzellenfahrzeugs durch die Daimler AG hat der Produktionsprozess der Catalyst Coated Membrane (CCM) den Übergang von der Entwicklungsphase in die Serienphase vollzogen. Als integraler Bestandteil dieses Übergangs sind die Analyse einer sich ändernden Klimaumgebung in der Fertigung sowie eine ungleichmäßige Bahnspannung des kontinuierlichen Produktionsprozesses die Motivation dieser Arbeit. Die Konstitution und die Konformation der Polymerkomponenten zweier verschiedener CCM-Systeme bestimmen deren mechanische Abhängigkeit von hygrothermalen Haupteffekten und Wechselwirkungen. Die Quantifizierung dieser hygrothermischen Abhängigkeiten erfolgt durch eine dynamisch-mechanische Analyse (DMA) auf der Grundlage eines nichtlinearen Versuchsplans (DOE). Im ersten Schritt der Methodenentwicklung müssen die Probengeometrie, die Anregungsamplitude und die Aufheizrate des DMA-Messwerkzeugs an die viskoelastischen CCM-Systeme angepasst werden. Anschließend wird im zweiten Schritt ein Messprogramm an die Faktorstufenkombinationen des DOE angepasst. Infolgedessen zeigen die Speicher- und Verlustmoduln beider CCM-Systeme einen negativen Haupteffekt der Temperatur und einen positiven Haupteffekt der relativen Feuchtigkeit. Eine lineare Längenänderung des Referenz-CCM bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% erfolgt temperaturunabhängig und wird durch die Literatur bestätigt.

Zur Ableitung einer klimabedingten, maximalen Zugkraft auf die CCM wird ein Versuchsaufbau bestehend aus einer mechanischen und optischen Einheit in einer Klimakammer aufgebaut. Durch das mechanische Strecken von CCM-Proben entstehen Rissstrukturen, die durch digitale Bildverarbeitung quantitativ ausgewertet werden können. In der entsprechenden Methodenentwicklung werden die Intensitätsspektren des Bildes, die Hoch- und Tiefpassfilterung sowie eine Schwellenwertsensitivität analysiert. Das negative Verhalten des Verlustmoduls aufgrund eines Temperaturanstiegs kann von beiden CCM-Systemen bestätigt werden. Die Entstehung von Rissen auf der Anoden- und Kathodenoberfläche sowie die nachfolgenden Phasen des Risswachstums unterliegen hygrothermischen Einflüssen. Somit nimmt die Rissinitiierung auf der Kathodenseite mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit ab, während sich die Rissinitiierung auf der Anodenseite mit zunehmender Temperatur zu höheren Dehnungen verschiebt. Insgesamt können maximale Zugkräfte durch die Verknüpfung von anodenseitigem Rissbeginn und thermisch abhängiger Kraftmessung abgeleitet werden.

Aufgrund der quantitativen und qualitativen Ergebnisse eines mechanischen und elektrochemischen Degradationsprogramms können Risse auf der Elektrodenoberfläche in dieser Arbeit als "nützliches Werkzeug" betrachtet werden. Bis 8.000 Feuchtezyklen sind keine Rissstrukturen in der Membrangrenzschicht oder eine erhöhte Wasserstoffpermeation zu beobachten. Sogar eine Verschiebung des Massentransportverlusts zu höheren Stromdichten und eine Erhöhung der Leistungsdichte werden für die gestreckte MEA-Probe zu Beginn eines elektrochemischen Degradationsprogramms gezeigt.



## Abstract

Due to the imminent launch of the first European fuel cell vehicle by the Daimler AG, the production process of the catalyst coated membrane (CCM) has taken the transition from the development phase to the serial phase. As an integral part of this transition, the analysis of a fluctuating climate environment in manufacturing as well as an uneven web tension of the continuous production process represent the motivation of this work. The constitution and conformation of the polymer components of two different CCM systems determine their mechanical dependence to hydrothermal main effects and interactions. The quantification of these hydrothermal dependencies is carried out by a dynamic mechanical analysis (DMA) based on a non-linear design of experiment (DOE). In a first step of method development, the sample geometry, the stimulation amplitude and the heating rate of the DMA measurement tool have to be adapted to the viscoelastic CCM systems. Following this, a measurement program is adapted to the factor combinations of the DOE in a second step. As a result, the storage and loss moduli show a negative main effect of temperature and a positive main effect of the relative humidity with respect to both CCM systems. A linear length variation of the reference CCM up to a relative humidity of 80% takes place independently of temperature and is confirmed by the literature.

For the derivation of a climate-dependent, maximum tensile force on the CCM, a test set-up consisting of a mechanical and optical unit in a climate chamber is built. The mechanical stretching of CCM samples creates crack structures which can be quantitatively evaluated by digital image processing. In the relevant method development the intensity spectra of the image, high and low-pass filtering as well as a threshold sensitivity were analyzed. The negative behavior of the loss module due to an increase in temperature can be confirmed of both CCM systems. The initiation of cracks on the anode and cathode surfaces as well as the subsequent phases of the crack growth are subject to hydrothermal influences. Thus, the cathode-side crack initiation decreases with increasing relative humidity, while the anode-side crack initiation shifts to higher elongations with increasing temperature. In sum maximum tensile forces can be specified by linking anode-side crack initiations and thermally dependent force measurements

Due to quantitative and qualitative results of a mechanical and electrochemical degradation program in this work, cracks on the electrode surface can't other than considered as a "useful tool". Up to 8,000 humidity cycles, no cracking structures in the membrane boundary layer or an increased hydrogen permeation can be observed. Even a shift of the mass transport loss to higher current densities and an increase in power density was shown for the cracked MEA sample at the beginning of an electrochemical degradation program.



## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....	III
1. Einleitung.....	1
1.1. Motivation und Ausgangslage .....	2
1.2. Zielsetzung und Gliederung der Arbeit.....	10
2. Grundlagen der Polymer Elektrolyt Brennstoffzelle .....	13
2.1. Aufbau .....	14
2.2. Gasdiffusionslagen.....	15
2.3. Elektroden .....	16
2.4. Polymerelektrolyt-Membran .....	17
2.5. Thermodynamik und Verlustmechanismen.....	19
3. Stand der Technik .....	23
3.1. Fertigung von Membran-Elektroden-Einheiten.....	23
3.1.1. Grundsätzliche Fertigungsmethoden .....	24
3.1.2. Prozesseigenschaften im Decalverfahren.....	26
3.1.3. Weiterentwicklungen bestehender Fertigungsverfahren.....	28
3.2. Methodenspezifische Grundlagen .....	30
3.2.1. Lineare und nichtlineare statistische Versuchsplanung.....	30
3.2.2. Dynamisch Mechanische Analyse.....	36
3.3. Ex-Situ Charakterisierung von CCM und PEM .....	39
3.3.1. Mechanische und chemische PFSI-Eigenschaften.....	39
3.3.2. Hygrothermischer Einfluss auf mechanische Polymereigenschaften .....	43
3.3.3. Fehlerbilder der CCM induziert durch den Fertigungsprozess .....	49
3.4. In-Situ Charakterisierung der CCM .....	51
3.4.1. Grundlegende Degradationsmechanismen der CCM .....	51
3.4.2. Auswirkung von Rissstrukturen in Elektroden auf das Betriebsverhalten ....	54
4. Methodenentwicklung .....	57
4.1. Auswahl der Membran-Elektrodeneinheiten.....	57

4.2. Definition des statistischen Versuchsplans.....	61
4.3. Parameteranpassung für Dynamisch Mechanische Analyse .....	63
4.3.1. Spezifische Parameteranalyse für CCM-Messung .....	64
4.3.2. Übertragung der Versuchsplanung auf DMA-Messprogramm.....	71
4.4. Einprägung und Quantifizierung von Rissstrukturen.....	74
4.4.1. Komponenten des Prüfstands und Definition des Messprogramms .....	74
4.4.2. Definition der digitalen Bildverarbeitungsprozedur.....	80
4.5. Beschleunigte In-Situ Degradationsverfahren .....	88
5. Experimentelle Ergebnisse.....	91
5.1. Mechanische Modellbildung .....	92
5.1.1. CCM-Referenzsystem .....	92
5.1.2. CCM-Vorseriensystem.....	99
5.1.3. Erweiterung der nichtlinearen Regressionsmodelle.....	103
5.1.4. Weiterführende Charakterisierung der CCM-Komponenten .....	106
5.1.5. Diskussion .....	107
5.2. Erzeugung von Rissstrukturen in klimatisch dynamischer Umgebung .....	111
5.2.1. Kraft-Dehnungsdiagramme .....	111
5.2.2. Quantitativer Rissanteil .....	112
5.2.3. Diskussion .....	116
5.3. Degradationswirkung von Rissstrukturen .....	120
5.3.1. Mechanische Degradation durch Feuchtezyklisierung.....	121
5.3.2. Elektrochemische Degradation durch Potentialzyklisierung.....	124
5.3.3. Diskussion .....	129
6. Zusammenfassung.....	131
7. Literaturverzeichnis.....	133

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AR	Aspect Ratio
BS	Bedienseite
CCM	Catalyst Coated Membrane
CMD	Cross Machine Direction
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DOE	Design of Experiment / US Department of Energy
ECSA	Electrochemical Surface Area
EU	Europäische Union
EW	Äquivalentgewicht
FMEA	Failure Mode Effect Analysis
GDL	Gasdiffusionslage
ISO	Internationale Organisation für Normung
KFZ	Kraftfahrzeug
LSC	Long Side Chain
MD	Machine Direction
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MS	Maschinenseite
NA	Numerische Apertur
OEM	Original Equipment Manufacturer
PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle
PFSI	Perfluorsulfoniertes Ionomer
PKW	Personenkraftwagen
PLL	Proportional Limit Length
PLS	Proportional Limit Stress
PTFE	Polytetrafluorethylen
SSC	Short Side Chain
VDI	Verband deutscher Ingenieure

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\Delta G^0$	J/mol	Freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta H^0$	J/mol	Standardreaktionsenthalpie
$H_0$	J/kg	Oberer Heizwert (Brennwert)
$H_u$	J/kg	Unterer Heizwert
I	A	Stromstärke
$\eta$		Wirkungsgrad
$\eta$	V	Überspannung
$\nu_i$		Stöchiometriefaktor
$\omega$	rad/s	Kreisfrequenz
$j_0$	A/m <sup>2</sup>	Austauschstromdichte
$j_L$	A/m <sup>2</sup>	Grenzstromdichte
L	m	charakteristische Länge
l	m	Länge
n	mol	Stoffmenge
p	Pa=N/m <sup>2</sup>	Pressdruck
$p^0$	Pa=N/m <sup>2</sup>	Standarddruck
$p_i$	Pa=N/m <sup>2</sup>	Partialdruck
Q	C	Elektrische Ladung
R	$\Omega$	Widerstand
r	m	Radius
$R_s$	$\Omega\text{sq}$	Flächenwiderstand
s	m	Spitzenabstand
$\Delta S^0$	J/mol/K	Reaktionsentropie
SD		Standardabweichung
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
RH	%rh	Relative Feuchte
U	V=J/As	elektrische Spannung
E	V	Zellspannung
$\epsilon^*$	%	Komplexe Dehnung
$E^*$	MPa	Komplexes Modul
$E'$	MPa	Speichermodul
$E''$	MPa	Verlustmodul
$\delta$	°	Phasenverschiebung
$\tan \delta$		Verlustfaktor
$\sigma$	MPa	Spannung
F	N/cm	Kraft

# 1. Einleitung

Die traditionsreiche europäische Automobilindustrie ist und wird in den kommenden Jahren mit einem an Dynamik zunehmenden Transformationsprozess konfrontiert, der auch die Elektrifizierung des Antriebsstrangs umfasst. Im Fokus stehen dabei rein batterieelektrische Konzepte als auch diverse Ausprägungen des hybriden Brennstoffzellenantriebs. Die Gründe für diesen disruptiven Wandel im bisherigen Antriebsportfolio sind vielfältig. So nimmt zum einen der politische Druck seitens der internationalen Gesetzgebung zu: Wird in Europa bis 2021 der herstellereigene Ausstoß von Kohlenstoffdioxid definierten Zielvorgaben unterworfen, soll sich gemäß der staatlich gelenkten Industriepolitik Chinas die lokale Automobilwirtschaft als weltweiter Technologieführer für Elektromobilität etablieren und in Konkurrenz zu Europa treten. Mit der Vereinbarung zum Klimaschutzabkommen von Paris im Jahr 2015 und der zunehmenden Diskussion um Luftreinhaltung in Großstädten werden hingegen die umwelt- und gesundheitswissenschaftlichen Gründe für den Bedarf der automobilen Transformation angeführt. Und schließlich erhöht die Elektrifizierung von Fahrzeugen den ökonomischen Wettbewerbsdruck auf die etablierten Hersteller. Neue Marken wie beispielsweise LeEco, Nikola Motors, Nio, Lynk & Co oder allen voran Tesla profitieren von einer technisch geringeren Komplexität des Antriebsstrangs und könnten signifikante Marktanteile hinzugewinnen. Doch neben den Gründen des disruptiven Wandels in der Automobilindustrie ergeben sich auch offene Fragen an diesen Prozess: Welche elektrischen Antriebskonzepte könnten vom Weltmarkt zu welchem Zeitpunkt und mit welcher Nachfrage akzeptiert werden? Unter welchen Umständen könnte der Brennstoffzellenantrieb eine gleichwertige Dynamik wie die rein batterieelektrischen Konzepte erfahren? Beiden Konzepten gemein sind zumindest die im Vergleich zu Verbrennungsmotoren aktuell höheren Herstellungskosten und eine noch ausbaufähige Infrastruktur. Mit Fokussierung auf das für diese Arbeit relevante Antriebskonzept der Brennstoffzelle sollen die konkreten Entwicklungen und Zusammenhänge hinsichtlich Kosten und Stückzahlen im Verlauf der letzten Jahre in Abschnitt 1.1 vorgestellt werden. Eine zusätzliche Kostensenkung des Brennstoffzellensystems bedingt den weiteren Aufbau von Material- und Prozessverständnis im Umfeld der vorherrschenden klimatischen Randbedingungen. Mit dieser Arbeit soll durch eine methodische Vorgehensweise bei der mechanischen Charakterisierung der elektrodenbeschichteten Membran sowie der Analyse von Rissstrukturen in Elektrodenoberflächen das Material- und Prozessverständnis erweitert werden. Daraus abgeleitet können in Abschnitt 1.2 drei spezifische Zielsetzungen dieser Arbeit formuliert werden.

### 1.1. Motivation und Ausgangslage

Intensive Bemühungen der automobilen Brennstoffzellen- und Wasserstoffindustrie führten dazu, dass 2017 mit dem Hyundai ix35, dem Toyota Mirai sowie dem Honda Clarity drei Brennstoffzellenfahrzeuge in ausgesuchten Regionen für den privaten Käufermarkt zugänglich sind. Dabei beträgt der summierte Absatz im vorangegangenen Jahr rund 3.200 Einheiten [1]. Europäische Automobilhersteller sind, mit Ausnahme des für 2018 angekündigten Fahrzeugs von Mercedes-Benz, noch zurückhaltend in der Markteinführung dieser alternativen Antriebstechnologie und könnten Schätzungen nach erst ab 2021 die globale Rangliste der Produktionsstückzahlen anführen [2]. Grundsätzlich unterliegen die Prognosen des überhaupt notwendigen Marktwachstums von Brennstoffzellenfahrzeugen einer starken Streuung sowie einer im Laufe der vergangenen Jahre abnehmenden Tendenz. Dabei soll die Fokussierung auf den jeweils angenommenen Absatzmarkt im Folgenden unerheblich bleiben. Die Studie „German-Hy“ im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) ging 2009 noch von einer „hohen Marktdurchdringung“ von Wasserstofffahrzeugen zwischen mindestens 2% und optimistischen 25% am Fahrzeugbestand im Jahr 2030 aus, deren „intensive Einführung“ zehn Jahre zuvor beginnen sollte. Bezogen auf einen deutschen Gesamtbestand von rund 43 Mio. PKW bis 2030 [3] entspräche dies einem Marktdurchdringungskorridor von rund 900.000 bis 11 Mio. Fahrzeugen [4]. Eine zwei Jahre später erschienene Studie, welche hauptsächlich durch die Automobil- und automobilnahe Industrie getragen wurde, hatte zum Ziel ein Antriebsportfolio zu simulieren, welches die „langfristige Nachhaltigkeit der Mobilität in Europa“ [5] sichern soll. Angesichts der zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden Zielvorstellung der EU, die CO<sub>2</sub>-Emissionen bis 2050 um 80% zu senken, wurde ein dieses Vorstellungen gerechtes Kostenmodell für die Herstellung alternativer Antriebe sowie der nötigen Infrastruktur abgeleitet. Dabei gingen die Studienteilnehmer von der Annahme aus, dass bereits 2015 rund 100.000 Brennstoffzellenfahrzeuge im europäischen PKW-Markt vorlägen, die auf insgesamt eine Millionen Einheiten bis 2020 ansteigen würden [5].

Mit der Fokussierung auf einen globalen Absatzmarkt haben sich jüngste Studien nochmals von den obigen Stückzahlprognosen distanziert. So geht eine Ende 2015 erstellte Analyse der Beratungsfirma Navigant Research von Verkaufszahlen von rund 25.000 KFZ und Bussen im Jahre 2020 aus, die innerhalb der darauffolgenden vier Jahre auf rund 230.000 Fahrzeuge ansteigen [6]. Detaillierter wurde Anfang 2016 das reine KFZ-Wachstumspotenzial durch das Marktforschungsunternehmen IHS SupplierBusiness untersucht. Dabei verdeutlicht Abbildung 1.1 das prognostizierte Wachstum der jährlichen Produktionsstückzahlen sowie der kumulierten Marktdurchdringung bis 2027:

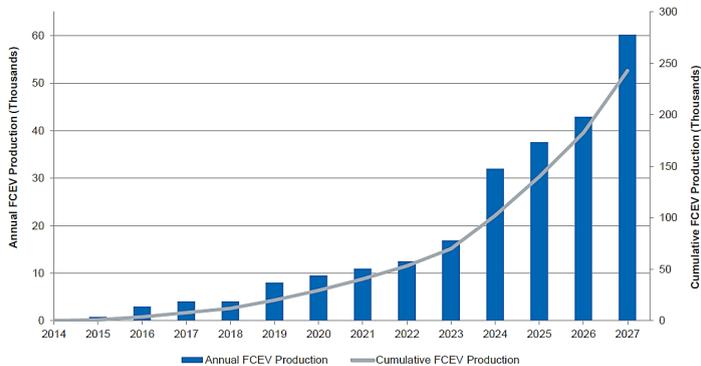


Abbildung 1.1: Jährliches und kumuliertes Wachstum der Produktionsstückzahlen von Wasserstofffahrzeugen bis 2027 [2]

Bezogen auf das Jahr 2020 würden weltweit rund 9.000 Brennstoffzellenfahrzeuge produziert werden und zu einem Bestand von über 30.000 PKW beitragen. Durch die stetige Einführung von bis zu 14 neuen Modellen könnte dann der kumulierte Gesamtbestand an Brennstoffzellenfahrzeugen bis 2027 auf über 250.000 Einheiten anwachsen [2].

Es stellt sich die Frage, warum eine dermaßen starke Korrektur der Prognosen über die Marktdurchdringung von Brennstoffzellenfahrzeugen im deutschen als auch weltweiten Kontext stattgefunden hat? Eine kritische Auseinandersetzung, ob die Ziele in erster Instanz zu ehrgeizig waren, der politische Wille nicht ausreichte, der unternehmerischen Profitabilität Vorrang galt oder die signifikante Reduktion von Batteriekosten konträr zur Dynamik bei Brennstoffzellen wirkte, soll in dieser Arbeit ausbleiben. Vielmehr stellen sowohl die absolut und relativ zu anderen alternativen Antriebsformen hohen Gesamtbetriebskosten der Wasserstofffahrzeuge als auch eine lückenhafte Wasserstoffinfrastruktur die größten Hürden für eine höhere Marktdurchdringung dar. Betrug die Anzahl der weltweit öffentlich zugänglichen Wasserstofftankstellen zu Beginn des Jahres 2016 lediglich 103 Stationen, soll dieses Netz bis 2025 auf rund 2.000 Stationen anwachsen [2]. Alleine in Deutschland wird gemäß dem Clean Energy Partnership Programm ein Ausbau auf 400 Stationen bis 2023 stattfinden [7]. Unter Annahme der obigen Beschreibung von einer Millionen Fahrzeuge in 2020 würden daraus geschätzte Kosten für Produktion, Transport und Distribution von Wasserstoff von rund drei Milliarden Euro resultieren [5]. Ähnlich den diversen Prognosen zur Marktdurchdringung, unterliegen aktuelle Zahlen über die Produktionskosten von Brennstoffzellensystemen dem Problem der verschiedenartigen Skalierung. So hält das US-amerikanische Department of Energy (DOE) zwar am Ziel fest, bis 2020 einen Zielpreis von \$40 pro installierter elektrischer Brennstoffzellenkapazität (kW) zu erreichen, gibt jedoch keine Auskunft über die zugrundeliegende jährliche Produktionsrate. Für das Jahr 2014 ging das Ministerium bei einer jährlichen Produktionsrate von 500.000 Einheiten von gemittelten Kosten von \$ 54,84 /kW (49,85 €/kW bei einem Wechselkurs

von 1 € = \$ 1,10) pro Brennstoffzellensystem (um Tankkosten bereinigt) aus. Die Simulation der Produktionsraten mittels Monte Carlo Sensitivitätsanalyse zwischen 100 – 1.000.000 Systemen pro Jahr ergab, bei einer jährlichen Produktion von 1.000 Systemen, einen ungefähren Kostenrahmen von \$152 – \$179/kW (138 – 163 €/kW) [8]. Weitaus höhere Kosten bei geringen jährlichen Produktionsraten berechneten 2013 zwei Studien der Universität Oak Ridge im Auftrag des DOE sowie der Unternehmensberatung Roland Berger. Erstere basierte im Grundsatz auf der Kostenanalyse der bereits erwähnten Studie [5] und wurde um aktuellere Einschätzungen der OEMs ergänzt. Dabei ergibt sich unter Annahme einer reduzierten jährlichen Produktionsrate von 20.000 Brennstoffzellenstacks ein für das Jahr 2016 möglicher Kostenrahmen von \$265 - \$300/kW (241 – 270 €/kW; ebenfalls um Tankkosten bereinigt) [9]. Im Rahmen der zweiten Untersuchung zur Potentialabschätzung von Brennstoffzellenfahrzeugen ist deren zunehmende Einführung ab 2015 angenommen worden. Für eine jährliche Produktion von 3.000 Einheiten werden dabei Kosten (wiederum um den Tank bereinigt) von rund 350 €/kW berechnet, wobei mit der Membran-Elektrodeneinheit (MEA) der wesentliche Kostentreiber (rund 60%) identifiziert wird [10].

Es ist nachzuvollziehen, dass die breite Streuung der Kosten pro Brennstoffzellenfahrzeug durch die jeweils zugrundeliegende Produktionsrate bedingt ist. Dabei bleiben die Kosten von rund \$120.000 pro Brennstoffzellensystem im aktuellen Vorserienstatus (~500 bis 1.000 Einheiten) einiger OEMs noch unberücksichtigt, da bedeutungslos. Zulieferer und OEM schreiben ihre entstandenen Kosten auf die geringe Anzahl ihrer Produkte ab und sind hinsichtlich der nächsten Phasen einer automobilen Brennstoffzellentechnologie bedeutend mehr an einer langfristigen Geschäftsbeziehung interessiert [9].

Für eine wirklich signifikante Senkung der Produktionskosten bedarf es zum einen die obig beschriebenen nennenswerten Stückzahlen und zum anderen eine technologische Weiterentwicklung von Komponenten bzw. Produktionsprozessen. Während die Auswirkung ersterer Bedingung quantitativ anhand der Kostensimulation des DOE ersichtlich ist, bedarf es für die zweite Bedingung einer tieferen Analyse durch z.B. das Marktforschungsunternehmen Frost & Sullivan. Die Reduzierung der Platinmenge pro Stack, Optimierungen an Geometrie und Aufbau des Tanksystems sowie die Dickenreduzierung einer Einzelzelle sind die wesentlichen technologisch getriebenen Maßnahmen und könnten der Studie nach einen Beitrag von bis zu 50% zur Kostenreduzierung des Brennstoffzellensystems liefern. Des Weiteren würden die Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit und die automatische Assemblierung des Stacks zusätzliche 10% technologische Kostenpotentiale heben [11].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine inhaltliche Fokussierung auf die technologische Weiterentwicklung von Brennstoffzellenkomponenten. Konkret hat die Fertigung der Catalyst Coated Membrane (CCM) angesichts der bevorstehenden Markteinführung des ersten europäischen

Brennstoffzellenfahrzeugs der Daimler AG, den Wechsel von der Anlauf- zur Serienphase vollzogen. Allen weitergehenden Optimierungsphasen der Fertigungsprozesse wird nun unterstellt, den Kostenbeitrag der CCM-Fertigung für die Erreichung kompetitiver Systemkosten zu minimieren. Dazu gilt es, auch potentielle Prozesselemente oder -schritte zu identifizieren, die für zukünftig höhere Produktionsraten von Brennstoffzellensystemen noch geeignet sind oder sich als „Engstellen“ erweisen. Für die Erfüllung dieser Erwartungen an den Fertigungsprozess ist eine Vorgehensweise in zwei Schritten geeignet:

- (1) „Was geschieht im Fertigungsprozess?\": Auf Basis der CCM, aber auch der vorgelagerten Fertigung von Subkomponenten, bedarf es einer systematischen Analyse der angewandten Produktionsmethode sowie ihrer bestehenden Optimierungspotenziale. Im Vordergrund stehen dabei die Untersuchung und Auswahl von Prozessen, Maschinenparametern und Umgebungsbedingungen, welche einen direkten Einfluss auf die Quantität als auch Qualität besitzen könnten.
- (2) „Wie wirken sich Fertigungsprozesse aus?\": Die Änderung von Herstellungsmethoden oder -parametern bedingt ein tiefes Verständnis von materialspezifischen mechanischen, chemischen oder thermischen Eigenschaften der einzusetzenden Halbzeuge. Dabei könnte auch die Anpassung der spezifischen Eigenschaften an die favorisierte Herstellungsmethode eine Möglichkeit sein, den jeweiligen Kostenbeitrag der Fertigung zu senken.

Beide Schritte sind für die grundsätzliche Abgrenzung des Forschungsfeldes dieser Arbeit angewendet worden. Dabei steht der Aspekt des Klimas, das heißt der Temperatur und der relativen Feuchte im Fertigungsprozess im Vordergrund, deren Einflüsse auf die Materialeigenschaften untersucht werden sollen. Die CCM sowie die Membran als zugehöriges Halbzeug besitzen hierbei eine Doppeleigenschaft. Das perfluorosulfonierte Ionomer weist als thermoplastisches Polymer grundsätzlich einen Belastungsbereich auf, der eine elastische Verformung des Materials zulässt. Oberhalb dieses Belastungsbereichs kommt es zu einer plastischen Verformung, dessen Übergang aus dem elastischen Bereich nur mathematisch aus dem entsprechenden Spannungs-Dehnungsdiagramm zu bestimmen ist. Das insgesamt viskoelastische Materialverhalten untersteht weiterhin einer im diesen fertigungsbedingten Kontext noch unbestimmten Abhängigkeit von thermischen und feuchtebezogenen Einflüssen.

Für die Analyse der real existierenden Prozesseigenschaften, also den ersten Schritt der obigen Vorgehensweise, erfolgt eine Untersuchung von zwei Aspekten: Den klimatischen Produktionsbedingungen und der Bahnspannung. Hinsichtlich Ersterem wird eine Jahresaufnahme der im für diese Arbeit relevanten Reinraum der ISO 7 Klasse, dessen Filterleistung für Partikelgrößen  $\geq 0,5\mu\text{m}$  pro  $\text{m}^3$  definiert ist [12], erstellt. Dabei werden die normierten Werte für minimale und maximale Abweichung der Temperatur sowie der relativen Luftfeuchtigkeit mittels Abbildung 1.2 dargestellt.

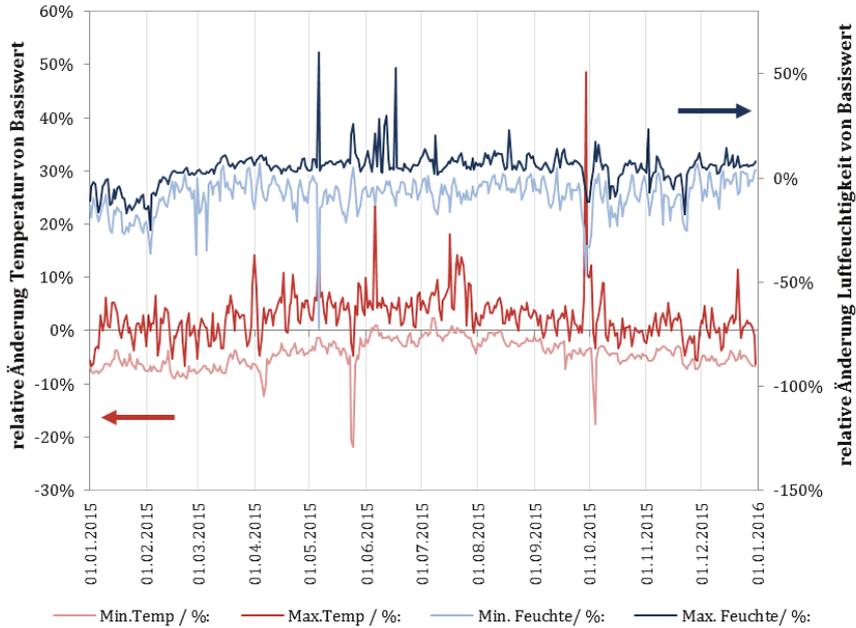


Abbildung 1.2: Prozentuale Jahresschwankung der Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit um jeweilige Basiswerte in einem ISO 7-Reinraum der CCM-Fertigung. Tagesaufgelöste Darstellung der Minimal- und Maximalwerte, erfasst durch einen Testo Saveris H3D mit einer Auflösungsfähigkeit von  $\pm 3\%rh$  sowie  $\pm 0,5^{\circ}C$

Über das Jahr 2015 hinweg sind hinsichtlich des Temperatur-Basiswerts Schwankungen zwischen minimalen und maximalen Tageswerten von rund  $\pm 10\%$  gemessen worden. Die relative Schwankung der Luftfeuchtigkeit um den zugehörigen Basiswert lag hingegen im Bereich von rund  $+10\%$  bis  $-23\%$ . Ein Vergleich der Medianwerte explizit für die Sommermonate Mai bis September 2015 sowie der restlichen Monate erfolgt in Tabelle 1.1. Dabei weist die durch die Messstation aufgenommene Temperatur in den Sommermonaten eine im Vergleich zum Rest des Jahres höhere positive Abweichung vom Basiswert auf. Durch die spezifische Anlagenkonzeption bedingt, erfolgt im Jahreszeitenvergleich ein Anstieg der maximalen Abweichung der relativen Luftfeuchtigkeit auf  $7,4\%$  in den Sommermonaten sowie eine erhöhte Spreizung zwischen minimalen und maximalen Werten gegenüber dem Rest des Jahres.

## 1. Einleitung

Tabelle 1.1: Medianwerte für minimale und maximale Abweichung der Temperatur sowie relativen Luftfeuchtigkeit von Basiswerten im Jahr 2015 für einen Reinraum der ISO 7 Klasse der Daimler AG

Jahr ohne Mai – September			
	Min. Abweichung	Max. Abweichung	$\Sigma$
Temperatur	-5,2%	1,0%	6,2%
Rel. Luftfeuchtigkeit	-7,8%	4,2%	12,0%
Mai – September			
Temperatur	-1,4%	4,3%	5,7%
Rel. Luftfeuchtigkeit	-6,0%	7,4%	13,4%

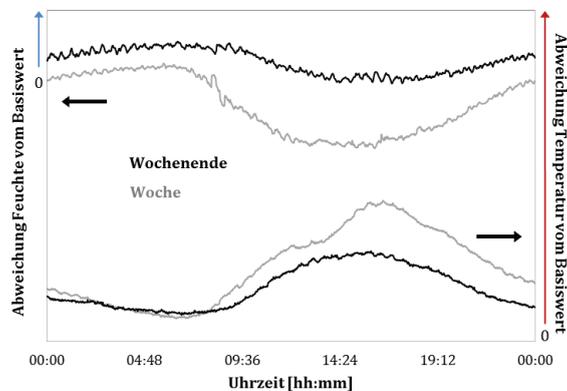


Abbildung 1.3: Absolute Abweichung von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit gegenüber Basiswerten, gemittelt über Uhrzeit und Tage im Jahr 2015. Anzahl Messpunkte für Wochenende = 104, Werktage = 261; Zeitumstellungen unberücksichtigt

Auch der Einfluss durch Maschinenabwärme und der Aufenthalt von Personen (im Prinzip eine reguläre Reinraumbenutzung) führen zu einer Einwirkung auf das Klima (vgl. Abbildung 1.3). So betragen die im Jahr 2015 über die Uhrzeit gemittelten Schwankungen der Temperatur sowie relativen Luftfeuchtigkeit jeden Werktages bis zu +1 °C bzw. 1,5 %rh gegenüber den Basiswerten. Der zeitliche Verlauf der Kurven lässt zudem auf einen charakteristischen Tagesablauf im Reinraum schließen. Im Produktionsbetrieb zwischen 7-16 Uhr erfolgt eine Zunahme der Temperatur bei gleichzeitiger Abnahme der relativen Luftfeuchtigkeit. Gegen Abend und über die Nacht erfolgt wiederum eine Anpassung an die gewünschten Basiswerte. Um den Einfluss des natürlichen Klimas (zu- und abnehmende Sonneneinstrahlung, jedoch keine Berücksichtigung der Zeitumstellung) auf das Reinraumklima qualitativ korrigieren zu können, werden in Abbildung 1.3 die gemittelten Klimaschwankungen am Wochenende, also Tagen ohne Fertigung, zusätzlich dargestellt. Dabei bleibt der charakteristische Verlauf der Kurven

über die Zeit erhalten, wobei die Schwankungen um die Basiswerte lediglich rund  $0,5^{\circ}\text{C}$  bzw. rund  $1\% \text{rh}$  betragen. Offset sowie zeitlich verschobener Anstieg der Klimawerte zwischen Werktagen und Sonntagen bringen in Summe den Einfluss einer normalen Reinraumbenutzung zum Ausdruck.

Die Klimatisierung des spezifischen Reinraums der ISO 7 Klasse bedarf einer Anlagentechnik, die Aggregate wie Kälte- und Wärmeerzeugung mit Leistungen größer  $100\text{kW}$  bzw.  $200\text{kW}$  umfasst. Hinzukommt die Befeuchtungseinheit mit einer Leistung größer  $15\text{kW}$ . In Abhängigkeit dieser für den Reinraum ausgelegten Leistungen und der zu bewegendenden Volumenströme resultieren Betriebskosten, welche mithilfe der Abbildung 1.4 abgeschätzt werden. In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2083, Blatt 11 entsprechen diese im weitesten Sinne den Betriebskosten für die „reine Hülle“ des Reinraums ohne Berücksichtigung von Wartungs-, Instandhaltungs- und Reinigungskosten [13, p.699]. Die Energiekostensätze für Strom, Wärme und Kälte als auch die Angaben der Betriebsstunden basieren auf externen Berechnungen und konnten für diese Arbeit nicht weiter spezifiziert werden. Vielmehr wurden mit einem Unsicherheitsfaktor von  $0,2$  die Betriebstage der Wärme-, Kälte- und Befeuchtungsanlagen um  $20\%$  erhöht, um die ehemalige Sollplanung an den Istzustand anzupassen. Die gesamten Betriebskosten der Reinraumklimatisierung von  $286\text{€}$  pro  $\text{m}^2$  und Jahr setzen sich mehrheitlich aus den Kosten zur Erzeugung von Kälte sowie nachfolgend aus den Kosten für Ventilation und Befeuchtung zusammen. Zur Erreichung kompetitiver Systemkosten von Brennstoffzellen dürfen die Kosten der „reinen Hülle“ im Allgemeinen nicht unberücksichtigt gelassen werden, da die CCM-Fertigung zum jetzigen Zeitpunkt reinraumgebunden ist und die Kosten mitskaliert werden müssten.

Zweitens: Die physikalische Kraftereinwirkung im kontinuierlichen Herstellungsverfahren. Im sogenannten „Decal-Prozess“ [14] werden „Elektroden über einen Tintenprozess auf die namensgebende Decal-Folie beschichtet und durch Heißpressen auf die Polymerelektrolytmembran übertragen“ [14]. Der anschließende Transport und Aufspulvorgang der CCM erfolgt durch ein angelegtes Drehmoment der zuletzt im Prozess positionierten Rolle. Die absolute Kraft sowie eine gleichmäßige Verteilung dieser über die Bahnbreite bestimmen zum einen den Materialzustand zwischen einer möglichen elastischen und plastischen Verformung und zum anderen die Güte der faltenfreien bzw. gleichmäßigen Aufwicklung der CCM. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit einem aus der Papierindustrie stammenden Verfahren der ortsaufgelösten Bahnspannungsmessung in der CCM Fertigungslinie durchgeführt. Dabei läuft die CCM über ein diagonal an einer Walzenoberfläche angebrachtes Sensorband und trägt durch die punktuelle Kraftereinwirkung zu einer Potenzialänderung zweier distanzierter Elektrodenflächen bei.

## 1. Einleitung

	Einheit	Kennwert
<b>Anlagenkomponenten:</b>		
Zentralkälte	kW	>200
Dampfbefeuchter	kW	>15
Ventilatoren:	kW	>5
Ansaugung Außenluft		
Zuluft in Reinraum		
Abluft aus Reinraum		
Fortluft		
Wärme (Vor- und Nacherhitzer)	kW	>100
<b>Annahmen für Kostenmodell:</b>		
Energiekostensätze:		
Strom [€/kWh]		0,25
Wärme [€/kWh]		0,05
Kälte [€/kWh]		0,075
Befeuchtung [€/kWh]		0,25
Betriebszeiten:		
Lüftung h/d		24
Wärme, Kälte und Befeuchtung h/d		10
Wärme d/a		180
Kälte d/a		218
Befeuchtung d/a		180
Unsicherheitsfaktor		0,2

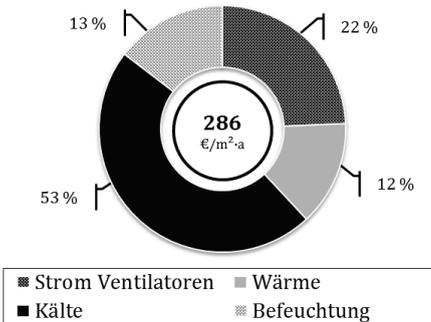


Abbildung 1.4: Betriebskostenmodell der Laborklimatisierung ohne Berücksichtigung von Wartungs- und Instandhaltungskosten sowie Reinigungsentgelten. Die gesamten Betriebskosten pro m<sup>2</sup> und Jahr setzen sich prozentual aus den jeweiligen Anteilen zur Bereitstellung von Kälte und Wärme sowie den Kosten für elektrischen Strom und Befeuchtung zusammen (Stand Februar 2015)

Dieses Messsignal wird mittels einer Verarbeitungs- sowie Sendeeinheit auf der Walze an einen Empfänger und schließlich an eine Auswertesoftware geleitet. Neben dem Vorteil der kontinuierlichen Bahnspannungsmessung ergibt sich am Ende der Produktion eine ganzheitliche Darstellung der auftretenden Zugkräfte in Maschinen- sowie Querrichtung [15]. Im Rahmen der für diese Arbeit getätigten Messungen resultieren daraus eine Zugkraftmatrix, welche in Abbildung 1.5(a) dargestellt ist sowie ein zeitlicher Trend der Zugkraft mittels Abbildung 1.5(b). Die Matrix weist eine einseitige Verschiebung normierter Zugkräfte in Richtung der Bedienerseite (BS) auf, wobei die höchsten Abweichungen vom für die Produktion zugrundeliegenden Basiswert rund 20mm von der Bahnkante entfernt auftreten. In Richtung der Maschinenseite (MS) können über die gesamte Produktionsdauer hinweg nur sehr geringe oder keine Zugkräfte gemessen werden. Erfolgt eine Mittelung des Kraftprofils der CCM zu jedem Zeitpunkt der Produktion, kann ein Trendverhalten abgeleitet werden. Dabei nimmt die Zugkraft von Beginn zu Ende der Produktion bis zu 50% ab. Gleichzeitig weist diese jedoch auch einen zeitlich begrenzten Anstieg um das 1,5-fache auf.

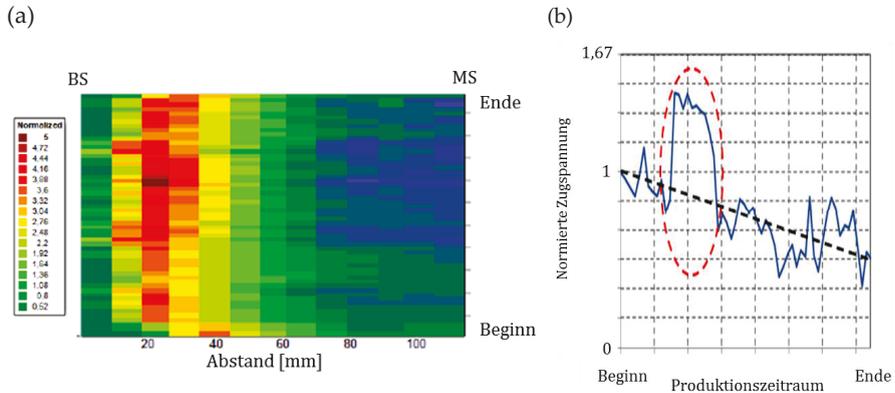


Abbildung 1.5: (a) Normiertes Zugspannungsprofil über den Zeitraum einer vollständigen CCM-Fertigung. Aufteilung der Bahnbreite in 13 Segmente ausgehend von Bediener- (BS) zu Maschinenseite (MS). (b) Normierter Trend der über die Bahnbreite gemittelten Zugspannung im gleichen CCM-Produktionszeitraum

## 1.2. Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Die spezifische Charakterisierung der Fertigungsumgebung hinsichtlich auftretender Klimaschwankungen in Abhängigkeit von Tages-, Jahreszeit sowie Laborbenutzung als auch die einseitige und über die Produktionsdauer abnehmende Zugkraft, repräsentieren die fertigungsseitige Abgrenzung des Forschungsfeldes. Hinzukommen die mechanischen Materialeigenschaften der CCM und ihrer Halbzeuge der Membranen, welche spezifische Abhängigkeiten von diesen hygrothermischen Einflüssen besitzen. Über eine singuläre Betrachtung von Material- oder Fertigungseigenschaften hinaus soll mit dieser Arbeit nicht nur eine Verknüpfung der jeweiligen Aspekte stattfinden. Es erfolgt auch eine Erweiterung auf den für die Brennstoffzelle zentralen elektrochemischen Einsatz. In Summe lassen sich die folgenden Ziele ableiten:

- (1) Bestimmung der Interdependenzen zwischen klimatischen Veränderungen bei der CCM Fertigung und den charakteristischen mechanischen Materialeigenschaften
- (2) Optische Untersuchung und quantitative Bewertung von oberflächlichen Rissstrukturen infolge einer Krafteinwirkung auf die CCM: Bestimmung der Abhängigkeit von Rissstrukturen und klimatischen Veränderungen. Daraus ableitend soll eine für den Herstellungsprozess maximal zulässige Zugkraft bestimmt werden
- (3) Bestimmung der elektrochemischen Auswirkung dieser Rissstrukturen unter Berücksichtigung von beschleunigt wirkenden Alterungstests

Kapitel 2 beschäftigt sich zunächst mit den Grundlagen der Brennstoffzelle, während Kapitel 3 den wissenschaftlichen Stand des für diese Arbeit relevanten Forschungsfeldes darlegt. Für die quantitative Bestimmung der hygrothermischen Interdependenzen auf die Polymermechanik erfolgt die spezifische Anpassung einer dynamisch mechanischen Analyse in Kapitel 4. Ebenfalls in diesem Kapitel wird der Prüfaufbau für die Einprägung der Rissstrukturen und die digitale Bildverarbeitung zur Bewertung dieser erläutert. Abschließend werden die individuell wirkenden Degradationsmechanismen der mechanischen und elektrochemischen Zyklierung vorgestellt. In Anlehnung an einen Ansatz aus dem industriellen Qualitätsmanagement von [16], erfolgt in Kapitel 5 eine Beschreibung und abschnittsweise Diskussion der experimentellen Ergebnisse. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen erstellt: Beginnend beim Ausgangszustand der abhängigen Materialeigenschaften von CCM und Membranen hinsichtlich Temperatur und relativer Feuchte, werden im weiteren Verlauf die Effekte der ebenfalls klimatisch abhängigen Rissstrukturen im elektrochemischen Testing untersucht. Die Unterschiede in den Wirkungsmechanismen von Rissstrukturen und unbeschädigter Elektrodenoberfläche werden in einer abschließenden Diskussion dargelegt.



## 2. Grundlagen der Polymer Elektrolyt Brennstoffzelle

Das Prinzip einer Brennstoffzelle, nämlich die direkte Umwandlung von chemischer Energie eines Brennstoffs in elektrische Energie mittels elektrochemischer Reaktionen, ist nicht neu. So wurden erste Erkenntnisse bereits um 1840 durch Experimente der beiden Wissenschaftler Sir William R. Grove sowie C. Friedrich Schönbein erzielt. Sie trennten in ihrer Arbeit zunächst Wasserstoff und Sauerstoff und konnten die freiwillig stattfindende Rekombination der Gase an einem Elektrodenmaterial anhand der Spannung von etwa 1V nachweisen [17, p.3]. In den darauffolgenden Jahrzehnten haben sich basierend auf diesem physikalischen Prinzip diverse Typen von Brennstoffzellen herausgebildet, die für unterschiedliche Anwendungsbereiche konzipiert wurden [18, p.15]. Für den automobilen Bereich kann die Niedertemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (engl. PEMFC) zum jetzigen Zeitpunkt als der Status Quo angesehen werden. Dabei werden im Fahrzeug Leistungsdichten bis 3,1 kW/L erreicht sowie ein elektrischer Wirkungsgrad bis 60% erzielt [19, p.2]. Eine Erläuterung des Aufbaus sowie der spezifischen Funktionsweise ihrer Komponenten Gasdiffusionslage, Elektroden und PEM erfolgt in den nachfolgenden Abschnitten 2.1. bis 2.4. Eine Darlegung der entsprechenden thermodynamischen Theorie findet hierzu in Abschnitt 2.5 statt. Bei einem grundsätzlichen Vergleich mit dem konventionellen Carnot-Wirkungsgrad von Verbrennungsvorgängen ist die PEMFC als Niedertemperatur-Brennstoffzelle deutlich überlegen. Doch auch die Substitution von Abgas- und Geräuschemissionen sowie die Möglichkeit der kaskadierbaren Leistung durch eine modulare Bauweise [20] sind vorteilhafte Eigenschaften gegenüber Verbrennungsmotoren im Automobilbereich. Bereits in den 90er Jahren begann die heutige Daimler AG mit der intensiven Entwicklung der PEMFC als alternative Antriebsform. Mit den großen Meilensteinen hinsichtlich der Vorstellung des ersten europäischen Brennstoffzellenfahrzeugs NE-CAR 1 im Jahr 1994 [21] und der Weltumrundung mit drei Brennstoffzellenfahrzeugen im Jahr 2011 [22], wird zur Internationalen Automobilausstellung 2017 schließlich das erste europäische serienmäßige Brennstoffzellenfahrzeug vorgestellt [23].

### 2.1. Aufbau

In einem Brennstoffzellensystem erfolgt eine serielle Verschaltung von PEMFC-Einzelzellen zu einem Stack, der durch Zusatzaggregate wie Luft-, Brenngas- und Kühlmodul vervollständigt wird. Das Kernelement einer PEMFC stellt dabei die Membran-Elektroden-Einheit (engl. MEA) dar, welche wiederum aus den Komponenten der Polymerelektrolytmembran (PEM), katalysatorbeinhaltenden Elektroden (Kathoden und Anoden) sowie beidseitig aufliegenden Gasdiffusionslagen (GDL) besteht. In der Literatur wird eine MEA häufig auch als der Verbund aus PEM und Elektroden beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt jedoch deren entsprechende Bezeichnung mittels des Ausdrucks katalysatorbeschichteter Membran (engl. Catalyst-Coated Membrane, CCM). In Abbildung 2.1 wird der Aufbau einer MEA anhand eines 3D rekonstruierten Computermodells dargestellt, welches auch die Stoff- und Ladungsströme für die elektrochemischen Reaktionen prinzipiell verdeutlicht.

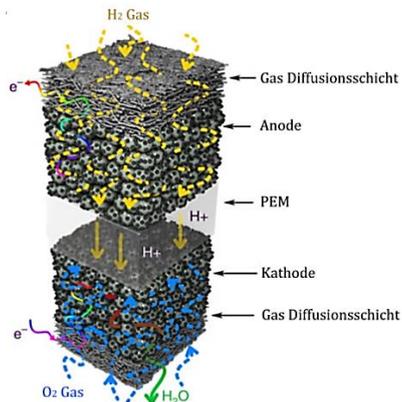
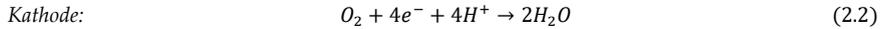
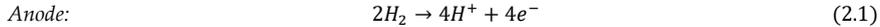
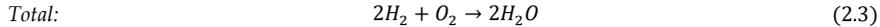


Abbildung 2.1: Aufbau der MEA einer PEMFC mit Transport der Gase zu und von den Elektroden durch die GDL sowie dem Ladungstransport durch Elektroden und PEM [24] (Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Nature, Nat Comms, „Ordered macroporous platinum electrode and enhanced mass transfer in fuel cells using inverse opal structure, Kim et al., 2013)

Im Fall der PEMFC werden Wasserstoff bzw. Sauerstoff an die Anoden- bzw. Kathodenelektrode zugeführt. Die durch die Oxidation an der Anode entstehenden freien Elektronen (siehe Gl. 2.1) werden über die GDL, die anliegende Bipolarplatte sowie einen elektrischen Verbraucher an die Kathode geleitet. Die PEM als Sperrschicht für Elektronen ermöglicht lediglich die Protonenleitung von der Anoden- zur Kathodenseite, bei welcher wiederum die chemische Reduktion zu Wasser stattfindet (siehe Gl. 2.2). Durch die exotherme Energiebilanz wird der entstehende Wasserdampf wiederum durch die GDL an die Umgebung abtransportiert.



Die Gesamtreaktion der PEMFC kann somit beschrieben werden durch



### 2.2. Gasdiffusionslagen

Gasförmige Edukte fließen durch das dreidimensionale Strömungsfeld der Bipolarplatten und diffundieren innerhalb der Kanalstrukturen in die Oberfläche der GDL hinein. Diese übernimmt anschließend die Aufgabe der gleichmäßigen Verteilung der Gase hin zur reaktiven Elektrodenschicht. Gleichzeitig wird das an der Kathode reduzierte Wasser von der Elektrode abgeführt, sodass die chemische Reaktionsfähigkeit der PEMFC nicht zum Erliegen kommt. Aufgrund der Eigenschaft einer hohen thermischen sowie elektrischen Leitfähigkeit der GDL, erwirkt diese eine thermische Regulierung bzw. Stromleitung zwischen der anliegenden CCM und den Bipolarplatten. Zur Erfüllung dieser Anforderungen ist die GDL aus laminar angeordneten, graphitisierten Kohlenstofffasern von etwa 10µm Durchmesser aufgebaut, deren Verarbeitung bidirektional (gewebeartig) bis isotrop (papierartig) erfolgen kann [25]. Durch die Imprägnierung mit einer Polytetrafluorethylen-Suspension (PTFE) wird die GDL hydrophobiert [26]. Letztere Maßnahme verbessert den Abtransport von Wasser aus der Zelle. Der Grenzbe- reich zwischen den Elektroden und dem Netzwerk aus Kohlenstofffasern besteht zumeist aus einer mikroporösen Schicht von Kohlenstoffpartikeln und PTFE. Dabei bedingen die auftretenden Kapillareffekte im Bereich hoher Stromdichten eine Verbesserung des Massentransports und der Einzelzellenleistung. Zudem dient die mikroporöse Grenzschicht als Pufferzone für eventuell auftretende Durchstöße von einzelnen Kohlenstofffasern während dem Fügen der MEA. Ein exemplarischer Aufbau der gesamten GDL erfolgt mittels einer Rasterelektronenauf- nahme in Abbildung 2.2.

Um die GDL-Eigenschaften im Sinne höherer Leistungseigenschaften oder niedriger Degrada- tionsraten einer PEMFC zu verbessern, erfolgt im mikro- als auch makroporösen Aufbau die Charakterisierung der Gaspermeabilität in Abhängigkeit von Schichtdicke, Porenstruktur und PTFE-Gehalt. Die Vernetzungsart der Fasern lateral als auch über die Schichtdicke der GDL bedingt die thermische und elektrische Leitfähigkeit und ist additiv dazu druckabhängig [27]. Durch die Interaktion mit dem Strömungsfeld der Bipolarplatten sowie dem Auftreten weiterer mechanischer Degradationsmechanismen ist die Kenntnis der Eigenschaften wie E-Modul, Biege- und Schermodul relevant [28][29].

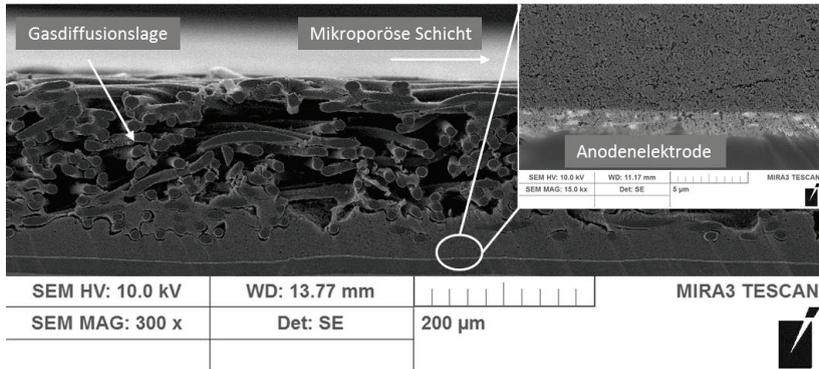


Abbildung 2.2: SE-Darstellung eines Böschungsschnitts durch eine Gasdiffusionslage deren mikroporöse Schicht mit der Anodenelektrode verbunden ist

### 2.3. Elektroden

Die Oxidation sowie Reduktion der Reaktanden findet anhand der obigen Gl. 2.1 – 2.2 an den Anoden- sowie Kathodenelektroden statt. Dabei können diese als ein Mehrphasengefüge aus Kohlenstoffmatrix, Katalysatorpartikeln, Polymerumhüllung sowie räumlicher Gasporen beschrieben und in zweidimensionaler Modelannahme in Abbildung 2.3(a) oder dreidimensionaler SEM-Aufnahme in (b) dargestellt werden.

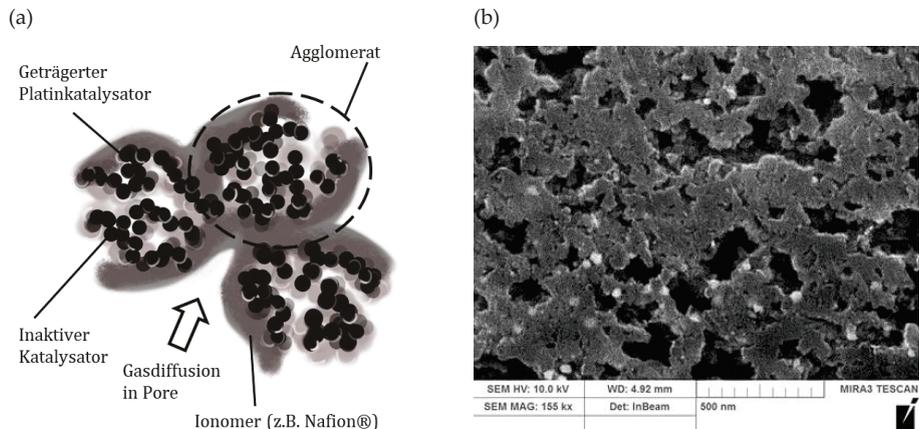


Abbildung 2.3: (a) Zweidimensionale Modelannahme des Aufbaus einer Elektrodenstruktur (vgl. [30]); (b) SEM-Darstellung einer Kathodenelektrodenstruktur

Die Katalysatorpartikel, zumeist Platin oder in jüngster Zeit auch Platin-Legierungen, werden im Nanogrößenbereich auf graphitisierte Rußpartikel aufgetragen, wobei die unterschiedlichen Herstellungsverfahren die Leistungsfähigkeit maßgeblich beeinträchtigen können [31, pp.268]. Die Verknüpfung der in Abbildung 2.3 abgebildeten Kohlenstoffagglomerate erfolgt über ein perfluorosulfoniertes Ionomer (PFSI), hauptsächlich Nafion®, das als hydrophiles Thermoplast die Agglomerate umschließt und Luftporen teilweise füllt. In Abhängigkeit der jeweiligen Komponentenanteile z.B. Ionomer zu Katalysatorverhältnis [32,33], der Wahl des Lösungsmittels [34] bei der Elektrodenfertigung als auch der Wahl des Katalysators [33] erfolgt eine Einflussmöglichkeit auf die Porosität der Elektrodenschicht.

Die katalytische Aktivität der PEMFC wird zum einen durch die elektrochemisch aktive Fläche der Elektrode bedingt. Dabei wird die dazu zwingend notwendige Protonen-, Elektronenleitung sowie Gasdiffusion durch die Präsenz entsprechender Komponenten in der sogenannten Dreiphasenfläche bestimmt. Eine Erhöhung dieser ist Gegenstand wissenschaftlicher sowie industrieller Forschung. So errechnen zum Beispiel [35] per Computersimulation eine Platinausnutzung in lediglich 15 – 20% einer Kathodenelektrodenstruktur. Durch die gezielte Optimierung der Katalysatorausnutzung ist in den letzten Jahren eine deutliche Reduzierung des einzusetzenden Katalysatorgehalts auf nun 0,1-0,4 mg/cm<sup>2</sup> je nach Elektrode erzielt worden [14]. Eine zweite Maßnahme zur Erhöhung der katalytischen Aktivität bezieht sich auf den Katalysator selbst. Durch Zugabe von Legierungselementen wie weiteren Edelmetallen oder Metalloxiden kann die Reduktionsfähigkeit von Sauerstoff weiter erhöht werden ([17] und [36]), während oxidationsseitig vor allem die Vergiftung der Platinoberfläche vermindert wird.

### 2.4. Polymerelektrolyt-Membran

Durch die Wasserstoffoxidation entstehen anodenseitig Protonen, deren Leitung zur Kathodenseite die Hauptaufgabe der Polymerelektrolyt-Membran (PEM) ist. Neben dieser Kationenleitung fungiert die PEM als Sperrschicht gegen Elektronenleitung sowie Gasdiffusion und trennt somit die beiden Reaktionsorte voneinander ab. Der Aufbau einer automobilen PEM, welcher sich in den letzten Jahren durchgesetzt hat, besteht aus protonenleitendem PFSI, welches durch eine zentral liegende, getreckte Netzstruktur aus PTFE zusätzliche mechanische Stabilität erfährt. Dabei erfolgt für erstere Komponente eine Klassifizierung anhand der mit Abbildung 2.4(a) dargestellten Länge der Seitenketten. Während PTFE wiederum als Grundgerüst dient, bildet hydrophile Sulfonsäure (SO<sub>3</sub>H) die funktionale Endgruppe des Ionomers. Getrecktes bzw. expandiertes PTFE (ePTFE) ist aufgrund der gleichmäßigen Verteilung von Fluorverbindungen ein hydrophober, chemisch inerte und gegenüber Temperatur und Feuchte formstabiler Werkstoff. Die poröse Mikrostruktur der an Knotenpunkten anknüpfenden Fibrillen

kann gezielt an industrielle Anwendungen angepasst werden (siehe Abbildung 2.4(b)) und besitzt Porositätsraten bis 99% [37].

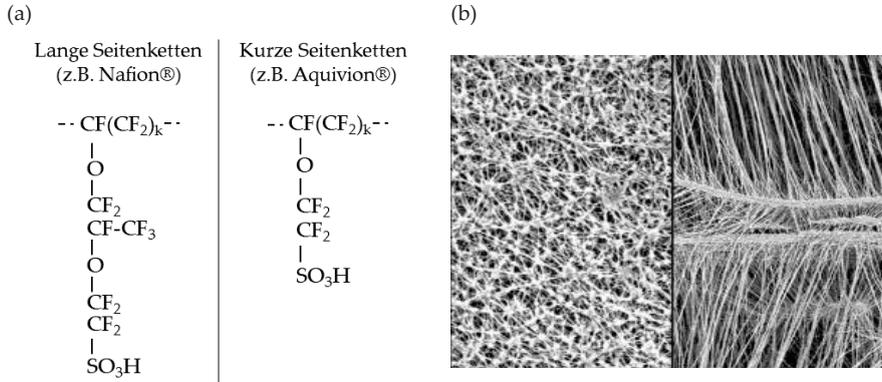


Abbildung 2.4: (a) Chemische Strukturunterschiede zwischen perfluorsulfonisierten Ionomeren mit langen (engl. long side chain, LSC) und kurzen (engl. short side chain, SSC) funktionalen Seitenketten; (b) Möglichkeiten der Streckung von PTFE dargestellt durch REM-Aufnahmen [37] (© 2008 from "Filtration and purification in the biopharmaceutical industry" by Meltzer, Theodore H. and Jornitz, Maik W.. Reproduced by permission of Taylor and Francis Group, LLC, a division of Informa plc.)

Der Protonen- und Wassertransport durch die PEM findet aufgrund eines Konzentrationsgradienten an den angrenzenden Elektroden statt. Dabei treten zwei spezifische Leitungsmechanismen auf, die anhand der Abbildung 2.5 verdeutlicht werden sollen. Zunächst erfolgt nach [38] bei geringem Wassergehalt eine Protonenleitung über die funktionellen Säureendgruppen der PFSI-Seitenketten, indem diese entlang freiwerdender  $\text{SO}^3\text{-}$ Stellen wandern (siehe Transportmechanismus a). Mit höherem Wassergehalt in der PEM tritt eine erhöhte elektroosmotische Wanderung von Bulkwasser durch die PEM auf. Dabei lagern sich die Wassermoleküle an die Wasserstoffprotonen an und bilden eine Hydrathülle. Über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen können sich weitere Wassermoleküle ankoppeln und Protonen übertragen. Die positiv geladene Hydrathülle führt dazu, dass die Wassermoleküle im elektrischen Feld zwischen den Elektroden von der Kathoden- zur Anodenseite wandern [38] (siehe Transportmechanismus b). Würde keine Gegendiffusion von kathodischem Produktwasser entlang des Konzentrationsgradienten hin zur Anode erfolgen, müsste diese austrocknen [17]. Die Protonenleitfähigkeit nimmt mit dem Wassergehalt der PEM zu, da unter anderem durch die elektrostatische Abstoßung der funktionellen Endgruppen ein räumliches Anschwellen erfolgt und die Beweglichkeit der hydratisierten Protonen erhöht wird.

Vor dem Hintergrund der Erreichung hoher und langandauernder elektrochemischer Leistungen der PEMFC ist das Ziel gegenwärtiger PEM-Forschung multidimensional und zumeist eine Abwägung von Prioritäten. So soll die Zugabe von Additiven in die reine PFSI-Schicht der

Membran zum einen eine verbesserte Protonenleitung bei geringem Wassergehalt ermöglichen und zum anderen vor einer schnellen Degradation schützen. Nicht ganz klar jedoch ist der eigene Anteil gelöster Additive an der Degradation [39]. Auch die Reduzierung der Schichtdicke oder des Äquivalentgewichts des PFSI wirken sich positiv auf die Protonenleitfähigkeit aus, haben jedoch einen negativen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften im Langzeittest [40].

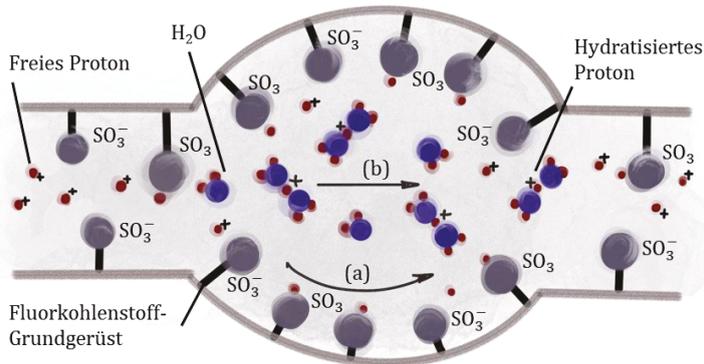


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Protonenleitung in der PEM (vgl. [38])

## 2.5. Thermodynamik und Verlustmechanismen

Die Gesamtreaktion der PEMFC setzt unter Standardbedingungen (25°C und 1,013 bar) eine Energie frei (d.h. exotherm), welche als Standardbildungsenthalpie  $\Delta H^0$  definiert ist durch

$$\Delta H^0_{\text{Reaktion}} = \sum \Delta H^0_{\text{Produkte}} - \sum \Delta H^0_{\text{Edukte}}. \quad (2.4)$$

In Abhängigkeit des Aggregatzustandes wird produktseitig zwischen dem üblichen Heizwert  $H_u$  (gasförmiges Produkt) und Brennwert  $H_0$  (inklusive Kondensationsenthalpie) unterschieden. Die freie nutzbare Energie des Brennstoffes wird mit der Gibbs-Enthalpie  $\Delta G^0$  als Differenz aus Standardbildungsenthalpie  $\Delta H^0$  und Entropieänderung  $\Delta S^0$  definiert zu

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (2.5)$$

wobei der  $\Delta S^0$ -Anteil unter anderem durch eine Verarmung der totalen Gasphase (drei Edukt-Moleküle versus zwei Produkt Moleküle) und eines dissipativen Energieanteils (z.B. Elektrolyt-Widerstand) auftritt. Unter Berücksichtigung des faradayschen Gesetzes kann die elektrische Ladungsmenge  $Q$  als Produkt aus Stoffmenge  $n$ , der Anzahl an der Reaktion beteiligten Elektronen  $z$  sowie der Faraday-Konstanten  $F$  formuliert werden zu

$$Q = n \cdot z \cdot F \rightarrow W = E \cdot Q \rightarrow |\Delta H| = \frac{W}{n} \quad (2.6)$$

Über den an den Elektroden anliegenden Potentialunterschied  $E$  erfolgt die Berechnung einer geleisteten Arbeit  $W$  des PEMFC Systems, dessen Mittelung über die eingesetzte Stoffmenge schließlich wiederum die Verknüpfung zur Enthalpie bildet. Unter Berücksichtigung von Entropieänderung und Standardbedingungen ergibt sich somit ein maximal thermodynamisch erreichbares Standardpotenzial  $E^0$  von 1,18 V durch

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (2.7)$$

Die Abweichung von Standardbedingungen wird durch die Nernst-Gleichung umschrieben. Dabei übt sich eine solche Abweichung auf das chemische Potential  $\mu_i$  einer Hin- oder Rückreaktion aus, welches als Summe des chemischen Standardpotentials  $\mu_i^0$  mit einem temperatur- und konzentrationsabhängigen Anteil definiert ist zu

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \text{ mit } a_i = \frac{p_i}{p^0} \quad (2.8)$$

Die Aktivität  $a_i$  der Reaktanden Wasserstoff und Sauerstoff wird infolge der Annahme idealer Gase durch einen Partialdruck  $p_i$  bezogen auf den Standarddruck  $p^0$  ausgedrückt. Da die chemischen Potentiale über die jeweiligen Stöchiometrien  $\nu_i$  faktoriell gewichtet werden, bildet die Summe aller Potentialprodukte die freie Enthalpie der Reaktion ab, welche entweder positiv (exotherm) oder negativ (endotherm) ausfallen kann. Unter Einbezug von Gl. (2.7) und Gl. (2.8) erfolgt in Konsequenz die Umschreibung der Nernstspannung  $E_N$  von rund 1 V mit

$$E_N = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \quad (2.9)$$

Die Einordnung von Standardpotential und Nernstspannung in die Strom-Spannungskurve einer PEMFC erfolgt mittels Abbildung 2.6, anhand derer auch die nachfolgenden Verlustmechanismen ersichtlich werden.

Der ideale (thermodynamische) Wirkungsgrad einer PEMFC ist der Quotient aus frei nutzbarer Energie  $\Delta G$  zu eingesetzter Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ . Unter Berücksichtigung der jeweiligen Spannungen kann der thermische Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  formuliert werden zu

$$\eta_{th} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{E^0}{E_H^0} \quad (2.10)$$

und beträgt unter Standardbedingungen bei gasförmigem Produktwasser rund 94 %. Damit ist speziell im Arbeitsbereich bis 100°C die thermodynamische Überlegenheit der PEMFC über

den konventionellen Carnot-Prozess ersichtlich. Für internationale Standardisierungs- bzw. Vergleichsmaßnahmen auf Basis einer spezifischen Stromdichte kann ein Zellwirkungsgrad  $\eta_Z$  als Quotient aus erzielter Zellspannung  $E_Z$  zu Heizwertspannung  $E_H^0$  definiert werden.

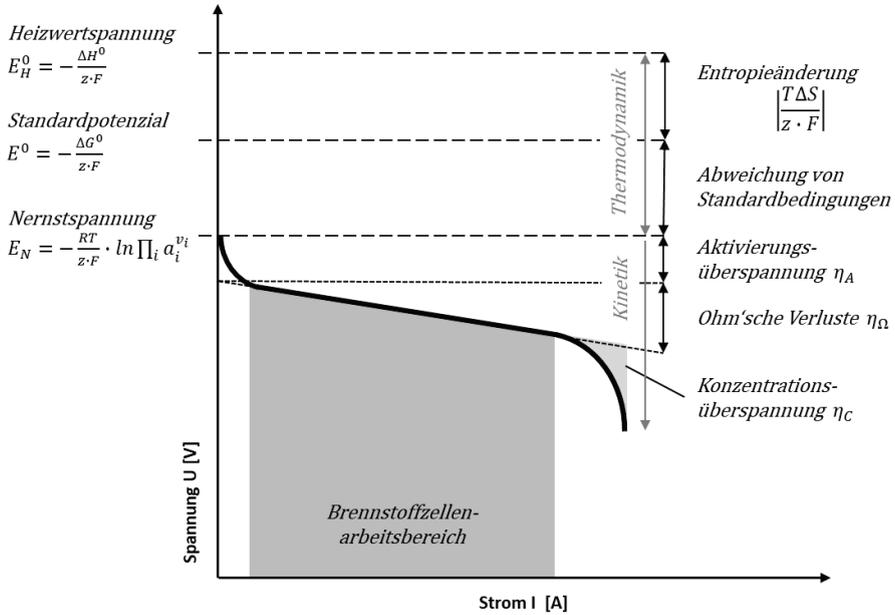


Abbildung 2.6: Strom-Spannungskennlinie der PEMFC (vgl. [20])

Der charakteristische Verlauf der in Abbildung 2.6 dargestellten U-I-Kennlinie einer PEMFC lässt die Klassifizierung von drei Spannungsverlusten in Abhängigkeit des für den Fahrbetrieb benötigten Stromes zu: Aktivierungsüberspannung  $\eta_A$ , Ohm'sche Verluste  $\eta_\Omega$  und Konzentrationsüberspannung  $\eta_c$ . Erstere resultiert aus der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und ist bedingt durch die beteiligten Reaktanden sowie den Elektrodeneigenschaften selbst. Bei diesen Eigenschaften wiederum handelt es sich um die elektrochemische Reaktionsfähigkeit des Katalysators sowie die Fläche aktiver Dreiphasengrenze. Deren quantitative Charakterisierung kann mithilfe der im lastfreien Zustand auftretenden Austauschstromdichte der Hin- und Rückreaktion  $j_0$  als Teil der Butler-Vollmer Gleichung

$$j = j_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta_A\right)_{Anode} - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z F}{RT} \cdot \eta_A\right)_{Kathode} \right) \quad (2.11)$$

erfolgen. Dabei ist die Stromdichte  $j$  die mit dem Durchtrittsfaktor  $\alpha$  (zwischen 0 und 1) gewichtete Summe der anodischen und kathodischen Teilströme. Unter Annahme praxisnaher

Überspannungen  $\gg 70$  mV im Aktivierungsbereich [17] verläuft die Stromdichtekurve linear und ohne den Einfluss elektrischer Doppelschichteffekte.

Die Elektroden können anhand Gl. 2.11 zur jeweiligen Tafelgleichung mit der Tafelsteigung  $b$  vereinfacht werden, wobei die anodenseitige Aktivierungsüberspannung mit

$$\text{anodisch: } \eta_A = b * \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \text{ mit } b = \frac{RT}{\alpha z F} \quad (2.12)$$

gegeben ist. Aufgrund der um Größenordnungen höheren Austauschstromdichte bei der Wasserstoffoxidation im Vergleich zur Sauerstoffreduktion der PEMFC, wird die Aktivierungsüberspannung maßgeblich durch die träge Kinetik an der Kathode bestimmt [26]. Im Bereich mittlerer Stromstärken treten lineare Spannungsverluste, sogenannte Ohm'sche Verluste  $\eta_\Omega$  auf. Diese sind bedingt durch die Summe der intrinsischen Widerstände ionisch oder elektronisch leitender Komponenten wie Elektrolyt, Elektroden, Gasdiffusionslagen sowie Stromkollektoren. In Abhängigkeit der Komponentenauswahl sowie der Betriebstemperatur können die Verluste positiv beeinflusst werden. Sobald im Bereich hoher Stromstärken die Konzentration von Reaktanden an den Elektroden abnimmt, sinkt der lokale Partialdruck ab. Auf Basis der Nernstgleichung verläuft die U-I-Kennlinie wieder nichtlinear und eine Konzentrationsüberspannung  $\eta_c$  in Abhängigkeit einer limitierenden Grenzstromdichte  $j_L$  tritt mit

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} * \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right) \quad (2.13)$$

auf. Dabei erfolgt ein zu langsamer Diffusions- und Konvektionsvorgang der Reaktanden zu oder von den Elektroden weg. Die Mikrostruktur von Elektrode und Gasdiffusionslage, aber auch die Auslegung von Gaskanälen oder gasführenden Bauteilen des Brennstoffzellensystems bewirkt eine Erweiterung des Arbeitsbereichs durch die Erhöhung der Grenzstromdichte.

## 3. Stand der Technik

Die ganzheitliche Analyse von Parametern im Fertigungsprozess sowie der spezifischen Materialeigenschaften der CCM ist zu Beginn dieser Arbeit (siehe Seite 5) als ein Schritt für die Eingrenzung des Forschungsfeldes und der daraus resultierenden Zielsetzungen definiert worden. Weitergehende Themenstellungen um die diversen Fertigungsverfahren gehören nicht zum Forschungsfeld. Dennoch soll im Sinne einer technologischen Weiterentwicklung der CCM-Fertigung der Abschnitt 3.1 genutzt werden, um, ausgehend vom Status Quo des indirekten Decal-Verfahrens, literaturseitige Optimierungsansätze für die Beschichtung der Elektroden, als auch das Fügen der CCM vorzustellen. Im weiteren Verlauf werden dann die vordefinierten Zielsetzungen mit dem Stand der wissenschaftlichen Diskussion verknüpft. Dabei bedarf die Erarbeitung der Zielsetzungen Messmethoden wie die dynamisch mechanische Analyse sowie statistische Versuchsplanung. In ihrer grundsätzlichen Funktionsweise werden diese zu Beginn in Abschnitt 3.2 erläutert. Die literaturseitige Charakterisierung der Brennstoffzellenkomponenten erfolgt im Zustand elektrochemischer Inaktivität als auch Aktivität. Darunter wird die Ermittlung spezifischer Eigenschaften im Rahmen einer ex-situ gegenüber in-situ Messung verstanden. In Abschnitt 3.3 werden die für diese Arbeit relevanten Erkenntnisse der ex-situ bestimmten Eigenschaften dargelegt. Dies betrifft die mechanische Charakterisierung von Membranvarianten und CCM-Proben in einem breiten Temperatur- und Feuchtespektrum. Dies betrifft des Weiteren die optische Untersuchung von Elektrodenoberflächen unter mechanischer Belastung. Abschließend werden die im Betrieb auftretenden Degradationseffekte bei einer in-situ Messung in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

### 3.1. Fertigung von Membran-Elektroden-Einheiten

In der Vergangenheit haben sich für die Verbindung von Elektroden, Polymermembran und Gasdiffusionslagen zu einer Membran-Elektrodeninheit diverse Herstellungsmethoden herausgestellt. Eine grundlegende Einordnung dieser Methoden erfolgt in Abschnitt 3.1.1, wobei der Fokus auf einer kontinuierlichen Fertigung liegt. In diesem bereits hochskalierten Zustand der Fertigung wirken diverse Prozessparameter auf die Materialien ein, welche mithilfe des Abschnitts 3.1.2 erläutert werden sollen. Die Weiterentwicklungen bzw. Optimierungen der Herstellungsmethoden basieren nicht gänzlich auf einer kontinuierlichen Fertigung und sind

dennoch Bestandteil des Abschnitts 3.1.3, da das Potenzial dieser Methoden herausgestellt werden soll.

### 3.1.1. Grundsätzliche Fertigungsmethoden

Für die Fertigung von Membran-Elektroden-Einheiten können drei mittels Abbildung 3.1 dargestellte Methoden in Betracht gezogen werden [14]. Dabei wird die Dispersion aus geträgerem Katalysator, Ionomer und Lösungsmittel auf ein jeweils unterschiedliches Substrat aufgetragen. Im GDL-basierten Ansatz dient die Gasdiffusionslage als Trägerschicht für Anoden- und Kathodenelektrode. Im Rahmen der ersten CCM-basierten Methode werden die Elektroden direkt auf die Polymermembran aufgetragen, während bei der zweiten CCM Methode eine indirekte Beschichtung auf Decal-Folien erfolgt. Diese werden in einem weiteren Schritt getrocknet, durch einen thermomechanischen Prozess beidseitig mit der Membran verbunden und die Decal-Folien von der CCM abgezogen. Allen Methoden gemein sind die benötigte Trocknung und das Heißpressen von Elektroden auf Trägerschicht mit entweder einer Membran (siehe GDL-Methode) oder den Gasdiffusionslagen (siehe CCM-Methoden) zur schlussendlichen Membran-Elektroden-Einheit.

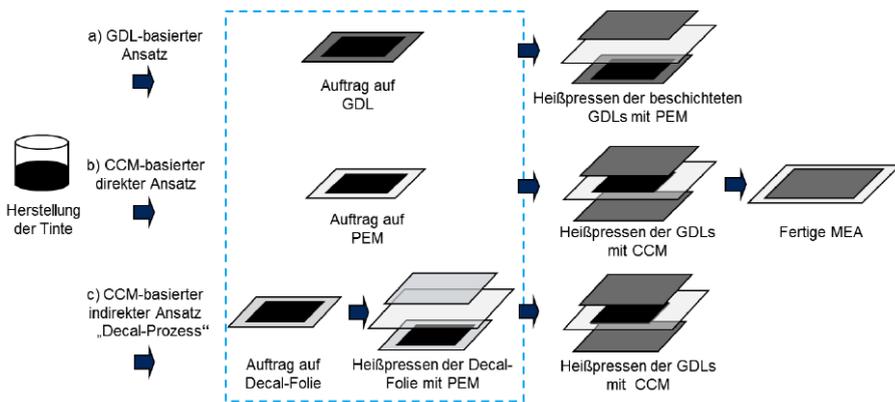


Abbildung 3.1: Herstellungsalternativen der Membran-Elektroden-Einheit [14]

Beim Auftrag der Elektroden auf die jeweiligen Substrate hat durch die Hochskalierung der zu produzierenden Fläche ein Wandel von der ursprünglichen Siebdrucktechnik (Rakelbeschichtung) [41] zu kontinuierlichen Methoden wie z.B. der Beschichtung über Schlitzdüsen, Sprühen oder Siebdruck stattgefunden. Gleichzeitig findet durch die Anpassung der Dispersionskomponenten sowie -verarbeitung eine Erhöhung der reaktiven Dreiphasengrenze in der Elektrode statt, sodass der benötigte Katalysatorgehalt sich signifikant reduziert [42]. [43] beschichteten

die Kohlenstofflagen der GDL mit rußgeträgertem Platin, welches durch hydrophobes PTFE vernetzt wurde. Im Anschluss erfolgte eine Imprägnierung der membran zugewandten Seite mit einer PFSI-Lösung. Da ein Großteil der Kohlenstoffoberfläche sowie Elektrodenporen durch die PTFE-Vernetzung nicht mehr als chemischer Reaktionsort zur Verfügung standen, wurden hohe Platinbeladungen von  $4 \text{ mg/cm}^2$  benötigt. Die Einführung von kohlenstoffgeträgertem Platinpulver, PFSI-Lösung als Bindemittel und Lösungsmittel, erlaubten die Vermischung zu einer homogenen „Tinte“ und im weiteren Schritt die Herstellung von Dünnschichtelektroden mit einer um eine Größenordnung verminderten Platinbeladung [43]. Im industriellen Umfeld besitzt diese Methode bis heute ihre Gültigkeit und weist eine hohe Anzahl an Modifikationen der relativen bzw. absoluten Tintenkomponenten als auch der verschiedenen Trocknungsmethoden auf [32].

Eine umfassende wissenschaftliche Diskussion findet auch hinsichtlich der CCM-basierten Ansätze für eine direkte sowie indirekte Übertragung der Elektroden auf die Membran statt. Dabei stehen Übertragungsraten, die Leistung und Lebensdauer der MEA sowie mögliche Effekte auf die Fertigungskosten im Fokus. Seitens der indirekten Methode über Decalsubstrate wird dieser für die kommerzielle MEA-Fertigung ein insgesamt hoher Stellenwert eingeräumt [44–46]. Der vollständige Übertrag der Elektrode auf die Membran wird anhand der Studien durch den prozessualen Parameterraum der Fertigung bestimmt. Thermomechanische Eigenschaften wie Temperatur und Pressdruck spielen eine besondere Rolle und werden unter anderem in Abschnitt 3.1.2 spezifisch untersucht. Weiterhin ist der Einfluss der Decalfolie von Bedeutung. Auf Basis einer reinen Teflonfolie (PTFE) wurde der Decal-Prozess bereits in den 90er Jahren in Verbindung mit der Tintenvermischung durch [43] eingesetzt. Eine starke chemische Interaktion zwischen hydrophobem Teflon und gelöstem Ionomer führt zu einer inhomogenen Verteilung des Ionomers hin zur Elektrodenoberfläche [47]. Die Verwendung eines reduziert hydrophob wirkenden Substrats wurde empfohlen und für den Fall des Polyimids Kapton ein vollständiger Übertrag im diskreten [41,47] als auch kontinuierlichen Prozess [44,48] nachgewiesen. Ein Einsatz von Polyethylenterephthalat (PET) wurde ebenfalls hinsichtlich einer sich positiv auswirkenden Kontaktierung von Elektrode und Membran getestet [49]. Die Güte des Übertrags richtet sich unter anderem nach Faktoren wie Oberflächenrauigkeit und Grenzschichtadhäsion der Decals im kalten wie auch heißen Zustand, wenn diese von der fertigen Membran-Elektroden-Einheit abgezogen werden (vgl. [46]). Mit der indirekten Methode über Decalsubstrate können durch die getrennten Prozessschritte von Elektrodenfertigung, Elektrodenbeschichtung und MEA-Transferierung bis zu einem gewissen Grad flexible Pufferbestände auf- und abgebaut werden. Doch der zusätzliche Prozessschritt, die Mehrkosten für Decalfolien [14] sowie die gewünschte Erzielung einer erhöhten Platinausnutzung in den Elektroden führten zu einer weitergehenden Diskussion hinsichtlich der direkten Membranbeschichtung. So zeigen die Arbeiten von [50,51] schon kurz nach der Übertragung einer Dünnschichtelektrode über den Decalprozess, dass die direkte Beschichtung eine verbesserte Vernetzung

der Ionomer/Ionomer Grenzschicht von Membran und Elektrode ermöglicht. Durch den Einfluss des Lösungsmittels in der Katalysatordispersion soll ein lokales Anschwellen der Membran und folglich eine Ionomervermischung zwischen den Grenzschichten stattfinden [50]. Die Messung niedriger hochfrequenter Widerstände über ein breites Stromdichtenband deuten auf diesen Effekt als auch auf eine verbesserte Wasserpermeabilität in der Grenzschicht hin [51]. U-I-Kennlinien von Einzelzellen mit direkt beschichteten Membranen neuerer Zeit weisen im Arbeitsbereich eine positive Verschiebung der Spannungswerte sowie eine Erhöhung der Grenzstromdichte auf [52]. [53] schließt dabei auf einen besseren Massentransport bei hohen Stromdichten, der aus dem Verzicht thermomechanischen Fügens und der damit verbundenen Senkung der Porosität resultiert. Gleichzeitig messen die Autoren mit einem Spannungsverlust von 0,12 mV/h im 1000 Stunden Langzeittest bei 600 mA/cm<sup>2</sup> die niedrigste Degradationsrate in ihrem Prüffeld. Für die Herstellung der CCM über die direkte Membranbeschichtung stellt die Wahl des Lösungsmittels in der Katalysatordispersion eine Herausforderung dar, um ein kontrolliertes Schwellen und Ausdiffundieren im Trocknungsprozess zu ermöglichen.

#### 3.1.2. Prozesseigenschaften im Decalverfahren

Ausgehend von der vorangegangenen Diskussion der zwei im industriellen Umfeld möglichen Fertigungsmethoden, soll für diesen Abschnitt eine Konzentrierung auf den indirekten Ansatz der CCM-Fertigung über Decalfolien und einen thermomechanischen Fügenschritt erfolgen. Dieser Ansatz kann in diverse Phasen unterteilt werden und ist zusammen mit dem prozessualen Parameterraum sowie den Umgebungsbedingungen schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Vor dem thermomechanischen Fügen findet eine Phase der Vorkonditionierung der CCM-Komponenten statt. Durch das Layout der Bahnführung, der Möglichkeit einer mehrstufigen Vortemperierung sowie dem Einfluss von Wärmestrahlung und Konvektion der Kalenderwalzen ergibt sich für die CCM-Komponenten ein thermisches Aufheizprofil  $T_{CCM,H}$ . Direkt nach dem Fügeprozess kühlt die CCM mit den aufliegenden Decalfolien ab und besitzt das Temperaturprofil  $T_{CCM,K}$ , in welchem die Phase des Decalabzugs flexibel festgelegt werden kann.

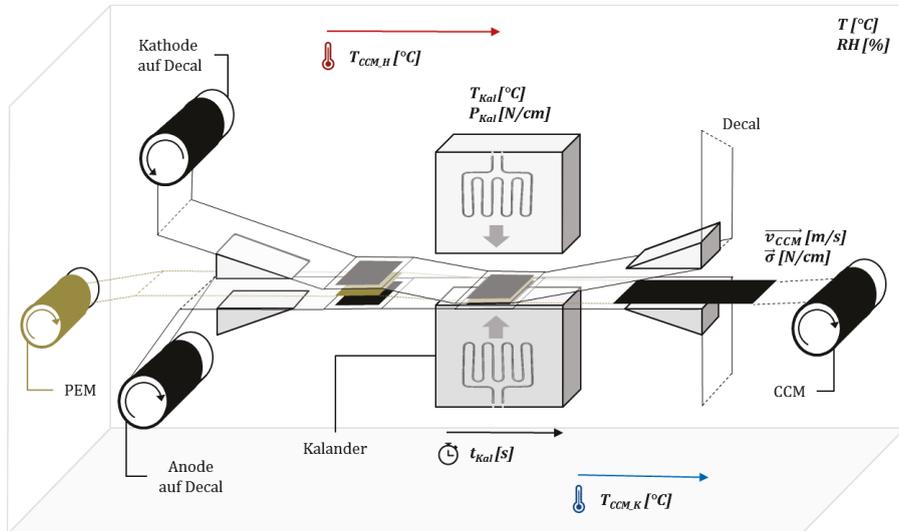


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des prozessualen Parameterraums für die indirekte Fertigung der CCM durch das Decalverfahren. Der gesamte Prozess steht unter dem Einfluss von Schwankungen in der klimatischen Fertigungsumgebung

Von entscheidender Bedeutung für die CCM-Fertigung ist der prozessuale Parameterraum, welcher jedoch literaturseitig hauptsächlich für diskrete Fertigungsverfahren und hauptsächlich zur Maximierung der Leistungsfähigkeit untersucht wird. Daher sind einige Parameter aus dem industriellen Umfeld entweder noch nicht berücksichtigt oder müssen aus den Erkenntnissen der Literatur abgeleitet werden. In jedem Fall setzt sich der prozessuale Parameterraum für die Daimler AG aus der Füge­temperatur  $T_{\text{Kal}}$  und dem Pressdruck  $P_{\text{Kal}}$  der Kalandern sowie der Bahngeschwindigkeit  $v_{\text{CCM}}$  und Bahnspannung  $\sigma_{\text{CCM}}$  zusammen. Durch Bahngeschwindigkeit und Materialhärte der Kalandern wird die Fügezeit  $t_{\text{Kal}}$  im Kalanderspalt determiniert. Grundsätzlich findet der Fügeprozess für protonierte Membranen bei  $T_{\text{Kal}}$  zwischen 88 – 180 °C statt [43,48,54], um im Bereich der Glasübergangstemperatur des PFSI zu liegen. Durch die dabei stattfindende Viskositätsabnahme und folglich Verschlaufung der Polymerketten in Membran und Elektrode wird die Adhäsion der Grenzschichten beeinflusst [55]. Hohe Füge­temperaturen bis 180 °C scheinen dabei keine chemische Veränderung der Membran zu verursachen [48]. Die optimale Struktur der sich ausbildenden PFSI-Verschlaufungen spielt für Degradation und Leistung der PEMFC eine Rolle. So kann der Ionomer als physische Barriere für die Agglomeration von Katalysatorpartikeln bzw. Kohlenstoffkorrosion wirken, da es die kohlenstoffgeträgerten Katalysatorpartikel flächig bedeckt. Durch die Fließfähigkeit können zudem zusätzliche Porenstrukturen in den Elektroden erreicht werden, was zur Erhöhung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenze beiträgt [48,56]. Die Verpressung der CCM-Komponenten findet literaturseitig mit einer Bandbreite  $P_{\text{Kal}}$  von 0,5 – 10 MPa statt [48]. Dabei

nimmt die Dicke der Elektroden (je nach Komponenten und Beschichtungsart) mit höherem Pressdruck um bis zu 60 % ab [46]. Die Porosität bzw. vielmehr der Anteil an Sekundärporen, welche für den Stofftransport zur Dreiphasengrenze verantwortlich sind, nimmt ebenfalls mit steigendem Pressdruck ab. In der U-I-Kennlinie äußert sich dies durch eine Zunahme des Massentransportverlusts und einer Minderung des Arbeitsbereiches [57]. Im Umkehrschluss führt ein zu niedrig gewählter Pressdruck zu ausgeprägten Widerständen in Bezug auf Grenzschichtkontaktierung und elektrischer Leitung, sodass wiederum der Ohm'sche Verlust zunimmt [46,57]. Der Einfluss thermomechanischen Fügens kann besonders durch die Messung des elektrischen Flächenwiderstands bzw. der elektrischen Leitfähigkeit quantifiziert werden. So sind in der Arbeit von [14, pp.117] erhöhte Flächenwiderstände durch eine Temperatur- und Kalanderbehandlung der Kathoden gemessen worden.

Fügetemperatur und Pressdruck im Decalverfahren zeigen singular betrachtet keine lineare Abhängigkeit zur Leistung der PEMFC-Einzelzelle und stehen zudem unter dem Einfluss einer Interdependenz. Die Arbeit von [54] greift diese Faktoren in Verbindung mit der Fügezeit  $t_{\text{Kal}}$  auf und simuliert ein aus der Versuchsplanung resultierendes Wirkungsflächendiagramm. Dabei wird die Leistungsdichte als Zielgröße definiert und durch experimentelle Ergebnisse validiert. Der nichtlineare Zusammenhang lässt erkennen, dass bereits Fügetemperaturen unter 100 °C und größer 130 °C zu einer Abnahme der Leistungsdichte führen. Gleichzeitig besitzen die drei Hauptfaktoren ein gemeinsames Optimum von  $T_{\text{Kal}} = 97$  °C,  $P_{\text{Kal}} = 66$  kg/cm<sup>2</sup> und  $t_{\text{Kal}} = 3,56$  min, von dem aus der Pressdruck den größten Einfluss auf die Leistungsdichte ausübt. Die Studie mittels einer deskriptiven Wirkungsfläche [54] ist ein erster methodischer Ansatz, um den prozessualen Parameterraum in seinen Haupt- und Wechselwirkungen zu beschreiben. Für eine Übertragung auf die industrielle Fertigung der CCM müssten noch zwei Aspekte erfüllt werden. Zum einen sollte eine abhängige und quantitative Fertigungsvariable (z.B. der Elektrodenübertrag wie ansatzweise in [58]) definiert werden und zum anderen müsste das Modell durch zusätzliche Parameter wie z.B. der Bahngeschwindigkeit  $v_{\text{CCM}}$  erweiterbar sein. Eine Hochskalierung der CCM-Fertigung könnte dann auf Basis dieses Modells vorab bewertet werden. Die Arbeiten von [44,48] bilden dafür einen ersten Ansatz ab, indem rein qualitativ der Übertrag der Elektrode in einem kontinuierlichen Decalprozess bewertet wurde. Die optimalen Einstellungen belaufen sich dabei auf eine Produktionsgeschwindigkeit von 0,1 m/min und definierten Kalandereinstellungen von 1,0 MPa bzw. 140 °C.

#### 3.1.3. Weiterentwicklungen bestehender Fertigungsverfahren

Die CCM-basierten Fertigungsverfahren der direkten und indirekten Übertragung der Elektroden auf die Membran unterstehen einem konstanten Prozess der Weiterentwicklung. So ist das großserientechnische Optimum unter Berücksichtigung von z.B. Kosten, Leistungsdichten oder

Degradationsverhalten noch nicht ausgereizt. Im Rahmen der Literatur münden viele Arbeiten über die Weiterentwicklung der angesprochenen Verfahren letztendlich im Ziel der Senkung aktuell zu hoher Fertigungskosten der PEMFC. In der inhaltlichen Herangehensweise gibt es jedoch Unterscheidungen. Die bereits in Abschnitt 3.1.1 diskutierte Reduzierung des kostenintensiven Katalysatorgehalts um eine Größenordnung fand unter dem Effekt einer gestiegenen Platinausnutzung durch Anpassung der Dispersionskomponenten sowie -verarbeitung statt. Eine Vielzahl von Arbeitsgruppen forciert diesen Ansatz mithilfe alternativer Beschichtungsmethoden weiter. Einen guten Überblick inklusive der Diskussion jeweiliger Vor- und Nachteile bietet die Zusammenfassung von [42]. Demnach kann die Abscheidung von reinem Katalysator durch Sputtern auf die Membran zu wiederum erheblichen Reduzierungen der Beladung führen. Gemäß der Arbeit von [59] erneut um eine Größenordnung auf  $0,04 \text{ mg/cm}^2$ . Das Degradationsverhalten hinsichtlich dem Lösen und Sintern von Platin während dem Betrieb könnte jedoch mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auftreten und auch die Adhäsion der Katalysatorschicht auf der Membran ist eher gering [42]. Eine weitere Beschichtungsmethode mit einer ähnlichen Platinbeladung sieht dessen Abscheidung mittels eines doppelten Ionenstrahls vor. Beschleunigte Plasma-Ionen werden in den Verdampfungsstrahl der Platinatome eingeleitet und wirken thermisch auf die Grenzschicht zwischen Substrat und Elektrode ein [60]. Die nachträgliche Imprägnierung mit einer PFSI-Lösung verringert sogar die Zelleistung durch höhere Massentransportverluste [60]. Für einen großserientechnischen Einsatz sieht [42] diese Methode jedoch als zu komplex und in ihrer Skalierbarkeit beschränkt. Wiederum seit 2007 ist mit dem Tintenstrahlverfahren, abgeleitet aus herkömmlichen Druckern, eine neuere Methode für die Elektrodenbeschichtung aufgekommen. Dabei werden kleine Tropfen auf Bedarf durch einen Druckimpuls über eine Nadel auf das Substrat aufgetragen. Bei Platinbeladungen von  $0,02 \text{ mg/cm}^2$  kann durch die aktivere Verknüpfung der Tintenkomponenten eine deutliche Zunahme der Platinausnutzung gegenüber handgefertigten Vergleichsproben erzielt werden [61]. Und auch eine nachträgliche Imprägnierung von Elektroden mit einer PFSI-Lösung zeigt eine Verbesserung der Dreiphasengrenzschicht auf, indem sich gleichmäßig verteilte PFSI-Kanäle durch die Elektrodenschicht ausbilden [62].

Eine weitere Herangehensweise zur Senkung der Kosten erfolgt über das Ziel einer gleichbleibenden und fehlerreduzierten Ausbringungsmenge, die folglich eine Effizienzsteigerung im Fertigungsprozess herbeiführt. Zur Verbesserung des Übertrags von Elektrode auf Membran wird der Einsatz von flüssigem Stickstoff beim Abziehen der Decal angewandt [45]. Dabei kann eine Verbesserung der quantitativen Übertragsrate festgestellt werden, ohne dass der molekulare Aufbau der Membran beeinträchtigt wird. Die Vorbeschichtung von Decals mit porösem Kohlenstoff als Sollbruchschicht für den späteren Abzug von den Elektroden führt ebenfalls zu einem hochwertigen Übertrag und additiv zu einer Optimierung des Wassertransports bei hohen Stromdichten [63]. Eine Abwandlung der direkten Membranbeschichtung wird durch die Arbeit von [64] beschrieben, in der eine Vorbehandlung der Membran durch verschiedene

Quellmittel untersucht wird. Mit der Verwendung von Ethylenglykol erfährt die Membran im Moment der Tintenauftragung eine niedrigere mechanische Spannung und kann mit einer höheren Reproduzierbarkeit gefertigt werden. Ein industrieller Beitrag zur Effizienzsteigerung sieht im kontinuierlichen Fertigungsverfahren der CCM die lokale Beschichtung der Elektroden und einen alternierenden thermomechanischen Fügeschritt vor [65]. Durch eine automatische Fehlererkennung können fehlerhafte Elektrodenbereiche ausgelassen werden, sodass ausschließlich die für den Stack benötigten Gutteile produziert und Abfall vermieden wird [66]. Diese Diskussion abschließend wird die Fertigung der MEA durch [67] über ein schichtweises Aufsprühen der Elektroden als auch der PFSI-Membran auf die mechanisch stabile GDL verfolgt. Dies erlaubt deutlich reduzierte Membrandicken bis 10  $\mu\text{m}$  unter Inkaufnahme der positiven als auch negativen Begleiterscheinungen wie der Senkung der ohmschen Verluste und der Zunahme des Wasserstoffdurchtritts.

## 3.2. Methodenspezifische Grundlagen

Zur Erreichung der formulierten Zielsetzung hinsichtlich der mechanischen Charakterisierung der CCM im dynamisch-klimatischen Fertigungsumfeld, wird sich einer Kombination aus statistischer und experimenteller Methode bedient. Als bereits etablierte Methoden in der Wissenschaft werden diese hier lediglich in ihrer grundsätzlichen Funktions- oder Wirkungsweise erläutert und bilden die Basis für die im nachfolgenden Kapitel stattfindende spezifische Adaption. Die mathematische Modellierung des Zusammenhangs von Faktoren und Effekten basiert auf der Generierung von statistischen Versuchsplänen, welche in Abschnitt 3.2.1 in ihrer linearen als auch nichtlinearen Ausprägung vorgestellt werden. Die Messung der relevanten Auswirkungen erfolgt wiederum mittels einer dynamisch mechanischen Analyse die dazu in Abschnitt 3.2.2 erläutert wird.

### 3.2.1. Lineare und nichtlineare statistische Versuchsplanung

Um die Bedürfnisse von Kunden an einen niedrigen Preis, schnelle Verfügbarkeit und hohe Qualität befriedigen zu können, ist eine Versuchsplanung (engl. Design of Experiment, DOE) im industriellen Rahmen des Produktentstehungsprozesses als auch der Fertigungsabsicherung unabdingbar geworden. Durch die simultane Berücksichtigung einer Vielzahl von möglichen Faktoren ergeben sich nicht nur Erkenntnisse über deren individuellen Einfluss, sondern auch über deren gegenseitige Wechselwirkung auf eine bestimmte Zielgröße. Als methodisches Konstrukt bietet die statistische Versuchsplanung die Vorteile, dass es eine systematische Vorgehensweise darstellt, die zufällig gefundene Erkenntnisse von vornherein unterbindet und für

nachfolgende Produkte oder Projekte eine ideale Ausgangslage bildet. Im Folgenden wird auf die für diese Arbeit relevanten Grundbegriffe der vollständigen bzw. fraktionellen faktoriellen Versuchsplanung, wie Zielgrößen, Faktorstufen und Bestimmung der Signifikanz eingegangen. Sofern nicht anders gekennzeichnet, entstammen die Grundlagen der Versuchsplanung aus [68,69].

#### *Zielgrößen und Einflussgrößen:*

Das quantitative Messergebnis eines Versuchs wird als Zielgröße bezeichnet. Die Parameter, welche während dem Versuch einen Einfluss auf die Zielgröße ausüben, werden Einflussgrößen genannt und gliedern sich in Steuergrößen und Störgrößen auf. Erstere sind Größen, die kontrolliert auf einen Mittelwert mit zugehörigem Vertrauensbereich geregelt werden, während Letztere hingegen keiner Regelung unterliegen können. Diejenigen Einflussgrößen, die in einer Versuchsplanung berücksichtigt werden, werden als Faktoren bezeichnet und nehmen definierte Zustände bzw. Faktorstufen an.

#### *Bestimmung der Faktoren und Faktorstufen:*

Mithilfe detaillierter Produktkenntnisse können die vermutlich entscheidenden Faktoren zur Erreichung der Ziele aufgestellt werden. Dabei müssen diese für die nachfolgenden Versuche unabhängig voneinander regelbar sein. Die Quantifizierung der Faktoren erfolgt durch die Festlegung von Stufen. Sofern nur wenige Faktoren untersucht werden sollen, können mehr als zwei Stufen (3 oder 5) dazu genutzt werden, ein nichtlineares Verhalten der Zielgröße mit Maximum oder Minimum zu überprüfen. Die Wahl von Faktorstufen kann entweder als Erweiterung bestehender bester Stufen verstanden werden oder als Möglichkeit, Spezifikationsgrenzwerte zu definieren bzw. zu überprüfen. In jedem Fall ist eine Extrapolation der Zielwerte über die Faktorstufen hinaus nicht möglich, und die Wahl der Stufenabstände bestimmt den Effekt des Faktors und somit den erforderlichen Umfang an Versuchsmessungen.

#### *Repetition, Blockbildung und Randomisierung:*

Zur Reduzierung der Zufallsstreuung während den Versuchsmessungen kann eine Gruppierung der Versuche in Blöcken erfolgen, anhand derer die zufälligen Unterschiede (z.B. zwei verschiedene Membranchargen oder örtlich getrennte Messinstrumente) quantifiziert werden können und jede Kombination der Faktorstufen jeweils gleichmäßig berücksichtigt wird. Veränderungen am Untersuchungsgegenstand über die Zeit oder über die Anzahl der Realisierungen hinweg werden durch eine Randomisierung innerhalb der Blöcke berücksichtigt. Durch eine erhöhte Anzahl an Wiederholungsversuchen der Blöcke wird der Mittelwert der jeweiligen Faktorstufenkombinationen mit abnehmender Varianz ermittelt.

*Vollständige faktorielle und fraktionielle faktorielle Versuchspläne:*

Ein vollständiger faktorieller Versuchsplan mit  $k$  Faktoren und  $t$  Stufen enthält bei  $j$ -facher Wiederholung alle möglichen Faktorstufenkombinationen  $m$  anhand der Regel

$$m = j \cdot t^k. \quad (3.1)$$

Für einen beispielhaften Versuchsplan mit drei Faktoren und zwei Stufen ergibt sich ein Versuchsraum, dessen Eckpunkte die acht Faktorstufenkombinationen in Abbildung 3.3 darstellen. Bei der Auswertung dieses Gleichungssystems können  $2^k - 1$  Effekte berechnet werden, wovon  $k$  Effekte den Faktoren und die restlichen Effekte den Wechselwirkungen zugeordnet werden.

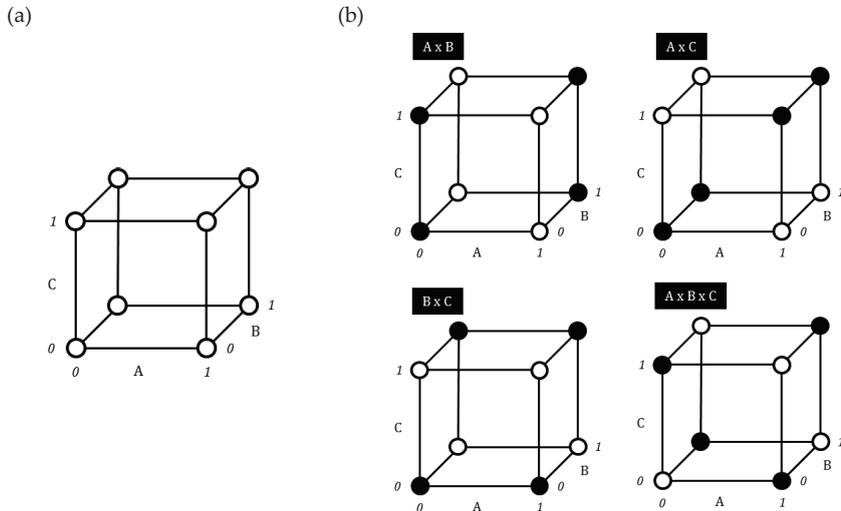


Abbildung 3.3: (a) Versuchsraum mit drei Faktoren und jeweils zwei Stufen mit Darstellung der Faktorstufenkombinationen in den Eckpunkten; (b) Wechselwirkung der Faktoren AB, AC, BC sowie ABC anhand der Verbindungslinien zwischen den schwarzen Eckpunkten

Der Effekt eines einzelnen Faktors  $i$  auf die Zielgröße mit der Faktorkombination  $y_{(k-x,i)}$  wird durch die mittlere quantifizierte Veränderung der Zielgröße beim Wechsel der Stufen  $t$  von maximalen zu minimalen Werten [69] mithilfe von

$$E_i = -\frac{1}{t^{k-1}} \cdot \left[ -\sum y_{(k-1-x,i \max)} + \sum_{i=i \min}^{i \max-1} \sum y_{(k-1-x,i)} \right] \quad (3.2)$$

z.B.

$$E_A = -\frac{1}{4} \cdot \left[ -(y_{B0,C0,A1} + y_{B0,C1,A1} + y_{B1,C0,A1} + y_{B1,C1,A1}) + (y_{B0,C0,A0} + y_{B0,C1,A0} + y_{B1,C0,A0} + y_{B1,C1,A0}) \right] \quad (3.3)$$

beschrieben. Bei der Wechselwirkung zwischen den Faktoren hängt der Effekt des einen Faktors davon ab, welchen Stufenwert der andere Faktor annimmt. Dies lässt sich am besten graphisch durch die jeweils schwarz eingezeichneten Eckpunkte für die Wechselwirkung der Faktoren AB, AC, BC sowie ABC in Abbildung 3.3(b) verdeutlichen. Die Verbindung zwischen den Eckpunkten gleicher Stufenwerte führt für die exemplarische Wechselwirkung ABC zu einem Tetraeder. Der entsprechende Effekt berechnet sich dadurch zu

$$E_{ABC} = -\frac{1}{4} \cdot [-(y_{B_0,C_0,A_1} + y_{B_1,C_0,A_0} + y_{B_0,C_1,A_0} + y_{B_1,C_1,A_1}) + (y_{B_0,C_0,A_0} + y_{B_1,C_0,A_1} + y_{B_0,C_1,A_1} + y_{B_1,C_1,A_0})] \quad (3.4)$$

Schließlich wird als die letzte Größe des Gleichungssystems mit  $m$  Faktorstufenkombinationen der Mittelwert aller Ergebnisse berechnet und gibt als eine Konstante die Lage im Versuchsraum wieder.

Oftmals ist es aus Kosten- oder Zeitgründen nicht möglich, selbst bei einer einfachen Wiederholung, die beispielsweise 64 Versuche eines sechs-faktoriellen Versuchsplans durchzuführen. Mithilfe von fraktionellen faktoriellen Versuchsplänen, sogenannten Screening-Versuchsplänen kann bereits bei Annahmen über die Beeinflussung von Zielgrößen eine erste Tendenz über die Wichtigkeit und Beeinflussungsrichtung der Faktoren getätigt werden. Dazu werden speziell höheren Wechselwirkungen neue Faktoren zugeordnet (Zuordnung  $p$ ), die ursprüngliche Anzahl an Faktorstufenkombinationen

$$m = t^{k-p} \quad (3.5)$$

jedoch beibehalten. Im obigen Beispiel mit drei Faktoren und jeweils zwei Stufen würde der Wechselwirkung ABC ein neuer Faktor D zugewiesen werden, sodass der Versuchsplan mit  $m = 2^{4-1}$  weiterhin acht Kombinationen besitzt. Dies hat zur Folge, dass nur ein  $t^p$ -Anteil eines vollständig faktoriellen Versuchsplans  $t^k$  betrachtet werden muss und jedem Effekt die Summe aus  $t^p$  Effekten zugewiesen wird. Bei dieser Vermengung von Effekten kann es während der Auswertung nicht mehr möglich sein, zwischen den einzelnen Effekten zu unterscheiden. Die Möglichkeit für Fehlentscheidungen hinsichtlich der Interpretation von entscheidenden oder nicht entscheidenden Effekten (Haupt- als auch Wechselwirkungseffekten) steigt folglich an. Die Möglichkeit fraktionelle faktorielle Versuchspläne anhand einer Auflösung als Indikation für die ungünstigste Vermengung zu klassifizieren, soll diesem Umstand Rechnung tragen. Dabei wird die Auflösung als die kleinste Anzahl an der in Wechselwirkung stehenden Faktoren mit ihren nachträglich zugeordneten Faktoren definiert. Unter Beibehaltung einer maximal möglichen Anzahl an Versuchen steigt die Vermengung von Effekten mit der Zunahme von Zuordnungen an, die wiederum immer niedrigere Wechselwirkungen miteinbeziehen. Infolge sinkt auch die Auflösung des Versuchsplans, deren Auswertung kritischer betrachtet werden

muss. Anhand der Tabelle 3.1 sollen fraktionelle faktorielle Versuchspläne mit bis zu sechs Faktoren anhand ihrer Anzahl an Zuordnungen, ihrer Auflösungen sowie Bewertungsmöglichkeit dargestellt werden.

Tabelle 3.1: Übersicht voll- und fraktionell faktorieller Versuchspläne bis sechs Faktoren und die Bewertung anhand der römisch nummerierten Auflösung

m \ k	3	4	5	6
4	2 <sup>3-1</sup> III			
8	2 <sup>3</sup> Vollfakt.	2 <sup>4-1</sup> IV	2 <sup>5-2</sup> III	2 <sup>6-3</sup> III
16		2 <sup>4</sup> Vollfakt.	2 <sup>5-1</sup> V	2 <sup>6-2</sup> IV
32			2 <sup>5</sup> Vollfakt.	2 <sup>6-1</sup> VI
64				2 <sup>6</sup> Vollfakt.

*Hypothesentest [70, pp.355]:*

Die Bewertung des Effektes von Haupt- und Wechselwirkungen eines Versuchsplans erfolgt durch einen Hypothesentest und die Berechnung der Signifikanz. Dabei gilt es, jeweils eine Nullhypothese, welche z.B. einen Erwartungswert entweder gleich oder ungleich einem Wert  $\mu_0$  entspricht, zu überprüfen. Die Nullhypothese zu verwerfen, bedeutet der gegenteiligen Hypothese zuzustimmen. Dabei ist eine quantitative Entscheidungsregel für die Diskriminierung zwischen der Null- sowie alternativen Hypothese notwendig, welche gleichzeitig fehlerhafte Entscheidungen möglichst vermeidet. Eine Nullhypothese fälschlicherweise abzulehnen, obwohl sie eigentlich wahr ist, wird als Fehler 1. Art bezeichnet und könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Stichprobe eventuell nicht der Realität entspricht. Die Teststatistik oder Prüfgröße T, als der quantitative Output der Entscheidungsregel, wird hierbei anhand des t-Tests definiert. Unter der Annahme einer Normalverteilung der Grundgesamtheit X mit unbekannter Varianz  $\hat{\sigma}^2$ , besitzt die Teststatistik T mit  $n = m-1$  Freiheitsgraden die Gleichung:

$$T = \left| \frac{\bar{X} - \mu_0}{\hat{\sigma}} \cdot \sqrt{n} \right| > t_{n-1, 1-\frac{\alpha}{2}} \quad (\text{für Ablehnung Nullhypothese}) \quad (3.6)$$

$$\text{mit } \hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}.$$

Die Freiheitsgrade verteilen sich auf Haupt- und Wechselwirkungen sowie auf den Fehler, der als Differenz zwischen den gesamten und belegten Freiheitsgraden des zugrundeliegenden Modells fungiert [69]. In der Regel wird bei Hypothesentests ein Signifikanzniveau  $\alpha$  definiert, das zum Beispiel mit  $\alpha = 0,05$  die maximal gewünschte Fehlerwahrscheinlichkeit angibt die

Nullhypothese fälschlicherweise abzulehnen. Gegenüber dem Signifikanzniveau werden auch die Prüfgrößen durch prozentuale p-Werte ausgedrückt. Diese geben die Wahrscheinlichkeit an, einen Wert der Prüfgröße zu erhalten, der betragsmäßig mindestens der gerade berechneten Prüfgröße für Haupt- bzw. Wechselwirkungen entspricht. Sofern der p-Wert  $< \alpha$ , kann die Nullhypothese verworfen werden und die Gegenhypothese wird als signifikant betrachtet. Wiederum für einen p-Wert  $> \alpha$ , kann die Nullhypothese nicht verworfen und keine weitere statistische Auswertung getätigt werden.

*Lineare und nichtlineare Regressionsmodelle:*

Ein statistischer Versuchsplan mit jeweils zwei Stufen pro Faktor führt zu einem Gleichungssystem mit linearen Abhängigkeiten der Faktoren als auch Wechselwirkungen sowie einer gemittelten Konstante als Lage im Versuchsraum. Die quantitative Abschätzung der Güte einer Anpassung der mehrfachen Regressionsgeraden an die Messergebnisse erfolgt durch die Summe der quadrierten Abweichungen mit

$$Q_{Gesamt} = Q_{Regression} + Q_{Rest} \tag{3.7}$$

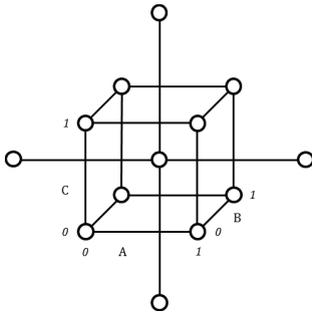
$$\sum_{i=1}^{N=n-m} (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^{N=n-m} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^{N=n-m} (y_i - \hat{y}_i)^2 \tag{3.8}$$

und soll möglichst minimal sein. Je höher der erste Anteil der berechneten Regressionsgeraden an der Gesamtsumme der quadrierten Abweichungen, desto größer ist das Bestimmtheitsmaß  $B$ , welches folglich zwischen 0 – 1 liegen muss. Die Residuen enthalten weitere Informationen über die Güte der Anpassung wie die Vereinbarkeit der Messergebnisse mit dem zugrundeliegenden mathematischen Regressionsmodell, einen möglichen Trend, eine mögliche Abhängigkeit der Standardabweichung sowie die Normalverteilung. Diese Informationen werden in der Regel durch eine graphische Darstellung überprüft. Signifikante Faktoren oder Wechselwirkungen als Ergebnis des Hypothesentests müssen von einem strikt linearen Zusammenhang zur Zielgröße getrennt werden. Lediglich die Existenz eines linearen Anteils wird dadurch gezeigt.

Im Gegensatz dazu können bereits ab drei Stufen nichtlineare Zusammenhänge mit Angaben von Minima als auch Maxima untersucht werden. Dies ist speziell dann gewünscht, wenn Zielwerte entweder minimal oder maximal ausgelegt werden sollen. Die Verteilung der Stufenwerte kann unterschiedlich erfolgen. Im zentral zusammengesetzten Versuchsplan werden einem vollständigen oder fraktionell faktoriellen Versuchsplan ab Auflösung  $V$ , ein Zentralpunkt sowie eine sternförmige Verteilung von Versuchen hinzugefügt. Abbildung 3.4(a) soll diesen Typus von Versuchsplan exemplarisch anhand von drei Faktoren zeigen. Die hinzugekommenen Stufenwerte sollten idealerweise einen orthogonalen Versuchsraum aufspannen, in dem die Einflüsse von Faktoren und Wechselwirkungen unabhängig voneinander berechnet werden können. Aus technischen oder logischen Gründen muss von der Orthogonalität oftmals

abgewichen werden, was sich in einer Verbreiterung des  $1-\alpha$  Konfidenzintervalls niederschlägt. Sofern die Stufenwerte auf die Mitten der Würfel­flächen gesetzt werden, ist der Versuchsplan flächenzentriert.

(a)



(b)

**Wechselwirkungsdiagramm Speichermodul Referenz-CCM [MPa]**

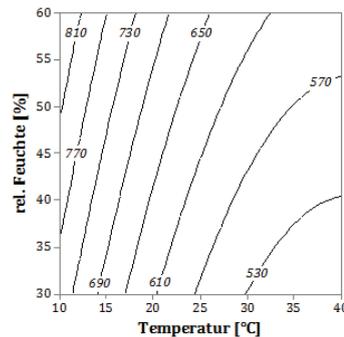


Abbildung 3.4: (a) Zentral zusammengesetzter Versuchsplan mit drei Faktoren und je zwei Stufen; (b) Wirkungsdiagramm

Bei der Auswertung nichtlinearer Versuchspläne werden beginnend bei Effekten des höchsten Grades (z.B. quadratische Effekte) über Wechselwirkungen und Effekten der Faktoren nicht-signifikante Anteile schrittweise ausgenommen. Das Resultat sind Wechselwirkungsdiagramme, wie es exemplarisch für das Speichermodul der Referenz-CCM in Abbildung 3.4(b) dargestellt wird. Die Zielgrößen werden dabei als Höhenlinien dargestellt, stehen in Abhängigkeit zweier Faktoren und können durch eine numerische Regressionsgleichung ausgedrückt werden.

### 3.2.2. Dynamisch Mechanische Analyse

Die dynamisch mechanische Analyse (DMA) erweitert die mit mechanischen Zugversuchen klassischerweise durchgeführte Polymercharakterisierung. Während ein Zugversuch bei einmalig definierten Umgebungsbedingungen stattfindet, können mit einer DMA-Messung die mechanischen Eigenschaften gleich in Relation zu einem breiten Temperatur- und Frequenzband gesetzt werden. Dazu wird eine sinusförmige Spannung als Anregungssignal auf die im Probenhalter befindliche Probe aufgebracht. Polymere reagieren durch ihr viskoelastisches Materialverhalten, simulierbar durch diverse Kombinationen idealer Federn und Dämpfer, mit einer ebenfalls sinusförmigen Verformung im Antwortsignal. Der zeitliche Verzug zwischen Anregungs- und Antwortsignal ist als Phasenverschiebung  $\delta$  definiert und in Abbildung 3.5(a) dargestellt. Schwingungen können in ein Zeigermodell umgewandelt werden (siehe hierzu [71,

pp.71]). Dabei ist das Anregungssignal zum Zeitpunkt  $t$  abhängig von der Amplitude der Spannung  $\sigma_0$  und der Winkelgeschwindigkeit  $\omega = 2\pi f$  und wird ausgedrückt durch

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t). \quad (3.9)$$

Im ideal elastischen Fall des Materialverhaltens, würde das Antwortsignal ohne zeitlichen Verzug bzw. „phasengleich“ [72, pp.236] auf das Anregungssignal reagieren. Im ideal viskosen Fall hingegen, tritt eine Phasenverschiebung von  $\pi/2$  auf und das Antwortsignal liegt „Außer-Phase“ [72]. Der viskoelastische Fall liegt zwischen den beiden idealen Zuständen, sodass das Antwortsignal mit der Amplitude der Verformung  $\varepsilon_0$  beschrieben wird durch

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \\ &= \varepsilon_0 \cdot [\sin \omega t \cdot \cos \delta + \cos \omega t \cdot \sin \delta]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Werden die Phasenverschiebungen der Phasengleich- und ungleichheit auf die Gl. 3.10 übertragen, ergibt sich im Zeigerbild ein realer Anteil des Antwortsignals mit

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \cdot \sin \delta \quad (3.11)$$

und der imaginäre Anteil des Antwortsignals mit

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \cdot \cos \delta. \quad (3.12)$$

Die Summe aus realem und imaginärem Anteil führen für das viskoelastische Antwortsignal zum komplexen Wert  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ . In der Zeigerdarstellung spannen diese ein gemeinsames rechtwinkliges Dreieck mit der Phasenverschiebung  $\delta$  auf (siehe Abbildung 3.5(b)). Ergänzend dazu kann das komplexe  $E^*$ -Modul aus dem Anregungs-, Antwortsignal und der Phasenverschiebung bestimmt werden zu einem Quotienten aus Spannungs- zu Dehnungsamplitude in Gleichung 3.13 [72] und wird als Hypotenuse im rechtwinkligen Dreieck durch Gl. 3.14 determiniert.

$$|E^*| = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (3.13)$$

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (3.14)$$

Anhand der Gl. 3.14 folgen die beiden viskoelastischen Modulanteile  $E'$  und  $E''$  sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit

$$E'(\omega) = \text{Speicherm modul} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta; \quad (3.15)$$

$$E''(\omega) = \text{Verlustmodul} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta; \quad (3.16)$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}. \quad (3.17)$$

Gemäß [72, p.237] repräsentiert das Speichermodul das Steifigkeitsverhalten von viskoelastischen Polymeren und ist proportional zur Energie, die während einer Verformung durch den Polymeraufbau gespeichert und auch wieder frei wird. Konträr dazu ist das Verlustmodul proportional zur Energie, die bei der Verformung durch z.B. dissipative Wärme verloren geht, da Kettenglieder des Polymers irreversibel aneinander abgleiten. Die konkreten thermisch- und feuchteinduzierten Veränderungen an den Polymerketten des PFSI der Brennstoffzelle schließen sich im nachfolgenden Abschnitt 3.3.1 an. Der Quotient aus beiden Moduln stellt als Verlustfaktor das Verhältnis von verlorener zu zurückgewonnener Energie innerhalb einer Periodendauer dar. Je höher der Wert, desto höher ist der Anteil an viskosem Polymerverhalten und Materialübergänge oder ein Glasübergang könnten erreicht werden. Die spezifischen Polymerübergänge werden für diese Arbeit mithilfe der lokalen Maxima im  $\tan \delta$ -Verhalten bestimmt. Um ausgehend vom prinzipiellen Funktionsprinzip der DMA eine Messreihe beginnen zu können, müssen nach [72, p.243] drei Bedingungen erfüllt sein: Zum einen muss die Amplitude der Anregungsschwingung an die mechanischen Eigenschaften der Probe angepasst sein. Die zweite Bedingung umfasst die Auswahl einer richtigen Probengeometrie, während die dritte Bedingung die Festlegung weiterer angepasster Einstellungen des Messprogramms beinhaltet. Im Kontext der Messung viskoelastischer Materialeigenschaften von PFSI-Komponenten sind in der Literatur speziell für die Probengeometrie unterschiedliche Annahmen getroffen worden. So wird zwischen den Klemmbacken der DMA-Zugereinheit ein Verhältnis von Länge zu Breite der Probe zwischen 6,0 [73]; 5,0 [74], 3,0 [72, p.258,75] und 2,0 [76] eingestellt. Für das jeweilige Geometrieverhältnis wird dabei stets angenommen, dass die Amplitude der Anregungsschwingung im durch [72] geforderten linear-viskoelastischen Verformungsbereich der PFSI-Komponente liegt.

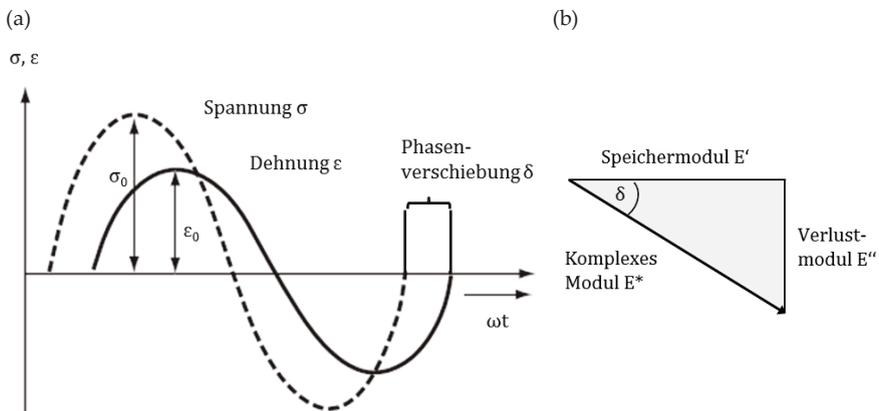


Abbildung 3.5: (a) Sinusförmige Dehnungsantwort auf eine ebenfalls sinusförmige Spannungsanregung. Aufgrund der Phasenverschiebung  $\delta \neq \pi/2$  kann von einem viskoelastischen Polymerverhalten ausgegangen werden, sodass ein (b) komplexes Modul  $E^*$  in einen realen  $E'$ - und imaginären  $E''$ -Anteil aufgeteilt werden kann [71,72]

#### 3.3. Ex-Situ Charakterisierung von CCM und PEM

Sobald eine Elektroden-Membran-Einheit gefertigt und sich im automobilen Stack im Einsatz befindet, unterliegt diese mechanischen Beanspruchungen durch hygrothermische Zyklen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des eingesetzten PFSI-Polymers bestimmen dabei deren Widerstandsfähigkeit und werden in Abschnitt 3.3.1 zunächst näher definiert. Hygrothermische Änderungen, aufzulösen in Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit, treten sowohl im Rahmen der Betriebsstrategie des Stacks als auch im Fertigungsprozess auf (siehe hierzu Abschnitt 1.1). Der durch ex-situ Messungen bestimmbare Einfluss auf die Polymereigenschaften ist Bestandteil der Diskussion in Abschnitt 3.3.2. Schließlich können mechanische Beanspruchungen im oder durch den Fertigungsprozess der CCM zu Oberflächenveränderungen führen. Eine Darstellung entsprechender Fehlerbilder ermittelt durch eine optische Charakterisierung erfolgt mit Abschnitt 3.3.3.

##### 3.3.1. Mechanische und chemische PFSI-Eigenschaften

Der chemische Aufbau – auch Konstitution genannt – von perfluorosulfoniertem Ionomer besteht aus einem hydrophoben PTFE-Grundgerüst, an welches über unterschiedlich lange Doppel-Ether-Seitenketten hydrophile Sulfonsäureendgruppen angelagert sind (vgl. Abbildung 2.4(a)). Die beteiligten Atome in diesem Makromolekül sind über kovalente Bindungen bzw. Hauptvalenzbindungen chemisch miteinander verknüpft. Weiterhin bestehen zwischen Makromolekülen des PFSI-Kunststoffs schwächer ausgeprägte physikalische Nebenvaleanzbindungen wie z.B. Dipol-Dipol-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen. Die Herstellung von PFSI Polymeren erfolgt durch die Copolymerisation eines polaren mit einem unpolaren Monomer. Die Eigenschaft von Makromolekülen, ausschließlich über Nebenvaleanzbindungen eine Verknüpfung herzustellen, führt dazu, dass PFSI keinerlei Vernetzungsgrad besitzt [77, p.35]. Er wird daher als Thermoplast klassifiziert und unterscheidet sich von Elastomeren sowie Duroplasten, welche ihrerseits einen mittleren bis starken Vernetzungsgrad aufweisen. Für die Verarbeitung von Kunststoffen besitzt der Vernetzungsgrad eine verbindliche Wirkung. So muss für Elastomere und Duroplaste eine Verarbeitung des Kunststoffs direkt bei der Herstellung im fließfähigen Zustand erfolgen [77, p.33]. Ein zweites Schmelzen und Verarbeiten würde die Zersetzung der Polymervernetzung hervorrufen. Thermoplaste hingegen besitzen die reversible Eigenschaft der Überführung in die Schmelze, sodass eine nachträgliche Verarbeitung des Kunststoffs möglich ist.

Ausgehend von der Konstitution der Makromoleküle wird deren räumliche Anordnung im Polymer über die Konformation beschrieben. Generell können sich dabei ungeordnete Knäuel,

gefaltete Ketten oder auch Helixstrukturen formieren [77, pp.38]. Im Fall von PFSI als teilkristalline Untergruppe der Thermoplaste lagern sich die Makromoleküle im Erstarrungsprozess bereichsweise dicht an und üben gegenseitig hohe Nebervalenzkräfte aus. Dieser Vorgang kann zu einer Faltung der Ketten führen und wird als Kristallisation bezeichnet [77, pp.39]. Die verbleibenden Molekülbereiche weisen demgegenüber keine regelmäßige Ordnung auf und stellen amorphe Knäuel dar. Computersimulationen von 1998 und 2001 ergeben für Nafion® eine gefaltete Konformation der Seitenketten um die Position der zweiten Ethergruppe herum [78,79]. Die bisherigen Simulationsannahmen sind nach [80] jedoch lediglich erste Versuche, Nafion® zu beschreiben, da die Mikrostruktur gemäß den Autoren noch nicht endgültig geklärt ist. Eine senkrechte Orientierung der Seitenketten zum hydrophoben PTFE-Grundgerüst wird durch [81] mittels eines Atom-Kraftfeldmodells erarbeitet. Und schließlich weisen [82] in ihrer Arbeit darauf hin, dass eine geknickte Konformation des Grundgerüsts energetisch gesehen über einer linearen Anordnung der Moleküle steht und speziell bei niedrigen Feuchten in der Membran eine besondere Rolle in der Protonenleitung einnimmt. PTFE wiederum besitzt als unpolare Thermoplast mit hohem Kristallinitätsgrad bis 95 (Vol.-%) eine durch die Größe der Flouratome bedingte Helixstruktur [83, p.398]. Unterhalb der Temperatur von 19 °C besitzt diese Helix eine triklinische Kristallstruktur, die sich oberhalb von 19°C in eine hexagonale Struktur transformiert.

Erfolgt eine Krafteinwirkung in den semikristallinen Thermoplast des PFSI, treten elastische und viskose Verformungsvorgänge in überlagerter Form auf. Die Beschreibung dieser einzelnen Vorgänge wird oftmals mit Ersatzmodellen aus Feder- und Dämpferelementen vorgenommen, von denen das Burger-Modell als Verknüpfung von Reihen- und Parallelschaltung in Abbildung 3.6, sich als besonders realitätsnah für Polymere eignet [77, p52]. Grundsätzlich wird elastisches Verhalten modellhaft durch eine Feder dargestellt und durch die im Zeitpunkt der Krafteinwirkung spontan stattfindende Streckung von Nebervalenzbindungen (Dipol-Dipol oder Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen Makromolekülen bestimmt. Um dabei die räumliche Position der Atome zu verändern, wird eine Energie benötigt, ohne die eine erneute Rückstellung der Atome in ihre ursprüngliche Stellung stattfindet. Dieses Verhalten wird auch Energieelastizität genannt [84, p.270]. Das Dämpferelement hingegen repräsentiert ein viskoses Verhalten, bei welchem ganze Polymerketten zeitverzögert aneinander abgleiten und zu einer irreversiblen Verformung führen [77, pp.54]. Die Geschwindigkeit, mit der die Ketten bis zu einer neuen Gleichgewichtslage kriechen, wird durch die Viskosität  $\eta$  und der damit zugrundeliegenden Temperatur determiniert. Je niedriger die Viskosität, desto fließfähiger die Polymerketten und somit schneller werden auch gewünschte Zielkräfte erreicht [84, p.270]. Bei semikristallinen Thermoplasten findet das Abgleiten zunächst in den amorphen Bereichen des Kunststoffes statt, da dort die Abstände der Makromoleküle größer und somit die Nebervalenzkräfte niedriger als in den kristallinen Bereichen sind. Im weiteren Verlauf orientieren sich auch

die kristallinen Bereiche an der Streckungsrichtung, bevor sie sich anschließend in verschiedene kristalline Blöcke teilen [84, p.281]. Je nach Kristallisationsgrad, dem Anteil kristallinen Volumens zum Gesamtvolumen des Polymers, wird dabei die Steifigkeit gegenüber der Verformung determiniert [77, p.40]. Im spezifischen Burger-Modell erfolgt mit der Parallelschaltung eine durch das Federelement getriebene vollständige Rückstellung der Atome bei Entlastung, die durch das Dämpferelement jedoch zeitverzögert abläuft [77, p.56].

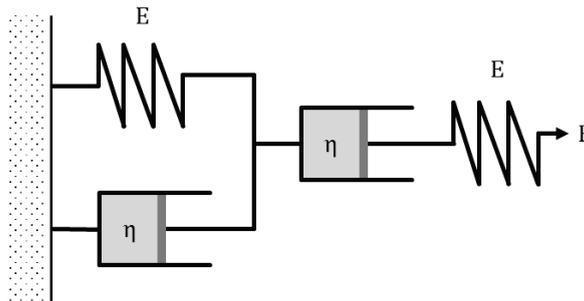


Abbildung 3.6: Das Burger-Modell als ein exemplarisches Ersatzmodell für die Beschreibung viskoelastischer Materialvorgänge (vgl. [77])

Für [77] tritt erst eine plastische Verformung von Polymeren auf, wenn die irreversible Verformung über ein Abgleiten von Ketten hinaus zu einer Trennung von kovalenten Bindungen führt und dadurch z.B. Risse oder Crazes entstehen. Ein Großteil der wissenschaftlichen Literatur jedoch beschreibt auch schon das viskose Abgleiten von Makromolekülen und deren fehlende Rückstellung als eine plastische Verformung [84, p.274].

In Summe untersteht das viskoelastische Verhalten der PFSI-Polymere nicht nur dem Einfluss der jeweiligen Konformation, sondern ist auch zeit-, klima- (hierzu siehe Abschnitt 3.3.2), und von Art und Höhe der Dehnung abhängig. So besitzen die Polymere für geringe Dehnungen ein linear viskoelastisches Verhalten, bei dem der elastische Anteil dominiert und sich demnach in proportional benötigten Kräften äußert. Über diese geringen Dehnungen hinaus nimmt der viskose Anteil zu und ein nichtlineares viskoelastisches Verhalten tritt ein. Die Bestimmung von mechanischen Kennwerten anhand des typischen Spannungs-Dehnungsdiagramms gestaltet sich dabei schwierig. In Abbildung 3.7 ist das duktile Verhalten der Spannungs-Dehnungskurve einer Membran in der ursprünglichen bzw. weiterverarbeiteten Form der CCM bei klimatischen Bedingungen von 21 °C und 50 %RH dargestellt. Anhand dieses Kurvenverlaufs ist es nicht möglich, die Streckdehnung bzw. -grenze qualitativ abzuschätzen [85]. Vielmehr wird sich in der Literatur eines Vorgehens bedient, bei dem der Schnittpunkt der Tangente im linear elastischen mit der Regressionsgerade im viskosen Dehnungsbereich den Übergang von elastischer zu plastischer Verformung definiert [76,85–87]. Für die Bestimmung der linearen Tangente bei geringen Dehnungen wird der Einfluss ungenügender Vorspannkkräfte bei der

Messung von dünnen Folien ( $< 100 \mu\text{m}$ ) versucht zu berücksichtigen. [74] wenden eine mathematische Approximation fünften Grades für den Dehnungsbereich von  $0 - 0,5 \%$  an, deren maximaler Steigungswert die Tangente determiniert. Die Autoren stellen weiterhin fest, dass die nicht näher spezifizierte CCM vor der zugrundeliegenden PEM in den plastischen Verformungsbereich übergeht und machen das anhand abnehmender Dehnungs- (Proportional Limit Length, PLL) als auch Spannungswerte (Proportional Limit Stress, PLS) fest (siehe Abbildung 3.7). Ihrer Hypothese nach könnten die bereits bei geringen Dehnungen entstehenden Deformationen bzw. Risse in den Elektrodenstrukturen sich in die Membran fortsetzen und negativ auswirken [74]. Die mechanische Verstärkung mittels einer ePTFE-Netzstruktur wirkt sich für Membranen positiv auf die benötigte Spannung bis zur Streckgrenze aus [85,88].

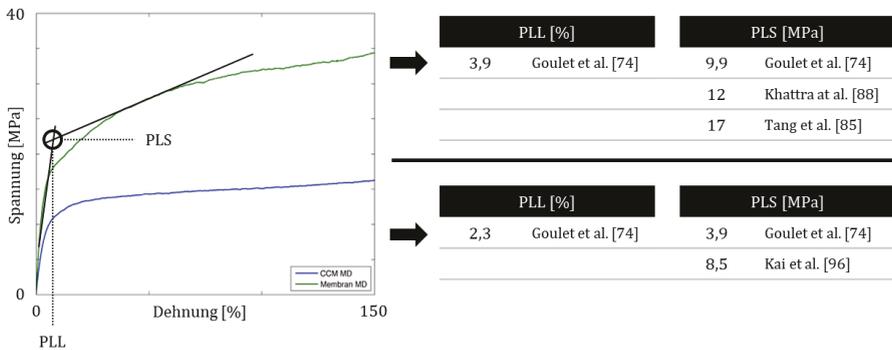


Abbildung 3.7: Spannungs-Dehnungskurve einer exemplarischen CCM/PEM. Im Übergang von elastischer zu plastischer Verformung können die mechanischen Kennwerte PLL/PLS im Schnittpunkt der jeweiligen Tangenten bestimmt werden

Eine chemische Klassifizierung von PFSI erfolgt unter anderem mittels dem Äquivalentgewicht (engl. equivalent weight, EW), bei welchem die benötigte Trockenmasse der sich wiederholenden Polymerketten pro einem Mol Sulfonsäureendgruppe bestimmt wird. Der Quotient aus Tausend zu EW wird als Ionenaustauschkapazität (Ion Exchange Capacity, IEC) bezeichnet [89], welche wiederum von der Temperatur und dem Hydratisierungsgrad abhängig ist [90]. Durch die Verwendung von PFSI-Polymeren mit niedrigem EW-Wert, kann folglich die Protonenleitfähigkeit positiv beeinflusst werden, was der zu Beginn dieser Arbeit formulierten Zielsetzung einer Leistungssteigerung der PEMFC entgegenkommt. Unter Beibehaltung einer Nafion®-ähnlichen Konstitution mit einer Doppel-Ether-Seitenkette zeigt die Zusammenstellung von [91] genau diesen Zusammenhang mittels der Zunahme des Wassergehalts. Gleichzeitig sinkt jedoch auch die benötigte Wärme für die Überführung des Polymers in die Schmelze, was durch die Autoren als eine Reduzierung der Kristallinität verstanden wird. Die erstmalige Einführung von kurzkettigem PFSI (siehe Abbildung 2.4) durch Dow Chemical und die spätere Kommerzialisierung durch Solvay und Fumatech ermöglicht die Senkung des EW-Werts bei

gleichzeitiger Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [90]. In der Übersicht von [91] lässt sich dies wiederum an vergleichsweise hohen Schmelzwärmen bzw. Kristallinitäten gegenüber langkettigem PFSI ablesen. Eine einfache Verkürzung der Seitenketten bei konstantem EW-Wert führt hingegen zu keinen eindeutigen Unterschieden im Protonen- als auch Wassertransport [90]. [91] sehen für diesen Fall eher eine Verbesserung im zeitlichen Degradationsverhalten durch ein reduziertes Anschwellen des Polymers.

#### 3.3.2. Hygrothermischer Einfluss auf mechanische Polymereigenschaften

Unter einem hygrothermischen Einfluss wird im Rahmen dieser Arbeit die Ausprägung von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit in Bezug auf die CCM-Fertigung verstanden. Im Abschnitt 1.1 sind lokale Schwankungen der beiden Faktoren in unmittelbarer Fertigungsumgebung aufgezeigt worden. Diese und auch das Temperaturprofil des prozessualen Parameterums im Fügeschritt dienen als Motivation für die nachfolgende inhaltliche Auseinandersetzung mit den jeweiligen Auswirkungen. Grundsätzlich kann für Thermoplasten festgehalten werden, dass der Abstand von Polymerketten untereinander mit der quantitativen Ausprägung von physikalischen Nebenvalenzkräften korreliert [77, p.32]. Die Möglichkeit der räumlichen Bewegung von Seitenketten und polymerem Grundgerüst wird durch die Brown'sche Molekularbewegung determiniert, welche für die nachfolgende Diskussion zunächst dem Einfluss der Temperatur untersteht. Die Einbringung von thermischer Energie bewirkt eine Erhöhung der mittleren Schwingungsamplitude bzw. Kettenabstände und somit eine Schwächung von Nebenvalenzkräften [77, p.32]. In Abhängigkeit dieser Energie können dabei in erster Instanz Änderungen der Konformation als auch weiterhin ein vollständiges Abgleiten der Polymerketten auftreten. Das spezifische thermische Polymerverhalten ist daher durch diverse Materialübergänge gekennzeichnet und kann selbst wiederum durch Änderungen an der Konstitution oder Konformation beeinflusst werden. Die Unterteilung der Materialübergänge findet anhand des Glasübergangs (engl. glass transition,  $T_G$ ) statt. Unterhalb der dafür notwendigen Temperatur treten Molekülbewegungen lediglich lokal in der Polymerkette auf. Als gamma-Übergang (engl. gamma transition,  $T_\gamma$ ) bezeichnet [71] die intramolekulare Bewegung einzelner Kettenmitglieder durch Abstands- oder Rotationsänderungen. Können sich aufgrund ausreichender thermischer Energieeinbringung mehrere Moleküle des Polymergrundgerüsts oder auch ganze Seitenketten in Bewegung versetzen, wird von einem beta-Übergang (engl. beta transition,  $T_\beta$ ) gesprochen [71, pp.101]. Dieser wird weiterhin als Aktivierungsübergang für Vorgänge wie Verformung, Fließen und Kriechen sowie Festphasenreaktionen angesehen. Mit der weiteren Erhöhung der Temperatur findet schließlich der Glasübergang  $T_G$  statt, welcher häufig auch als alpha-Übergang (engl. alpha transition,  $T_\alpha$ ) bezeichnet wird. Die Nebenvalenzkräfte amorpher Polymerbereiche sind dabei so schwach ausgebildet, dass ein Erweichen bzw.

ein Abgleiten von amorphen Kettensegmenten stattfindet. Der Thermoplast geht in einen thermoelastischen Zustand über und verliert an Steifigkeit [77, p.50]. Bei semikristallinen Polymeren verhelfen die hohen Bindungskräfte in den kristallinen Bereichen zu einer erhöhten Steifigkeit über den amorphen Glasübergang hinaus. Erst mit dem Erreichen der Kristallitschmelztemperatur (engl. melting point,  $T_m$ ) wird die Molekularbewegung so hoch, dass auch die kristallinen Segmente aneinander abgleiten und das Polymer unmittelbar in einen fließenden Zustand übergeht [77, p.51]. Ein zunehmender Grad an Kristallinität bestimmt insgesamt zwei Eigenschaften des Polymers. Zum einen nimmt der Verlust an Steifigkeit im amorphen Glasübergang ab [71] und zum anderen besitzt ein zu 100% kristalliner Kunststoff keine amorphe Phase mehr, welche bei Temperaturen unter  $T_m$  einen Vorgang des Abgleitens durchlaufen könnte. Ein Glasübergang würde demnach nicht auftreten [71].

Vor diesem allgemeinen Hintergrund der thermischen Materialübergänge für semikristalline Thermoplaste sind auch die für die PEMFC relevanten perfluorsulfonierten Ionomere eingeordnet und später intensiv um die Fragestellung hinsichtlich dem Einfluss relativer Luftfeuchten ergänzt worden. [92] sind eine der ersten Autorengruppen, welche mittels dynamisch mechanischer Experimente (Torsionspendel) Materialübergänge für Nafion EW 1365 in einem Temperaturband von -150 bis 250°C aufzeigen. Dabei weisen sie drei spezifische Temperaturbereiche aus, ohne weiter auf die dort stattfindenden strukturellen Änderungen des Ionomers einzugehen. Der Glasübergang für Nafion-Salze wird bei Temperaturen um + 210°C ausgemacht und zeigt hinsichtlich der Größe der verschiedenen untersuchten Salz-Ionen ein proportional inverses Verhalten. Ein beta- bzw. gamma-Übergang wird bei Temperaturen um + 150°C bzw. - 110°C gemessen, wobei letzterer einem Materialübergang von reinem Polytetrafluorethylen zugeordnet ist [92]. Nafion im ionisierten H<sup>+</sup>-Zustand und einem EW von 1155, zeigt veränderte thermodynamische Materialeigenschaften auf. So verschieben sich der alpha-, beta- sowie gamma-Übergang respektive auf rund + 110°C, + 20°C sowie - 120°C [92,93]. Während im Glasübergang bei über + 100°C eine Destabilisierung der Nebervalenzbindungen von hydrophilen Sulfonsäureendgruppen und damit eine Bewegung der Seitenketten und des Grundgerüsts stattfindet, erfolgen im beta-Übergang Relaxationsvorgänge in den nichtionischen Teflon-haltigen Kettensegmenten [73,80]. Die Aufweitung der PTFE-Helix von einer triklinen Kristallstruktur zu einer hexagonalen Struktur findet dazu im Bereich von 19°C statt [83]. [94] gehen in ihren Untersuchungen von Nafion 115 sogar davon aus, dass Grundgerüst und Seitenketten jeweils getrennte beta-Übergänge  $\beta'$  und  $\beta''$  aufweisen. Durch die kovalente Bindung zwischen den Polymerkomponenten und den ähnlichen Übergangstemperaturen wird der gemeinsame beta-Übergang jedoch durch die geringste Dynamik der jeweiligen Bewegungsvorgänge determiniert, sodass der beta-Übergang des Hauptgerüsts  $\beta'$  als ausschlaggebend gilt [94]. Im gamma-Übergang von Nafion im H<sup>+</sup>-Zustand werden schließlich kurzreichende Materialbewegungen in den Teflon-haltigen Kettensegmenten angenommen. Die verschiedenen Varianten von Nafion hinsichtlich Konstitution und Konformation ergeben eine Abhängigkeit für den

Glasübergang. So wird der alpha-Übergang bei höheren Äquivalentgewichten (EW) und der damit einhergehenden Zunahme der Kristallinität unter abnehmenden Temperaturen gemessen [91]. Der Wechsel von langkettigem zu kurzkettigem Ionomer führt unter Annahme eines vergleichbaren EW-Quotienten wiederum zu einer Zunahme der Glasübergangstemperatur und der Kristallinität [91,95].

Die Konstitution von PFSI und ihre Verwendung als ionisches Leitersystem für Wasserstoff im klimatisch-dynamischen Betriebsfeld von Brennstoffzellen, führten sehr bald dazu, den Einfluss von relativer Feuchte der Eduktgase singularär als auch interdependent mit der Temperatur auf die physikalischen Materialeigenschaften zu untersuchen. Dabei werden für die Elastizitätsmoduln von Nafion-Membranen eine jeweils nichtlineare Abhängigkeit hinsichtlich der Temperatur sowie der relativen Feuchte festgestellt [73,74,96,97]. Für niedrige Temperaturen besitzt Wasser eine plastifizierende Wirkung auf die Polymerketten, während für höhere Temperaturen vielmehr eine versteifende Wirkung beobachtet werden kann. Unklarheit herrscht in der Literatur darüber, wie hoch die Grenztemperatur sowie der Grenzgehalt an Wasser im Polymer sein muss, um zwischen diesen Effekten zu differenzieren. Für Nafion 117 EW ( $1100\text{gmol}^{-1}$  im  $\text{H}^+$ -Zustand) erfasst eine Studie von [73] das thermische Verhalten des Speichermoduls in zusätzlicher Abhängigkeit der relativen Feuchte mittels dynamisch mechanischer Analyse (siehe Abbildung 3.8). Dabei kann zwischen Raumtemperatur und  $50^\circ\text{C}$  eine Abnahme des Speichermoduls mit Zunahme der Temperatur als auch der relativen Feuchte festgestellt werden. Für Temperaturen  $>70^\circ\text{C}$  wirkt sich Wasser zunächst positiv aus und führt erst bei höheren Wassergehalten zu einer erneuten Senkung des Speichermoduls. Dabei genügen bei exemplarischen  $75^\circ\text{C}$  bereits rund 2% relativer Feuchte, um einen Sprung und ein neues Maximum im Speichermodul zu erreichen. Das Maximum für noch höhere Temperaturen verschiebt sich auf ebenfalls steigende relativen Feuchten [73].

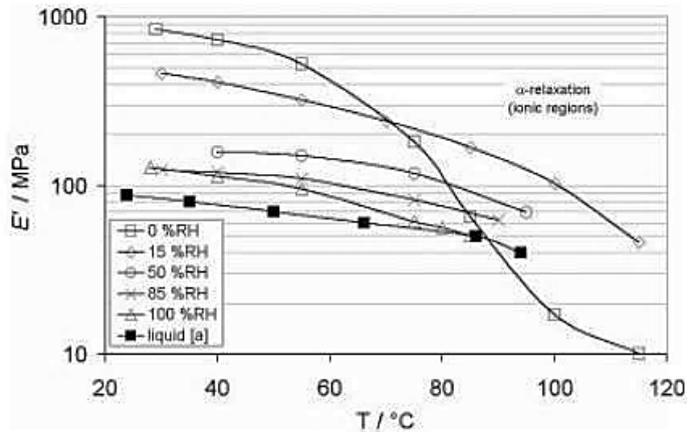


Abbildung 3.8: Speichermodul  $E'$  von Nafion 117 über Temperatur und in Abhängigkeit relativer Feuchten [73] (Reprinted by permission from John Wiley & Sons, Inc: J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2005, Bauer et al.)

Weitere Studien zur Bestimmung des Wassereinflusses auf die Mechanik von Nafion-Membranen sehen einen verstärkenden Effekt der relativen Feuchte bereits ab 40°C, welche dafür bis 70°C auf einen Wert von knapp 3% angestiegen sein muss [80] bzw. einen grundsätzlich positiven Einfluss von Wasser erst ab 80°C [40,96]. Durch die Aufnahme von Wassermolekülen und der Formierung von stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sulfonsäureendgruppen [73] wird einer Änderung der Entropie im Sinne einer Veränderung von Clustern aktiver Gruppen entgegengewirkt [73,80,98]. Je höher dabei die thermische Anregung, desto höher der Bedarf an zunächst verstärkend wirkenden Wassermolekülen. Darüber hinausgehende Mengen an Wassermolekülen führen dagegen zu flexiblen Bindungen zwischen aktiven Endgruppen und somit zu einer Plastifizierung des Ionomers [87,99]. Ferner durchläuft Nafion N1100 in einer Studie von [80] einen weiteren Materialübergang für noch höhere relative Feuchten, bei dem die Endgruppen räumlich so stark anwachsen, dass sie zu einer Krümmung der gesamten Polymerkette führen und ein erneut mechanisch verstärkender Effekt ausgeübt wird. Die Autoren erstellen daraus in Summe ein Phasendiagramm in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchtigkeit. Für Nafion 115 konnte eine diesbezügliche Grenzfeuchte > 65% bei 80°C bestimmt werden, ab welcher die Krümmung der Polymerketten der Verschiebung von Kettensegmenten entgegen gewirkt wird [94]. Eine Studie, welche sich additiv zu [80] und [94] mit dem „sphärischen Clustermodell“ als Grundannahme über die Mikrostruktur von Nafion bedient [100], quantifiziert den Wandel der Wasseraufnahme anhand der Perkolationstheorie. Danach beginnt bei 20°C und Membranen mit einer Porengrößenverteilung ähnlich der von Nafion 117 eine Kapillarkondensation von Wasser erst ab einer relativen Feuchte von 37% und tritt zuerst in den kleinsten Poren von 1,05nm Radius auf. Für

niedrigere Feuchten oder größere Porenradien werden die Wassermoleküle an den Porenwänden adsorbiert und bilden einen Dünnschichtfilm [101]. Die Schwierigkeit, allgemeingültige Grenzwerte für den Einfluss der Feuchte auf Nafion-Membranen zu bestimmen, liegt insgesamt an den unterschiedlichen ePTFE-verstärkten bzw. -unverstärkten Nafion-Systemen der Studien, den nicht einheitlichen Äquivalentgewichten und Abständen der Feuchte- und Temperaturmesspunkte sowie der ungleichmäßigen Konditionierung vor den jeweiligen Messreihen.

Der zuvor erläuterte alpha- bzw. Glasübergang von Nafion unterliegt ebenfalls dem Einfluss von Wasser, dessen Interpretation in der Literatur jedoch eine unterschiedliche Auslegung erfährt. So gehen [76,87,102] aufgrund der erhöhten Flexibilität der Sulfonsäurebindungen von einer Abnahme der Glasübergangstemperatur aus. Da speziell letztere Autorengruppe feuchtere regulierte Messungen für Nafion 112 basierte Proben bis lediglich 100°C durchführen konnte, basiert diese Einschätzung jedoch auf dem Vergleich von Start- und nicht wie üblich lokalen Maxima der Verlustfaktorkurve  $\tan \delta$  aus DMA Experimenten. [73] messen hingegen bereits bei einer Zunahme bis < 15% relativer Feuchte einen Anstieg des alpha-Übergangs von 95°C auf > 120°C und liegen damit im oberen Bereich der in der Literatur gemessenen Temperaturspanne bis 140°C des Glasübergangs von Nafion. Die Temperatur des beta-Übergangs von Nafion-H<sup>+</sup> sinkt durch die Absorption von Wasser ab und strebt dem gamma-Übergang bei - 100°C entgegen [92]. Schließlich führt die Aufnahme von Wassermolekülen bis und über eine theoretische Perkulationsgrenze hinaus zu einer unilateralen Ausdehnung der Membran. Dieser Vorgang des Schwellens ist der dominante Faktor in der Ausbildung von mechanischen Spannungen im Betrieb von PEMFC [85]. Die Verwendung von ePTFE in Membranen ist dabei ein wirkungsvolles Mittel zur Senkung diesbezüglicher Spannungen und soll durch die in Abbildung 3.9 dargestellten Dimensionsänderungen einer un- sowie verstärkten Membran verdeutlicht werden. Die Ausdehnung in Maschinenrichtung (Machine Direction, engl. MD) ist für die verstärkte Gore Select Membran bei allen Temperaturen nahezu proportional zur Steigerung der relativen Feuchte und somit temperaturunabhängig. Mit einer absoluten Ausdehnung von rund 2% beträgt diese zudem lediglich ein Fünftel der Dehnung unverstärkter Nafion-112 Membran [85] oder Nafion-211 Membran [103]. Letztere zeigen demgegenüber speziell ab einer relativen Feuchte von 70% einen erhöhten Anstieg der Ausdehnung bis > 10% bei einer Temperatur von 85°C [87,103] (siehe auch [40] für Nafion NR-111). Die Ausdehnung unverstärkter Nafion-Membranen ist temperaturabhängig und weist ab dem Maximum des Speichermoduls (für geringe Anzahl an Wassermolekülen, siehe oben) bis 70% relativer Feuchte ein lineares Verhalten auf. Darüber hinaus findet ein signifikantes Schwellen des Polymers statt [73].

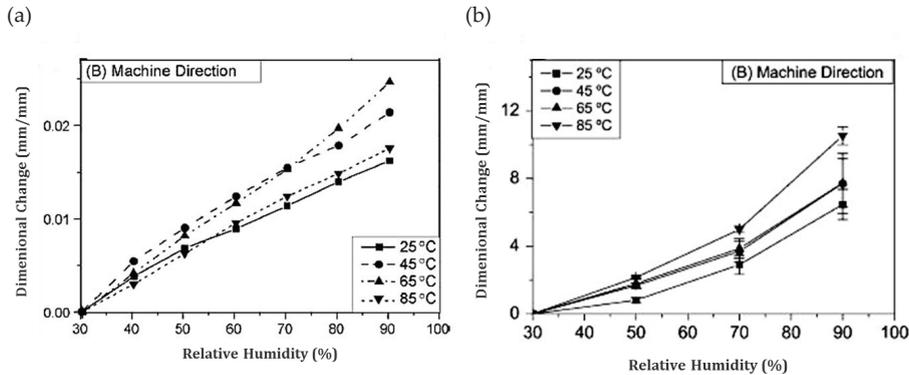


Abbildung 3.9: (a) Verformung einer (ePTFE-verstärkten) Gore Select Membran in Maschinenrichtung und Abhängigkeit der relativen Feuchte bei Isothermen bis 85 °C [85] (Reprinted from Journal of Power Sources, Vol 175, Tang et al., “Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells”, p. 817–825, 2008, with permission from Elsevier); (b) Verformung einer unverstärkten Nafion-112 in Maschinenrichtung und Abhängigkeit der relativen Feuchte bei Isothermen bis 85 °C [87] (Reprinted from Materials Science and Engineering: A, Vol 425, Tang et al., An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane, p. 297–304, 2006, with permission from Elsevier)

Die Einflüsse von relativer Feuchte im singulären Modus als auch im Modus der Wechselwirkung mit der Temperatur beziehen sich literaturseitig überwiegend auf die physikalischen Materialeigenschaften von Membran-Systemen der Brennstoffzelle. Doch auch die Untersuchung von darauf aufbauenden CCM-Systemen ist mittlerweile ein diskutiertes Themengebiet der Literatur geworden. So prüfen [74] mithilfe von DMA-Messungen diverse mechanische Eigenschaften einer bei Ballard Power Systems Inc. hergestellten CCM. Diese weist mit einem alpha-Übergang von  $91 \pm 2^\circ\text{C}$  keine durch den Herstellungsprozess induzierte Materialänderung gegenüber der ursprünglichen Membran auf. Änderungen an Temperatur und relativer Feuchte erwirken ein jeweils nichtlineares und negatives Verhalten des Elastizitätsmoduls. In Wechselwirkung von hoher Temperatur  $70^\circ\text{C}$  und einer relativen Feuchte von 90%, ist ein plastifizierender Effekt der CCM gegenüber dem Ausgangszustand von  $23^\circ\text{C}$  und 50% relativer Feuchte ersichtlich [74]. Da Feuchten  $< 50\%$  nicht betrachtet wurden, korreliert diese Aussage mit Erkenntnissen der Membranversuche, jedoch fehlen die entscheidenden Informationen über das mechanische Verhalten bei sehr geringen Feuchten (siehe Abbildung 3.8). Die Studie von [96] basiert auf einer mit unverstärkter NR-211 Membran gefertigten CCM und bestätigt die nicht-lineare Abnahme des Elastizitätsmoduls im Bereich von  $23^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$  bzw. 20% - 80% relativer Feuchte. Für Temperaturen  $> 80^\circ\text{C}$  kann hingegen ein unabhängiger Einfluss der relativen Feuchte auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden, da die Elektrodenschichten eine weitere Ausdehnung der Membran limitieren [96].

#### 3.3.3. Fehlerbilder der CCM induziert durch den Fertigungsprozess

Die Erreichung wettbewerbsfähiger Kosten für die Brennstoffzelle umfasst unter anderem die CCM-Fertigung mit den Prämissen einer hohen quantitativen Ausbringung bei möglichst geringem Ausschuss und dem dafür minimal notwendigen Anlagen- sowie Humankapital. Für diesen Abschnitt der Arbeit stehen daher der großserientechnische Fertigungsprozess und die resultierende Qualität der CCM im Fokus der Diskussion. Eine Studie von [16] versucht im Rahmen des Qualitätsmanagements der CCM-Fertigung von Ion Power Inc., mögliche Fehlerbilder als Ursachen für einen spezifischen Wirkungsmechanismus auf Zielgrößen wie Leistung oder Langlebigkeit zu beziehen. Diese sehr umfassende Übersicht bezieht die Agglomeration von Katalysatorpartikeln oder eine uniaxiale Elektrodenausrichtung im Prozess der Elektrodenbeschichtung auf Fehlermöglichkeiten im Sprüh- oder Rakelvorgang mit ein. Des Weiteren können zu niedrige Übertragstemperaturen oder -drücke der Delamination von Elektroden und Polymermembran zuträglich sein, sodass in Folge ein erhöhter Leitungswiderstand von Elektronen die elektrische Leistung der Zelle reduziert. Ausgehend von der Aufstellung möglicher kausaler Zusammenhänge schafft es der Autor jedoch nicht einen experimentellen Beweis darzulegen, sodass diese Zusammenhänge lediglich als Hypothesen betrachtet werden. Ein Fehlerbild, welches jedoch speziell im Rahmen dieser Arbeit intensiver diskutiert werden soll, sind Rissstrukturen in der Elektrodenoberfläche. Nicht angepasste Faktoren wie Temperatur oder Durchlaufgeschwindigkeit in der Trocknungsstrecke der Elektrodenbeschichtung könnten neben einer zu hohen geometrischen Verformung im elektrochemischen Betrieb der CCM eine der Ursachen für dieses Fehlerbild darstellen [16]. Des Weiteren weist die poröse Elektrodenstruktur mit einem geringen Anteil an vernetzendem Polymer und einem hohen Anteil an Kohlenstoff eine geringe Flexibilität bzw. höhere Sprödigkeit gegenüber der überwiegend ionomerhaltigen Membran auf [96]. Die Messung der mechanischen Eigenschaften der Elektroden ohne ein Substrat als Stützsicht und nicht im bereits übertragenen Zustand der CCM konnte erst in jüngster Zeit über ein neues Verfahren bei Temperaturen  $< 0^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden [104]. Eine über die Streckgrenze der reinen Elektrodenstruktur hinausgehende mechanische Belastung im Fertigungsprozess führt dazu, dass diese der Verformung der Membran nicht weiter folgen kann und Risse ausbildet [16,74,96]. Mit Zunahme der Dehnung von 0,07 über 0,1 und 0,5 auf 1,0 steigt für eine CCM auf Basis von Nafion NR-211 sowohl die in Abbildung 3.10 dargestellte Anzahl als auch die Tiefe der Risse in Richtung der Membran [96]. Die Autoren bestimmen weiterhin mit der Dehnung von rund 0,07 den für in MD gültigen Grenzwert für eine rissfreie Beobachtung der Elektrodenoberfläche. Dieser nimmt bei Zunahme der Temperatur auf  $> 60^{\circ}\text{C}$  einen Wert von rund 0,04 an. Der Einfluss der relativen Feuchte zeigt im gesamten Temperaturbereich keinen eindeutigen Trend. Offen bleibt zudem die Frage, ob die Rissbildung sich bereits bei diesen oder noch höheren Dehnungen in die Membran fortsetzen könnte. Die benötigte Kraft für die Initiierung sowie das Wachstum von

Rissen in Schichtdickenrichtung kann durch [105] zumindest für reine Nafion NRE-211 Membran bereits quantifiziert werden. So muss bei Umgebungsbedingungen von 25°C und 50% relativer Feuchte eine initiale Energie von 328,3J über den Materialquerschnitt aufgewendet werden, während sich anschließend der Widerstand gegen eine Rissfortsetzung auf 3969MPa beläuft. Höhere Temperaturen bis 80°C wirken sich verstärkend auf die Initiierung und schwächend auf die Fortsetzung aus [105].

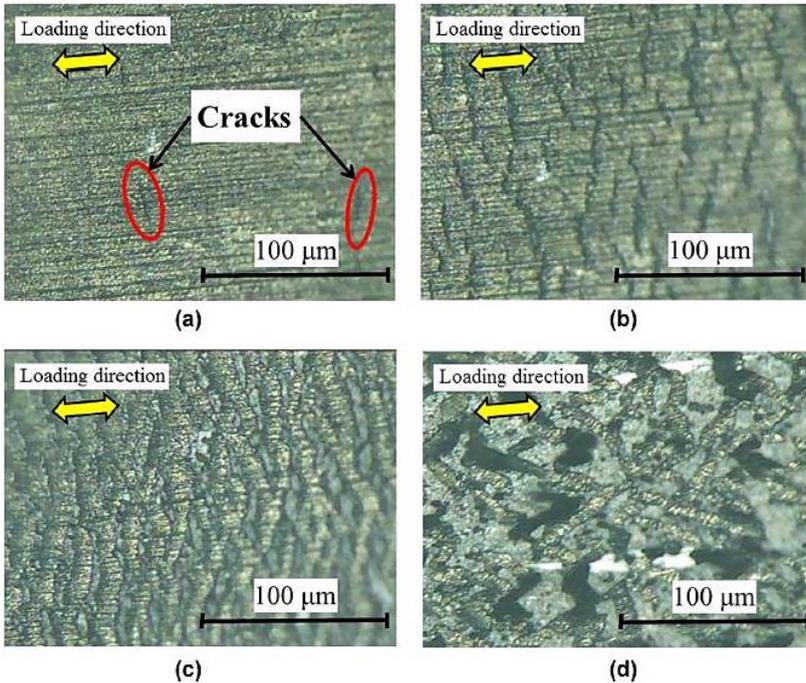


Abbildung 3.10: Darstellung einer Elektrodenoberfläche bei Raumbedingungen 25°C und 50% relativer Feuchte mit Dehnung (a)  $\epsilon = 0,07$ , (b)  $\epsilon = 0,1$ , (c)  $\epsilon = 0,5$  und (d)  $\epsilon = 1,0$  [96]

Ein Zugewinn an Informationen wird mit der quantitativen Analyse von Rissbildern erbracht. Dazu verwenden [106] eine Bildverarbeitungsprozedur, in welcher die Zwischenschritte der Grenzwertberechnung von Grauwerten und die Binarisierung integriert, jedoch für Elektroden von Direktmethanol-Brennstoffzellen in Abhängigkeit der Methanolkonzentration angewendet werden. Eine für die PEMFC direktbeschichtete CCM basierend auf einer Nafion-212 Membranen zeigt bei Raumtemperatur einen positiven Trend der quantitativ berechneten Rissflächen unter Zunahme der Dehnung um jeweils 0,5. So stieg der Anteil von rund 7,8% bei Start 0,5 auf 13,4%, 22,5% sowie 33,4% bis Dehnungsende 2,0 [107].

Eine Herausforderung der großserientechnischen Fertigung wird zukünftig sein, Fehlerbilder der Halbzeuge oder auch induzierte Fehler durch die weiteren Prozessschritte zuverlässig, nichtzerstörend und mit einer hohen Geschwindigkeit zu erfassen. Optische Kamerasysteme sind eine gängige Methode, könnten jedoch möglicherweise um weitere Methoden der optischen Reflektometrie sowie der Infrarot Thermographie ergänzt werden [108,109].

#### 3.4. In-Situ Charakterisierung der CCM

Neben der Ex-Situ Charakterisierung von Membran und CCM, welche als Überprüfung der erforderlichen Fertigungsqualität oder zur Detektion möglicher Fehlerbilder dient, bildet die In-Situ Charakterisierung eine Möglichkeit ab, vorab gesetzte Anforderungen an Leistung, Langlebigkeit oder Belastbarkeit zu überwachen. Auch der Aufbau von grundlegendem Verständnis über die Auswirkung von Qualitätsabweichungen oder Fehlerbildern erfolgt mit dem Testen der Komponenten im elektrochemischen Betrieb. Unabhängig vom Qualitätszustand der CCM treten dabei Degradationsmechanismen in der Membran und an den Elektroden auf, welche in Abschnitt 3.4.1 grundlegend erläutert werden. Die Möglichkeiten der individuellen Akzentuierung einzelner Degradationsmechanismen fließen in die Betrachtung mit ein. Eine spezifische Darstellung der Auswirkung von für diese Arbeit relevanten Rissstrukturen in Elektrodenschichten erfolgt anschließend in Abschnitt 3.4.2.

##### 3.4.1. Grundlegende Degradationsmechanismen der CCM

Die Degradation der PEMFC findet im automobilen Betrieb in allen beteiligten Komponenten wie Membran, Elektroden, GDL sowie Bipolarplatten statt und kann eine interdependente Abhängigkeit aufweisen. Die Reduzierung der hydrophoben Eigenschaft der GDL durch den Verlust des PTFE-Anteils sowie Veränderungen in der Faserstruktur und MPL aufgrund von Kohlenstoffkorrosion, Gefrierzyklen und Spanndruck der Einzelzellen im Stack sind Hauptauswirkungen einer GDL Degradation ([110, p.237] und entsprechende Sekundärliteratur). Die Wahl des Werkstoffs der Bipolarplatten, zum Beispiel Graphit oder metallische Legierungen, bedingt weiterhin die Leistungsfähigkeit der PEMFC. Speziell die Korrosion letzteren Werkstoffes kann zu einer Lösung von Kationen wie  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  oder  $\text{Ni}^{2+}$  führen ([111,112] und entsprechende Sekundärliteratur) und verstärkt auf die elektrochemische Degradation der Membran wirken. Eine detaillierte Erläuterung der Degradationsmechanismen für die PEM als auch Elektrodenstrukturen soll hingegen mithilfe von Tabelle 3.2 erfolgen. Deren zugrundeliegenden Informationen sind den Arbeiten von [39,97,111,113] entnommen. Die auftretenden Formen der Degradation besitzen jeweils einen spezifischen Wirkungsmechanismus und führen zu Effekten der

Leistungsabnahme oder dem Versagen der CCM. Zur isolierten Beurteilung einer jeweiligen Degradationsform werden in der Literatur beschleunigt wirkende Testverfahren eingesetzt, die Umfang und Kosten der Experimente signifikant mindern. Deren hohe Quantität kann lediglich exemplarisch zitiert werden.

### 3. Stand der Technik

Tabelle 3.2: Übersicht über relevante Degradationsformen in Membran und Elektrodensystemen der PEMFC

Membran	Beschleunigte Testverfahren	
Form der Degradation	Wirkungsmechanismus	Auswirkung
Mechanisch	Mechanische Eigenschaften der CCM wie Elastizitätsmodul, Längenänderung und Schwellverhalten sind temperatur- und feuchteabhängig. Änderungen von Feuchte und Temperatur im Fahrzyklus bewirken die Ausbildung mechanischer Spannungen. Abdichtung der CCM, angrenzende Struktur der Bipolarplatten (Steg oder Kanal) sowie Qualität der Fertigung führen zu einer ungleichmäßigen Spannungsverteilung	Entstehung und Wachstum von Rissen in Elektrodensstrukturen und Membran. Zunahme der Gaspermeabilität (gegen Ende des Tests) und letztendlich die exotherme Bildung von Nadellöchern in CCM
Chemisch/ Elektrochemisch	Bildung von oxidativ wirkenden Radikalen (OH; OOH; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) an Platin-katalysator der Anode/Kathode/Membran oder an gelbsten metallischen Kationen der Bipolarplatten. Abspaltung von Flourkohlenwasserstoffen der Hauptkette im feuchten Zustand bzw. Abspaltung aktiver Sulfonsäuregruppen der Seitenkette im trockenem Zustand der CCM.	Permeationsrate [114]: Zyklierung zwischen 0% (8min) und 100% relativer Feuchte (2min) bei 90°C bis signifikante Gaspermeation Lastfreier Potentialzustand (OCV) bei konstanten Temperaturen und relativen Feuchten mit Messung der Potentialabnahme in $\mu\text{V/h}$ : (US DOE 2012): OCV bei 90°C und 30% relative Feuchte am Gas einlass von Kathode und Anode bis Potentialverlust $\geq 20\%$
Elektroden	Beschleunigte Testverfahren	
Form der Degradation	Wirkungsmechanismus	Auswirkung
Kohlenstoffkorrosion	Ungleichmäßige Wasserstoffverteilung auf Anoden im Start-Stopp Vorgang (sehr niedriger Betriebslastfall) führt zu Potentialspitzen bis 1,5V auf Kathodenseite. Eisbildung bei Tieftemperaturen verschärft die Wirkung durch mögliche Blockage der Gaskanäle.	Korrosion des Kohlenstoffs unter Freigabe von Kohlendioxid. Veränderung der Elektrodenschichtdicke und Auflösung der Katalysatorpartikel.
Katalysatorauflösung	Sauerstoffpassivierung von Platinatomen mit stattfindendem Platzwechsel an äußerster atomarer Grenzfläche bis $< 1,2\text{V}$ . Mithilfe von Wasserstoff erfolgt eine Auflösung oxidierter Platinatome in der Ionomerphase. Ablagerung auf größeren Platinokolloiden (Ostwald-Reifung) oder Einlagerung in Grenzschicht PEM/Elektrode.	Start-Stopp Zyklen mit vollbefeuchteten und umgebungsfeuchten Gasen an Anodeneinlass [115]: Start/Stopp bei Erreichung von 0,1 V/0,9 V in 65°C Umgebung Potentialzyklen bis $\leq 1,2\text{V}$ bei konstanter Temperatur und relativer Feuchte bis ECSA-Verlust $>$ Grenzwert: [116]: Potentialzyklen zwischen 0,87 – 1,2 V bei Temperaturen von 40 – 80°C

Um das vorzeitige mechanische Versagen der CCM zu verhindern, ist eine Anpassung der Zellkomponenten hinsichtlich der Gleichverteilung von Gasen durch die Kanalstruktur der Bipolarplatte hinsichtlich dem Abdichtungsmaterial der CCM oder dem Einsatz ePTFE-verstärkter Membran sinnvoll [39,111]. Die stärkere Pressung der CCM mit der Gasdiffusionslage führt zu einem höheren Widerstand gegen das Abgleiten an den Grenzflächen durch Feuchte- und Temperaturwechsel und folglich zu einer Reduzierung der Rissentstehung [117]. Der Zusatz von Additiven wie Cer oder Mangan [118] bzw. Edelmetallen wie Platin oder Iridium [119] in die Membran ermöglicht deren bevorzugte Reaktion mit freien Radikalen, die somit nicht zu einer chemischen Degradation der Membran beitragen können.

#### 3.4.2. Auswirkung von Rissstrukturen in Elektroden auf das Betriebsverhalten

Rissstrukturen in Elektroden der CCM führen zu einer ambivalenten Bewertung innerhalb der Literatur. Dabei werden deren Einflüsse auf die elektrochemische Leistung von Einzelzellen im Betrieb zunächst als positiv angesehen. [120] betrachtet rissstrukturierte Elektroden als eine zusätzliche Möglichkeit des passiven Wassermanagements für die Brennstoffzelle. Im Zustand geringer relativer Feuchten findet an den Flanken der Risse eine erleichterte Stoffdiffusion statt. Speziell bei hohen Stromdichten wirkt sich dies reduzierend auf die Stoffbarriere aus. Dabei dienen dem Autor nach Risse als eine Art Sammelstellen für entstehendes Produktwasser. Der Theorie der Punktperkolation folgend, bilden sich zu Beginn verstärkt Tröpfchen an den Rissflanken. Diese nehmen in ihrer Größe zu und vereinigen sich mit Tröpfchen der gegenüberliegenden Rissflanken. Es entstehen lokale mikrometrische Wasserdomeänen in den Rissen und eine von Wassertropfen befreite restliche Elektrodenfläche. Bei Testbedingungen von 30°C, 70% relativer Feuchte und einer Betriebsspannung von 500mV, erzielte eine mit Elektrodenrisen versehene CCM-Probe eine Leistungssteigerung von + 14% gegenüber einer nicht veränderten Referenzprobe [120]. Rissstrukturen in Elektroden als ein „nützliches Werkzeug“ für spezifische Ziele anzusehen, wird auch durch eine Studie von [107] nachgewiesen. Eine CCM auf Nafion-212 Basis zeigt durch die gezielte Dehnung um das 1,5-fache eine Verbesserung der maximalen Leistungsdichte von + 23% gegenüber einer nicht veränderten Referenzprobe. Die Autoren schließen neben der Optimierung des Wassermanagements auch auf die Reduzierung der Membranschichtdicke durch die Streckung der CCM. Folglich findet eine Reduzierung des Protonenwiderstandes statt. Nach einem beschleunigten Belastungstest mit rund 1.000 Potentialzyklen bei vollbefeuchteten Gasströmen, steigert sich der Unterschied der maximalen Leistungsdichte auf + 36% ohne erkennbaren Einfluss auf die ursprüngliche Rissstruktur [107]. Ein negativer Einfluss hinsichtlich der Wirkung von Rissen wird in der Literatur hingegen in Bezug auf Langlebigkeit und deren strukturelle Auswirkung auf den CCM-Aufbau ausgemacht. Um die langfristige Entstehung von Nadellöchern in der CCM und damit den Ausfall der PEMFC

zu verhindern, ist bei der Fertigung von Elektroden oder dem CCM-Verbund die Einbringung bzw. Entstehung von Rissen gemäß den Arbeiten von [102,121] zu vermeiden. An diesen können durch das An- und Abswellen der freiliegenden Membran hohe lokale Spannungskonzentrationen und folglich eine Rissweiterführung stattfinden [39,74,97,121].



### 4. Methodenentwicklung

Die Verwendung spezifischer Messmethoden zur Erreichung der in dieser Arbeit definierten Ziele basiert grundsätzlich auf den zuvor vorgestellten Grundlagen der Literatur. Im Kontext der Messung von Komponenten der Brennstoffzelle müssen jedoch einige Anpassungen an diese Methoden getätigt werden. Die beiden Membran-Elektrodeneinheiten, welche in Form einer Referenz-CCM sowie einer CCM im Vorserienstatus der Daimler AG gewählt wurden, sollen in Abschnitt 4.1 vorgestellt werden. Für quantitative Ergebnisse wird auf die mit Abschnitt 4.2 dargestellten statistischen Versuchspläne zurückgegriffen, anhand derer auch die für den weiteren Verlauf relevanten Faktoren und Faktorstufen eingeführt werden. Für die Ermittlung der Interdependenzen zwischen mechanischen Eigenschaften der CCM und hygromischen Schwankungen werden in Abschnitt 4.3 spezifische Anpassungen in der dynamisch mechanischen Analyse in Kombination mit einer Feuchteregelung behandelt. Die Einprägung und Quantifizierung von Rissstrukturen in die Elektrodenschichten erfolgt mittels eines eigens konstruierten Prüfaufbaus im Klimaschrank. Zusammen mit der zugehörigen digitalen Bildverarbeitung wird diese Prüfmethode gesamtseitlich in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Abschließend werden zwei in-situ Testprogramme für die Ermittlung des Einflusses von Rissstrukturen auf die Langlebigkeit bzw. Leistung der Zelle in Abschnitt 4.5 beschrieben.

#### 4.1. Auswahl der Membran-Elektrodeneinheiten

Für die vorliegende Arbeit werden zwei verschiedene Typen von Membran-Elektrodeneinheiten hergestellt und untersucht. Die Unterscheidung der CCMs liegt in der Verwendung unterschiedlicher Membranen, da die Elektroden sowohl kathoden- als auch anodenseitig aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht geändert wurden. Die Anforderungen an die Auswahl der Membranen unterliegen den folgenden Gesichtspunkten. Zum einen soll mit der M735®-Membran der Firma W.L. Gore & Associates Inc. eine bereits auf dem Markt befindliche Membran als Referenz für diese als auch nachfolgende wissenschaftliche Arbeiten dienen. Die Gesamtdicke beträgt 18  $\mu\text{m}$ , wobei ca. 35 % der Dicke auf die ePTFE-Verstärkung fällt. Der chemische Aufbau des PFSI erlaubt es, speziell anhand der Schwefeldetektion in der EDX-Analyse zwischen Ionomer- bzw. rein PTFE-haltigen Schichten zu differenzieren. Um die experimentel-

#### 4. Methodenentwicklung

len Erkenntnisse der Referenzmembran auf die Entwicklung großseriennaher CCM zu übertragen, wird als zweites eine Vorserienmembran der Daimler AG verwendet, die sich in Dicke und ePTFE-Anteil unterscheidet. Beide Membranen sind mit Abbildung 4.1 in ihrem weiterverarbeiteten Zustand der CCM durch Böschungsschnitte im SE- als auch EDX-Modus eines Rasterelektronenmikroskops abgebildet.

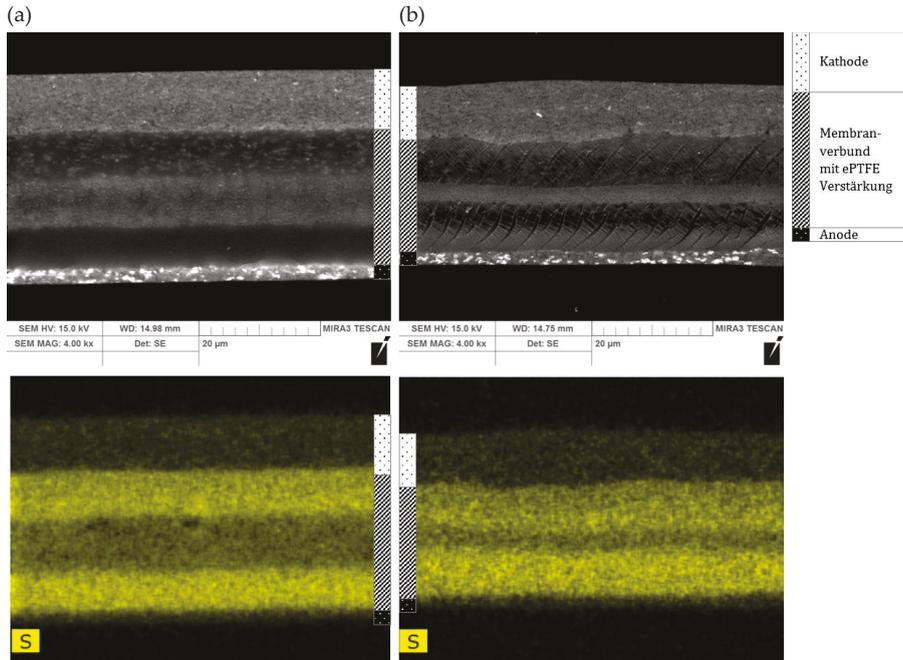


Abbildung 4.1: SE- und EDX-Darstellung der (a) Referenz-CCM mit Gore M735 Membran und (b) Vorserien-CCM. Die diagonalen Linien sind Artefakte der Erstellung von Böschungsschnitten mittels Ionoenmühle. Beide anoden- als auch kathodenseitigen reinen Ionenschichten können durch den erhöhten Schwefelanteil in der spektralen Analyse identifiziert werden

Für die Fertigung der CCM wird jeweils eine Mengeneinheit der M735- sowie Vorserienmembran verwendet (siehe jeweils PEM #00 in Abbildung 4.2). Eine Qualitätskontrolle seitens der Membranhersteller sichert anhand von Spezifikationsgrenzen materialspezifische Eigenschaften über die im zeitlichen Verlauf hergestellten Einheiten ab, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die hier verwendeten Einheiten nicht etwaige Fertigungsausreißer darstellen. Um zusätzlich sicherzustellen, dass die weiter zu verarbeitenden Membraneinheiten auch innerhalb der Toleranzen keine Extrema darstellen und somit die Aussagekraft der experimentellen Ergebnisse abschwächen könnten, erfolgt ein Vergleich mechanischer Eigenschaften zwischen den verwendeten #00 und additiven #0x-Einheiten (#01 - #03). Dabei werden die gemit-

telten Werte der #0x-Einheiten in das durch die PEM #00 aufspannende Streuintervall mit einfacher Berücksichtigung der empirischen Standardabweichung eingeordnet. Grundsätzlich stellt das Streuintervall der PEM #00 gegenüber der Fertigungstoleranz des gesamten Membranprodukts eine deutliche Verschärfung dar. Es soll hier dessen unbeachtet dennoch als positive Indikation für die getroffene Wahl robuster Membranvarianten und –einheiten verwendet werden. Hinsichtlich der M735-Referenzmembran befinden sich in Abbildung 4.2 (a) zwei vergleichende Membraneinheiten im jeweiligen Streuintervall für den Elastizitätsmodul sowie der Übergangsdehnung PLL zwischen elastischer und plastischer Verformung. Dies gilt sowohl für Messungen mit Proben in Maschinenrichtung (MD) als auch quer dazu (CMD). Die spezifischen Werte für die PEM #00 können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Auf Basis der untersuchten Membraneinheiten wird für diese Arbeit davon ausgegangen, dass zum einen die gewählte PEM #00-Einheit kein Extremum innerhalb einer spezifizierten, aber unbekanntem Toleranz des Herstellers darstellt. Zum anderen erfüllen die vergleichenden #0x-Einheiten bereits die strengere Einhaltung mit einfacher Standardabweichung im Streuintervall. Die M735-Membran wird somit insgesamt und spezifisch mit PEM #00 als eine robuste Referenzmöglichkeit für die Vorserienmembran angesehen. Diese zeigt in Abbildung 4.2 (b) für den Elastizitätsmodul als auch die Übergangsdehnung größere Abweichungen der vergleichenden Einheiten #0x vom Streuintervall der PEM #00-Einheit. Speziell der Elastizitätsmodul quer zur Maschinenrichtung liegt abweichend in der vierfachen negativen Standardabweichung. Die Übergangsdehnung in Maschinenrichtung weist hingegen eine positive Abweichung in die dreifache Standardabweichung auf. Diese höheren Schwankungen der Messergebnisse korrelieren einerseits mit dem vorserien- und nicht marktfähigen Stand der Membran zum Zeitpunkt der Messungen. Zum anderen nehmen klimatische Unterschiede hinsichtlich Temperatur (21 - 23°C) und relativer Feuchte (45 - 55%) vor und während der nicht zeitlich zusammenhängenden Messungen Einfluss auf die Ergebnisse (siehe hierzu der nachfolgende Abschnitt 5.1). Durch den geringeren ePTFE-Anteil der Vorserien- gegenüber Referenzmembran könnte sich dieser Einfluss stärker auf die viskoelastischen Eigenschaften der Proben auswirken. Grundsätzlich wird allen untersuchten Einheiten der Vorserienmembran eine Einhaltung der Spezifikationsgrenzen unterstellt. Die nachfolgenden experimentellen Erkenntnisse der PEM #00-Vorserienmembran sind jedoch nicht zwangsläufig auf alle weiteren Vorserienmembranen, speziell bei höheren Entwicklungsständen übertragbar.

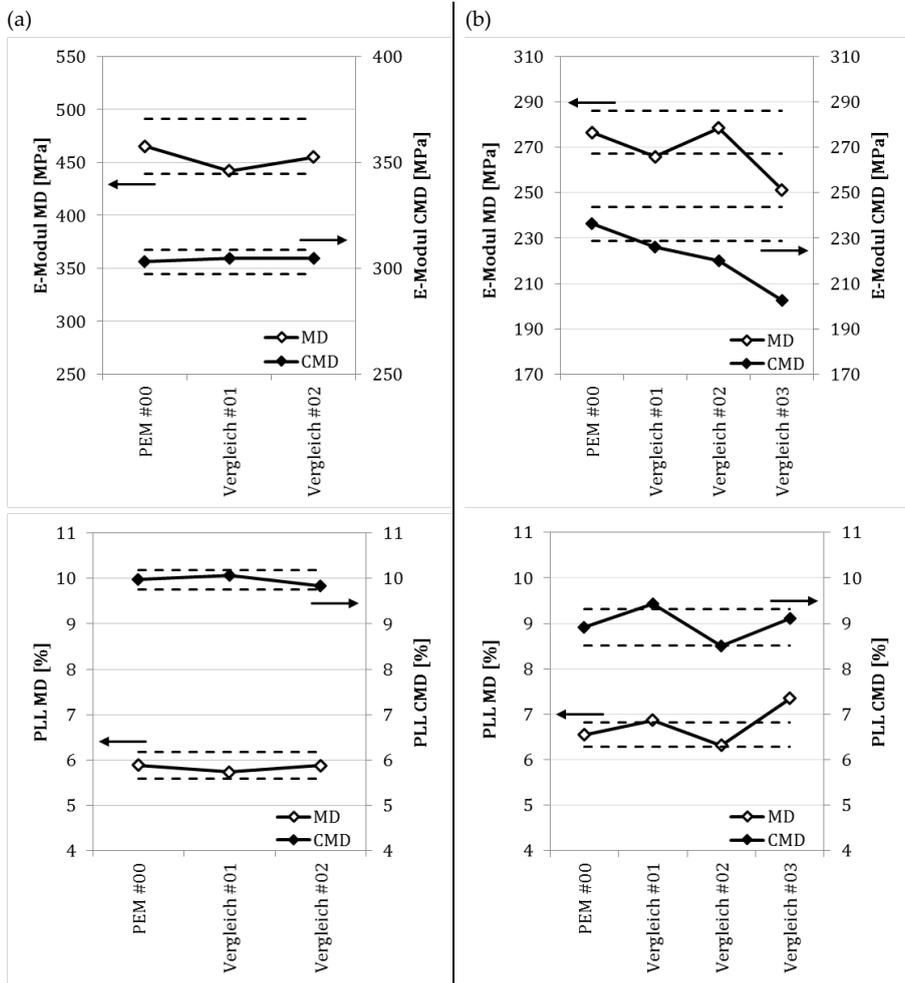


Abbildung 4.2: Streuintervalle der für die CCM-Fertigung verwendeten Membranen PEM #00 hinsichtlich der (a) Referenzmembran M735 mit  $N = 15/18$  für MD/CMD und (b) Vorserienmembran mit  $N = 55/56$  für MD/CMD. Ergebnisse ermittelt durch Zugversuche an der zwicki-Line Z2.5 mit  $0,1 \text{ mm} \cdot (\text{mm} \cdot \text{min})^{-1}$  Prüfgeschwindigkeit bei  $21\text{-}23^\circ\text{C}$  und  $45\text{-}55\%$  relativer Luftfeuchte. Die Einordnung des Elastizitätsmoduls sowie PLL der zu PEM #00 vergleichenden Membraneinheiten erfolgt zur Sicherstellung robuster Ergebnisse in das empirische Streuintervall der PEM #00-Einheit

Aus den jeweiligen PEM #00-Einheiten der Referenz- sowie Vorserienmembran werden anhand der indirekten Decal-Methode (siehe Abschnitt 3.1.1) die jeweiligen CCM gefertigt, indem die Elektroden von den Decal-Folien auf die Membranen übertragen werden. Der prozessuale Parameterraum ist mit der Fügtemperatur, dem Pressdruck, der Bahngeschwindigkeit sowie der Bahnspannung aus Gründen der Vergleichbarkeit konstant gehalten. Der direkte Vergleich

der mechanischen Eigenschaften zwischen den entsprechenden Membranen und CCM findet in Tabelle 4.1 statt. Dabei besitzt die Vorserienvariante in Form von Membran als auch CCM grundsätzlich niedrigere Elastizitätsmoduln sowie maximale Zugspannungen  $\sigma_{\max}$  als die M735 Referenzvariante. Eine niedrigere Membrandicke mit einem geringeren ePTFE-Anteil ist hierbei mit ausschlaggebend. Annähernd gleiche Werte für die drei mechanischen Eigenschaften in MD und CMD lassen für die Vorserienmembran und –CCM auf ein isotropes Verhalten schließen. Der Grund könnte in einer gegenüber der Referenzmembran anderen Verstärkungsschicht oder einer gleichmäßigeren Streckung des PTFE in beide lateralen Richtungen liegen. Zuletzt können divergierende Effekte des prozessualen Parameterraums der CCM-Fertigung auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden. So nehmen diese im Fall der Referenzmembran grundsätzlich zu, d.h. die maximale Zugspannung im Zugversuch als auch das E-Modul in CMD verschieben sich zu höheren Werten. Der konträre Effekt ist hinsichtlich der Vorserienmembran ersichtlich, bei welcher die Elastizitätsmoduln und maximalen Spannungen für die CCM abnehmen. Die benötigte Dehnung für den Übergang von elastischem zu plastischem Materialverhalten nimmt im Zustand der CCM für beide Membraneinheiten zu.

Tabelle 4.1: Mechanische Eigenschaften der zwei Typen von Membran und zugehöriger CCM

		Membran		CCM	
		M735	Vorserie	M735_CCM	Vorserien_CCM
E-Modul (MD/CMD)	[MPa]	465 / 303	277 / 236	342 / 346	168 / 160
$\sigma_{\max}$ (MD/CMD)	[MPa]	35 / 46	29 / 32	38 / 49	16 / 17
PLL (MD/CMD)	[%]	5,89 / 9,97	6,55 / 8,90	10,23 / 10,77	8,26 / 9,71

#### 4.2. Definition des statistischen Versuchsplans

Temperatur und relative Feuchte besitzen einen eigenständigen als auch wechselseitigen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften des Ionomers bzw. das Endprodukt CCM. Dieser wurde bisher nicht durch quantitative Modellgleichungen beschrieben. Zu diesem Zweck werden die mechanischen Zielgrößen aus der dynamisch mechanischen Analyse der Vorserien- als auch Referenz-CCM anhand eines vollfaktoriellen Versuchsplans mit den beiden Faktoren Temperatur und relativer Feuchte untersucht. Den zweidimensionalen Versuchsplan stellt Abbildung 4.3 mit den entsprechenden Faktorstufen dar. Jeder Faktor besitzt drei äquidistante Stufen, wobei die Faktorstufen der relativen Feuchte mit 30%, 45% und 60% das auftretende Spektrum in Abbildung 1.2 abdecken. Um einen möglichst großen Bereich von Fertigungsbedingungen der CCM mathematisch zu beschreiben, werden die Faktorstufen der Bezugstemperaturen für die

relative Feuchte mit 10°C, 25°C sowie 40°C bewusst um die vorherrschenden Temperaturen in Abbildung 1.2 erweitert. Die Konzentration auf zu eng beieinanderliegende Temperaturstufen würde die statistische Berechnung von signifikanten Haupt- oder Wechselwirkungen erschweren.

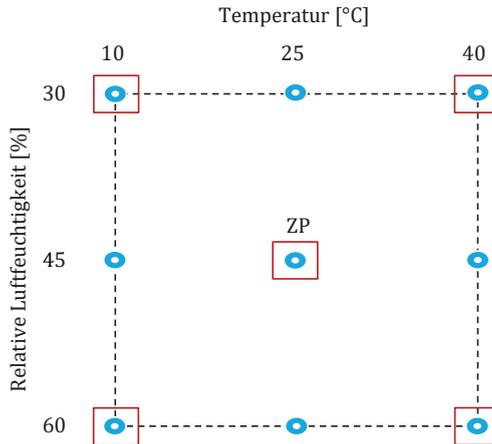


Abbildung 4.3: ●: Quantitativer Modellansatz zur Bestimmung nichtlinearer mechanischer DMA-Eigenschaften anhand eines vollfaktoriellen Versuchsplans mit den zwei Faktoren Temperatur und relativer Feuchte auf jeweils drei Stufen. □: Nachstellung der Faktorstufenkombinationen mit mechanisch/optischem Prüfaufbau in Klimaschrank, jedoch ohne mathematische Modellierung der Ergebnisse (siehe Abschnitt 4.4.1)

Aufgrund der geringen Anzahl an Faktoren und der Zielsetzung einer mathematischen Modellbeschreibung ohne die Vermengung von Effekten, ist ein vollfaktorieller Versuchsplan für die DMA-Experimente definiert worden. Um mögliche Minima oder Maxima der mechanischen Zielgrößen im Faktorfeld gleich zu Beginn der Versuchsplanung zu berücksichtigen, sind jeweils drei Faktorstufen gewählt worden. Bei drei Faktorstufen und dreifacher Repetition ergeben sich daraus 27 Faktorstufenkombinationen bzw. Versuche pro CCM-Variante. Damit können die mechanischen DMA-Eigenschaften durch nichtlineare Regressionsgleichungen beschrieben werden. Der Zentralpunkt (ZP) stellt mit einem Temperaturwert von 25°C und einer relativen Feuchte von 45% den Ausgangspunkt der sternförmigen Verteilung der dritten Stufenwerte dar. Da die Faktorgrenzen aus technischer Hinsicht (siehe hierzu den Feuchtegenerator in Abschnitt 4.3) jedoch nicht überschritten werden können, wird von einer Orthogonalität des Versuchsplans abgewichen und die Stufenwerte flächenzentriert bzw. linienzentriert in den Versuchsplan integriert. Mit der Auswertung des Versuchsplans könnten aufgrund der gewählten Konfiguration vier mögliche Haupteffekte mit quadratischem und einfachem Grad so-

wie vier Wechselwirkungen bestimmt werden. Um die Möglichkeit zu besitzen, eine signifikante Zufallsstreuung innerhalb der 27 Faktorstufenkombinationen pro CCM zu identifizieren, wird jeder Repetition ein Block in der Versuchsplanung zugewiesen. Damit können zufällige Unterschiede aufgrund der Wiederholung jeder Faktorstufenkombination quantifiziert werden.

Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit umfasst die Bestimmung der benötigten Kraft zur Einprägung von Rissen in die Elektrodenstruktur (siehe Abschnitt 4.4.1). Die diesbezüglichen Versuche finden ebenfalls unter dynamischen klimatischen Bedingungen statt und orientieren sich aufgrund der Vergleichbarkeit an der Versuchsplanung der DMA-Zielgrößen. Die Eckpunkte der Faktorstufenkombinationen sowie der Zentralpunkt stellen die zu betrachtenden Klimabedingungen dar und sind in Abbildung 4.3 durch eine rote Markierung gekennzeichnet.

### 4.3. Parameteranpassung für Dynamisch Mechanische Analyse

Für die Bestimmung der viskoelastischen Polymereigenschaften wie Speichermodul  $E'$ , Verlustmodul  $E''$ , statischer Längenausdehnung  $dL$ , Materialübergangstemperaturen sowie den Quotienten für die innere Reibung  $\tan \delta$  erfolgt eine dynamisch mechanische Analyse anhand der Vorserien- und Referenz-CCM. Als Messinstrument wird eine NETZSCH DMA 242 E Artemis mit einem angeschlossenen Feuchtgenerator MHG 32 von proUmid und einer zuschaltbaren Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingesetzt. Dadurch ergibt sich ein allein anhand der Gerätschaften mögliches Temperaturspektrum von  $-170 - 600^\circ\text{C}$  bzw. ein mit Feuchte kombiniertes Klimaspektrum von  $2 - 95^\circ\text{C}$  und  $2 - 98\%$  relativer Feuchte. In einer zur Ofenkammer der DMA gleichwertig geheizten Mischkammer des Feuchtgenerators, können Gas- und Wasserströme bis  $500 \text{ ml/min}$  eingeleitet und in die Ofenkammer weitergeleitet werden. Ein Temperatur- und Feuchtesensor am Auslass zur Ofenkammer reguliert die gewünschte Befeuchtung des Gasstroms bis auf eine relative Mindestfeuchte von  $2\%$ . Die dynamischen Kräfte der DMA stellen für diese Arbeit das sinusförmige Antwortsignal auf das Anregungssignal der Amplitude dar und können ihrerseits in einen Bereich von  $24\text{N}$  sowie einen hochauflösenden Bereich von  $8\text{N}$  unterteilt werden. Mit Tabelle 4.2 sollen die wesentlichen technischen Daten sowohl der DMA 242 E Artemis als auch des MHG 32 Feuchtgenerators aufgelistet werden. Die Messungen der beiden CCM-Varianten finden vollständig im Zugmodus der DMA statt, für welche eine spezifische Vorrichtung erforderlich ist und gemäß [72, p.243] eine Anpassung der Parametrierung erfolgt. So muss die dynamische Amplitude in Abschnitt 4.3.1 auf die Probengeometrie abgestimmt werden, damit die zyklisch-mechanische Belastung im linear-viskoelastischen Verformungsbereich stattfindet. Die Bearbeitung der Versuche aus dem Ver-

#### 4. Methodenentwicklung

suchsplan erfordert nicht nur die Änderung von Faktorstufenwerten, sondern auch die Erstellung eines adäquaten Messprogramms in Abschnitt 4.3.2, welches die Erzielung wiederholungsfähiger bzw. robuster Ergebnisse verfolgt.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der technischen Daten für DMA 242 E Artemis [122] und MHG 32 [123]

DMA 242 E Artemis			MHG 32		
Temperaturbereich	[°C]	-170 – 600	Feuchtebereich	[%]	2 – 98*
Dynamischer Kraftbereich	[N]	± 4; ± 12	Abweichung	[%]	± 0,6% (23°C ± 5°C)
Kraftauflösung	[N]	5 · 10 <sup>-4</sup>	Bereich der Bezugstemperatur	[°C]	2 – 95
Frequenzbereich	[Hz]	0,01 – 100	Durchflussrate	[ml/min]	5 – 500
Heizrate	[K/min]	0,01 – 20	* minimale Feuchte von Wassergehalt der Gasversorgung abhängig		
Dynamische Amplitude	[µm]	max. ± 240			
Amplitudenauflösung	[µm]	5 · 10 <sup>-3</sup>			
Freie Zuglänge	[mm]	max. 15			

##### 4.3.1. Spezifische Parameteranalyse für CCM-Messung

Für die thermomechanische Charakterisierung der CCM-Varianten besteht eine Abhängigkeit zwischen dem Geometrieverhältnis aus Länge zu Breite der eingespannten Probe (engl. Aspect Ratio, AR) und der beaufschlagenden Amplitude während der DMA-Messung. Die Zielsetzung bei der Auswahl der richtigen Parameter sollte dabei sein, eine durch die Einspannung in den Klemmen möglichst unbeschränkte Querkontraktion sowie ein elastisches Dehnungsverhalten der Probe zuzulassen. Da in der Literatur unterschiedliche Geometrieverhältnisse gewählt wurden (siehe Abschnitt 3.2.2), soll im Folgenden der Einfluss von Probengeometrien mit einem AR von 1,0 bis 6,0 auf die mechanischen Messgrößen untersucht werden. Als Ausgangsgrößen für die mit Abbildung 4.4 dargestellten Proben wird basierend auf einer manuellen Herstellung eine Breite  $B_0$  von 5 mm und eine Einspannlänge  $L_0$  von 10 mm angenommen. Drei bzw. vier Geometrieverhältnisse besitzen einen Wert kleiner 2,0 bzw. größer 2,0 und sind durch die eingezeichnete Ursprungsgerade voneinander abgrenzbar.

Im ersten Schritt wird die benötigte dynamische Kraft für die Verformung mit der für alle Proben konstanten Amplitude von 25 µm untersucht. Die Geometrieverhältnisse 1,1 und 2,9 führen zu keiner Abweichung der Querschnittsfläche gegenüber dem Ausgangszustand und eine gemessene Änderung der Kraft könnte der Abweichung der Querschnittsfläche entgegenwirken. Somit ist ein Vergleich von Spannungswerten in diesem Fall nicht zielführend.

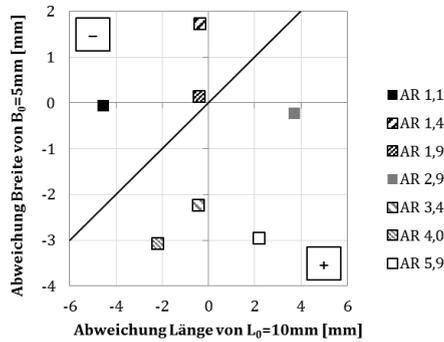


Abbildung 4.4: Variation von DMA-Proben zur Bestimmung des geometrischen Einflusses auf mechanische Messgrößen ausgehend von einem AR 2,0 mit der Länge 10 mm und Breite 5 mm

Mit Zunahme der Temperatur von 10°C auf 40°C, nimmt in Abbildung 4.5(a) die benötigte Kraft grundsätzlich ab und zeigt im Bereich des beta-Übergangs eine dazu deutlich höhere negative Steigung. Je größer das Geometrieverhältnis, desto weniger Kraft wird für die konstante Verformung der Proben benötigt, was sich weiterhin auf die absoluten Spannungswerte der jeweiligen Proben auswirken würde. Unter Betrachtung des Polymerverhaltens bewirkt die Variation des Geometrieverhältnisses keinen nennenswerten Einfluss auf den Glasübergang bzw. alpha-Übergang des zugrundeliegenden PFSI. Der durch die mehrfache Messung der Ausgangsgeometrie in Abbildung 4.5(b) berechnete Temperaturbereich von 85°C bis 91°C umfasst bis auf Ausnahme des größten Geometrieverhältnisses alle Glasübergangstemperaturen der weiteren Proben. Damit entsprechen die Erkenntnisse dieses ersten Schritts der Aussage von [73], welche keinen signifikanten Einfluss des Geometrieverhältnisses auf die Vergleichsmöglichkeit der Proben, sondern eher auf die absoluten Werte feststellen kann. Den Anforderungen nach einer dynamischen Messung der mechanischen Eigenschaften im linear viskoelastischen Materialbereich folgend, führt die konstante Amplitude von 25  $\mu\text{m}$  zu unterschiedlichen Dehnungen zwischen 0,2 – 0,5% für die Geometrieverhältnisse von 5,9 – 1,1. Allgemein gesprochen führt die Wahl der Amplitude zu einer Änderung der prozentualen Dehnung der Probe. In einem zweiten Schritt wird daher, ausgehend vom Geometrieverhältnis 2,0 und der Amplitude 25  $\mu\text{m}$ , der mechanische Einfluss der daraus resultierenden Dehnung auf das größte und kleinste Geometrieverhältnis untersucht. In Abbildung 4.5(c) und (d) werden anhand der Proben 1,1k sowie 5,9k die Amplituden auf die erforderliche Dehnung korrigiert. Die mehrfache Durchführung zeigt, dass die benötigte dynamische Kraft der Proben 1,1k gesunken ist, während für die Proben 5,9k nun annähernd die gleichen Kräfte wie im geometrischen Ausgangszustand von 2,0 benötigt werden. Die Möglichkeit, über die Amplitude die mechanische Antwort des Systems zu beeinflussen, setzt sich erneut nicht eindeutig im thermischen Materialverhalten fort. So tendieren die Glasübergänge der korrigierten Proben zwar zu höheren Temperaturen, besitzen jedoch im Fall von 5,9k einen sehr weit gespreizten Wertebereich.

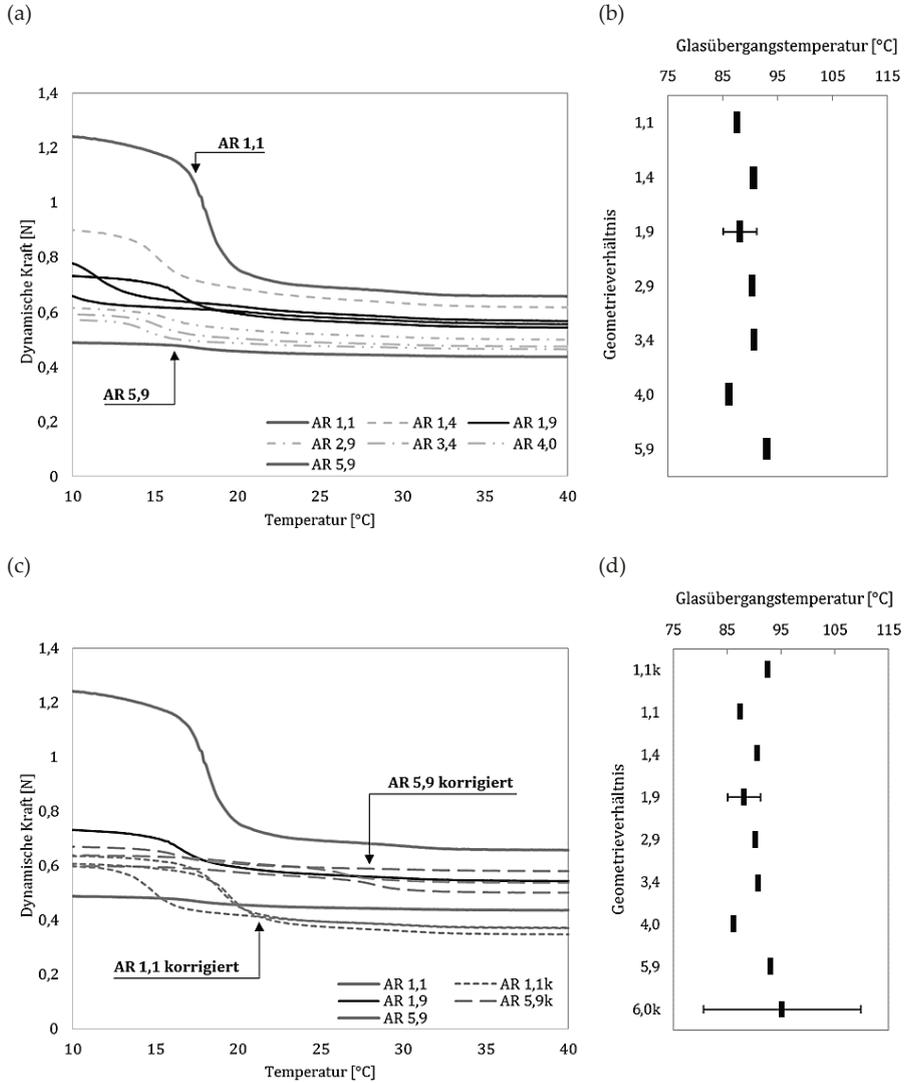


Abbildung 4.5: (a) CCM-Kraftantwort von Proben unterschiedlichen Geometrieverhältnisses auf die sinusförmige Anregung mit der konstanten Amplitude von 25 µm; (c) CCM-Kraftantwort von Proben unterschiedlichen Geometrieverhältnisses auf die sinusförmige Anregung mit einer angepassten Amplitude, die eine gleichwertige Dehnung der Proben zu (a) gewährleistet; (b) und (d) Variation der Probengeometrie besitzt keine Auswirkung auf den Glasübergang der CCM, der basierend auf dem lokalen Maximum von tan δ-Kurve mit einer Frequenz 1 Hz und Aufheizrate 1 K/min bestimmt wird

In Summe stehen die mechanischen Werte der untersuchten CCM-Proben unter dem Einfluss des Geometrieverhältnisses aus Länge zu Breite, der wiederum durch die Wahl der Amplitude zusätzlich verstärkt oder abgeschwächt werden kann. Die physikalische Eigenschaft der Glasübergangstemperatur wird jedoch weder durch das Probenverhältnis noch die Amplitude signifikant verändert. Für die nachfolgenden experimentellen Versuche wird aufgrund der manuellen Probenherstellung das niedrige Geometrieverhältnis von 2,0 gewählt (siehe auch [76]). Um für dieses spezifische geometrische Verhältnis die mechanische Anregung mittels DMA im linear viskoelastischen Verformungsbereich sicherzustellen, soll auf Basis der Referenz-Membran sowie Referenz-CCM eine für diese Arbeit universelle Amplitude bestimmt werden. Dafür wird auf Theorien von [124] und [71] zurückgegriffen. Erstere sieht unter den Bedingungen von konstanter Frequenz und Temperatur ein lineares viskoelastisches Polymerverhalten dann noch gegeben, wenn Speicher- und Verlustmoduln sich bei Änderung der Verformung ebenfalls linear bzw. konstant verhalten. Für Temperaturen in einem Bereich von -10 °C bis 70 °C wird in Abbildung 4.6(a) das jeweilige Speichermodul über einem Amplitudenspektrum von 5 bis 100µm abgebildet. Entsprechend der Abbildung 3.7 liegen die Werte der Referenz-Membran grundsätzlich über den Werten der entsprechenden CCM, da die verschiedenen Dicken der Proben mit in die Spannungsberechnung einbezogen werden. Unter der Annahme, dass der Speichermodul sich im linear viskoelastischen Bereich konstant verhält, muss die Differenz der Speichermoduln zweier aufeinanderfolgender Amplituden gegen den Erwartungswert Null verlaufen. Die lineare Anregung soll zudem in einem den zuvor definierten Versuchsplan erweiterten Temperaturband stattfinden, sodass DMA-Messungen auch außerhalb der Grenzen des Versuchsplans möglich sind. Dies trifft speziell auf die Tieftemperaturen zu, bei denen exemplarisch anhand der Referenz-Membran bei -10 °C eine deutliche Erhöhung der Speichermodulwerte festgestellt werden kann. Gleicht die Differenz der Speichermoduln zweier nachfolgender Amplituden nicht Null, könnte diese Abweichung vom Erwartungswert in Anlehnung an die Methode der kleinsten Quadrate bezeichnet werden als Residuum mit

$$r_{Amp_i}(T) = E'(T, Amp_i) - E'(T, Amp_{i-1}) \rightarrow 0. \quad (4.1)$$

Für die jeweils untersuchten Stufen der Amplitude  $i$  zwischen 5 und 100µm sowie der Temperatur  $T$  gilt dann entsprechend

$$\sum_{T=-10^{\circ}C}^{70^{\circ}C} [r_{Amp_i}(T) - \text{Erwartungswert}]^2. \quad (4.2)$$

Die mehrfache und gemittelte Messung ergibt für Referenz-Membran und -CCM die in Abbildung 4.6(b) und (c) dargestellten Spannungsverteilungen der summierten Residuen- bzw. Fehlerquadrate pro Amplitude. Je niedriger der summierte Wert des Speichermoduls, desto konstanter würde dieses zwischen zwei nachfolgenden Amplituden ausfallen. Bei Amplituden zwischen 20µm und 30µm zeigt speziell die M735- bzw. Referenz-CCM einen Bereich niedriger

Fehlerquadrate, welcher durch den Hochtemperaturanteil dominiert wird. Dieser Amplitudenbereich zeigt auch im mechanischen Verhalten der entsprechenden Membran geringe Absolutwerte gegenüber den weiteren Amplituden, ist jedoch deutlicher durch die mittleren und tiefen Temperaturen gekennzeichnet. Die möglichen Einflüsse auf die Ergebnisse des Speichermoduls könnten dabei sein, dass die Zeit für die thermische Äquilibrierung nicht für die jeweiligen Amplituden angepasst wurde. Auch lokale mechanische Unterschiede der Proben, hervorgerufen durch die manuelle Probenherstellung, oder zu große Sprünge zwischen den untersuchten Amplituden, könnten speziell bei der Tieftemperaturmessung verantwortlich sein.

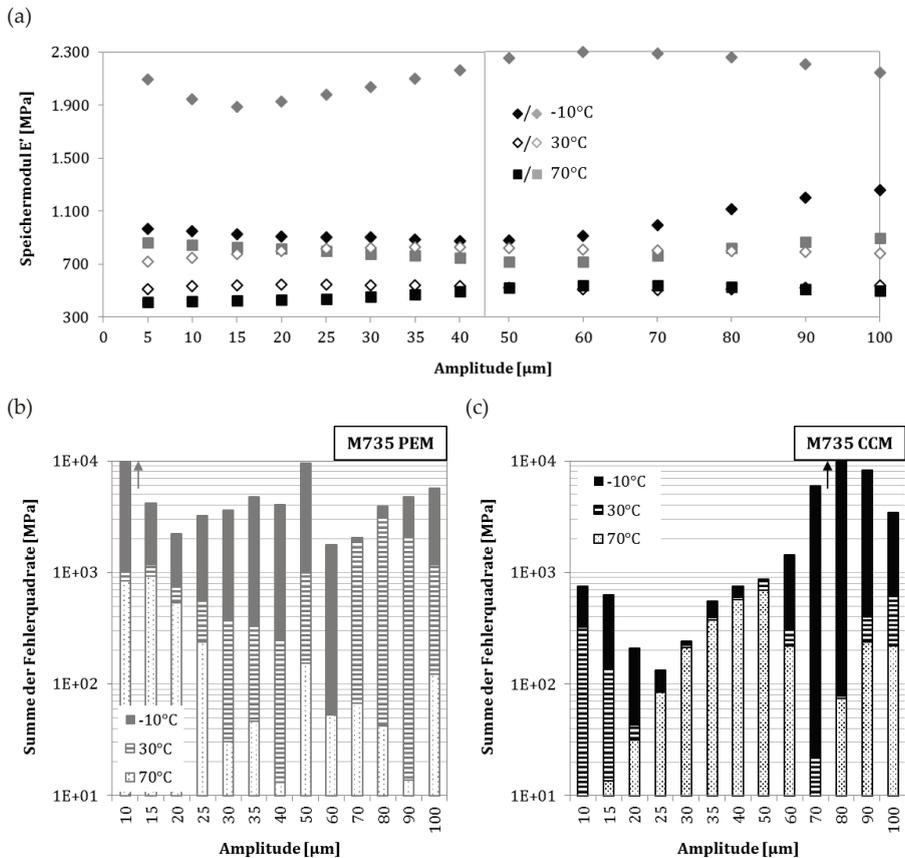


Abbildung 4.6: (a) Speichermodul  $E'$  der Referenz-PEM (grau) und Referenz-CCM (schwarz) in Abhängigkeit der Verformungsanregung; Verteilung der Residuen nach Gl. 4.2 für Abweichung von konstanten Speichermodulwerten im linear viskoelastischen Verformungsbereich der (b) Referenz-PEM und (c) Referenz-CCM

Um den berechneten Amplitudenbereich von 20µm bis 30µm für eine lineare viskoelastische Anregung der Proben mit dem Geometriefaktor 2,0 separat zu verifizieren, wird eine Methode nach [71] verwendet, welche auf der Superpositionseigenschaft homogener linearer Gleichungssysteme basiert. Dabei wird angenommen, dass sich im linearen viskoelastischen Polymerbereich der Effekt einer Amplitude  $a_i$  auch für die Linearkombination dieser Amplitude mit dem Faktor  $c$  gleichwertig verhält. Es lässt sich ein Quotient  $q$  basierend auf der Längenausdehnung  $dL$  gegenüber der Ursprungslänge sowie der zugrundeliegenden Distanz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Amplituden anhand der Gleichung

$$q = \frac{dL_i - dL_{i-1}}{L_0} \cdot \frac{1}{a_i - a_{i-1}} \quad (4.3)$$

berechnen. Für das Referenzmaterial als Membran- sowie CCM-Variante werden bei den drei obig genannten Temperaturen von -10 °C, 30 °C und 70 °C die Quotienten im Amplitudenspektrum von 10µm bis 100µm in Abbildung 4.7(a) dargestellt. Im Bereich bis 40µm werden äquidistante Schritte von 5µm gewählt und die gemittelten Ergebnisse speziell diesen Bereichs anhand Abbildung 4.7(b) vergrößert. So besitzen beide Varianten bis 30 °C Werte des Quotienten um  $0,4 \cdot 10^{-3}/\mu\text{m}$  und zeigen, dass diese Ausdehnung stets additiv auf die Probenlänge bei einem Amplitudenanstieg bis 40µm hinzukommen. Die Messungen bei der Hochtemperatur von 70 °C weisen kein konstantes Verhalten des Quotienten  $q$  auf, sondern eher ein lineares Verhalten, welches bedingt durch die materialspezifischen Eigenschaften des Thermoplasts überlagert sein könnte.

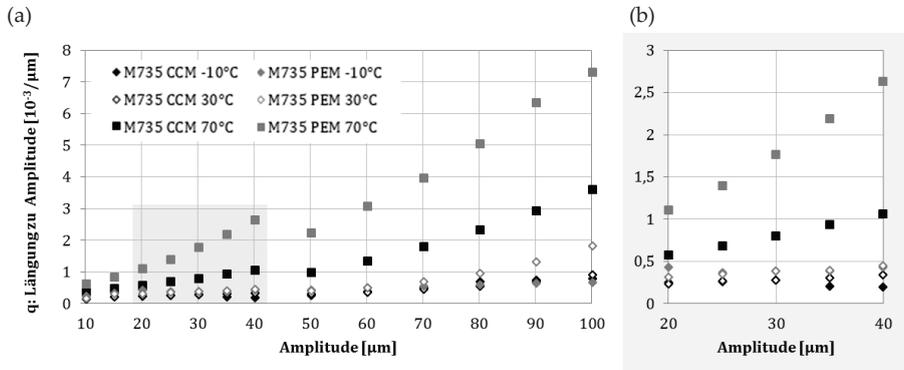


Abbildung 4.7: (a) Quotient der Längenänderung zu Amplitudenschrittweite für Referenz-PEM (grau) und Referenz-CCM (schwarz) mit (b) Vergrößerung des Amplitudenbereichs 20 – 40 µm

Grundsätzlich zeigen sowohl die Methoden mittels der Residuenberechnung als auch der Überprüfung mit dem Superpositionsprinzip, dass ausgehend von einem Geometrieverhältnis

von 2,0 der ideale Amplitudenbereich für eine mechanische Anregung der hier zu untersuchenden Membran- als auch CCM-Varianten zwischen  $20\mu\text{m}$  und  $30\mu\text{m}$  liegt. Amplituden aus diesem Spektrum erzeugen eine mechanische Belastung im linear viskoelastischen Bereich der Polymere und bilden somit die parametrische Grundlage für experimentelle DMA-Messungen.

Mit dem spezifischen DMA-Parameter der Heizrate soll ein weiterer möglicher Einfluss auf die DMA-Messung von PEM- sowie CCM-Proben analysiert werden. Gemäß den technischen Daten in Tabelle 4.2 kann die Heizrate auf Werte zwischen  $0,01 - 20 \text{ K/min}$  festgelegt werden. Die Regelung von definierten Heizraten in diesem Spektrum bedingt die Wahl der Starttemperatur der DMA-Messungen. Je höher die Heizrate, desto länger beträgt die Dauer, die benötigt wird, um die Heizrate konstant auf den gewünschten Sollwert zu regeln. Dadurch muss die Starttemperatur der Messung auf deutlich niedrigere Werte gegenüber dem eigentlich zu interessierenden Temperaturbereich gesetzt werden. Mithilfe der Abbildung 4.8(a) wird die Zeitdauer für eine konstante Regelung spezifischer Heizraten von  $1 \text{ K/min}$  bis  $10 \text{ K/min}$  anhand der DMA-Messung von M735-CCM im Temperaturband von  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  spezifiziert. Werden konstante Heizraten von  $1 \text{ K/min}$  bereits ab einer Minute des Messbeginns erreicht, bedarf es hierfür 20 Minuten bei einer Heizrate von  $10 \text{ K/min}$ . Dies würde bedeuten, eine Starttemperatur von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  unter dem niedrigsten Temperaturwert von  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  des Versuchsplans wählen zu müssen. Basierend auf [72] könnte eine zu hohe Heizrate dazu führen, dass eine gleichmäßige thermische Äquilibration der Proben nicht gesichert ist. Anhand der Abbildung 4.8(b) verschiebt sich der beta-Übergang der M735-CCM unter Zunahme der Heizrate zunächst zu höheren Temperaturen und ist anschließend nicht mehr ersichtlich. Zwei Effekte können sich dabei gegenseitig überlagern. Für Heizraten von  $3 - 5 \text{ K/min}$  sind die Temperaturen der Proben nachlaufend zur Temperatur, welche in der Messkammer gemessen wird. Dadurch treten die beta-Übergänge zwar noch auf, werden jedoch verzögert der bereits fortgeschrittenen Mess-temperatur zugeordnet. Die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeiten von CCM- und Membranproben zum Beispiel mittels Infrarotdetektion könnten diesen Umstand quantifizieren, bleiben für die hiesige Methodenentwicklung jedoch außen vor. Um dem Effekt verzögerter Temperaturen dennoch entgegen zu wirken, ist eine Position des Temperatursensors der Messkammer möglichst nahe an der Probe gewählt worden, ohne diese aber zu berühren. Ein zweiter Effekt zu hoher Heizraten, speziell ab  $7 \text{ K/min}$ , lässt keine Detektion der Materialvorgänge im beta-Übergang anhand des  $\tan \delta$ -Signals zu. Dies kann an der für die Materialvorgänge ungenügenden Ausgleichszeit liegen oder daran, dass die Probe der Referenz-CCM zwar den beta-Übergang durchläuft, Unterschiede im Materialverhalten jedoch aufgrund der stets konstanten Schwingungsfrequenz von  $1 \text{ Hz}$  mit einer breiteren thermischen Messauflösung nicht dargestellt werden können. Im Gegensatz dazu besitzt der alpha-Übergang bzw. die Glasübergangstemperatur keinen Einfluss durch die Wahl der Heizrate und behält den konstanten Wert von knapp  $90^\circ\text{C}$  bei.

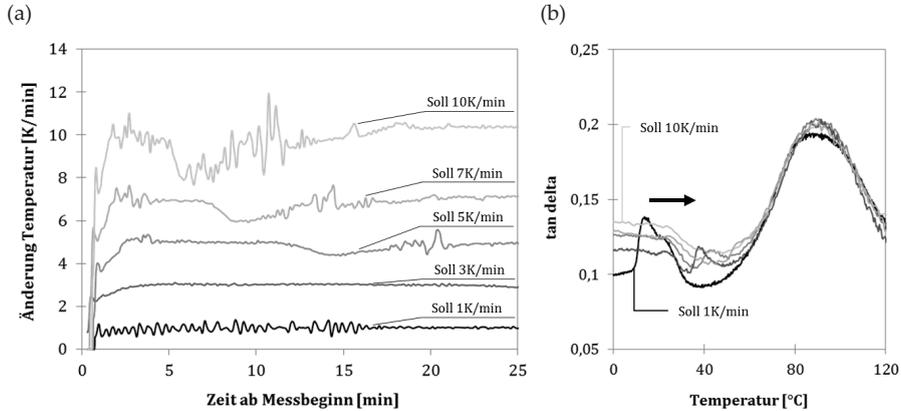


Abbildung 4.8: (a) Zeitlicher Bedarf ab Messbeginn für die schwankungsfreie Regelung der DMA-Heizraten bis 10 K/min; (b) Auswirkung der Heizrate auf das  $\tan \delta$ -Verhalten der Referenz-CCM im Temperaturbereich von 0 °C bis 120 °C (Geometrieverhältnis 2,0; Amplitude 25 $\mu$ m; Frequenz 1Hz)

In Summe wird für die nachfolgenden experimentellen Ergebnisse auf Basis der DMA-Messungen eine Heizrate von 1 K/min gewählt, welche damit auch der Empfehlung von [72, p.269] folgt. Ein durch die Temperaturregelung unbeeinflusster Temperaturbereich von 10 °C bis 40 °C aus der statistischen Versuchsplanung, als auch die Möglichkeit, die beiden spezifischen Übergangstemperaturen entsprechend den Literaturwerten einzuordnen, sind die wesentlichen Treiber dieser Entscheidung.

#### 4.3.2. Übertragung der Versuchsplanung auf DMA-Messprogramm

Die statistische Versuchsplanung in Abschnitt 4.2 beruht zur mathematisch nichtlinearen Beschreibung mechanischer Eigenschaften der CCM- sowie Membranvarianten auf zwei Faktoren mit jeweils drei äquidistanten Faktorstufen. Versuche bei relativer Feuchte zwischen 30 % und 60 % sowie entsprechenden Bezugstemperaturen zwischen 10 °C und 40 °C müssen für ein entsprechendes Programm der DMA-Messung berücksichtigt werden. Gleichzeitig gilt es sicherzustellen, dass die Ergebnisse als robust gelten und mit einer hohen Wiederholungswahrscheinlichkeit erzielt werden können. Die Anpassung der Messdauer für die jeweiligen Faktorstufenkombinationen findet somit unter der Prämisse eines quantitativen Stabilitätskriteriums für das mechanische Modul sowie die Längenänderung der Proben statt. Der grundsätzliche Messablauf, welcher mithilfe Abbildung 4.9 dargestellt wird, sieht zu Beginn der Messung die Einspannung der Proben bei umgebenden Klimabedingungen von ca. 21 °C und 50 % relativer Feuchte vor. Die Probengeometrie und Einstellung der verformenden Dehnungsamplitude basieren wie die Heizrate auf den Erkenntnissen des vorherigen Abschnitts 4.3.1. Die Frequenz

der Amplitudeneinprägung erfolgt für alle Versuche mit 1 Hz und die Proben stehen unter der geringstmöglichen statischen Vorkraft von 0,02 N, die ein Durchhängen vermeiden soll. Ab dem Beginn der Messung wird die Messkammer mit der gewählten Temperaturrate aufgeheizt oder abgekühlt und anschließend isotherm für den restlichen Programmablauf gehalten. Ein durch den Feuchtgenerator regulierter Gasstrom von maximal 150 ml/min unbefeuchteten Stickstoffs ermöglicht simultan zur Aufheizung die Absenkung der relativen Feuchte auf die minimale Detektionsschwelle des Feuchtgenerators von 0,6 - 2 % (siehe Tabelle 4.2). Dies geschieht unter anderem in Anlehnung an [80] und dient der einheitlichen feuchtespezifischen Vorkonditionierung der DMA-Proben vor dem eigentlichen Messprogramm. Im Anschluss daran wird in drei weiteren Programmphasen die relative Feuchte schrittweise auf die entsprechenden Faktorstufen erhöht. Jede Faktorstufenkombination besitzt dabei einen individuellen Zeitpunkt  $t_1 - t_4$ , zu dem die Probe das für diese Arbeit gültige, kombinierte Stabilitätskriterium hinsichtlich der Messzeit, der Längendehnung, dem Verlustmodul oder des Speichermoduls erfüllt.

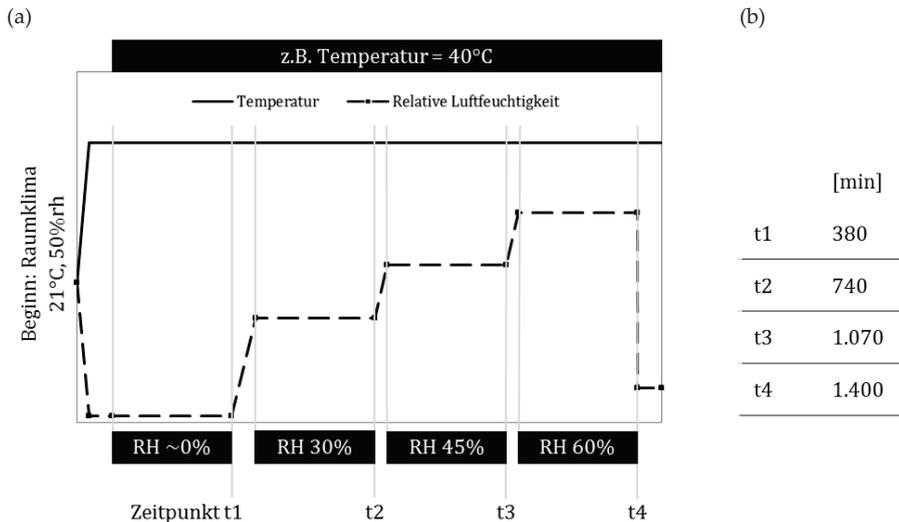


Abbildung 4.9: Programmablauf zur Messung mechanischer Eigenschaften von CCM- und Membranvarianten mittels DMA unter Änderung der klimatischen Bedingungen. Der Ablauf ist angepasst an den statistischen Versuchsplan in Abschnitt 4.2 und besitzt Stabilitätskriterien, die zum jeweiligen Zeitpunkt  $t_1 - t_4$  in die nächste Phase des Ablaufs überführen

Die Wahl eines quantitativen Stabilitätskriteriums unterliegt keinen allgemeingültigen Anforderungen. Wiederum in Anlehnung an [73,80] wird für den weiteren Verlauf ein zeitliches Kriterium von mindestens 300 min vorausgesetzt. Nach dieser Zeit müssen das erste Differenzial der Längenausdehnung bzw. des Speichermoduls kleiner dem Betrag von 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  bzw. dem Betrag von 1 MPa/min betragen. Das Stabilitätskriterium ist damit restriktiver als in den oben

erwähnten Arbeiten und soll die Bedeutung reproduzierbarer, vollständig konditionierter und damit stabiler Messergebnisse garantieren. Der Prozess der Messwerterhebung pro Faktorstufenkombination, der auch für die Wahl des kombinierten Stabilitätskriteriums von Bedeutung war, wird spezifisch in Abbildung 4.10 dargestellt. Dabei wird das Originalsignal von Dehnung und Speichermodul mittels der Savitzky-Golay-Glättung (SG-Glättung) von niederfrequenten Störeinflüssen der Umgebung befreit. Diese Glättungsmethode besitzt den Vorteil, dass es relative Maxima und Minima im Rohsignal erhält und nicht wie bei der gleitenden Mittelwertbildung verschiebt oder in ihrer absoluten Ausprägung reduziert. Mit einer Fensterbreite von 50 Werten, die für die Glättung aller Messwerte des Rohsignals als Basis einer nichtlinearen Regressionsgleichung dritten Grades dienen, konnten gute Ergebnisse erzielt werden. So reichen die mindestens 300 min pro Faktorstufenkombination zur Erfüllung der restlichen Kriterien bereits aus. Das Messprogramm besitzt für jede Temperatur die totale Messdauer von 1400 min, wovon pro Faktorstufenkombination die jeweils letzten 20 min zur Ermittlung des arithmetischen Mittelwerts sowie der Standardabweichung zugrunde gelegt werden können.

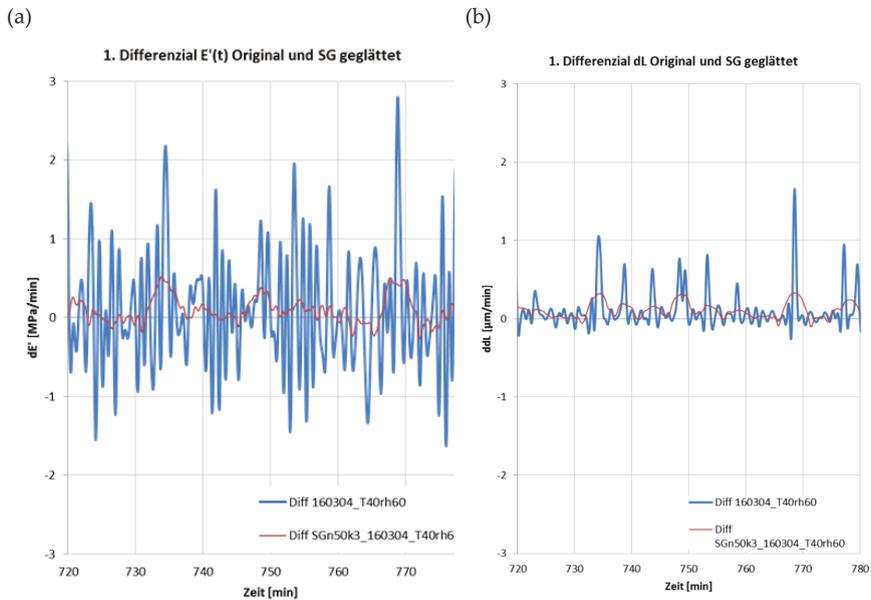


Abbildung 4.10: Glättung der ersten Ableitung der DMA-Rohsignale (a) Speichermodul E' und (b) Längenänderung anhand dem Savitzky-Golay-Verfahren (Fensterbreite 50, dritter Grad einer nichtlinearen Regression)

### 4.4. Einprägung und Quantifizierung von Rissstrukturen

Die Einwirkung einer Zugkraft auf die CCM bewirkt eine sichtbare Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden. Die quantitative Analyse der entstehenden Rissstrukturen speziell bei variablen hygrothermischen Bedingungen erfolgt durch den Aufbau eines neuartigen Prüfstands in Kombination mit einer digitalen Bildverarbeitungsprozedur. Der Aufbau sowie die relevantesten Komponenten des Prüfaufbaus sind Bestandteil der Diskussion in Abschnitt 4.4.1. Dabei werden auch die Anforderungen an das zugrundeliegende Messprogramm definiert, welche hauptsächlich durch die technischen Grenzen der Klimakammer determiniert werden. Für die digitale Bildverarbeitung der erstellten Rissbilder werden diverse parametrische Annahmen getroffen und in den Programmcode der automatischen Auswertung integriert. Die Auswirkungen dieser auf das Ergebnis – der relative Rissanteil pro Elektroden-schicht – werden in Form von quantitativen als auch qualitativen Untersuchungen in Abschnitt 4.4.2 betrachtet. Dazu gehören die Selektion eines geeigneten Farbkanals, die Hoch- und Tiefpassfilterung sowie der Einfluss eines dynamischen Schwellenwerts auf das Endergebnis.

#### 4.4.1. Komponenten des Prüfstands und Definition des Messprogramms

Der Prüfaufbau zur quantitativen Analyse der Elektrodenoberfläche unter Zugbelastung und bei dynamischen Umgebungsbedingungen setzt sich aus drei, auch singular einsetzbaren Einheiten zusammen und ist gesamtheitlich in Abbildung 4.11 dargestellt. Während die erste Einheit einen mechanischen Aufbau darstellt, bei dem die CCM-Proben zunächst eingespannt und anschließend über eine elektromechanisch angetriebene Linearachse kontrolliert gedehnt werden, besteht die zweite Einheit aus einem Weißlichtmikroskop zur vergrößerten Darstellung lokaler Elektrodenoberflächen. Der kombinierte Aufbau aus mechanischer und optischer Einheit wird in der dritten Einheit, der Klimakammer aufgestellt und durch eine LabVIEW-basierte Steuerung des Prüfstands mechanisch geregelt.

Die mechanische Einheit des Prüfstands wurde in Anlehnung an [96] konstruiert und basiert auf einer Festo Zahnriemenachse mit zwei synchron auseinanderlaufenden Schlitten. Die Ausführung der Linearachse mit Kugelumlauf Führungen bietet den Vorteil eines spielfreien Verfahrens der Schlitten. Über einen 2-Phasen-Schrittmotor mit Schrittwinkeln von  $1,8^\circ$  und dementsprechend 200 Vollschritten pro Rotorumdrehung kann ein definiertes Verfahren der Schlitten ermöglicht werden ohne einen zusätzlichen Positionsgeber verwenden zu müssen.

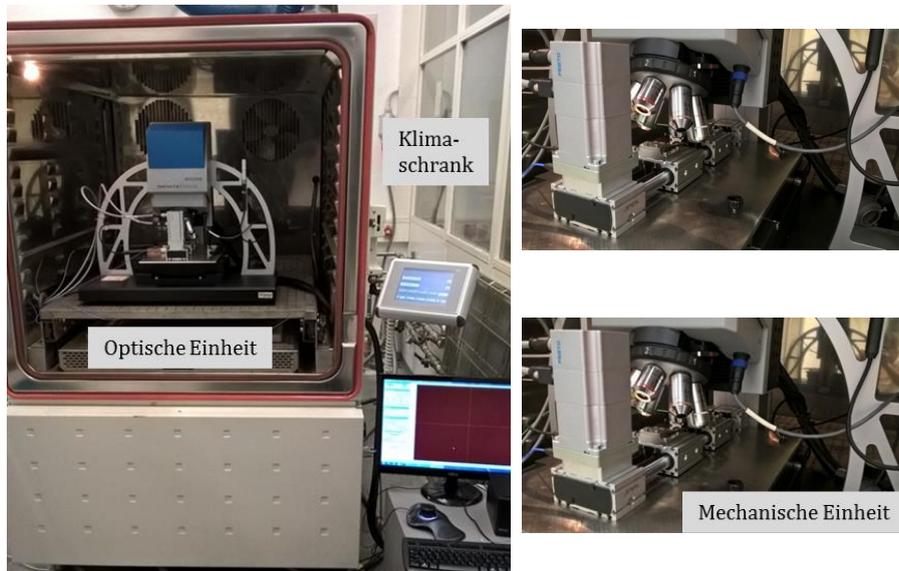


Abbildung 4.11: Prüfstand zur quantitativen Analyse der Elektrodenoberfläche unter Zugbelastung und bei dynamischen Umgebungsbedingungen. Dazu werden die mechanische und optische Einheit in einem Klimaschrank aufgebaut und von außen mittels einer LabView-basierten Kontrollsoftware gesteuert

Durch die mechanische Übersetzung der Rotorumdrehung mittels Zahnriemen ergibt sich eine stufenweise Einstellung der Dehnung von 0,41% pro Vollschritt. Der Nullpunkt für das gegenläufige Verfahren der Schlitten ist der halbe Arbeitshub der Linearachse und wird vor jeder Messung einer CCM in einer Referenzfahrt abgeglichen. Vor der mechanischen Dehnung der CCM-Proben werden diese mithilfe von Klemmen in der Spannvorrichtung fixiert. Die resultierende Kraft während und zwischen dem Verfahren der Linearachse misst ein Kistler Piezo-Kraftmesselement mit angeschlossenem Ladungsverstärker und einer der Messkette entsprechenden Genauigkeit von  $\leq \pm 3\%$ . Die Ansteuerung des Schrittmotorcontrollers als auch das automatisierte Auslesen des Piezo-Kraftmesselements sowie im gesamten Prüfaufbau verteilter Feuchte- und Temperatursensoren findet über eine eigens erstellte Prüfstandsteuerung in LabVIEW-Umgebung statt. Dabei bedingt speziell die Kommunikation mit dem Motorcontroller der Lineareinheit die Umwandlung des benötigten CANopen-Protokolls in einem CAN-to-USB Modul, welches über ein zugehöriges Unterprogramm in das Hauptblockdiagramm eingebunden wird.

Die optische Einheit des Prüfaufbaus besteht aus einem Alicona Infinite Focus Mikroskop der vierten Generation, welches üblicherweise in der Bestimmung von Geometrien und der Rauheit zum Beispiel metallischer oder polymerer Werkstücke eingesetzt wird [125]. Mithilfe einer

koaxialen LED-Beleuchtung sowie einer objektivseitigen Vergrößerung um den Faktor 50 werden die CCM-Oberflächen gleichmäßig belichtet und der reflektierende Anteil auf einen CMOS-Sensor projiziert. Die laterale Auflösung des Sensors beträgt  $1\ \mu\text{m}$  und die vergrößerte Ebene eines Einzelbildes besitzt die geometrischen Fläche von  $265\ \mu\text{m}$  Länge und  $193\ \mu\text{m}$  Breite. Wie allgemein bei hohen Abbildungsmaßstäben in Mikroskopen [126] besitzt auch das Alicona Infinite Focus eine geringe objektseitige Schärfentiefe. Objektpunkte, die nicht in dieser eng tolerierten Gegenstandsweite liegen und dadurch näher oder weiter von der Objektivlinse entfernt sind, werden nicht als scharfe Bildpunkte dargestellt, sondern erzeugen auf der Bildebene einen Unschärfekreis mit dementsprechendem Durchmesser. Im Zustand scharfer Bildpunkte hingegen beträgt der Durchmesser des Unschärfekreises maximal der lateralen Auflösung des Sensors. Die objektseitige Schärfentiefe  $\Delta z$  ist somit von der lateralen Auflösung des Sensors  $\Delta x$  sowie der objektivseitigen numerischen Apertur  $NA$  – dem Verhältnis aus objektseitigem Brechungsindex und Blendenzahl – abhängig [126] durch

$$\Delta z \approx \pm \frac{2\Delta x}{NA}. \quad (4.4)$$

Die elektromechanisch induzierte Änderung der Gegenstandsweite ermöglicht die Betrachtung aller Objektpunkte in der objektseitigen Schärfentiefe. Die vertikale Verschiebung findet für den hiesigen Prüfaufbau mit Schrittweiten von  $100\ \text{nm}$  in zuvor festgelegten Grenzen der oberen als auch unteren bzw. näheren als auch weiteren Gegenstandsweite automatisch statt. Der Unterschied des Alicona Infinite Focus zu rein bildgebenden Weißlichtmikroskopen besteht nun in der quantitativen Analyse aller Bildpunkte eines entsprechenden Objekts mittels der Fokusvariation. Mit der lateralen Auflösung bzw. Schrittweite von  $1\ \mu\text{m}$  und der variablen Gegenstandsweite  $z$ , werden die Bildpunkte des Sensors  $I_z(x,y)$  durch eine Fokusmessung  $FM$  der umgebenden Bildpunktmatrix  $w \times w$  numerisch bewertet und die absolute Höhe des Fokus nach [125] angegeben mit

$$F_z(x,y) = FM(\text{reg}_w(I_z, x, y)). \quad (4.5)$$

Als Fokusmessung wird die Kontrastmessung der Bildpunktmatrix verstanden, bei der die Standardabweichung der darin vertretenen Grauwerte berechnet und als quantitativer Wert des Fokus ausgegeben wird. Für den Bereich oberer bis unterer Gegenstandsweite ergibt sich somit eine Verteilung der Fokuswerte, dessen berechnetes Maximum abszissensteigend die optimale Gegenstandsweite in der objektseitigen Schärfentiefe darstellt. Auf der Ordinatenachse wiederum weisen die Grauwerte der Bildpunktmatrix im Maximum die höchste Standardabweichung bzw. höchsten Fokuswert auf, da der Kontrast der Objektpunkte am stärksten ausgeprägt ist. In Summe wird somit nicht nur jeder Bildpunkt des Sensors mit der idealen Fokussierung dargestellt, sondern enthält auch Informationen über die benötigte vertikale Verschie-

bung. Dies kann für eine dreidimensionale Darstellungsmöglichkeit der Objekt Oberfläche genutzt werden. Das Alicona Infinite Focus Mikroskop besitzt als weitere technische Eigenschaft einen CMOS-Bildsensor, welcher aufgrund der Bayer-Matrix Architektur ein Objekt als digitales Bild mit Echtfarbeninformationen wiedergeben kann. Dieser Umstand ist speziell für die noch folgende digitale Bildverarbeitung von erheblichem Nutzen, da einzelne Farbkanäle individuell für die quantitative Auswertung herangezogen werden können. Die entsprechend eingesetzte Optik muss dabei so ausgelegt sein, chromatische Aberrationen in axialer und lateraler Richtung sowie den Einfluss von Streulicht korrigieren zu können [126].

Als dritte Einheit des Prüfaufbaus wird ein Vötsch VCS-Klimaprüfschrank eingesetzt, in welchem die Kombination aus mechanischer und optischer Einheit aufgestellt und bei den in Abbildung 4.3 definierten klimatischen Eckpunkten des statistischen Versuchsplans betrieben werden muss. Durch die Zusatzausstattung mit einem Drucklufttrockner ergibt sich ein erweiterter Feuchtebereich speziell für geringe relative Feuchten von 10 – 40% bei niedrigen Temperaturen von 10 - 20°C. Die Temperaturverteilung im rund 1,5m<sup>3</sup> umfassenden Prüfraum des Klimaschranks unterliegt Schwankungen bis  $\pm 1\text{K}$ , während die Abweichung der relativen Feuchte je nach Temperatur und Aktivität des Feuchtegenerators bis zu  $\pm 3\%$  betragen kann [127].

Aus den technischen Spezifikationen des Alicona Infinite Focus Mikroskops als auch des Vötsch Klimaschranks heraus ergeben sich für das Messprogramm des gesamten Prüfablaufs spezifische Prämissen. So determiniert zum einen die minimal mögliche Temperatur von 10°C bei gleichzeitiger Regelung der Befeuchtung im Klimaprüfschrank die untere temperaturseitige Faktorstufe des statistischen Versuchsplans. Zum anderen soll die Bildung von Kondensat an den elektronischen Bauteilen des Mikroskops verhindert werden. Dies erfordert zunächst die Aufheizung oder Abkühlung des Prüfraums und der darin enthaltenen physischen Masse an mechanischen und optischen Einheiten, bevor anschließend die relative Feuchte auf den gewünschten Zielwert angepasst werden kann. Um die Kondensation von Wasser weiter zu unterbinden und um sich dem Messprogramm der DMA-Messung näherungsweise anzupassen, wird zu Beginn der Messung der Luft des Prüfraums zusätzlich das Wasser entzogen. Das finale Messprogramm für die quantitative Analyse von mechanisch induzierten Rissen in der Elektrodenoberfläche ist in Abbildung 4.12(a) und (b) dargestellt. Um eine ausreichende Anpassung der CCM-Proben, der Messelektronik als auch der motorischen Aktoren auf die spezifischen Klimabedingungen des Versuchsplans sicherzustellen, können Messungen erst nach einer Ausgleichzeit von mehr als 10 Stunden beginnen. Die Darstellung des Messprogramms ab Beginn der Messung bis zum Erreichen der gewünschten Faktorstufenkombinationen kann auch in einem Mollier h-x-Diagramm in Abbildung 4.12(c) und (d) erfolgen. Dabei wird speziell für die Messungen bei 40°C ersichtlich, dass ein zu frühes Anpassen des Wassergehalts auf

28,4 g/kg Luft bzw. respektive 60% relativer Feuchte die vollständige Gleichheit der Temperatur zwischen Prüfraum und physischer Masse des Prüfaufbaus bedarf, um die Bildung von Kondensat an den elektronischen Einheiten zu verhindern. Ist der äquilibrierte Zeitpunkt  $t_2$  einer jeden Faktorstufenkombination für die getrennte Untersuchung von Kathoden- oder Anodenelektroden erreicht, werden mithilfe der mechanischen Zugeinheit zehn Schritte von 0% bis 50% Streckung nacheinander angefahren und die resultierenden Zugkräfte auf die CCM durch das Kraftmesselement gemessen und aufgezeichnet. Die Messungen mit Kathoden oder Anoden besitzen unterschiedlich verteilte Dehnungsschritte bis zur Dehnung von 50%, da der Rissbeginn unterschiedlich ansetzt. Zwischen jedem Dehnungsschritt findet eine Bildgenerierung der Oberflächen mithilfe der optischen Einheit statt. Durch die Verwendung einer Linearachse mit zwei synchron auseinanderlaufenden Schlitten wird die Beobachtung des stets gleichen Ausschnitts der Elektrodenfläche ermöglicht.

## 4. Methodenentwicklung

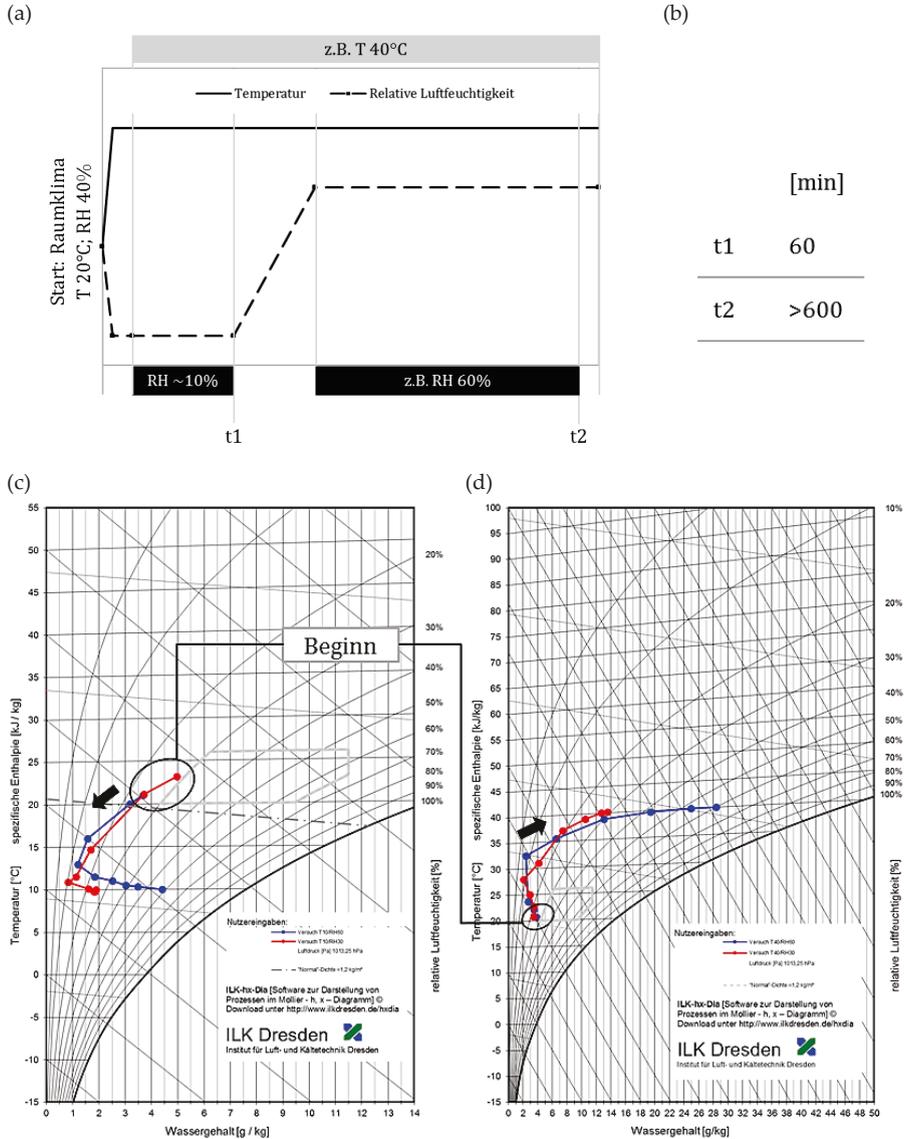


Abbildung 4.12: (a) Messprogramm zur quantitativen Analyse von Rissen in Elektrodenoberflächen bei variablen klimatischen Bedingungen. Der Ablauf ist angepasst an den statistischen Versuchsplan in Abschnitt 4.2. Bevor der Prüfraum auf die feuchteseitigen Faktorstufen angepasst wird, muss zur Vermeidung einer Kondensatbildung zunächst die (c) Abkühlung oder (d) Aufheizung des Prüfraums und aller Elemente des Prüfaufbaus unter dem simultanen Entzug der Luftfeuchte erfolgen

#### 4.4.2. Definition der digitalen Bildverarbeitungsprozedur

Auf Basis der mit dem Alicona Infinite Focus Mikroskop erstellten digitalen Bilder der Elektrodenoberflächen erfolgt im zweiten Schritt die Bildverarbeitungsprozedur mittels eines Matlab-Programmcodes. Dieser Prozess der Bildverarbeitung umfasst dabei wesentliche Elemente der mit Abbildung 4.13 dargestellten Prozessdarstellung von Vorverarbeitung, Binarisierung, Segmentierung sowie Klassifizierung.

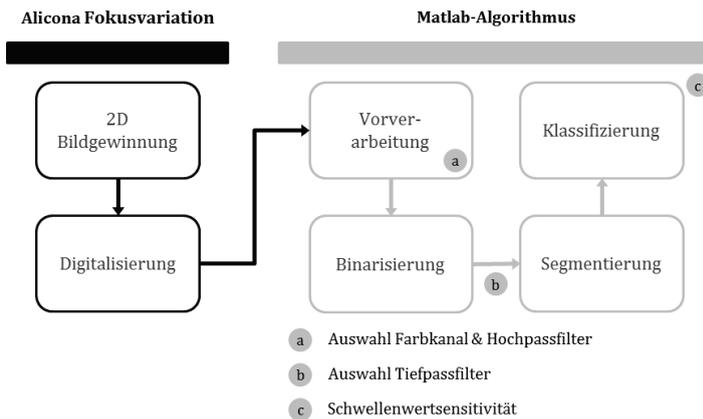


Abbildung 4.13: Prozessdarstellung der digitalen Bildgewinnung und -verarbeitung mit den für diese Arbeit spezifischen Untersuchungen zur Auswahl des Farbkannels, der Hoch- und Tiefpassfilter sowie einer Schwellenwertsensitivität

Das Ziel der quantitativen Berechnung relativer Rissflächen unterliegt der Auswahl geeigneter Variablen im Programmcode. Dazu gehört hinsichtlich der ersten Vorverarbeitung der digitalen Bilddaten die Selektion eines geeigneten Farbkannels. Ein Vorteil der Bayer-Matrix Architektur von Bildsensoren, in diesem Fall ein CMOS-Bildsensor, ist die unterschiedlich gewichtete Auflösungsfähigkeit von Intensitätsspektren im Rot-Grün-Blau (RGB) Farbkanal. Die kombinierten Intensitätswerte der Farben ergeben insgesamt ein Spektrum an Grauwerten, wodurch das Bild möglicherweise an auswertbarem Informationsgehalt verlieren könnte. Die Analyse des Grauwertistogramms einer Anodenelektrodenoberfläche mit 50%iger-Streckung und demnach starker Rissbildung zeigt bereits zwei charakteristische lokale Maxima von Intensitäten in Abbildung 4.14 an. Das lokale Maximum mit einem niedrigen Grauwert um den Wert 80 wird den schwärzeren Bildpunktbereichen der Risse und das lokale Maximum um den Grauwert 120 den helleren Bereichen der Elektrodenoberfläche zugeordnet. Für die nachfolgende Untersuchung der farblichen Intensitätsspektren gilt es eine Farbe zu wählen, welche der weiteren Bildverarbeitung speziell der automatischen Binarisierung einen höheren Nutzwert bietet. Für die quantitative Bewertung wird ein Faktor eingeführt, der als Quotient des Abstands

D der beiden Hochpunkte eines Spektrums und der halben Halbwertsbreite einer als einzeln betrachteten Häufigkeitsverteilung von Rissen oder Elektrodenoberfläche definiert wird zu

$$FaktorColorHist_{R,E} = \frac{D}{|x_2 - x_1|_{R,E}}. \quad (4.6)$$

Die Berechnung der Halbwertsbreite basiert auf der Annahme, dass eine vollständig ungestreckte bzw. gestreckte Elektrodenoberfläche aufgrund der diversen Elektrodenkomponenten und dreidimensionalen Ausprägung, unterschiedlich beleuchtete und mit unterschiedlicher Intensität reflektierende Bereiche aufweist. Diese führen zu einer Verteilung von Intensitätswerten um die lokalen Maxima herum und werden im Bereich der jeweils halben positiven und halben negativen Häufigkeit um die lokalen Maxima berücksichtigt. Je höher der Wert des Faktors für das jeweilige Farbwertspektrum, desto größer ist die Spreizung der spektralen Höhepunkte (höherer Kontrast) oder schärfer die Farbdarstellung von Rissen oder unbeschädigter Elektrodenoberfläche (geringere halbe Halbwertsbreite).

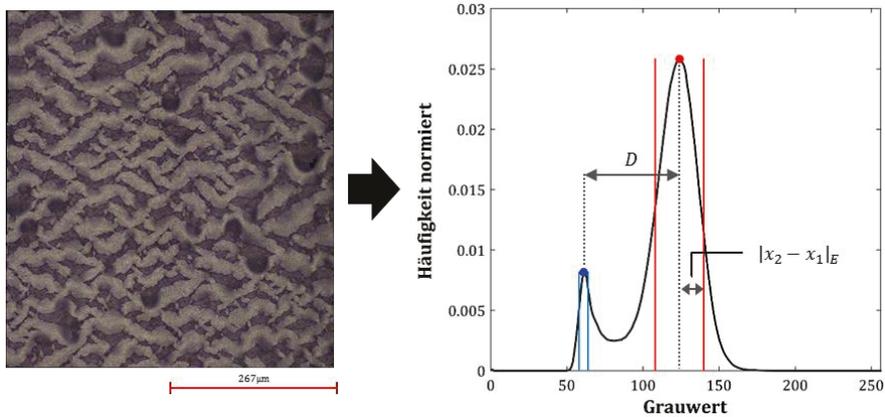


Abbildung 4.14: Kathodendarstellung einer 50%ig gestreckten Referenz-CCM durch das Alicona Infinite Focus Mikroskop. Das entsprechende Grauerthistogramm weist zwei lokale Maxima auf, deren Abstand als auch die jeweilige Halbwertsbreite in die quantitative Bewertung des Farbkanals durch Gl. 4.6 einfließen

Anhand von 50% gestreckten Referenz-Proben werden in Abbildung 4.15 (a) und (b) die Oberflächenbilder von jeweils vier Kathoden- und Anodenelektroden hinsichtlich des Histogramms der RGB-Farbräume als auch der Grauwerte betrachtet und der Nutzwert des jeweiligen Informationskanals mithilfe des gemittelten FaktorColorHist-Quotienten bewertet. Für die Bestimmung der lokalen Maxima erfolgt eine Glättung der Rohsignale durch die Approximation der Intensitätsverläufe an normalverteilte Häufigkeitswerte. Das Rauschverhalten speziell des grünen Intensitätsspektrums wird im weiteren Verlauf durch die Hochpassfilterung reduziert.

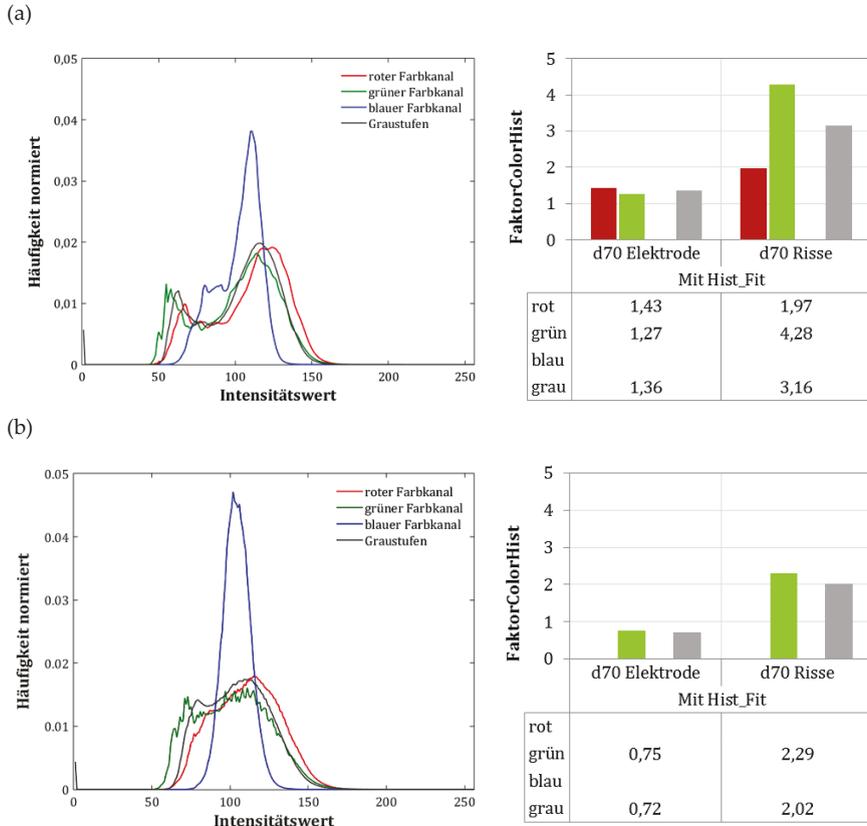


Abbildung 4.15: Auswertung digitaler Bildinformationen im Intensitätsspektrum für RGB- und Graukanäle von (a) Kathoden und (b) Anoden. Die quantitative Bewertung des „Nutzwerts“ eines spezifischen Spektrums für die weitere Bildverarbeitung erfolgt mithilfe des in Gl. 4.6 angegebenen FaktorColorHist und der Auswertung jeweils vier geglätteter Rohsignale

Das blaue Intensitätsspektrum beider Elektroden besitzt im Fall der Kathoden eine nur sehr geringe Spreizung der lokalen Maxima und im Fall der Anoden lediglich ein lokales Maximum im Intensitätsbereich unbeschädigter Elektrodenoberfläche. Des Weiteren besitzen Anoden ebenfalls eine nur eingeschränkte Spreizung im roten Intensitätsspektrum. Die höchste Spreizung als auch schärfste Farbdarstellung der Risse bzw. Oberfläche beider Elektroden zeigt das grüne Intensitätsspektrum auf. Dies wirkt sich dadurch auch auf die Berechnung des FaktorColorHist-Quotienten aus, welcher für den Intensitätsbereich der Risse den höchsten absoluten Wert besitzt. Das Spektrum der Grauwerte als gemittelttes Spektrum des RGB-Farbraums folgt jeweils im Anschluss und verschiebt zusätzlich die beiden lokalen Maxima zu höheren Intensitätswerten. Aufgrund der Glättung des Signals kann hinsichtlich des blauen als auch roten Intensitätsspektrums nur eingeschränkt ein Wert für den Quotienten FaktorColorHist von

Anoden- oder Kathodenelektrodenoberfläche berechnet werden, sodass diese Farben für den weiteren digitalen Bildverarbeitungsprozess nicht herangezogen werden. In Summe wirkt sich die Wahl eines farblichen Informationskanals für den Bildverarbeitungsprozess direkt auf die quantitativen Werte der Rissanteile für Anoden- bzw. Kathodenelektroden aus. So beträgt der gemittelte Unterschied des relativen Rissanteils zwischen grünem Intensitätsspektrum und dem Grauwertspektrum für die obige 50%ige Streckung bis zu 11% auf der Kathodenoberfläche bzw. 17% auf der Anodenoberfläche. Der hohe FaktorColorHist-Quotient und dessen zugrundeliegende Annahmen sind damit ausschlaggebend, das grüne Intensitätsspektrum auszuwählen und für den ersten Schritt der Vorverarbeitung digitaler Bildinformationen anzuwenden.

Ein zweiter Schritt der Vorverarbeitung umfasst die Hochpassfilterung von Bildern. Um die Aussagekraft von relativen Rissanteilen über eine Elektrodenoberfläche statistisch zu erhöhen, werden mithilfe der optischen Einheit des Prüfaufbaus sechs Einzelaufnahmen pro Dehnungspunkt erstellt und zusammengefügt. Die Vignettierung der Einzelbilder, Überlagerungseffekte durch das Stitching sowie eventuelle Krümmungen der frei schwebenden Elektrodenoberfläche führen dazu, dass das finale Bild rauschbehaftete bzw. verfälschende Intensitätswerte für die quantitative Rissanalyse beinhaltet (siehe grünes Intensitätsspektrum in Abbildung 4.15(a) und (b)). Mit einer Fourierfilterung als qualitativen Hochpassfilter werden Bildinformationen von einer räumlichen in eine Wellenzahlrepräsentation umgewandelt [126], abgeändert und wieder invers transformiert. Dabei besitzen im ersten Schritt der Fouriertransformation die hierfür eingesetzten Basisfunktionen der Sinus- und Kosinusfunktion periodische Schwingungen mit entsprechender Frequenz, Amplitude als auch Phasenlage und können mithilfe komplexer Zahlen beschrieben werden. Die Amplitudenverteilung einer transformierten Darstellung einer gestreckten Anodenelektrodenoberfläche ist in Abbildung 4.16(b) dargestellt. Horizontale Zeilen des Fourierraums enthalten periodisch auftretende Bildinformationen in räumlich vertikaler Richtung und vertikale Zeilen des Fourierraums entsprechend umgekehrt. Durch Tests von [126] hinsichtlich der Bedeutung von Amplitude und Phase einer Fouriertransformation für die Informationen eines Bildes stellt die Phase den wesentlichen Beitrag für die Struktur bzw. die räumliche Komposition eines Bildes dar. Die Amplitude gibt lediglich wieder, dass das Bild eine spezifische periodische Struktur enthält. Für die Hochpassfilterung ist die Sortierung der im Bild auftretenden Frequenzen der Ausgangspunkt. Wiederkehrende Bildstörungen können in Abbildung 4.16(b) anhand abweichender Amplitudenwerte gegenüber den restlichen Bildinformationen detektiert und eine Filterung entsprechend angepasst werden. Für den hiesigen Fall der Darstellung von Elektrodenoberflächen ergeben sich in vertikaler als auch horizontaler Richtung Störungen, die mithilfe eines kreuzähnlichen Vorgehens reduziert werden sollen. Dazu stehen die Elemente mit den niedrigsten Frequenzen in der Mitte des Fourierraums und werden jeweils gleichwertig um Elemente in horizontaler als auch vertikaler Richtung bereinigt. Nach der inversen Transformation zurück in eine räumliche Bild Darstellung fehlen diejenigen Intensitätswerte, die mit einer niedrigen räumlichen Frequenz

bzw. Wellenlänge in wiederum vertikaler als auch horizontaler Richtung aufgetreten sind. Das Histogramm grüner Intensitätswerte erfährt in Summe eine Glättung. Abbildung 4.16(c) stellt diesen Glättungsvorgang für unterschiedliche Größen der bereinigenden Kreuzmatrix anhand des grünen Histogramms dar, wobei ab einer Größe von  $5 \times 5$  keine weitere Glättung periodischer Störungen im Intensitätsverlauf mehr auftritt. Das endgültige Resultat der  $5 \times 5$  kreuzweisen Hochpassfilterung auf die Darstellung der Anodenoberfläche ist in Abbildung 4.16(d) dargestellt und weist vor allem eine Bereinigung der niederfrequenten Vignettierung gegenüber dem Ursprungszustand auf.

Im Anschluss an die Binarisierung der Oberflächenbilder von Anoden- und Kathodenelektroden erfolgt im Prozessschritt der Segmentierung eine Identifikation räumlich zusammenhängender Binärpixel gleichen Wertes. Im Prozessschritt der Klassifizierung findet anschließend die Auswertung der spezifischen Rissstrukturen anhand der Größe und Anzahl statt. Die auf dem Otsu-Verfahren basierende Berechnung des Farbschwellenwerts zur pixelbasierten Konvertierung des Originalbilds in 0 (schwarz) und 1 (weiß)-Pixel wird durch die Anwendung der Hochpassfilterung respektive Glättung des Histogramms bereits reproduktiv begünstigt. Dennoch würden ein hochfrequentes Bildrauschen und Kantenübergänge zwischen Rissen und unbeschädigter Elektrodenoberfläche zu einer quantitativen Überbewertung von Rissen mit einer sehr geringen Anzahl an Pixeln führen.

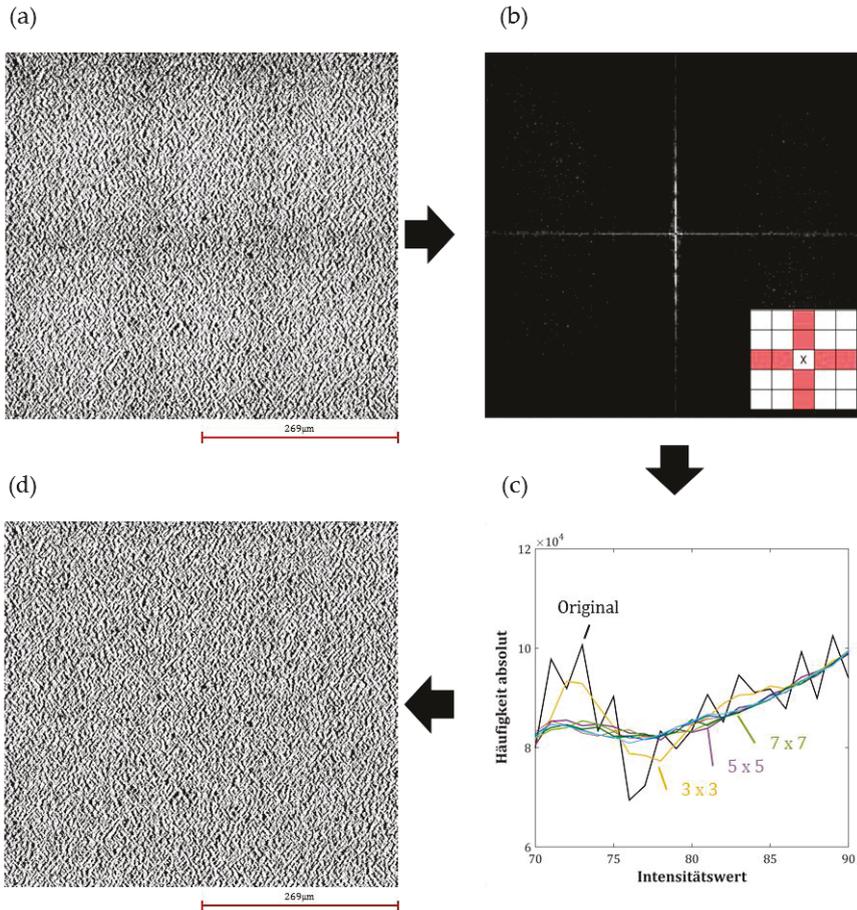


Abbildung 4.16: Hochpassfilterung von Bildern der Elektrodenoberflächen durch Fouriertransformation. Die Hochpassfilterung findet vor der Binarisierung statt, dennoch kann die Filterung niederfrequenter Bildstörungen am besten anhand der binarisierten Bilder vor (a) und nach (d) dem Hochpassfilter dargestellt werden. (b) Amplitudendarstellung der transformierten Bildinformationen mit Sortierung der geringsten Frequenz in die Bildmitte. Bildstörungen werden kreuzähnlich gelöscht, wobei die Anzahl der löschenden vertikalen und horizontalen Frequenzen zu einer (c) Glättung des Histogramms führt

Mithilfe einer Tiefpassfilterung in Form eines Median-Filters sollen daher die binarisierten Oberflächenbilder in einem Zwischenschritt für die Segmentierung nochmals aufbereitet werden. Jeder Bildpunkt wird durch den Medianwert einer zu determinierenden Größe der Filtermatrix ersetzt. In Abbildung 4.17 ist die Wirkungsweise der Tiefpassfilterung anhand einer um 50%-gestreckten Referenz-CCM und ihrer Anoden- bzw. Kathodenoberfläche dargestellt. Mit Zunahme der Matrixgröße für den Medianfilter nimmt der relative Anteil der Rissfläche auf-

grund von kleinen Rissgrößen von 800 auf 90 Pixel signifikant ab. Daneben gilt, dass eine Belegung der Filtermatrix mit bereits mehr als der Hälfte einer gleichen Binärzahl dazu führt, dass der Bildpunkt diese entsprechende Binärzahl annimmt. So folgen unter Zunahme der Matrixgröße zum einen die erhöhte Konnektivität von einzelnen Rissen und zum anderen eine Glättung von Risskanten. Die Wirkung der Filtermatrix mit der Größe  $5 \times 5$ , welche für den weiteren Verlauf der Arbeit als Kompromiss zwischen Kantenglättung und Rauschreduktion aufgefasst wird, ist im direkten Vergleich zu den Ausgangsbildern ebenfalls in Abbildung 4.17(c) und (d) ersichtlich.

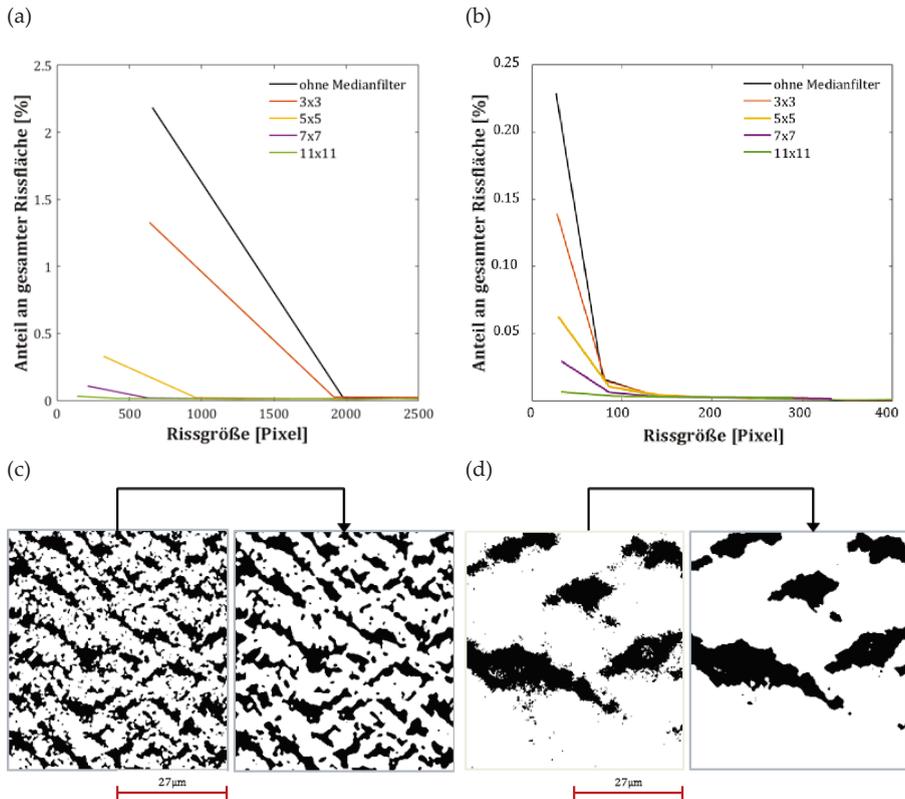


Abbildung 4.17: Tiefpassfilterung von Bildern der Elektrodenoberflächen durch Medianfilterung. Der Anteil der geringen Rissgrößen an der gesamten Rissfläche nimmt mit Zunahme der Medianmatrix für (a) Anoden- und (b) Kathodenelektroden ab. Durch Ersatz jeden Bildpunkts mit dem Medianwert der umliegenden  $5 \times 5$  Matrix, nimmt das Rauschen aufgrund kleiner Risse bei (c) Anoden und (d) Kathoden ab und Rissstrukturen werden geglättet

Als letzten Schritt der für die digitale Bildverarbeitung durchgeführten Methodenentwicklung soll die Sensitivität der automatischen Schwellenwertberechnung im farblichen Intensitätsspektrum auf die quantitative Bestimmung des relativen Rissanteils für die jeweiligen Elektroden-schichten untersucht werden. Durch die Hochpassfilterung erfährt das Histogramm der Ausgangsbilder eine Glättung im grünen Intensitätsspektrum, die dazu führt, die charakteristische Spreizung der Farbwerte von Rissen und unbeschädigter Elektrodenoberfläche sowohl bei Anoden- als auch Kathodenelektroden stärker hervorzuheben. Dennoch können durch das Klassenverfahren nach Otsu, bei welchem eine hohe Streuung zwischen zwei Klassen und eine niedrige Streuung innerhalb der Klassen angestrebt wird [126], Berechnungsfehler für den Schwellenwert auftreten. Mit Abbildung 4.18 soll der Effekt einer beidseitigen Abweichung vom arithmetischen Mittel des Farbschwellenwerts auf den relativen Rissanteil verdeutlicht werden. Die Streuung wird durch die einfache Standardabweichung auf Basis von jeweils fünf (a) Anoden und (b) Kathoden der Referenz-CCM ausgedrückt. Dies entspricht einer Streuung des Schwellenwerts um zwei Farbwerte. Die Versuche basieren auf den klimatischen Ausgangsbedingungen des Zentralpunkts in Abschnitt 3.2.1, sodass lediglich ein Anhaltspunkt für eine Übertragung auf den restlichen Versuchsplan gegeben werden kann. Für die exemplarische Dehnungsstufe d25 beträgt auf Seiten der Anodenschicht und aufgrund der Sensitivitätsuntersuchung der relative Rissanteil  $0,15 \pm 0,025$ . Auf Seiten der Kathodenschicht wird für eine exemplarische Dehnung von 50% ein Bereich des relativen Rissanteils von  $0,27 \pm 0,033$  ermittelt.

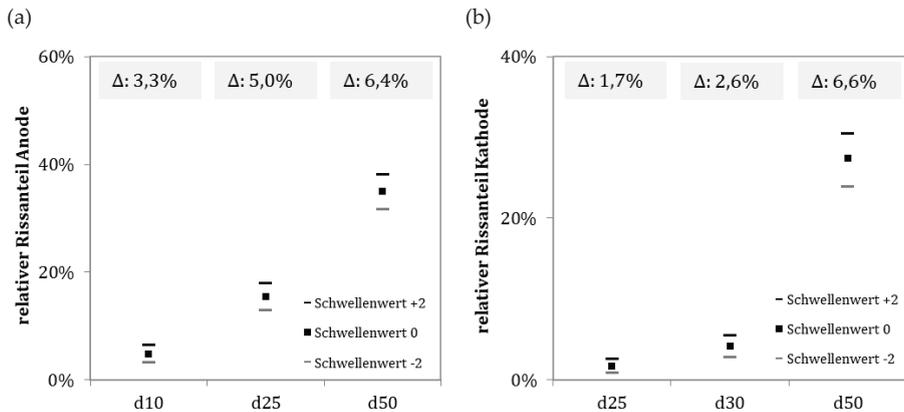


Abbildung 4.18: Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Auswirkung abweichender Farbschwellenwerte von  $\pm 2$  um das arithmetische Mittel auf den relativen Rissanteil von (a) Anoden- und (b) Kathodenelektroden der Referenz-CCM

### 4.5. Beschleunigte In-Situ Degradationsverfahren

Eine positive Wirkung von strukturierten Elektrodenflächen bzw. Rissstrukturen auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Polymerelektrolytbrennstoffzellen wurde in Abschnitt 3.4.2 bereits angesprochen. Diese Erkenntnisse geben als Bestandteil der In-Situ Charakterisierung einen Einblick in das Zellverhalten zu Beginn der Lebenszeit. Mit fortschreitender Einsatzdauer unterliegt die Membran jedoch Degradationsformen mechanischer und chemischer Art. Des Weiteren finden an den Elektrodenschichten Vorgänge der Kohlenstoffkorrosion sowie der Katalysatorauflösung zum Beispiel durch Ostwald-Reifung statt. Eine Zusammenfassung der Degradationsmechanismen und -wirkungen ist als theoretische Grundlage für diesen Abschnitt in Tabelle 3.2 gegeben. Als Erweiterung dieser theoretischen und literaturbasierten Diskussion können durch die digitale Bildverarbeitung von Mikroskopaufnahmen gestreckter Elektrodenoberflächen quantitative Aussagen über den relativen Rissanteil auf Kathoden- sowie Anodenelektroden getätigt werden. Der Einfluss dieser gestreckten Referenz-Proben gegenüber unbeschädigten Referenz-Proben soll nun nicht nur zu Beginn des elektrochemischen Betriebs, sondern auch über die fortschreitende Betriebsdauer determiniert werden. Dazu werden zwei beschleunigte In-Situ Degradationsprogramme angewandt, die jeweilige Degradationsformen getrennt voneinander betrachten. In Anlehnung an [121] und [74] würde eine hohe mechanische Spannungskonzentrationen an den Rissstrukturen der Elektroden während dem An- und Abschwollen der Membran entstehen und Risse sich folglich in die Membran fortsetzen. Das erste Degradationsprogramm dieser Arbeit akzentuiert aus diesen Gründen die mechanische Degradationsform der Membran mittels Feuchtemodulation. Die für die gestreckten MEA-Proben benötigte CCM-Komponente wird durch eine 50%ige Dehnung der Referenz-CCM an einer zwicki-Line Z2.5 Zugprüfeinheit mit  $0,1 \text{ mm} \cdot (\text{mm} \cdot \text{min})^{-1}$  Prüfgeschwindigkeit bei 21-23°C und 45-55% relativer Luftfeuchte vorbereitet. Die Prüfgeschwindigkeit ist dabei an die Geschwindigkeit des obig eingeführten, mechanisch-optischen Prüfaufbaus angepasst. Für die Herstellung der MEA-Proben wird eine Freudenberg H2315 und H1410 GDL thermisch mit unbeschädigter und gestreckter Referenz-CCM verbunden. Der Einzelzellenteststand besitzt eine aktive Fläche von 40 cm<sup>2</sup> und wird während der Feuchtemodulation des mechanischen Alterungstests anoden- sowie kathodenseitig mit Stickstoff betrieben. Der gesamte Prüfablauf des mechanischen Alterungstests ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Jeder Degradationsblock wird über eine Cyclovoltammetrie-Messung zur Aktivierung der Platinoberfläche sowie zur Messung des Wasserstoffübergangs eingeleitet. Dabei wird mit einem Spannungsvorschub von 20 mV/s bis 0,9 V die Passivierung von Platin aufgehoben und im Bereich von 0,4 – 0,6V die Menge der Wasserstoffpermeation berechnet. Die Cyclovoltammetrie läuft anoden- sowie kathodenseitig mit drei Standardlitern Wasserstoff bzw. Stickstoff pro Minute ab, deren Differenzdruck sowohl auf 0,1 bar als auch 0,5 bar eingestellt wird. Des Weiteren besitzen die Gase

#### 4. Methodenentwicklung

eine Temperatur von 90°C und eine relative Feuchte von 90% am Einlass der Zelle. Der eigentliche Wirkungsmechanismus mechanischer Degradation erfolgt in lastfreien Blöcken von jeweils 500 Zyklen, in welchem eine Modulation zwischen 0% und 130% relativer Feuchte bei einer Einlasstemperatur von 95°C stattfindet. Der Differenzdruck zwischen Anode und Kathode beträgt hierbei konstante 0,5 barü bei Durchflussraten von zwei und vier Standardlitern pro Minute. Sobald 2500 Zyklen erreicht sind, erfolgt eine zusätzliche Überprüfung der Einzelzelle auf Undichtigkeit, bei der zwischen der Fortführung oder dem Abbruch des Degradationsprogramms entschieden wird.

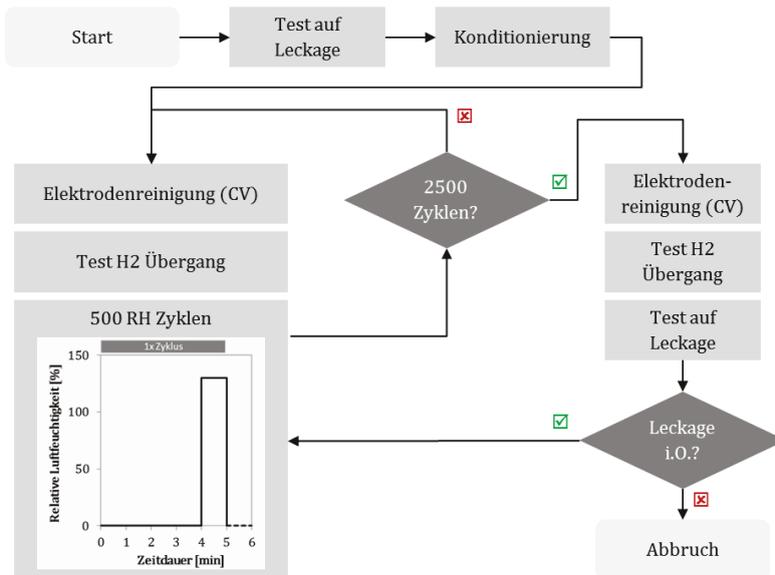


Abbildung 4.19: Prüfablauf der beschleunigten mechanischen Degradation der Membran mittels Feuchtemodulation. Die Einlasstemperatur der Gase beträgt während eines Blocks von 500 Zyklen der Feuchtemodulation 95°C

Ein zweites Programm dieser Arbeit bezieht sich auf eventuelle Degradationsunterschiede zwischen gestreckter und unbeschädigter Referenz-CCM hinsichtlich der Katalysatorauflösung in Kathodenelektroden. Die Vorbereitung und -herstellung der MEA-Proben unterscheidet sich nicht von der obig beschriebenen Vorgehensweise, und die aktive Messfläche beträgt weiterhin 40 cm<sup>2</sup>. Wiederum wird jeder Degradationsblock in Abbildung 4.20 eingeleitet mit der Berechnung der elektrochemisch aktiven Elektrodenoberfläche (engl. electrochemical surface area, ECSA) über eine Cyclovoltammetrie-Messung im Spannungsbereich 0,065V bis 0,865V mit 2 mV/s Vorschubspannung und Stickstoffflüssen an Anode und Kathode. Im Anschluss daran wird bei 60°C eine Strom-Spannung-Kennlinie im Stromdichtebereich 0,1 bis 2,5 A/cm<sup>2</sup> aufge-

nommen, bei welcher vollständig befeuchtete Luft- und Wasserstoffmengen im stöchiometrischen Verhältnis von Sechs stehen. Der Wirkungsmechanismus der Katalysatorauflösung findet in Blöcken von 250 Potenzialzyklen zwischen 500mV und 1500mV und einer Voranschubspannung von 500mV/s statt. Während dabei die Stöchiometrie den Wert Eins annimmt, werden die restlichen Faktoren konstant beibehalten. Im Gegensatz zum offenen Abbruchkriterium des ersten Degradationsprogramms enthält das zweite Programm der Katalysatorauflösung mit 5000 Zyklen einen festen Zielwert, den die Einzelzelle grundsätzlich erreichen sollte. Ist diese Grenze erreicht, werden eine abschließende Messung des ECSA-Werts sowie der U-I Kennlinie getätigt.

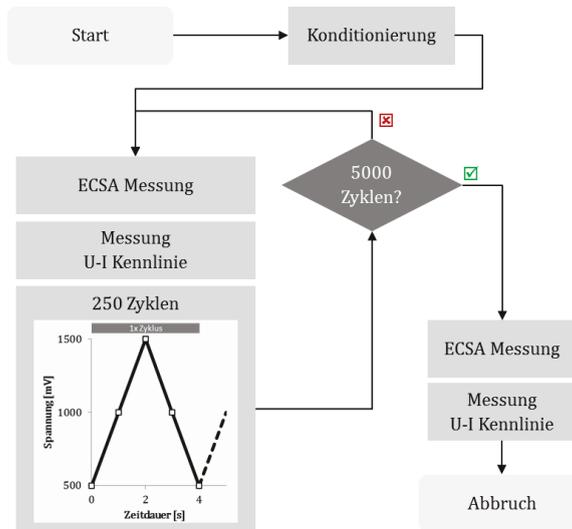


Abbildung 4.20: Prüfablauf der beschleunigten Degradation von Kathodenelektroden mittels Potenzialzyklisierung zwischen 500mV und 1500mV. Die Temperatur der Gase am Eintritt beträgt konstante 60°C bei vollständiger relativer Befeuchtung

Nach Abbruch der beschleunigt wirkenden Degradationsprogramme werden mittels eines Hitachi IM4000 Plus-Ionenmühlensystems jeweilige Böschungsschnitte der degradierten Referenz-MEA erstellt. Die anschließende Oberflächenuntersuchung erfolgt mit einem TESCAN Mira Rasterelektronenmikroskop bei Beschleunigungsspannungen bis 10 kV und unter Verwendung von Detektoren für Sekundärelektronen (SE und InBeam) sowie Rückstreuungselektronen (engl. Back scattered electrons, BSE).

## 5. Experimentelle Ergebnisse

Für die Beschreibung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse bildet die aus dem industriellen Qualitätsmanagement abgeleitete Vorgehensweise einer Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (FMEA) den methodischen Rahmen. Entlang der in Abbildung 5.1 dargestellten Ebenen der FMEA erfolgt in der abschnittswisen Diskussion eine Verknüpfung zwischen Grundlagen, angepasster Methodenentwicklung und experimentellen Erkenntnissen.

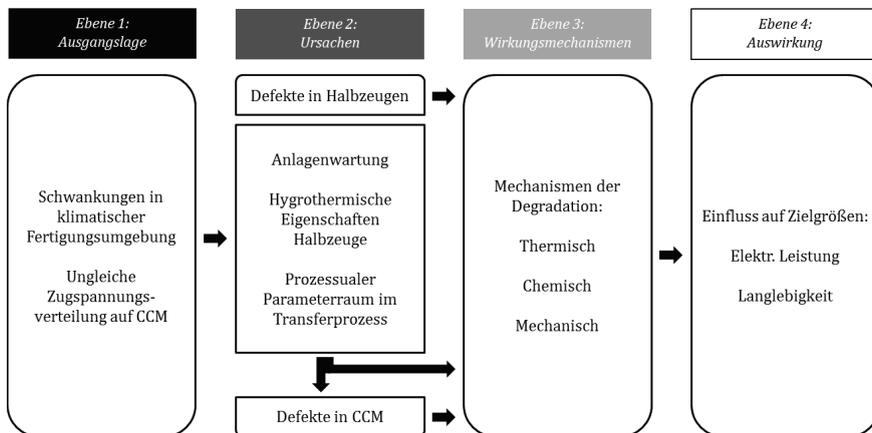


Abbildung 5.1: Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (FMEA) spezifisch angepasst an die CCM-Fertigung und in Anlehnung an [16] und [111]

Dabei definieren auf der ersten Ebene die schwankenden klimatischen Bedingungen der Fertigungsumgebung sowie die ungleichmäßige Zugkraftverteilung über die CCM-Bahnbreite die Ausgangslage dieser Arbeit. Die viskoelastischen Eigenschaften von Thermoplasten unterliegen der Konstitution sowie Konformation der Polymerstruktur und besitzen hygrothermische Abhängigkeiten. Dieser Sachverhalt wird auf der zweiten Ebene der FMEA als mögliche Ursache für Fehlerbilder oder einen direkten Einfluss auf Degradation der CCM angesehen. Mithilfe der dynamisch mechanischen Analyse und der nichtlinearen statistischen Versuchsplanung mit den Faktoren Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit werden die quantitativen Interdependenzen zu den mechanischen Eigenschaften von Referenz- und Vorserien-CCM in Abschnitt 5.1 besprochen. Um charakteristische Polymereigenschaften beider CCM-Systeme wei-

ter zu differenzieren, findet zusätzlich eine durchgehende dynamische Analyse der Komponenten bis 160°C statt. Einzelne Erkenntnisse der statistischen Versuchsplanung werden dabei einem ergebnisorientierten Abgleich unterzogen. Unter Einbringung einer Zugkraft wiederum bilden die porösen Schichten der Anoden- und Kathodenelektrode Rissstrukturen aus die ebenfalls als mögliche Ursache für elektrochemische Einflüsse angesehen werden. Mithilfe der digitalen Bildgebung und Bildverarbeitung in klimatisch dynamischer Umgebung können in Abschnitt 5.2 Aussagen über die maximale Zugkraft gemacht werden, unterhalb derjenigen keine Oberflächenstrukturierungen zu beobachten sind. Schließlich herrscht in der dritten und vierten Phase der Auswirkung und den Mechanismen von Elektrodenstrukturen auf den Betrieb von Brennstoffzellen kein konsistentes Meinungsbild in der Literatur vor. Die zwei beschleunigt wirkenden Degradationsverfahren zeigen in Abschnitt 5.3 positive Ergebnisse hinsichtlich der elektrochemischen Leistung als auch der Wasserstoffpermeation auf, die anhand von Mikroskopaufnahmen der Böschungsschnitte unterstützt werden.

### 5.1. Mechanische Modellbildung

Die Auswertung des nichtlinearen Versuchsplans aus Abbildung 4.3 zur Wirkungsanalyse der Faktoren Temperatur und relativer Feuchte auf die Zielgrößen der dynamisch mechanischen Analyse findet unter Inanspruchnahme der Auswertesoftware Minitab 17 statt. Ausgehend von der Darstellung der Wechselwirkung über die statistische Analyse der Haupteffekte, werden letztendlich die Wirkungsflächen numerisch als auch bildhaft besprochen. Abschnitt 5.1.1 beschäftigt sich mit der Referenz-CCM, aufgebaut auf einer marktzugänglichen Membran und Abschnitt 5.1.2 mit der Vorserien-CCM basierend auf vollständig in der Entwicklung befindlichen Vorserienkomponenten der Elektroden und Membran. Einzelne Aspekte aus der statistischen Regression können aufgrund von fehlerhaften Einstellungen des DMA-Messprogramms nicht betrachtet werden. Deren Abschätzung erfolgt in Abschnitt 5.1.3 durch die Erweiterung der DMA-Versuche in einem breiteren Temperaturband. Schließlich können durch diese Erweiterung auch die CCM-Komponenten hinsichtlich der polymeren Materialübergänge in Abschnitt 5.1.4 charakterisiert werden. Die Diskussion beider Systeme untereinander als auch gegenüber dem Stand der Literatur ist Bestandteil des Abschnitts 5.1.5.

#### 5.1.1. CCM-Referenzsystem

Das mechanische Polymerverhalten des CCM-Referenzsystems unter sinusförmiger Anregung mit einer konstanten Verformung von 25µm ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Berücksichtigt sind das Speicher- und Verlustmodul  $E'$  und  $E''$  sowie die relative Längenänderung, ermittelt

nach dem Messprogramm der DMA in Abschnitt 4.3. Die aus der dreifachen Repetition gemittelten Werte jeder Faktorstufenkombination von Temperatur und relativer Feuchte sind in (a), (c) und (e) um die einfache Standardabweichung ergänzt. Die Berechnung des Effekts eines einzelnen Faktors findet unter Mittelung der Zielgrößenwerte bei Annahme aller Stufenwerte des zweiten Faktors statt. Die sogenannten Haupteffekte sind in (b), (d) und (f) jeweils dargestellt. Über die Steigungen der Hauptfaktorenlinien wird die Höhe des jeweiligen Einflusses auf die Zielgröße angedeutet, der sich in der nachfolgenden Diskussion auch quantitativ in der mathematischen Regression der Wirkungsfläche widerspiegelt. Zudem unterstützt der Verlauf von Hauptfaktorenlinien die getroffene Entscheidung für den Charakter einer Versuchsplanung – zum Beispiel lineare oder nichtlineare Annahme – und das daraus resultierende Regressionsmodell.

Grundsätzlich zeigen die gekrümmten Hauptfaktorverläufe der Temperatur für alle drei mechanischen Zielgrößen an, dass der hier gewählte nichtlineare Charakter der Versuchsplanung zur Beschreibung des Einflusses geeignet ist und auch Prädiktoren höherer Ordnung Bestandteil der Regression sein werden. Die linearen Hauptfaktorverläufe der relativen Feuchte weisen hingegen darauf hin, dass die Regression lediglich feuchtebezogene Prädiktoren erster Ordnung beinhalten wird. Konkret nimmt das Speichermodul  $E'$ , d.h. der elastische Verformungsanteil unter Betrachtung der Wechselwirkung in (a) mit Zunahme der Temperatur ab, jedoch unter Steigerung der relativen Feuchtigkeit wieder zu. Die negative Steigung für den Haupteffekt Temperatur und die positive Steigung für den Haupteffekt Feuchte verdeutlichen dies separat in (b). Dabei beträgt die gemittelte Abnahme des Speichermoduls von 10°C auf 40°C 255MPa bzw. rund 32%, während die relative Feuchte eine Zunahme von 93MPa bzw. 15% bewirkt. Das Speichermodul untersteht damit einem höheren Einfluss gegenüber der Temperatur als der relativen Feuchte, was auch durch die betragsmäßig höhere Steigung der Hauptfaktorkurve ersichtlich wird. Das Verlustmodul  $E''$ , d.h. der viskose Anteil der dynamischen Verformung unterscheidet sich im Wechselwirkungsverhalten (c) als auch Verhalten der Hauptfaktoren (d) bis 25°C nicht vom Speichermodul. Auf der Stufe der höchsten Temperatur von 40°C steigt das Verlustmodul jedoch unter Zunahme der relativen Feuchte bis 60% an und deutet einen Wendepunkt des mechanischen Verhaltens aufgrund kombinierter Wasser- und Temperatureinflüsse an. So beträgt die relative Reduzierung des Verlustmoduls von 25°C auf 40°C rund 21% hinsichtlich der konstanten relativen Feuchte von 30% und lediglich 3% hinsichtlich der relativen Feuchte von 60%. Der Hauptfaktor der relativen Feuchte besitzt dabei unabhängig von der Temperaturstufe einen linear-positiven Effekt auf die Zielgröße, während der Hauptfaktor Temperatur einen nichtlinear-negativen Effekt aufweist. Schließlich sieht das Messprogramm der DMA-Messungen die Länge der CCM-Proben am Ende des Konditionierschritts von 0% relativer Feuchte und den drei Temperaturstufen als Ausgangslänge für die Berechnung der Längenänderung an. Durch die drei unterschiedlichen Bezugstemperaturen, für welche die Längenänderung von der zu Beginn des Messprogramms eingespannten Probe daher

nicht mitberücksichtigt wurde, ist ein Vergleich der Zielgröße im Diagramm der Wechselwirkung (e) entlang der Temperaturachse nicht zielführend. Lediglich die Wirkung der relativen Feuchte auf jede Temperaturstufe kann weiterhin berücksichtigt werden und weist insgesamt ein positiv-lineares Verhalten in (f) auf.

Die quantitative Bewertung von Haupt- und Wechselwirkungen auf die Zielgrößen erfolgt im Rahmen des Hypothesentests (siehe Abschnitt 3.2.1). Dabei bildet die jeweilige Nullhypothese die Annahme ab, dass die Differenz von Mittelwerten den Wert Null annimmt. Die für die Haupt- und Wechselwirkungen berechneten Prüfgrößen werden durch statistische, prozentuale p-Werte ausgedrückt, welche für das Verwerfen der Nullhypothese dem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  entsprechen oder dies unterbieten müssen. Ist dies der Fall, wird des Weiteren die Gegenhypothese als statistisch signifikant betrachtet. Tabelle 5.1 fasst die statistische Signifikanz der Haupt- und Wechselwirkungen auf die Zielgrößen des Speicher-, Verlustmoduls sowie der Längenänderung anhand der resultierenden Null- oder Gegenhypothese zusammen. Dabei werden zur ersten Abschätzung der nichtlinearen Regression lediglich die einwertigen Signifikanzen von Temperatur, relativer Feuchte, der allgemeinen Wechselwirkung und Blöcken betrachtet. Die Signifikanz höherer Prädiktoren ist nicht berücksichtigt, da diese durch die nachfolgende Regressionsgleichung umschrieben werden.

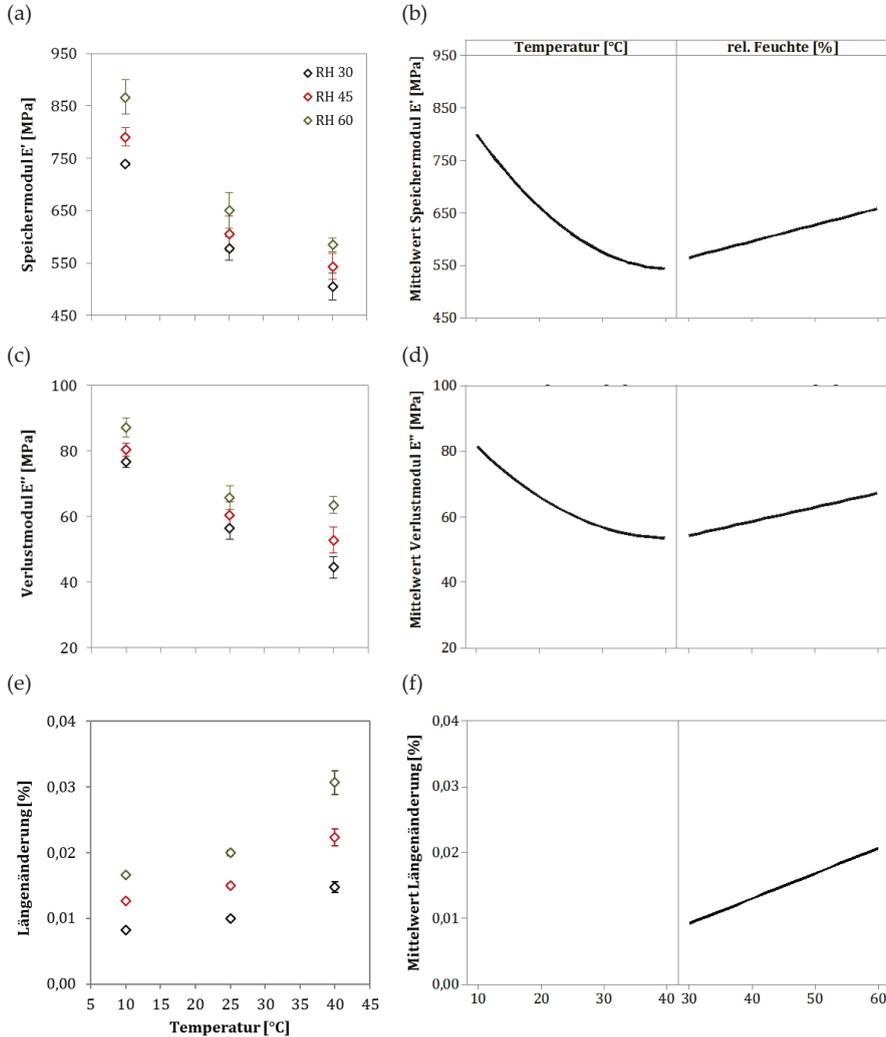


Abbildung 5.2: Haupt- und Wechselwirkungen der DMA-Zielgrößen (a-b) Speichermodul, (c-d) Verlustmodul und (e-f) Längenänderung seitens der Referenz-CCM anhand der Faktoren Temperatur und relativer Feuchte

Für die Referenz-CCM kann aufgrund der Wechselwirkung eine Differenz von Null zwischen Mittelwerten des Speichermoduls nicht anhand der geforderten statistischen Signifikanz abgelehnt werden und hinsichtlich dem Verlustmodul ergibt sich keine statistische Gültigkeit. Die Haupteffekte Temperatur und Feuchte sind für die DMA-Kenngrößen hingegen statistisch sig-

nifikant, sodass hierfür die Gegenhypothese angenommen wird. Aufgrund der unterschiedlichen CCM-Bezugslängen je Temperaturstufe kann die Signifikanz des Haupteffekts Temperatur auf die Längenänderung nicht berechnet werden. Weiterhin soll durch die anhand der Repetitionen gebildeten Versuchsblöcke eine mögliche Differenz zwischen den Blöcken aus der Zufallsstreuung der Zielgrößen abgeschätzt werden. Sofern keine zufälligen Unterschiede auftreten, würde die Nullhypothese nicht abgelehnt werden. Dies trifft für die Zielgröße der Längenänderung zu, für das Speicher- als auch Verlustmodul jedoch nicht. Es existiert damit mindestens ein unbekannter Faktor, welcher Einfluss auf die Versuchsblöcke besitzt und nicht durch die Faktoren im Versuchsplan berücksichtigt wurde.

Tabelle 5.1: Signifikanz der Haupt- und Wechselwirkungen von Temperatur und relativer Feuchte auf Zielgrößen der Referenz-CCM

Referenz-CCM	Temperatur	Feuchte	Wechselwirkung	Blöcke
<b>Speichermodul E'</b>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>0</sub>	H <sub>1</sub>
<b>Verlustmodul E''</b>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	-	H <sub>1</sub>
<b>Längenänderung</b>	-	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>0</sub>

Nach vollständiger Anpassung des nichtlinearen Regressionsmodells an lediglich signifikante Haupt- und Wechselwirkungen erfolgt eine Analyse der Residuen. Von deren Streuung wird angenommen, die allgemein gültige Variation bei DMA-Messungen viskoelastischer Polymere mit dem hierfür beschriebenen Prüfaufbau abzubilden, d.h. die allgemeine Streuung des DMA-Prüfaufbaus im Zugmodus mit dem unter anderem gewählten Geometrieverhältnis von 2,0, der Amplitude von 25µm und einer Heizrate von 1K/min. Für das exemplarische Speichermodul der Referenz-CCM können die Residuen anhand der Abbildung 5.3 (a) und (b) als normalverteilt angenommen werden. Des Weiteren bildet sich in (c) keine „Fächerform“ der Residuen aus, die auf eine Zunahme der Residuen mit dem Mittelwert der Zielgröße hinweisen würden. Und auch die Abweichung der Residuen über die Zeit oder durch zeitabhängige Effekte kann – auch zur Kontrolle der Randomisierung von Faktorstufenkombinationen – ausgeschlossen werden. Entsprechende Residuen-Diagramme des Verlustmoduls oder der Längenänderung weisen ebenfalls keine Auffälligkeiten auf und sind entsprechend nicht in dieser Arbeit dargestellt.

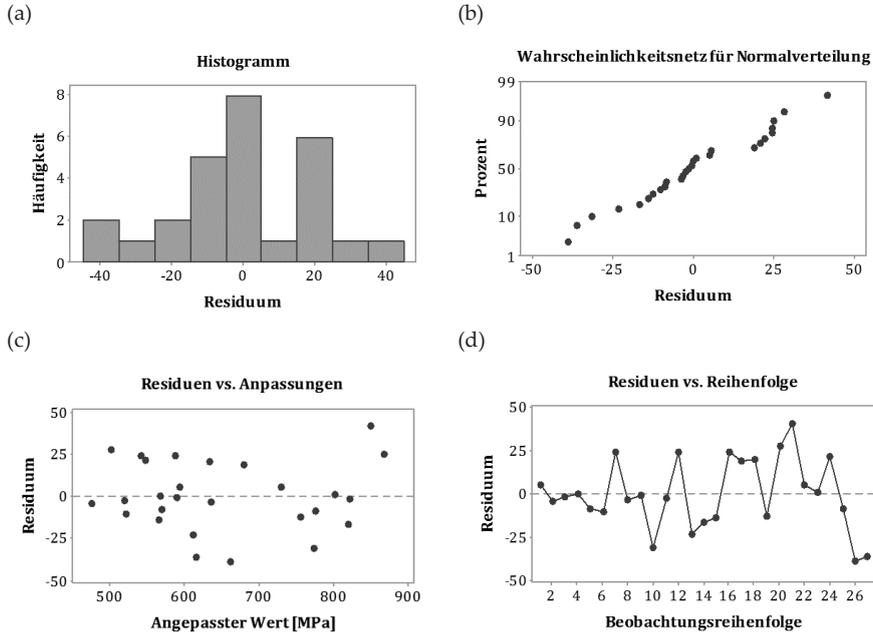


Abbildung 5.3: Residuendiagramme zur Überprüfung der allgemein gültigen Variation von DMA-Messungen des Speichermoduls der Referenz-CCM

Als Ergebnis der nichtlinearen Versuchsplanung können die Zielgrößen schließlich über alle Blöcke hinweg durch numerische Regressionsgleichungen beschrieben werden, welche im Bereich der Faktorstufenwerte ihre Gültigkeit besitzen. Die optimale Anpassung des Regressionsmodells an die empirischen Messergebnisse erfolgt im Minimum aufsummierter quadrierter Abweichungen, dessen Anpassungsgüte durch den Determinationskoeffizienten  $R^2$  qualifiziert wird. Dieser stellt den prozentualen Anteil der Streuung von Antwortvariablen dar, die durch die Beziehung zu einer oder mehreren Prädiktorvariablen erklärt wird [128]. Die nichtsignifikanten Wechselwirkungen von Temperatur und Feuchte auf das Speicher- und Verlustmodul fließen nicht mit in das Regressionsmodell ein. Und die signifikanten Wirkungen aus Tabelle 5.1 werden in anteilige Wirkungen mit einfachem und/oder höherem Prädiktor aufgeschlüsselt. Tabelle 5.2 umfasst das numerische Regressionsmodell der jeweiligen Zielgrößen in (a), (c) und (e) und eine jeweils graphische Konturdarstellung in (b), (d) und (f). Der höhere Effekt der Temperatur auf das Speicher- und Verlustmodul, angezeigt durch die Steigung der Hauptfaktorlinie in Abbildung 5.2, spiegelt sich in den höherwertigen Koeffizienten der Prädiktoren wieder. Zudem lässt der lineare Verlauf des Hauptfaktors Feuchte keine entsprechenden Prädiktoren höherer Ordnung zu. Und schließlich kann für eine Berechnung der Längenänderungen des CCM-Systems aufgrund von Feuchteinflüssen die Regressionsgleichung in (e) lediglich unter Einhaltung isothermer Zustände verwendet werden.

Tabelle 5.2: Nichtlineares Regressionsmodell der Referenz-CCM Zielgrößen (a-b) Speichermodul, (c-d) Verlustmodul und (e-f) Längenänderung anhand der numerischen Gleichung und graphischen Konturdarstellung

(a)

$$E' = 851,50 - 21,87 \cdot T + 3,10 \cdot RH + 0,27 \cdot T^2$$

$$R^2 = 97,09\%$$

(c)

$$E'' = 83,30 - 2,42 \cdot T + 0,43 \cdot RH + 0,03 \cdot T^2$$

$$R^2 = 95,57\%$$

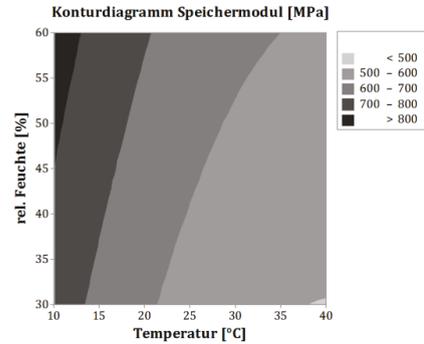
(e)

! Nur isotherm gültig!

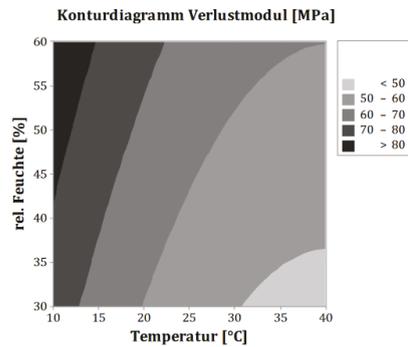
$$\frac{\Delta L}{10^{-4}} = 58,30 - 6,02 \cdot T + 1,74 \cdot RH + 0,11 \cdot T^2 + 0,08 \cdot (T \cdot RH)$$

$$R^2 = 98,53\%$$

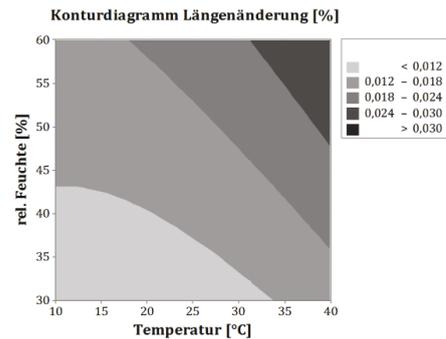
(b)



(d)



(f)



### 5.1.2. CCM-Vorseriensystem

Im Gegensatz zur zuvor erläuterten Referenz-CCM werden für die Vorserien-CCM Elektroden mit einer Membran im Vorserien- und Entwicklungsstadium zusammengefügt. Die DMA-Methode misst unter sinusförmiger Zugbelastung das mechanische Polymerverhalten im statistisch abzusichernden Versuchsraum von Temperatur und relativer Feuchte. Mit den Zielgrößen Speichermodul  $E'$ , dem Verlustmodul  $E''$  sowie der relativen Längenänderung werden in Abbildung 5.4 die Haupt- und Wechselwirkungen wiedergegeben. Die aus der dreifachen Repetition gemittelten Werte jeder Faktorstufenkombination von Temperatur und relativer Feuchte sind in (a), (c) und (e) um die einfache Standardabweichung ergänzt. Die Haupteffekte von Temperatur und Feuchte auf die jeweiligen Zielgrößen entsprechend in (b), (d) und (f). Der nichtlineare Charakter der zugrundeliegenden Versuchsplanung ist auch für dieses CCM-System gültig, sodass temperaturseitig wiederum Prädiktoren höherer Ordnung möglich sind und feuchteseitig lediglich lineare Zusammenhänge abgebildet werden. Das Speichermodul  $E'$  nimmt unter Zunahme der Temperatur ab und erreicht bis 40°C einen von der relativen Feuchte unabhängigen Wert von rund 350MPa in (a). Die Steigungen der Haupteffekte in (b) verdeutlichen den Effekt der jeweiligen Faktoren auf die Zielgröße. Dabei verliert das Speichermodul rund 32% seines anfänglichen Wertes und nimmt lediglich rund 18MPa bzw. 4% aufgrund von Wassereffekten zu. Der viskose Anteil  $E''$  weist bei 25°C erneut einen Wendepunkt des bis dahin negativen Verhaltens auf. So tritt im Verlustmodul zwischen 25°C und 40°C keine absolute Änderung hinsichtlich der relativen Feuchte von 30% auf, jedoch eine Zunahme um 10% bezogen auf die relative Feuchte von 60%. Durch die thermisch bedingte Varianz der Bezugslängen im Rahmen der Bestimmung von Längenänderungen können für die Vorserien-CCM erneut nur qualitative und statistische Aussagen über den Effekt der Feuchte gemacht werden. Diese zeigt als Hauptfaktor ein positiv-lineares Verhalten in (f).

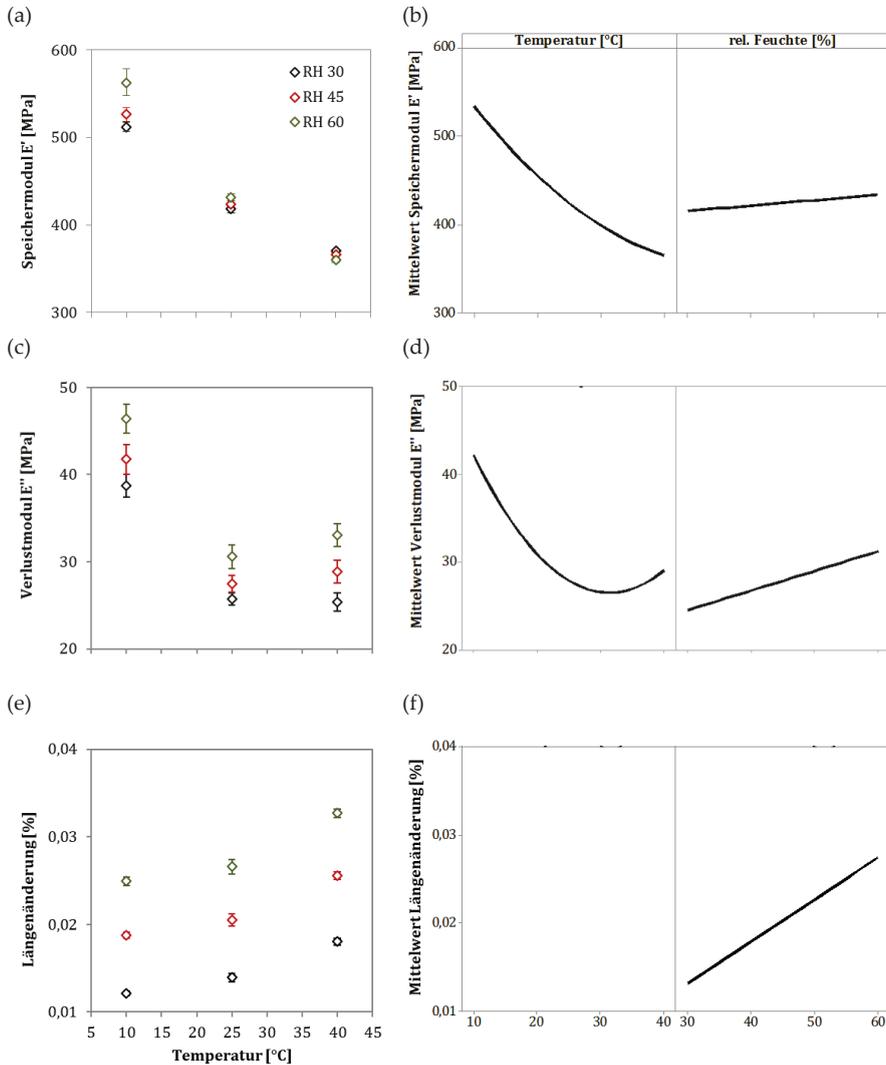


Abbildung 5.4: Haupt- und Wechselwirkungen der DMA-Zielgrößen (a-b) Speichermodul, (c-d) Verlustmodul und (e-f) Längenänderung seitens der Referenz-CCM anhand der Faktoren Temperatur und relativer Feuchte

Die statistische Auswertung der ANOVA Varianzanalyse in Tabelle 5.3 deutet für die Haupt- und Wechselwirkungen von Temperatur und relativer Feuchte auf Unterschiede gegenüber der Referenz-CCM hin. Diese betreffen hauptsächlich die interdependenten Wirkungen auf das Speichermodul als auch die Längenänderung. So wird die Abweichung von der Parallelität verbundener Faktorstufenwerte in (a) als signifikanter Effekt der Wechselwirkung berechnet,

während umgekehrt in (e) keine statistische Aussage über die Wechselwirkung von Temperatur und Feuchte auf die Längenänderung mehr möglich ist. Die Annahme der signifikanten Gegenhypothese erfolgt für die Haupteffekte der Temperatur und relativen Feuchte auf die untersuchten DMA-Kenngrößen, wobei wiederum der Effekt der unterschiedlichen Bezugstemperaturen auf die Längenänderung nicht statistisch bewertet werden soll. Hinsichtlich der Versuchsblöcke ist durch die Annahme der Gegenhypothese beim Verlustmodul erneut ein signifikanter und nicht mit der Versuchsplanung berücksichtigter Effekt von einer oder mehreren Einflussgrößen auf die Zielgröße quantifiziert worden. Zusammen mit der signifikanten Blockbildung für Speicher- und Verlustmodul der Referenz-CCM ergibt sich demnach eine unbestimmte Zufallsstreuung vor oder während dem DMA-Messprogramm. Die separate Auswertung der Residuen zeigt für beide CCM-Systeme, dass die Zufallsstreuung nicht durch zeitliche Einflüsse, nicht durch von der Normalverteilung abweichender Ergebnisse und nicht durch eine Abhängigkeit vom Zielgrößenwert beeinträchtigt ist. Es könnten daher Effekte wie eine unzureichende Konditionierung zu Beginn des Messprogramms, ein Bedienerinfluss, die manuelle Probenherstellung oder auch Lagereffekte dafür in Betracht gezogen werden.

Tabelle 5.3: Signifikanz der Haupt- und Wechselwirkungen von Temperatur und relativer Feuchte auf Zielgrößen der Vorserien-CCM

Vorserien-CCM	Temperatur	Feuchte	Wechselwirkung	Blöcke
<b>Speichermodul E'</b>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>0</sub>
<b>Verlustmodul E''</b>	H <sub>1</sub>	H <sub>1</sub>	-	H <sub>1</sub>
<b>Längenänderung</b>	-	H <sub>1</sub>	-	H <sub>0</sub>

Das Ergebnis der nichtlinearen Versuchsplanung ist nach Korrektur von nichtsignifikanten Effekten ein Regressionsmodell, welches für die Zielgrößen des Speicher-, Verlustmoduls und der relativen Längenänderung sowohl numerisch in Tabelle 5.4 (a), (c) und (e) als auch als graphische Konturdarstellung in (b), (d) und (f) wiedergegeben wird. Die geringe und zudem lineare Steigung des Haupteffekts Feuchte auf das Speichermodul führt zu einer senkrechten Unterteilung der Wertebereiche in (b) und lässt keine entsprechenden Prädiktoren höherer Ordnung in (a) zu. Schließlich kann für eine Berechnung der Längenänderungen des Vorserien CCM-Systems aufgrund von Feuchteinflüssen die Regressionsgleichung in (e) lediglich unter Einhaltung isothermer Zustände verwendet werden.

Tabelle 5.4: Nichtlineares Regressionsmodell der Vorserien-CCM Zielgrößen (a-b) Speichermodul, (c-d) Verlustmodul und (e-f) Längenänderung anhand der numerischen Gleichung und graphischen Konturdarstellung

(a)

$$E' = 530,10 - 8,10 \cdot T + 2,33 \cdot RH + 0,11 \cdot T^2 - 0,07 \cdot (T \cdot RH)$$

$$R^2 = 99,18\%$$

(c)

$$E'' = 50,44 - 2,17 \cdot T + 0,22 \cdot RH + 0,03 \cdot T^2$$

$$R^2 = 98,09\%$$

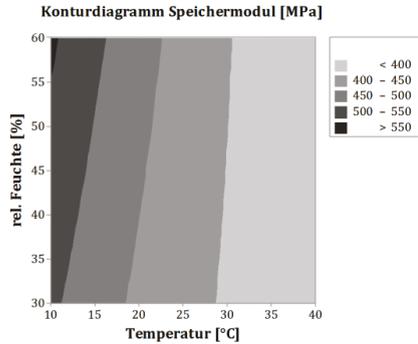
(e)

! Nur isotherm gültig!

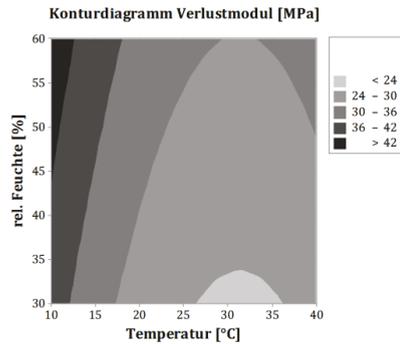
$$\frac{\Delta L}{10^{-4}} = 63,30 - 6,93 \cdot T + 4,75 \cdot RH + 0,16 \cdot T^2$$

$$R^2 = 82,65\%$$

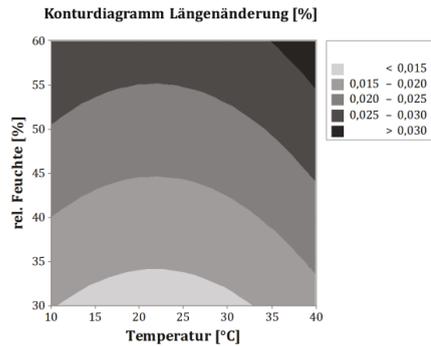
(b)



(d)



(f)



### 5.1.3. Erweiterung der nichtlinearen Regressionsmodelle

Im Rahmen der Auswertung von Regressionsmodellen für die Referenz- als auch Vorserien CCM konnte der Haupteffekt der Temperatur auf die Längenänderung nicht statistisch bewertet werden. Zudem ermöglicht der spezifisch ausgewählte Faktorstufenbereich der Versuchsplanung zwar eine umfangliche Diskussionsgrundlage für die anfänglich beschriebene Zielsetzung dieser Arbeit, jedoch nicht für die Einordnung des mechanischen Materialverhaltens in die Literatur. Aus diesen Gründen sollen mithilfe der DMA-Methode die verschiedenen Polymereigenschaften wie Speichermodul und Längenänderung in einem breiteren Temperatur- und Feuchtebereich determiniert werden. In einem ersten Schritt werden Proben der Referenz-CCM in die Zugeinheit der DMA eingespannt und die umliegende Prüfkammer mit einer Kühlrate von 1 K/min auf 10°C heruntergekühlt. Anschließend erfolgt in der Mischkammer des Feuchtegenerators die Anpassung der relativen Feuchte des Gasstroms auf Werte von 0%, 10%, 30%, 45%, 60% oder 80% pro jeweiligem Messdurchlauf. Nach einer Ausgleichszeit von 180 min wird die Prüfkammer mit einer Heizrate von 1 K/min bis auf 80°C aufgeheizt, während der Feuchtegenerator die konstante relative Feuchtigkeit der Luft automatisiert nachregelt. Die in Abschnitt 4.3 erläuterten DMA Parameter des Geometrieverhältnisses und der angepassten Amplitude werden aus Gründen der Vergleichbarkeit erneut bei einer Frequenz von 1Hz und einer konstanten statischen Vorspannkraft von 0,02 N angewendet. Die Berechnung der Längenänderung erfolgt auf Basis der Einspannlänge zu Beginn eines jeden Abkühlvorgangs und auf Basis einer dreifachen Repetition jedes Messdurchlaufs von Temperatur und relativer Feuchte. Dadurch treten bereits nach Ablauf der Ausgleichszeit die mit Abbildung 5.5(a) dargestellten gemittelten Längenänderungen auf. Proben, die bei 10°C bis zu einer relativen Feuchte von 45% konditioniert werden, besitzen negative Längenänderungen und sind gegenüber der Ausgangslänge geschrumpft. Diesbezüglich führen relative Feuchten von 60% und 80% zu einer Ausdehnung der Proben über die Ausgangslänge hinaus. Im weiteren Temperaturverlauf nimmt die Probenlänge unabhängig von der relativen Feuchte bis zu einem Temperaturbereich von 35 – 40°C ab, um anschließend bis zum Ende des Messprogramms bei 80 °C erneut anzusteigen. Der Kurvenverlauf der Längenänderung weist auf ein paralleles Verhalten der unterschiedlich befeuchteten Proben hin. Eine Bestimmung der statistischen Signifikanz beider Haupteffekte ist nicht möglich, sodass mithilfe des ersten Differenzials bzw. der Steigung der Längenänderungskurven ein möglicher Unterschied der Kurvenverläufe detektiert werden soll. Diese sind im grauhinterlegten oberen Bereich des Diagramms abgebildet. Sofern die Wechselwirkung aus Temperatur und relativer Feuchte zu einer Abweichung der Längenänderung bei mindestens einer Probe der Referenz-CCM führt, würde sich dies auch in einer erhöhten Streuung der Steigungswerte äußern. Die minimale und maximale Steigung aller Kurvenverläufe begrenzen jedoch ein Streuungsband mit der Breite von lediglich 2 – 2,5  $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$  bei Probenlängen von 10 $\mu\text{m}$ . Dies entspricht einer maximalen relativen Längenänderung von

0,0025/°C. Mit Abbildung 5.5(b) und (c) sind weiterhin die linearen Effekte des Hauptfaktors Feuchte auf die Längenänderung dargestellt. Erstere Abbildung stellt bei der bereits aus der Versuchsplanung bekannten Temperatur von 10°C die absoluten Längenänderungen in Abhängigkeit des erweiterten Feuchtebereichs bis 80% dar. So kann mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,99 der lineare Effekt für die Faktorstufen der statistischen Versuchsplanung auf einen größeren Feuchtebereich approximiert werden. Letztere Darstellung erweitert die Diskussion des Haupteffekts Feuchte auf eine Temperatur von 80°C und zeigt auch hier mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,97 einen linearen Zusammenhang zwischen absoluter Längenänderung und einer relativen Feuchte zwischen 0 -80 % auf.

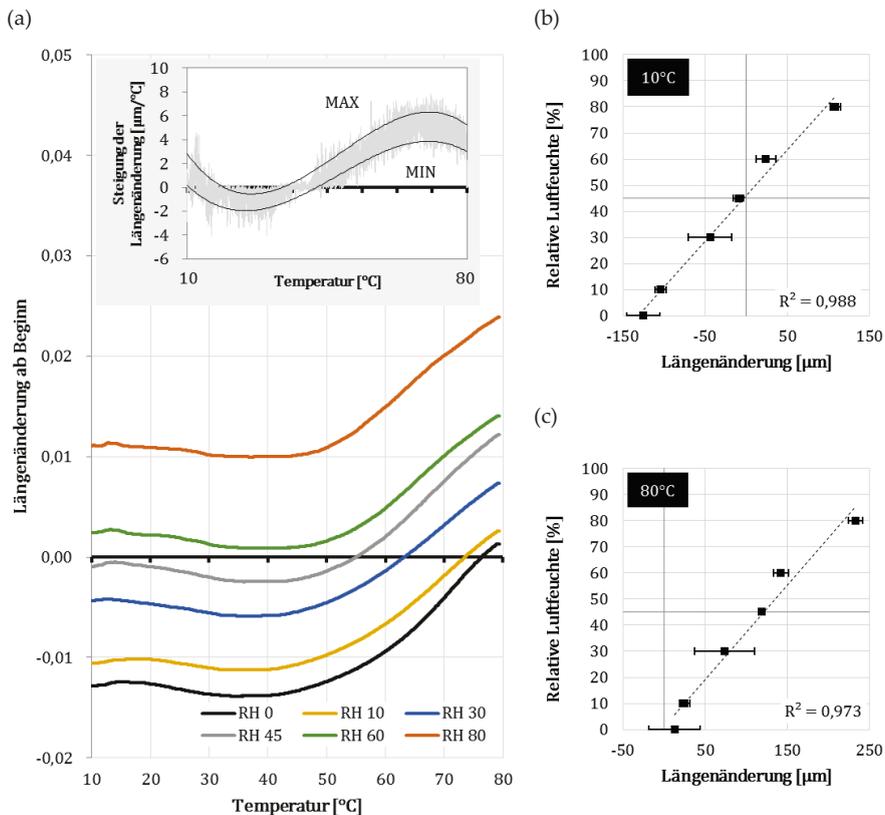


Abbildung 5.5: Auswirkung der beiden Hauptfaktoren Temperatur und relative Feuchte auf die Längenänderung von Proben der Referenz-CCM bis 80°C und 80%. Die (a) relative Längenänderung ab Beginn und der lineare Einfluss von Feuchte bei (b) 10°C bzw. (c) 80°C dienen als Erweiterung und Bestätigung der Signifikanzberechnung im Rahmen der obigen statistischen Versuchsplanung

In einem zweiten Schritt werden mithilfe des obigen DMA-Messprogramms die statistischen Erkenntnisse des Speichermoduls der Referenz-CCM durch einen breiteren Messbereich bis

## 5. Experimentelle Ergebnisse

80°C und 80% relativer Feuchte erweitert. Die aus der dreifachen Repetition jeder konstanten Feuchtemessung gemittelten Kurven sind in Abbildung 5.6(a) dargestellt. Dabei nimmt das Speichermodul weiterhin mit Zunahme der Temperatur ab, weist jedoch einen differenzierten Einfluss des Wassergehalts der Luft auf die Messgröße auf. So besitzt die Referenz-CCM bei einer relativen Feuchte von 80% einen höheren elastischen Anteil am Polymerverhalten bis 30°C und wiederum ab 70°C gegenüber Messungen mit geringerer Feuchte. Sehr trockene Zustände um 0% Feuchte führen hingegen im thermischen Zwischenbereich zu dominanten Werten des Speichermoduls. Anhand der statistischen Versuchsplanung des CCM-Systems ist ein signifikanter positiv-linearer Haupteffekt der Feuchte bestimmt worden. Die Ergebnisse der erweiterten DMA-Messung, differenziert nach der relativen Feuchte in Abbildung 5.6(b), bestätigen diesen positiven Verlauf im Bereich von 30% - 60% unabhängig von den Isothermen. Für die entsprechenden Temperaturen der Versuchsplanung ergibt sich eine gemittelte Zunahme des Speichermoduls um 50MPa bzw. rund 10% und damit eine geringere Zunahme gegenüber der Auswertung des Versuchsplans. Wiederum erreicht der Wert des Speichermoduls mit Ausnahme der höchsten Temperatur ein Minimum im Bereich zwischen 30 – 45% relativer Feuchte, bevor die weitere Zunahme des Wassergehalts zu einem erneuten Anstieg des Speichermoduls führt. Für die isotherme Betrachtung dieser höchsten Temperatur von 80°C, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der absoluten Höhe des Speichermoduls und der relativen Feuchte. So nimmt unter Zunahme der untersuchten Wassergehalte auch die elastische Verformungsspannung von 300MPa auf 350MPa kontinuierlich zu.

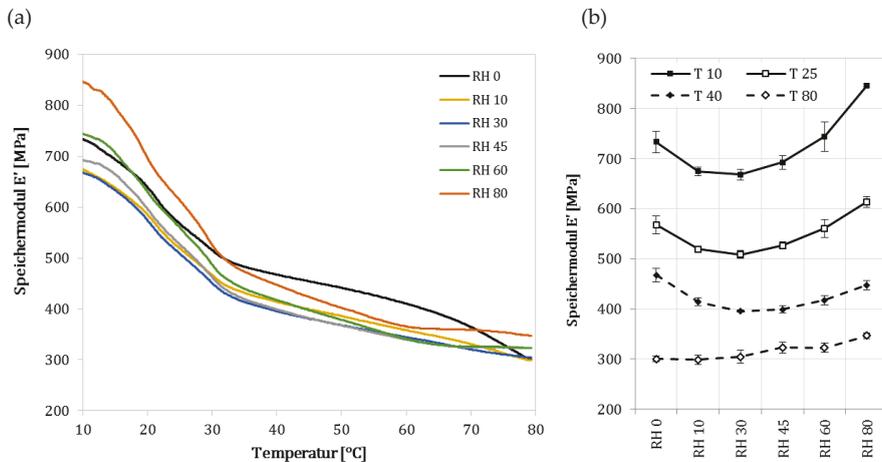


Abbildung 5.6: Auswirkung der beiden Hauptfaktoren Temperatur und relativer Feuchte auf das Speichermodul der Referenz-CCM bis 80°C und 80%. Der thermische Verlauf des (a) Speichermoduls und die (b) detaillierte Aufschlüsselung auf Isothermen dienen als Erweiterung und Bestätigung der Signifikanzberechnung im Rahmen der statistischen Versuchsplanung

### 5.1.4. Weiterführende Charakterisierung der CCM-Komponenten

Die Proben der Referenz-CCM zeigen im Temperaturbereich von 10°C – 80°C der Abbildung 5.5(a) Phasen mit positiver als auch negativer Längenänderung, d.h. Phasen in denen sich die CCM ausdehnt und wiederum schrumpft. Anhand des ersten Differentials im grauhinterlegten Bereich der Abbildung deuten die entsprechenden Temperaturen des Minimums bzw. Maximums zudem auf Wendepunkte der Längenänderung hin. So können sich bei diesen Temperaturen die Verformungsvorgänge in der CCM verlangsamen, da Relaxationsvorgänge von Kettensegmenten nahezu abgeschlossen sind oder Seitenketten sich aufgrund schwächer werdender Nebenvalenzbindungen bereits begonnen haben zu verschieben. Konkret stellen sich auf Basis des ersten Differentials thermische Materialübergänge der Referenz-CCM in Temperaturbereichen von kleiner 30°C und größer 70°C ein, in denen die höchste Dynamik der Längenänderung zwar schon überschritten, aber noch nicht abgeklungen ist. Mithilfe der Berechnung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  können die thermischen Materialübergänge der CCM- sowie Membransysteme der Brennstoffzelle detektiert werden. Dazu werden die Proben unter Einhaltung der getroffenen Parameter in Abschnitt 4.3 in die Zugeinheit der DMA eingespannt und im Temperaturbereich von -120°C – 160°C bei einer Heizrate von 1K/min dynamisch charakterisiert. Es erfolgt keine Regelung der relativen Feuchte, da der Temperaturbereich die technisch maximalen Betriebsbedingungen des Feuchtegenerators übersteigt. Die Kennzeichnung der Materialübergänge erfolgt anhand lokaler Maxima der  $\tan \delta$  Kurven. Aus der fünffachen Repetition jeder Komponentenmessung wird eine gemittelte Kurve erstellt und in Abbildung 5.7 dargestellt. Die lokalen Maxima sind um die Bandbreite zwischen minimalem und maximalem Abszissenwert der einzelnen Messungen ergänzt. PFSI-Polymere der Referenz- sowie Vorseriensysteme weisen dabei jeweils zwei Maxima auf. Der Glasübergang der Membranen und CCM-Systeme findet bei 100 °C und 90 °C statt, wobei im Rahmen dieses Übergangs die Referenz-CCM um 10% und die Referenz-Membran um 6% über den Temperaturwerten der Vorserienkomponenten liegen. Mit einer gemittelten Temperatur von 22 °C wird das zweite lokale Maximum, d.h. der beta-Übergang der PFSI-Polymere bestimmt. Um sicherzustellen, dass mithilfe des DMA-Messprogramms auch die beta-Übergangstemperaturen des PFSI korrekt bestimmt werden, erfolgen zusätzliche Messungen an einer reinen PTFE-Netzstruktur von Donaldson Tetratex Inc. mit annähernd gleicher Dicke wie in den Brennstoffzellenkomponenten. Für dieses PTFE existiert lediglich ein spezifischer Materialübergang mit dem lokalen Maximum des Verlustfaktors im Bereich von rund 30 °C. Der Kurvenverlauf und vor allem sprunghafte Anstieg des Faktors ab rund 19°C stimmen mit dem Verlauf des beta-Übergangs von PFSI-Proben jedoch überein.

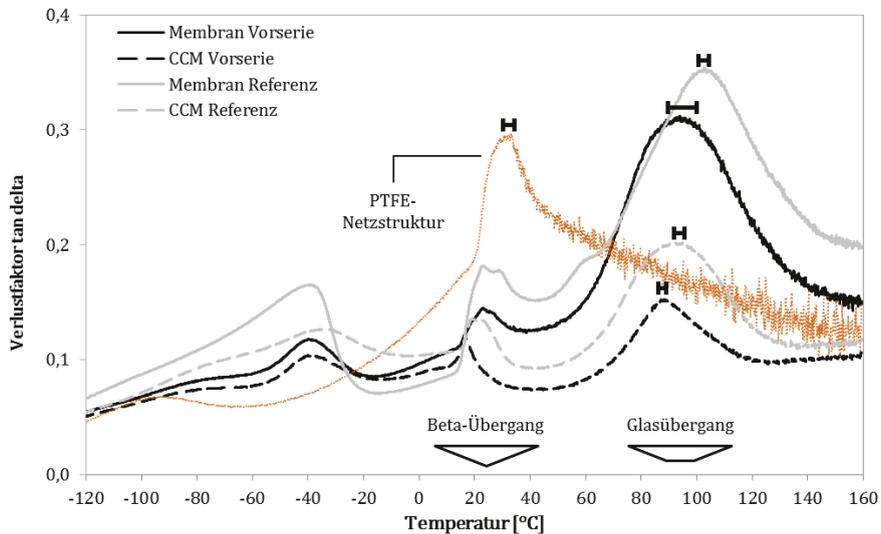


Abbildung 5.7: Bestimmung von Materialübergängen der Referenz- und Vorserienkomponenten anhand lokaler Maxima in der  $\tan \delta$ -Kurve

### 5.1.5. Diskussion

Die Verknüpfung aus nichtlinearer Versuchsplanung und mechanischer Charakterisierung der CCM-Systeme mittels DMA ermöglicht die statistisch abgesicherte Beschreibung von Wirkungsflächen einer klimatischen Fertigungsumgebung bei der Daimler AG. Im Vorfeld der Diskussion zu den einzelnen mechanischen Zielgrößen kann diese Wirkungsfläche als neuartige Ergänzung zur statistischen Analyse von [54] verstanden werden, dessen Ausarbeitung die Abhängigkeit von Leistungsdichte zum prozessualen Parameterraum (Temperatur, Pressdruck und Fügezeit) des indirekten Fügeschritts der CCM determiniert. Beide Aspekte kombiniert bilden eine sinnvolle Möglichkeit ab, die vorherrschenden Einflussfaktoren auf die in Großserie ausgelegte Fertigung von CCM-Systemen in weiten Teilen zu quantifizieren.

Ein wesentlicher Nutzen der Versuchsplanung ist die separate Berechnung der Hauptfaktoren Temperatur und relativer Feuchte als auch des Effekts einer möglichen Interdependenz auf die Zielgrößen der DMA. Die untersuchte Referenz- sowie Vorserien-CCM zeigen dabei einige Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede auf. So werden beide Systeme thermomechanisch gesehen durch den Materialverbund aus semikristallinen Thermoplasten des PFSI sowie gestrecktem PTFE, als Stützschiicht der Membran, dominiert. Das elastische Verhalten, dargestellt durch das Speichermodul  $E'$  der DMA, nimmt unter Zunahme der Temperatur grundsätzlich ab und

beide CCM-Systeme zeigen hierbei ein jeweils signifikantes und nichtlineares negatives Verhalten, was den Erkenntnissen von [73], [96] und [74] entspricht und sich zusätzlich durch Prädiktoren zweiter Ordnung in der Regression äußert. Zwar übersteigt das Referenz-System aufgrund der höheren Dicke der verstärkenden ePTFE-Schicht die absoluten Speichermodulwerte des Vorserien-Systems, aber mit einer jeweils gleichwertigen relativen Abnahme von 32% zwischen 10°C – 40°C, lassen sich beide Systeme nicht voneinander differenzieren. Der relativen Feuchte gegenüber besitzt das Speichermodul wiederum eine grundsätzlich positiv-lineare Abhängigkeit, wobei mit einer relativen Steigerung von 15% im untersuchten Feuchtebereich von 30% - 60% der Effekt auf die Referenz-CCM stärker ausfällt. Der positive Effekt der Feuchtestufen auf das Speichermodul stellt im niedrig gewählten Temperaturbereich von 10°C – 40°C eine Erweiterung der wissenschaftlichen Diskussion dar. Die vergleichende Einschätzung mit der Literatur bietet jedoch erst die Erweiterung der Versuchsplanung durch dynamische DMA-Messungen bis 80°C und konstanten relativen Feuchten. Dabei wird auch der für die Referenz-CCM ermittelte positive Zusammenhang zwischen den Faktorstufen der relativen Feuchte und dem Speichermodul erneut bestätigt. Ausgehend vom trockenen Zustand bewirken geringe Wassermengen in erster Instanz eine plastifizierende Wirkung auf das mechanische Verhalten. Mit Ausnahme der höchsten Temperatur lässt der plastifizierende Effekt mit Zunahme der relativen Feuchte ab und findet ein Minimum im Bereich der Faktorstufen von 30% - 45%. Je nach Höhe der Isothermen tendiert das Minimum dabei zu höheren Werten dieses relativen Feuchtebereichs, bevor für noch höhere Wassermengen der obige positive bzw. versteifende Haupteffekt eintritt. Für Temperaturen bis 70°C tritt eine plastifizierende Wirkung von Wasser auf das elastische PFSI-Verhalten auch in Arbeiten von [40,73,80,87,96] auf. Die zunächst versteifende Wirkung von Wasserstoffbrückenbindungen bei sehr geringen relativen Feuchten von 2 – 3% ab 40°C [80] und für 70°C [73] kann aufgrund der gewählten DMA-Stufenbreite von mindestens 10% relativer Feuchte jedoch nicht bestätigt werden. Während die angelagerten Wassermoleküle bei geringen Feuchten die Flexibilität von Seitenketten erhöhen, da sie bestehende Nebervalenzbindungen zwischen aktiven Endgruppen ersetzen, führt den Arbeiten von [80,94,101] nach die weitere Erhöhung der Wassermenge wiederum zu einem versteifendem Effekt auf die Polymermechanik. So kann auf Basis der Referenz-CCM und für eine Temperatur von 80°C die diesbezügliche Grenzfeuchte von 45% bestimmt werden, welche jedoch unterhalb der für Nafion-115 ermittelten Grenzfeuchte von 65% nach [94] liegt. Vielmehr stellt der mit dieser Arbeit ermittelte Bereich des Feuchte-Minimums zwischen Plastifizierung und Versteifung des Speichermoduls eine mögliche Ergänzung zur Perkolationstheorie von [101] dar. So beginnt dessen Kapillarkondensation von Wasser in Nafion-117 für eine Temperatur von 21°C ab einer relativen Feuchte von 37% und liegt damit im Zentrum des über die Temperatur aufgespannten Feuchtebereichs von 30% - 45% dieser Referenz-CCM.

Das viskose Verhalten der beiden polymeren CCM-Systeme, dargestellt durch das Verlustmodul  $E''$ , umschreibt die dissipative Energie, welche infolge der zyklischen Amplitudenbelastung der DMA verloren geht. Der signifikante Hauptfaktor Feuchte beider CCM-Systeme besitzt parallel zum Speichermodul einen positiv linearen Einfluss im Bereich von 30% - 60% relativer Feuchte. Anhand der Regression sowie Steigung der Hauptfaktorkurve ist dabei der höhere Effekt der Feuchte auf das Verlustmodul der Referenz-CCM ersichtlich. Für den signifikanten Einfluss der Temperatur wiederum nimmt das Verlustmodul der Referenz- sowie Vorserien-CCM bis zu einer Temperatur von 25°C ab. Für nachfolgende Temperaturen durchläuft die Vorserien-CCM ein Minimum viskosen Verhaltens und nimmt ab 30°C erneut höhere Werte des Verlustmoduls an. Dieses Verhalten kann der Verlauf der Hauptfaktorkurve der Referenz-CCM lediglich anhand der Nichtlinearität andeuten, sodass die erneute Zunahme des Verlustmoduls für Temperaturen >40°C angenommen wird. Eine Einordnung der experimentellen Ergebnisse in die wissenschaftliche Diskussion kann, aufgrund fehlender vergleichbarer Studien zum klimaabhängigen Verhalten des Verlustmoduls von CCM-Komponenten, nicht erfolgen. Jedoch weist der Verlustfaktor  $\tan \delta$  als Quotient der dissipativen zu gespeicherten Energie für Temperaturen größer 40°C einen Anstieg bis zum Glasübergang beider CCM-Systeme auf. Aufgrund des negativen Effekts der Temperatur auf das Speichermodul können lediglich gestiegene Verlustmodulwerte für diesen Anstieg verantwortlich sein. Der Glasübergang selbst entspricht mit 90°C – 100°C den Erkenntnissen von [74,92], die ihrerseits Materialübergänge von Nafion® bestimmen. Durch die gesonderte Betrachtung des Materialübergangs von reinem PTFE kann der beta-Übergang der CCM-Systeme den entsprechenden Relaxationsvorgängen in der Helixstruktur präzise zugeordnet werden [83].

In einem zweiten Schritt sollen speziell die hygrothermischen Unterschiede des mechanischen Polymerverhaltens von Referenz- und Vorserien-CCM mit den spezifischen Werkstoffeigenschaften des jeweiligen Membran-PFSI verknüpft werden. Dazu werden Annahmen getroffen, deren finale experimentelle Bestätigungen jedoch nicht Teil dieser Arbeit sein können. So deuten der prozentual gleichwertige Effekt der Temperatur auf das Speichermodul sowie der identische beta-Übergang beider CCM-Systeme darauf hin, dass der elastische Anteil der Verformung sowie der Materialübergang bei rund 21°C durch die semikristalline PTFE-Verstärkungsschicht der Membransysteme dominiert werden. Da das Ionomer der Referenz- sowie Vorserienmembran in der Konformität variiert und unterschiedliche Äquivalentgewichte aufweist, müsste gemäß der Arbeit von [91] ein Unterschied in der Ausbildung kristalliner Bereiche resultieren. Dieser Unterschied, der zu einer Erhöhung der Steifigkeit führen müsste, wirkt sich jedoch nicht im DMA-Messergebnis des Speichermoduls aus. Es kann daher nicht von einer entsprechenden Änderung der kristallinen Bereiche des PFSI ausgegangen werden. Vielmehr könnte das niedrigere PFSI-Äquivalentgewicht des Vorserien-Systems dazu beitragen, dass die Anzahl an Wassermolekülen, die sich an den aktiven Endgruppen anlagert, bis 40°C und 60%

relativer Feuchte nicht ausreicht, um zu einer versteifenden Wirkung von Nebervalenzbindungen zwischen den Seitenketten zu führen. Infolgedessen würde dies begründen, dass der mit dem Referenz-System berechnete positive Hauptfaktorverlauf der Feuchte auf das Speicher- und Verlustmodul nicht in der gleichen Ausprägung durch die Vorserien-CCM abgebildet werden kann. Weiterhin korreliert gemäß [91] ein niedrigeres Äquivalentgewicht des Vorserien-Systems mit einer gesunkenen Kristallinität und einer Zunahme amorpher Polymerbereiche. Das könnte zum einen darauf hindeuten, dass die Nebervalenzkräfte der Vorserien-CCM bereits für geringere Temperaturen ab 30 °C thermisch geschwächt werden und sich dies steigend auf das viskose Materialverhalten bzw. das repräsentierende Verlustmodul auswirkt [77, p.32], [72]. Zum anderen steigt durch die Zunahme der amorphen Polymerbereiche die Glasübergangstemperatur an [91]. Im Fall dieser Arbeit jedoch besitzen Vorserien-CCM und Vorserien-Membran niedrigere Glasübergangstemperaturen als die Komponenten des Referenz-Systems. Ein methodischer Schritt, der im Rahmen des DMA-Messprogramms nicht berücksichtigt wurde, ist eine vorangehende „Konditionierung“ der CCM-Proben bei höheren Temperaturen. Dieser fehlende methodische Schritt könnte in Kombination mit dem für das Vorserien-PFSI höheren Anteil aktiver Endgruppen dazu führen, dass zu Beginn der DMA-Messungen eine höhere Anzahl an Wassermolekülen in den Vorserien-Komponenten verbleibt. Den Ergebnissen von [76,102] folgend, würde dieser erhöhte Wassereinfluss in einer Zunahme des viskosen Verhaltens (Plastifizierung) und einer Reduzierung der Glasübergangstemperatur führen und könnte den Grund für die im Vergleich niedrigeren Glasübergangstemperaturen der Vorserien-Komponenten darstellen.

Abschließend soll die Wirkung hygrothermischer Haupt- und Wechselwirkungen auf die relativen Längenänderungen von Referenz- und Vorserien-CCM dargestellt werden. Dabei ist der positiv-lineare Effekt der relativen Feuchte im Bereich der untersuchten Stufen ein signifikanter Faktor beider Systeme und entspricht den linearen Ergebnissen einer verstärkten Gore Select Membran durch [85] oder Nafion-211 durch [103]. Durch die dynamische Erweiterung der DMA-Messungen konnte der lineare Effekt für die Referenz-CCM auch für höhere Temperaturen und relative Feuchten bis 80°C und 80% bestätigt werden. Die unterschiedlichen Bezugstemperaturen für die Längenberechnung im statistischen Versuchsplan führen jedoch dazu, dass die absoluten Werte gegenüber der dynamischen Messung nicht vergleichbar sind. Unter isothermer Betrachtung wiederum könnten die Regressionsgleichungen der Längenänderungen als Feuchtekompensationskurven für die Fertigungsschritte der CCM eingesetzt werden. Bei einer auftretenden Schwankung der relativen Feuchte während der CCM-Fertigung wäre es möglich, die sich einstellende Längenänderung zu berechnen und in die Regelung von Messinstrumenten einzuspielen, die mit einer hohen Ortsauflösung arbeiten. Bezogen auf die Differenzen im Äquivalentgewicht beider CCM-Systeme könnte der höhere Anteil aktiver Sulfonsäureendgruppen in den Seitenketten des Vorserien-Systems dazu führen, dass die höhere Anzahl an Wassermolekülen sich in einer stärkeren räumlichen Ausdehnung auswirkt. Bezogen

auf die quantitative Regression beider CCM-Systeme würde dies die höheren Koeffizienten feuchtebezogener Prädiktoren für die Vorserien-CCM begründen.

### 5.2. Erzeugung von Rissstrukturen in klimatisch dynamischer Umgebung

In Abgrenzung zum vollfaktoriellen fraktionellen Versuchsplan der DMA-Messung werden mit dem Prüfaufbau zur mechanischen Einprägung und digitalen Auswertung von Rissen lediglich die Eckpunkte und der Zentralpunkt des Versuchsplans in Abbildung 4.3 berücksichtigt. Die benötigten Kräfte zur Erreichung vordefinierter Dehnungen bei den unterschiedlichen klimatischen Bedingungen werden für die Referenz- sowie Vorserien-CCM anhand des Abschnitts 5.2.1 vorgestellt. Das bildgebende Verfahren des Alicona Infinite Mikroskops wird durch die digitale Bildverarbeitung ergänzt und die Ergebnisse der relativen Rissanteile für Anoden- und Kathodenelektroden beider CCM-Systeme in Abschnitt 5.2.2 erläutert. Eine Einordnung in die mechanischen Regressionsmodelle der CCM-Systeme sowie die Ableitung eines Kraftgrenzwerts zur Vermeidung von Rissstrukturen in Elektroden schließt sich in der Diskussion in Abschnitt 5.2.3 an.

#### 5.2.1. Kraft-Dehnungsdiagramme

Bei der Durchführung des Messprogramms zur Streckung und Analyse von Rissen in Elektrodenoberflächen erfolgt mit dem Materialverbund aus semikristallinen Thermoplasten und poröser Kohlenstoffschicht eine Kette an Relaxationsversuchen. Die Stufen der Dehnung für Anoden und Kathoden werden in einen benötigten Abstand der Schlitzen umgerechnet und deren Verfahren über die Motorsteuerung der Linearachse initiiert. Nach der unmittelbar elastischen Antwort des Materialverbunds gleiten Seitenketten zeitverzögert aneinander ab, und ein Gleichgewichtszustand stellt sich ein. In dieser Relaxationszeit können die Mikroskopaufnahmen erstellt werden, an deren Ende die sich eingestellten Belastungen für den Gleichgewichtszustand in Abbildung 5.8 dargestellt werden. Aus der wiederholenden Repetition von Messungen der Referenz-CCM sowie Vorserien-CCM werden die gemittelten Kraftwerte um die einfache Standardabweichung in (a) und (b) dargestellt. Das viskoelastische Verhalten des Materialverbunds bedingt die Länge der Relaxationszeit und ist gemäß der statistischen Versuchsplanung wiederum durch die signifikanten Hauptfaktoren Temperatur und relative Feuchte beeinflussbar. So besitzen die Temperaturstufen von 10°C auf 25°C und 40°C einen negativen Effekt auf die Kraft im Gleichgewichtszustand der Referenz-CCM. Auch tritt bei diesen Proben im Fall der tiefsten Temperatur eine Bruchdehnung bei 25% auf, während für die weiteren Temperaturen die maximalen Dehnungsstufen von 50% ohne Bruch erreicht werden. Mit einer

relativen Feuchte von 30% und 60% differenzieren sich die Eckpunkte des Versuchsplans bei 10°C und 40°C. Der Effekt dieser Wasserzunahme ist jedoch nicht anhand der sich einstellenden Kräfte im Gleichgewichtszustand ersichtlich. Die Vorserien-CCM unterscheidet sich hinsichtlich des Einflusses der relativen Feuchte auf das Kraft-Verhalten nicht von der Referenz-CCM. Unter Zunahme der Temperatur nimmt die sich einstellende Kraft bis 25°C in Abbildung 5.8(b) ab und behält diesen absoluten Wert auch für Temperaturen von 40°C bei. Wird im Vergleich beider CCM-Systeme die konstante Dehnung von 25% betrachtet, beträgt die gemittelte Abnahme der Belastung im Gleichgewichtszustand von 10°C auf 40°C rund 64% für die Referenz-CCM gegenüber rund 47% für die Vorserien-CCM.

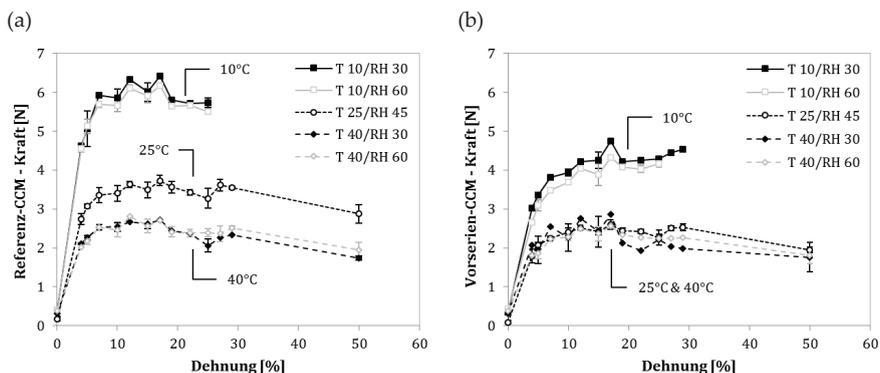


Abbildung 5.8: Klimatisch abhängige Zugkraft gestreckter (a) Referenz- und (b) Vorserien-CCM im Gleichgewichtszustand von Relaxationsvorgängen

### 5.2.2. Quantitativer Rissanteil

Die eigentliche Zielgröße des für diese Arbeit erstellen Prüfaufbaus und Messprogramms stellt der relative Rissanteil von Anoden- und Kathodenelektroden für jede Stufe der Verformung dar. Durch den angepassten Algorithmus der digitalen Bildverarbeitung werden Bildpixel, deren Intensitätswerte den berechneten Schwellenwert unterschreiten, als Risspixel und folglich als Zahlenwert 0 des Binärsystems definiert. Nach der Reduzierung des Bildrauschens durch den Medianfilter bildet schließlich die Summe der Risspixel über der gesamten Bildfläche den relativen Rissanteil ab. In Abhängigkeit der klimatischen Faktorstufen ist dieser für die Kathoden der Referenz- und Vorserien-CCM in Abbildung 5.9(a) und (b) sowie für die entsprechenden Anoden in (c) und (d) dargestellt. Die Wahl des grünen Farbspektrums als das Spektrum mit dem höchsten Kontrast bzw. der höchsten Bildschärfe von Rissstrukturen oder unbeschädigter Elektrodenoberfläche wird erneut bestätigt. Dabei betragen die über alle Messungen gemittelten Quotienten FaktorColorHist der Rissstrukturen im grünen Histogramm 3,60 bzw. im

zu vergleichenden grauen Histogramm 2,84 (siehe Gl. 4.6). Die Verwendung des grünen Farbspektrums besitzt somit den für diese Arbeit höheren Nutzen gegenüber dem mittelnden Grauwertbereich. Mit Zunahme der Temperatur von 10°C auf 40°C nimmt der Anteil der Rissstrukturen auf der Kathodenoberfläche ab und folgt grundsätzlich den Trends des obigen Belastungsverhaltens. So beträgt im Fall der Referenz-CCM in (a) der Rissanteil hinsichtlich der relativen Feuchte von 60% und einer Dehnung von 22 % rund 0,22 bei tiefer und rund 0,11 bei hoher Temperaturstufe. Für die Vorserien-CCM in (b) kann hingegen keine weitere Abnahme des relativen Rissanteils zwischen 25°C und 40°C festgestellt werden. Zudem besitzt der Einfluss erhöhter Feuchte auf der Temperaturstufe von 10°C lediglich bei diesem CCM-System einen negativen Effekt auf den Rissanteil, während im Vergleich mit den restlichen Faktorstufenkombinationen beider CCM-Systeme sich das eher umgekehrte Verhalten beobachten lässt. Der „digital sichtbare Effekt“ der Feuchtestufen auf den Kathoden-Rissanteil der Referenz-CCM ist exemplarisch durch die binarisierten Bild Darstellungen bei einer Dehnung von 22% in (e) und (f) dargestellt. Die mechanische Verformung der CCM-Systeme erzeugt auf Seiten der Anodenelektroden einen gegenüber den Kathodenelektroden höheren Rissanteil bis Dehnungen von 25% als auch einen früheren Rissbeginn. Erneut wirkt sich die höchste Temperaturstufe von 40°C negativ auf den relativen Rissanteil beider CCM-Systeme aus, sodass für eine Dehnung von 25% und einer relativen Feuchte von 30%, eine Senkung des Anteils um 0,14 hinsichtlich der (c) Referenz-CCM und 0,10 hinsichtlich der (d) Vorserien-CCM stattfinden. Der „digital sichtbare Effekt“ der Temperatur speziell auf die Binarisierung der Referenz-CCM soll anhand der Darstellungen in (g) und (h) exemplarisch für die Dehnung von 25 % verdeutlicht werden. Für den letzten Verformungsschritt des Messprogramms auf die eineinhalbfache Länge der Proben erreichen die relativen Rissanteile beider Elektrodenoberflächen und beider CCM-Systeme schließlich einen Wert im Bereich von 0,5 - 0,55.

Eine weitere Methode, die binären Pixel nach der Medianfilterung auszuwerten, stellt die Segmentierung der Risspixel mithilfe der digitalen Bildverarbeitung dar. Dazu werden die acht direkt umgebenden Pixel eines Risspixels betrachtet und, sofern diese ebenfalls den Wert Null besitzen, iterativ zu einem Riss aufsummiert. In Abhängigkeit der Dehnungsschritte können Rissgrößen entstehen, die über die jeweilige Anzahl einen Einfluss auf die Gewichtung zwischen Rissgröße und der Gesamtheit der schwarzen Risspixel nehmen. Für exemplarische Faktorstufen des Versuchsplans werden die gewichteten Spektren der Rissgrößen anhand der Referenz-CCM in Abbildung 5.10 für die (a) Kathodenoberfläche und (d) Anodenoberfläche aufgeführt.

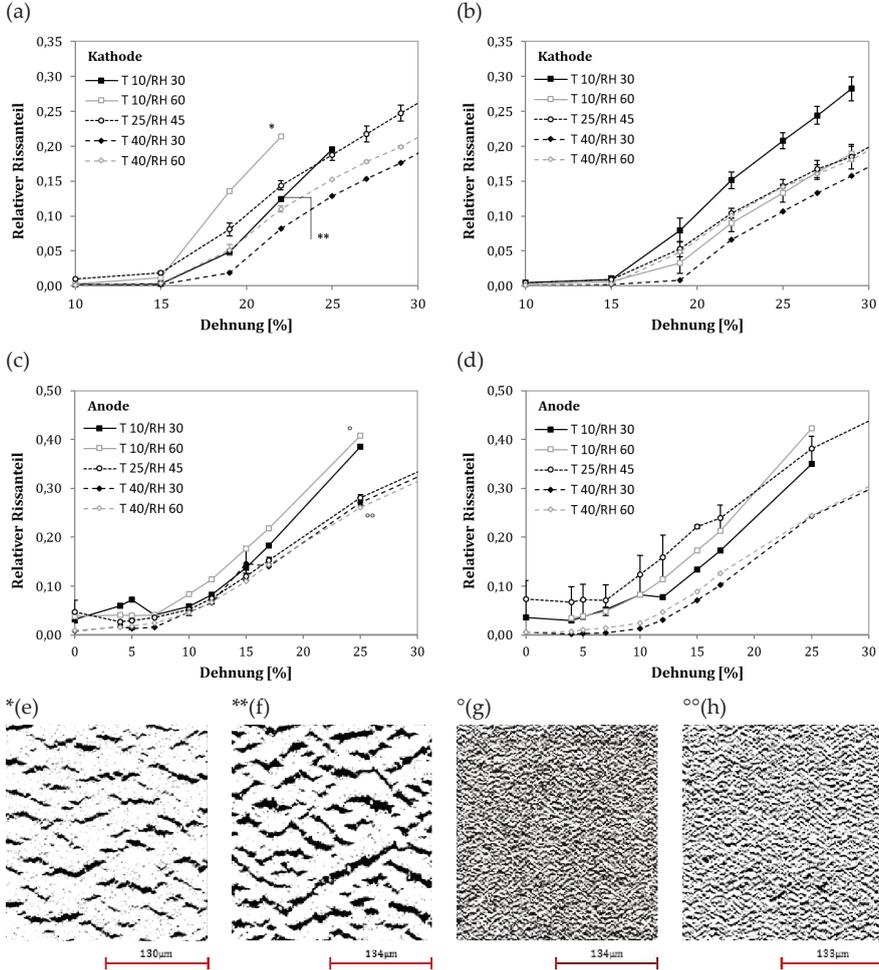


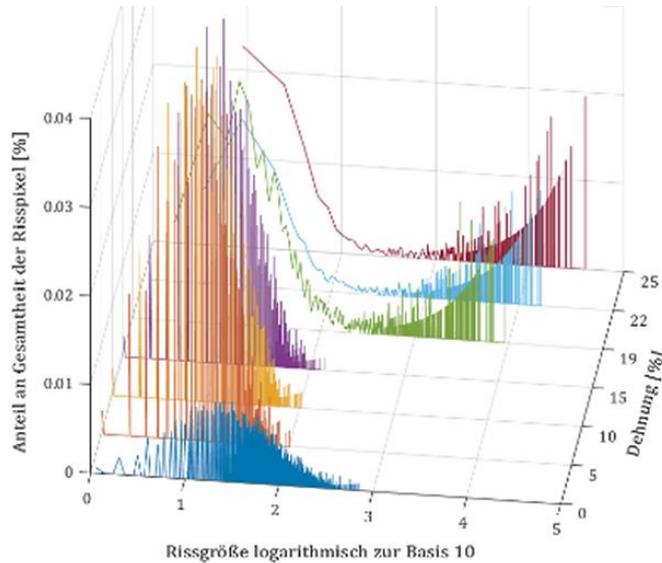
Abbildung 5.9: Relativer Rissanteil gegenüber den Verformungsschritten von Referenz- und Vorserien-CCM, aufgeteilt nach entsprechenden (a) und (b) Kathoden bzw. (c) und (d) Anoden. Der „digitale Effekt“ der Faktoren auf die binarisierte Darstellung der Elektrodenoberflächen ist für die relative Feuchte bei isothermen 10°C in (e) und (f) sowie für die Temperatur bei konstanten 60% Feuchte in (g) und (h) dargestellt

Dabei kann anhand der Verteilung und der Gewichtung von Rissgrößen eine erste Eingrenzung derjenigen Verformungsschritte vorgenommen werden, die einen Rissbeginn in der Elektrodenoberfläche aufzeigen. So nehmen in der klimatischen Umgebung von 10°C und 30% relativer Feuchte die Rissgröße als auch der gewichtete Anteil dieser neuen Rissgröße beim Verfahren der Schlitten von 15% auf 19% Dehnung zu. Während Rissstrukturen im Fall der geringeren Dehnung maximal 141 Pixel enthalten, wächst deren Größe durch die Verformung auf maximal

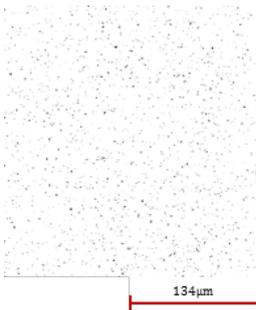
## 5. Experimentelle Ergebnisse

9.059 Pixel an. Die entstehenden Rissstrukturen entwickeln dabei einen maximalen Flächenzuwachs von  $4,40 \mu\text{m}^2$  auf  $281,40 \mu\text{m}^2$  und bilden einen Anteil von 1,54% an der Gesamtheit der Risspixel ab. Die binarisierten Abbildungen der Elektrodenoberfläche bei 15 % bzw. 19 % Dehnung veranschaulichen diese Effekte in (b) und (c). Für die Anodenoberfläche bei  $40^\circ\text{C}$  und 30% relativer Feuchte kann in (d) eine vergleichsweise geringere Zunahme der Rissgrößen und ihrer Gewichtung im Dehnungsbereich von 5% auf 10% festgestellt werden. Dennoch enthalten für diesen Fall die größten Rissstrukturen der unteren Dehnungsstufe maximal 386 Pixel bzw. umfassen eine Fläche von rund  $12 \mu\text{m}^2$ . Im weiteren Verlauf der Verformung bis 10%, wachsen die Rissstrukturen bis auf eine Größe von 1.018 Pixel bzw.  $31,60 \mu\text{m}^2$  weiter an. Der Unterschied beider Dehnungsschritte auf die Rissgrößen ist erneut mithilfe der binarisierten Abbildungen der Anodenoberfläche in (e) und (f) dargestellt.

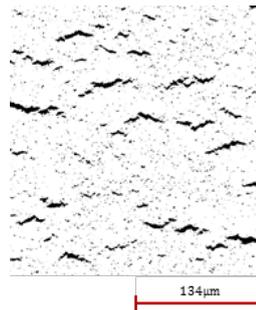
(a)



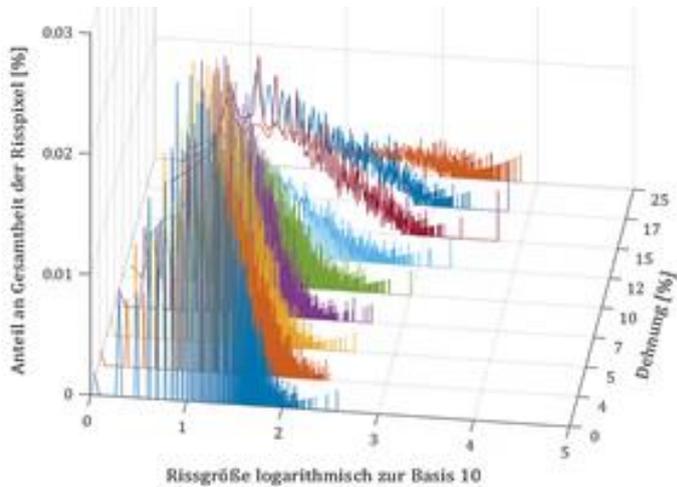
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

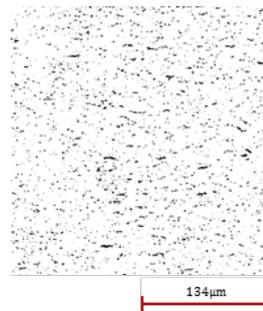


Abbildung 5.10: Rissstrukturen in Abhängigkeit aufsummierter Pixel (Größe) und dem gewichteten Anteil an der Gesamtheit der Risspixel. Exemplarische Messergebnisse anhand von Aufnahmen der (a) Kathoden- und (d) Anodenoberfläche der Referenz-CCM bei 30% relativer Feuchte und (a) 10°C bzw. (d) 40°C. Der Dehnungsbereich für den spezifischen Rissbeginn führt binarisiert ausgedrückt zu Rissstrukturen in (b) und (c) der Kathodenoberfläche und (e) und (f) der Anodenoberfläche

### 5.2.3. Diskussion

Der Prüfaufbau, bestehend aus einer mechanischen, optischen und klimatischen Einheit, ermöglicht in Verbindung mit einer digitalen Bildverarbeitungsprozedur die experimentelle Erweiterung der wissenschaftlichen als auch anwendungsbezogenen Diskussion zur Entstehung von Rissstrukturen in Elektrodenoberflächen. Da diese in der Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse als eine mögliche Ursache für elektrochemische Effekte betrachtet werden [16], ist ein

Verständnis über die kombinierten Zusammenhänge des hygrothermisch abhängigen viskoelastischen Materialverhaltens und der damit maximal zulässigen Zugkraft in einem kontinuierlichen Fertigungsprozess von Nöten. Ausgehend von Ergebnissen im Umfeld der Direktmethanol-Brennstoffzelle durch [106], soll in dieser Arbeit die experimentelle Methode zur Einprägung und Quantifizierung von Rissstrukturen auf die PEMFC übertragen werden und die Ergebnisse einer jüngeren Arbeit von [107] erweitern. Die resultierenden Aufnahmen der Elektrodenoberflächen besitzen gegenüber den Aufnahmen von [96] in Abbildung 3.10 eine höhere Bildschärfe und decken den Dehnungsbereich bis 50% in kleineren Schrittweiten ab.

Die sich in der Relaxationsphase der verformten CCM-Systeme einstellenden Belastungen im Gleichgewichtszustand spiegeln das hygrothermisch abhängige Verlustmodulverhalten wieder, welches bereits anhand der DMA-Versuchsplanung bestimmt ist. Dabei kann gezeigt werden, dass das viskose bzw. Fließverhalten der CCM-Systeme, welches durch die kontinuierliche DMA Messung des Verlustmoduls mit 1Hz ermittelt wird, auch auf einmalige Relaxationsversuche übertragbar ist. So zeigt das Referenz-System mit dem gegenüber dem Vorserien-System höheren Äquivalentgewicht erneut eine nichtlineare, jedoch kontinuierliche Abnahme der sich einstellenden Kraft mit Zunahme der Temperatur von 10°C auf 40°C. Die geringere Kristallinität des PFSI der Vorserien-Membran könnte den Grund darstellen, dass Nebervalenzkräfte der Polymerketten bereits bei geringeren Temperaturen thermisch geschwächt werden und viskose Vorgänge des Abgleitens im Vergleich zur Referenz-Membran eher einsetzen. Das Minimum des Verlustmoduls  $E''$  für die Vorserien-CCM bei rund 30°C führt dazu, dass für 25°C und 40°C gleichwertige Verlustmoduln gemessen wurden und sich somit auch gleiche Belastungen im Gleichgewichtszustand der relaxierten CCM ausbilden. Der linear-positiv Einfluss der relativen Feuchte auf das Verlustmodul ist schwächer ausgeprägt als der Einfluss der Temperatur und wird durch die zu hohe Sensitivitätsschwelle des Kraftaufnehmers der mechanischen Einheit nicht aufgelöst.

Agglomerate von Kohlenstoff, die den überwiegenden Anteil von spröden und porösen Elektrodenschichten ausmachen, werden durch vernetzend wirkendes PFSI gebunden. Dadurch verfügen die Elektrodenschichten zwar über ein gewisses Maß an Flexibilität, jedoch erreichen sie nicht die Elastizität der verstärkten PFSI-Membran [96]. Sofern die mechanische Belastung der CCM-Systeme die Streckgrenze der reinen Elektrodenschichten übersteigt, erfolgt eine Einprägung von Rissstrukturen, die auch in Arbeiten von [74,96,107] beobachtet wurden. Deren Entstehungs- und Wachstumsverhalten kann erneut auf das Verhalten der Speicher- sowie Verlustmoduln bzw. könnte durch Annahmen auf die Unterschiede in der Konformität der jeweiligen Membran-PFSI zurückgeführt werden. Für die Kathodenelektrode beider CCM-Systeme nimmt unter der Bedingung konstanter Feuchten der relative Rissanteil bis 40°C grundsätzlich ab. Dies steht im direkten Zusammenhang mit den ebenfalls negativen Hauptfaktorsteigungen der Speichermoduln als Antwort auf die Erhöhung der Temperaturstufen. Die Abnahme des

elastischen Materialverhaltens wird schließlich für die Verformung der CCM-Systeme weiterführend auf die Abnahme der benötigten Belastung im Gleichgewichtszustand der Relaxationsphase bezogen. Entgegen den Erkenntnissen von [96], welcher keinen eindeutigen Trend hinsichtlich der Feuchte auf die Rissbildung detektiert, deutet sich in dieser Arbeit ein positiver Effekt der relativen Feuchte auf den relativen Rissanteil beider Elektrodenschichten an. Dabei nimmt das Speichermodul der Referenz-CCM unter Zunahme des Hauptfaktors Feuchte weiter zu, was auf verstärkte Nebervalenzbindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sein könnte. Unter dem Einfluss einer mechanischen Verformung setzt der Rissbeginn damit bereits früher ein. Sind die Rissstrukturen dann initial gebildet, findet das anschließende Risswachstum im weiteren Verformungsbereich bis 50% Dehnung unabhängig von der relativen Feuchte und mit einer nahezu konstanten Wachstumsrate statt. Im Gegensatz dazu zeigt das Speichermodul der Vorserien-CCM im linear viskoelastischen Dehnungsbereich der DMA-Messungen nur für die Temperaturstufe von 10°C eine positive Zunahme hinsichtlich der Feuchte. Die gegenteilige Abnahme des relativen Rissanteils für 10°C und 60% relativer Feuchte sowie die Zunahme des relativen Rissanteils für 40°C und 60% relativer Feuchte können damit nicht erklärt werden. Auf der einen Seite könnte der linear-positive Effekt der Feuchte auf das Verlustmodul zu einem erhöhten viskosem Verhalten führen. Andererseits könnte die Wirksamkeit der Wasserstoffbrückenbindungen im Fall des geringeren Äquivalentgewichts der Vorserien-CCM auch erst bei höheren Dehnungen eintreten. Für die Anodenelektroden, die in ihrer Dicke die Kathodenschichten um mehr als das Dreifache unterbieten, kann ein Rissbeginn bereits für sehr geringe Dehnungen im Bereich von 5% – 10% detektiert werden. Das Histogramm grüner Intensitätswerte bei Anodenbildern besitzt allerdings eine weniger ausgeprägte Spreizung zwischen den charakteristischen Intensitätswerten für Rissstrukturen und unbeschädigter Elektrode. Der schwankungsbehaftete Schwellenwert (siehe Abschnitt 4.4.2) im Farbkanal kann für die Binarisierung daher Informationen der eigentlich unbeschädigten Oberfläche berücksichtigen und schwärzt entsprechende Pixel mit ein. Es tritt ein erhöhtes Rauschen speziell bei geringen Dehnungsschritten auf. Parallel zum Kathodenverhalten nimmt der relative Rissanteil der Anodenelektroden beider CCM-Systeme unter der Bedingung der gleichwertigen Betrachtung von Dehnungsstufen und konstanter Feuchten mit der höchsten Temperaturstufe von 40°C ab. Der Rissbeginn verschiebt sich aufgrund abnehmender Speichermoduln ebenfalls zu höheren Dehnungen. Das geringere Äquivalentgewicht der Vorserien-CCM führt gemäß [91] zu einer Abnahme der Kristallinität und könnte den Grund für einen Anstieg des Verlustmoduls ab 30°C darstellen. Für die höchste Temperaturstufe von 40°C führt in Folge das höhere viskose Materialverhalten dazu, dass der Rissbeginn im Vergleich zur Referenz-CCM zu höheren Dehnungen verschoben wird. Als Erweiterung zur eingangs erwähnten Studie über die quantitativ ermittelten Rissanteile durch [107], kann der Effekt der Verformung auf vollständig unterschiedlich gefertigte und zusammengesetzter CCM-Systeme determiniert werden. Bei einer Dehnung von 50% weisen direktbeschichtete Nafion-212 Memb-

ranen für Raumtemperaturen lediglich 7,8% relativen Rissanteil auf [107], während beispielsweise die Kathode einer Referenz-CCM bereits einen Rissanteil von rund 55% besitzt. Dafür könnten unterschiedlich gewählte Parameter der Bildverarbeitung, unterschiedliche Dehnungsraten, Elektrodenkomponenten oder auch die unterschiedliche, fertigungsbedingte Ausprägung der Adhäsion zwischen Elektrode und Membran verantwortlich sein.

Der Rissbeginn ist für das zweite übergeordnete Ziel dieser Arbeit, der spezifischen Ableitung einer maximalen Zugkraft in der CCM-Fertigung, von entscheidender Bedeutung. Es bestehen dabei die folgenden Annahmen, die teilweise bereits mehrfach diskutiert wurden und anhand der Abbildung 5.11 veranschaulicht werden können: Rissstrukturen stellen im industriellen Qualitätsmanagement in erster Instanz Fehlerbilder dar, die zu vermeiden sind; Anoden- und Kathodenschichten besitzen einen differenzierten Rissbeginn, wobei der geringere Wert den Anoden zugeordnet wird. Der negative Effekt der Temperatur auf das Speichermodul verschiebt den Rissbeginn zu höheren Dehnungen, während der versteifende Effekt von Wassermolekülen zu einer partiellen Abnahme des Rissbeginns führt. Die gewichteten Rissgrößen über die Dehnungsschritte (siehe exemplarisch Abbildung 5.10(a)) sowie ein mit einem relativen Rissanteil von 0,05 gewähltes Entscheidungskriterium für den Rissbeginn bilden die Grundlage der dargestellten Werte in Abbildung 5.11. Im Fall der minimalen Stufenwerte von 10°C und 30% relativer Feuchte beträgt die entsprechende Dehnung des anodenseitigen Rissbeginns 7% für die Vorserien-CCM bzw. 8% für die Referenz-CCM. Diese Werte steigen für den Zentralpunkt der Versuchsplanung auf 8% respektive 10% an und bestätigen die von [96] abgeleitete Grenzdehnung von 7% in Maschinenrichtung und bei Raumtemperatur. Die entsprechende CCM der Autoren basiert auf Nafion NR-211 Membranen, wobei jedoch keine Angabe über die zugrundeliegende Elektrodenoberfläche gemacht wird. Bei maximalen Stufenwerten von 40°C und 60% relativer Feuchte steigt der Wert für einen Rissbeginn der Anoden auf 12% für die Vorserien-CCM bzw. 11% für die Referenz-CCM an. Mithilfe der Sensitivitätsanalyse des Schwellenwerts im Rahmen der Entwicklung einer digitalen Bildverarbeitung (siehe Abschnitt 4.4.2), ist die Auswirkung der Varianz um die einfache Standardabweichung auf den relativen Rissanteil berechnet worden. Wird dieses Vorgehen für die entsprechenden Werte des Rissbeginns der Anodenoberflächen beider CCM-Systeme berücksichtigt, ergeben sich im ersten Schritt empirisch streuende Dehnungswerte für den Rissbeginn. Die minimalen Werte der Streuungen stellen „bereinigte Dehnungswerte“ dar, die anhand der sich z.B. einstellenden Belastung im Gleichgewichtszustand der Relaxationsversuche auf ermittelte Zugkräfte bezogen werden können. In diesem Fall ergeben sich für die Faktorstufenkombination von 10 °C und 30 % relativer Feuchte die in Abbildung 5.11 aufgelisteten maximal zulässigen Zugkräfte von  $5,7 \pm 0,13$  N/cm für die Referenz-CCM und  $3,27 \pm 0,17$  N/cm hinsichtlich der Vorserien-CCM. Die zweite Faktorstufenkombination mit 40 °C und 60 % relativer Feuchte führt zu einer Abnahme der maximal zulässigen Zugkräfte. Sofern weitere Zug-Dehnungs-Kurven

existieren, könnten die bereinigten Dehnungswerte auch auf diese übertragen werden, sodass z.B. maximal zulässige Zugkräfte einer kontinuierlichen Verformung bestimmt sind.

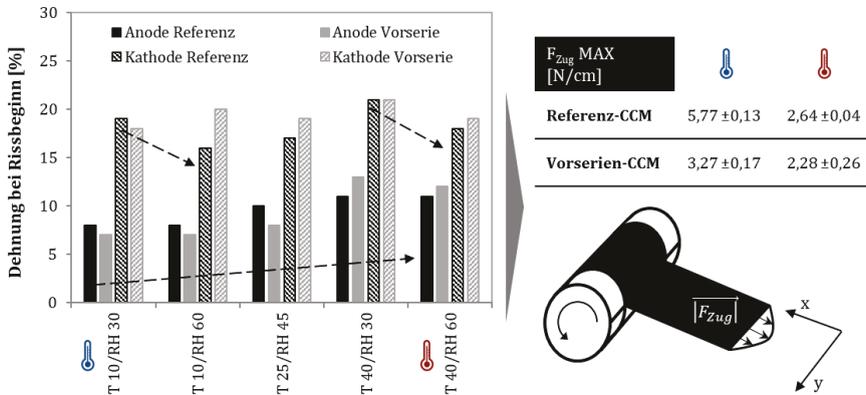


Abbildung 5.11: Rissbeginn auf den Elektrodenoberflächen der beiden CCM-Systeme in Abhängigkeit der Faktorstufenkombinationen. Mithilfe des Verlaufs der zum Beispiel benötigten Zugkraft im Gleichgewichtszustand der Relaxationsversuche, kann eine maximal zulässige Zugkraft bestimmt werden, für die keine Veränderung der Oberflächen stattfindet

### 5.3. Degradationswirkung von Rissstrukturen

Die für die gestreckten MEA-Proben benötigte Referenz-CCM wird um 50% gedehnt und anschließend für den weiteren Verarbeitungsprozess ausgespannt. Dabei kann die digitale Bildgenerierung nicht im gedehnten Zustand erfolgen, sondern erst nach dem Ausspannen der CCM. Es stellt sich auf der Kathodenoberfläche ein gemittelter relativer Rissanteil von rund 0,17 ein, der deutlich niedriger ausfällt als die mit dem vorherigen Abschnitt dargestellten relativen Anteile. Zum einen resultiert dies aus der elastischen Relaxation der ausgespannten CCM, zum anderen aus der Verwendung der zwicki-Line Zugprüfeinheit, in welche im Vergleich zur obigen mechanischen Einheit, CCM-Proben mit abweichenden geometrischen Abmessungen eingespannt werden mussten. Die In-Situ Charakterisierung anhand eines verstärkend wirkenden Degradationsprogramms der Feuchtezyklisierung findet in Verknüpfung mit Böschungsschnitten der MEA in Abschnitt 5.3.1 statt. Die Ergebnisse des zweiten Degradationsprogramms der elektrochemischen Potentialzyklisierung sind wiederum in Abschnitt 5.3.2 beschrieben. Eine Diskussion der Degradationseffekte vor dem Hintergrund der wissenschaftlichen Bedeutungen von Rissstrukturen erfolgt abschließend in Abschnitt 5.3.3.

## 5.3.1. Mechanische Degradation durch Feuchtezyklung

Als einzige quantitative Messgröße des mechanischen Degradationsprogramms gilt die mengenmäßige Wasserstoffpermeation. Die für eine Bezugstemperatur von 95°C ermittelten Wasserstoffmengen für jeden Degradationsblock von 500 Zyklen zwischen trockenem und vollbeuchtetem Gaszustand sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Dabei liegt der Unterschied der Gaspermeation zwischen den gestreckten und unbeschädigten Proben der Referenz-MEA im Rahmen der Messunsicherheit des Potentiostaten und kann nicht auf einen Einfluss der Rissstrukturen zurückgeführt werden. Über eine Dauer von 8.000 Zyklen ist unabhängig vom Differenzdruck von 0,1 bzw. 0,5 bar zwischen Anoden- und Kathodenseite sowie unabhängig von der Probenvariante kein positiver Trend hinsichtlich der Wasserstoffpermeation ersichtlich. Vom Abbruchkriterium bei jeweils 2.500 Zyklen muss demnach nicht Gebrauch gemacht werden.

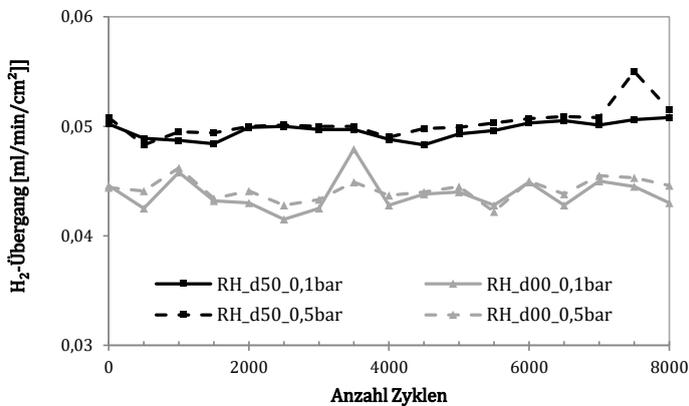


Abbildung 5.12: Auswirkung des mechanischen Degradationsprogramms auf die Wasserstoffpermeation von unbeschädigten (d00) und gestreckten (d50) MEA-Proben der Referenz-CCM bis 8.000 Zyklen

Der Effekt einer 8.000fachen Zyklung der Feuchte bei 95°C ist speziell für Proben mit gestreckter Referenz-CCM und dem kathodenseitigen relativen Rissanteil von 0,17 von Interesse. Dazu sind mithilfe der Ionenmühle Böschungsschnitte der gestreckten CCM vor Beginn der mechanischen Feuchtezyklung sowie der entsprechenden MEA-Variante nach dem Abbruch des Degradationsprogramms erstellt worden. Als Vergleichsgrundlage dienen die in gleicher Weise aufgenommenen Böschungsschnitte der degradierten, unbeschädigten Referenz-MEA. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen dieser sind in Abbildung 5.13 abgebildet. So ist gegenüber der Oberflächendarstellung zu Beginn der Methodenentwicklung in Abbildung 4.1 keinerlei Unterschied in der Verformung von PFSI-Schichten oder einer Ablösung der Elektroden an den Grenzschichten zur Referenz-Membran (Gore M735) festzustellen.

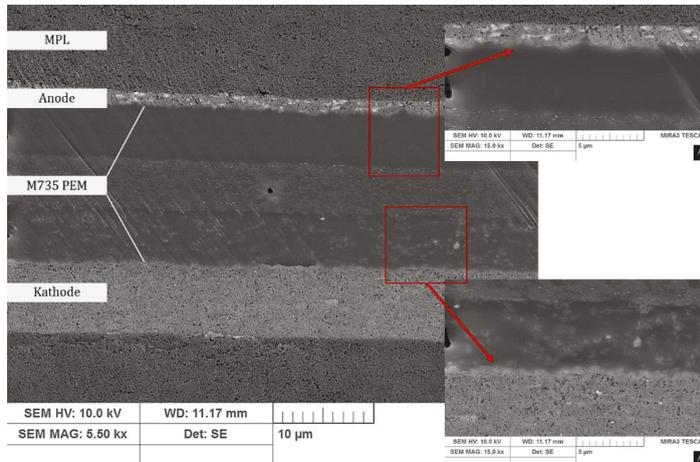


Abbildung 5.13: SE-Bild einer unbeschädigten MEA-Probe der Referenz-CCM nach Abschluss des mechanischen Degradationsprogramms. Die diagonalen Linien durch die Referenz-Membran stellen Artefakte durch die Ionenmühle bei der Erzeugung der Böschungsschnitte dar

Die Rissstrukturen, welche sich durch die mechanische Verformung der Referenz-CCM bilden, erstrecken sich über die gesamte Schichtdicke der Kathoden- und Anodenelektroden. Die mit Abbildung 5.14(a) und (b) vergrößerten Darstellungen kathodenseitiger Risse vor Beginn des Degradationsprogramms zeigen dabei auch eine Rissfortsetzung an der Grenzfläche zur Membran, die durch die digitale Bildverarbeitung nicht detektierfähig wäre. Schädigungen oder ein Rissbeginn an den Grenzflächen der Membran sind hingegen nicht sichtbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass eine mögliche Bruchdehnung bei dieser Verformung noch nicht begonnen hat. Mit Abbildung 5.14(c) werden die Rissstrukturen in der Anodenelektrode dargestellt, die ebenfalls bis zur Grenzschicht der Membran reichen und eine deutlich höhere Häufigkeit in der porösen Elektrodenschicht aufweisen. Die binarisierten Darstellungen der Anodenoberfläche können diese erhöhte Anzahl z.B. in Abbildung 5.9(g) und (h) repräsentativ veranschaulichen.

## 5. Experimentelle Ergebnisse

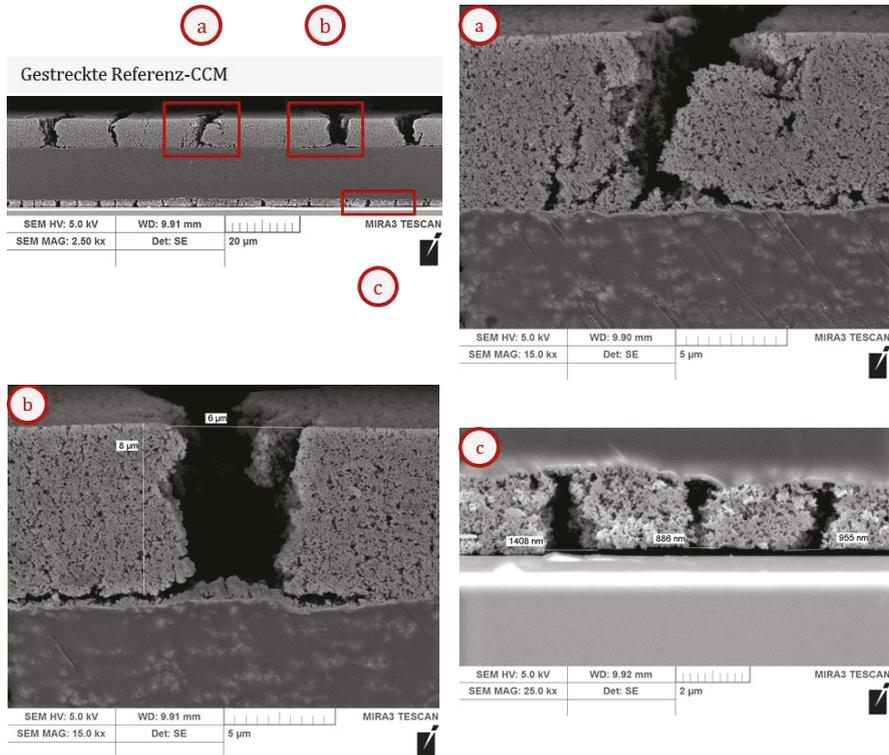


Abbildung 5.14: SE-Bilder durch die gestreckte Referenz-CCM vor Beginn des mechanischen Degradationsprogramms mit Vergrößerungen von Rissstrukturen der (a) und (b) Kathodenelektrode sowie (c) Anodenelektrode

Nach Abschluss der Feuchtezyklierung im Temperaturbereich des Glasübergangs von PFSI sind die Rissstrukturen der Kathoden- und Anodenelektroden vollständig oder teilweise mit Ionomer gefüllt. So sind anhand der vergrößerten Darstellungen der Böschungsschnitte im BSE sowie SE-Modus des Rasterelektronenmikroskops die kathodenseitigen Auswirkungen der thermisch induzierten Zunahme der Fließfähigkeit teilkristallinen Thermoplasts in Abbildung 5.15(a) und (b) ersichtlich. Die verstärkend wirkende PTFE-Schicht folgt dem Fließvorgang hingegen nicht im gleichwertigen Umfang, sondern weist nur eine geringe Abweichung von der Mittellage auf. Das vollständige Ausfüllen der anodenseitigen Rissstrukturen bis zur Grenzschicht der MPL ist in vergrößerter Form in Abbildung 5.15(c) dargestellt.

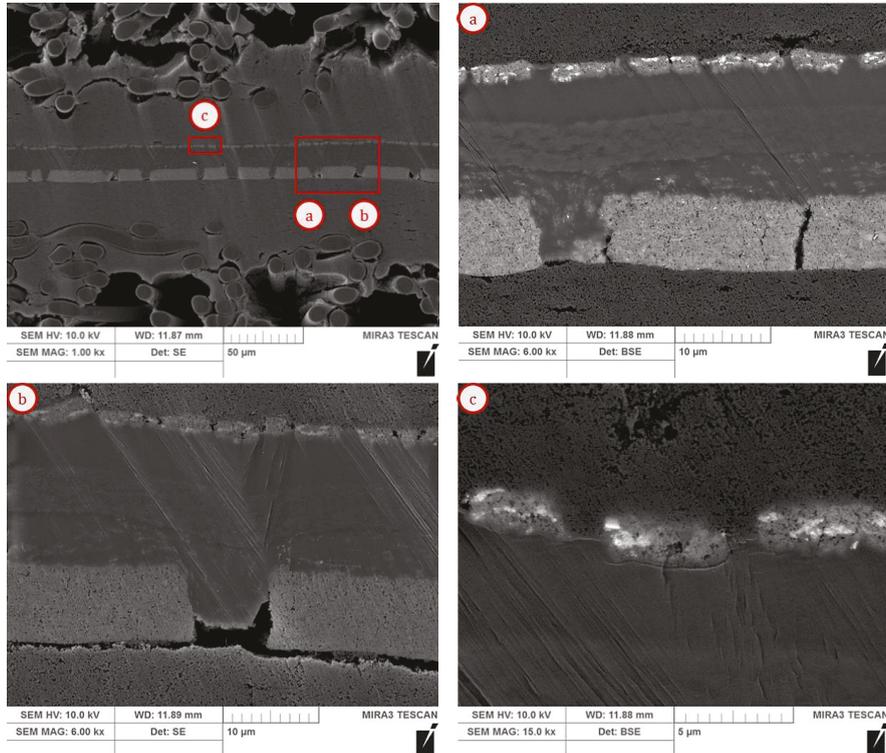


Abbildung 5.15: BSE- und SE-Bilder durch die gestreckte Referenz-CCM nach Abschluss des mechanischen Degradationsprogramms mit Vergrößerungen von Rissstrukturen der (a) und (b) Kathodenelektrode sowie (c) Anodenelektrode. Die diagonalen Linien durch die Referenz-CCM sowie die Ablösung der MPL von der Kathodenelektrode in (b) stellen Artefakte durch die Ionenmühle bei der Erzeugung der Böschungsschnitte dar

### 5.3.2. Elektrochemische Degradation durch Potentialzyklisierung

Die intervallmäßige Messung der sich ergebenden Potentialunterschiede beider MEA-Varianten im Stromdichtebereich bis  $2,5 \text{ A/cm}^2$  ermöglicht die quantitative Analyse des elektrochemischen Degradationsverhaltens. In Abgrenzung zum mechanischen Degradationsprogramm finden Blöcke je 250 Potentialzyklen bei  $60^\circ\text{C}$  und somit unterhalb der Glasübergangstemperatur des PFSI statt. Zu Beginn des Degradationsprogramms mit jeweils drei Proben der unbeschädigten und gestreckten Referenz-MEA sind die Strom-Spannungslinien in Abbildung 5.16(a) dargestellt. Dabei kann für den Kinetikbereich und Stromdichten bis  $1 \text{ A/cm}^2$  kein Unterschied im Potentialverhalten zwischen den MEA-Varianten festgestellt werden. Für höhere Stromdichten weisen die gestreckten MEA-Proben jedoch höherwertige Spannungen auf, die

bis zur maximalen Stromdichte von  $2,5 \text{ A/cm}^2$  einen Unterschied von rund  $100 \text{ mV}$  bzw.  $25\%$  gegenüber der unbeschädigten Referenz-MEA ausmachen. Die Abweichung vom linearen ohmschen Verlustverhalten hin zum Massentransportverlust aufgrund diffusionshemmender Wassermengen hat für die unbeschädigte MEA bereits ab rund  $2,2 \text{ A/cm}^2$  begonnen und ist anhand der gestreckten MEA noch nicht abzuschätzen. Mit Verlauf der Degradationsblöcke unterläuft der Kathodenkatalysator einer zunehmenden chemischen Korrosion, die sich in Folge auf das Potential der Zellen auswirkt. Der Potentialverlust der MEA-Varianten über die Anzahl der Zyklen ist, bezogen auf die höheren Stromdichten von  $1,5 \text{ A/cm}^2$  und  $1,9 \text{ A/cm}^2$ , anhand der Abbildung 5.16(b) und (c) ersichtlich. So weisen die gestreckten MEA-Proben für erstere Stromdichte eine Abnahme der Spannung um  $27,5\%$  und für den zweiten Stromdichtepunkt einen Verlust von  $25,1\%$  auf. Jede der Proben ist dabei befähigt, noch nach  $1.250$  Potentialzyklen eine Spannung im gesamten Stromdichtebereich bis  $2,5 \text{ A/cm}^2$  aufzubauen. Dies ist für die unbeschädigten MEA-Proben nicht der Fall. Bei zwei von drei Proben tritt nach  $1.000$  bzw. bei  $1.250$  Zyklen entweder ein hoher Abfall der Spannung auf oder es ist nicht mehr möglich, eine Spannung für diesen Stromdichtepunkt zu ermitteln. Dieses Verhalten führt sich im zweiten höheren Stromdichtepunkt entsprechend fort, bei welchem die Spannungsmessung nach bereits  $750$  bzw.  $1.000$  Zyklen nicht mehr ermöglicht wird. Im elektrokinetischen Bereich mit der hierfür gemessenen Stromdichte von  $0,1 \text{ A/cm}^2$  können Unterschiede zwischen den MEA-Varianten hingegen nicht aufgelöst werden, sodass ein gleichwertiger Potentialverlust von rund  $9\%$  gemessen wird. Für die höhere Stromdichte von  $1 \text{ A/cm}^2$  betragen die gemittelten Verluste gestreckter gegenüber unbeschädigter MEA-Proben  $26,5\%$ , gegenüber  $29,3\%$  der Spannung.

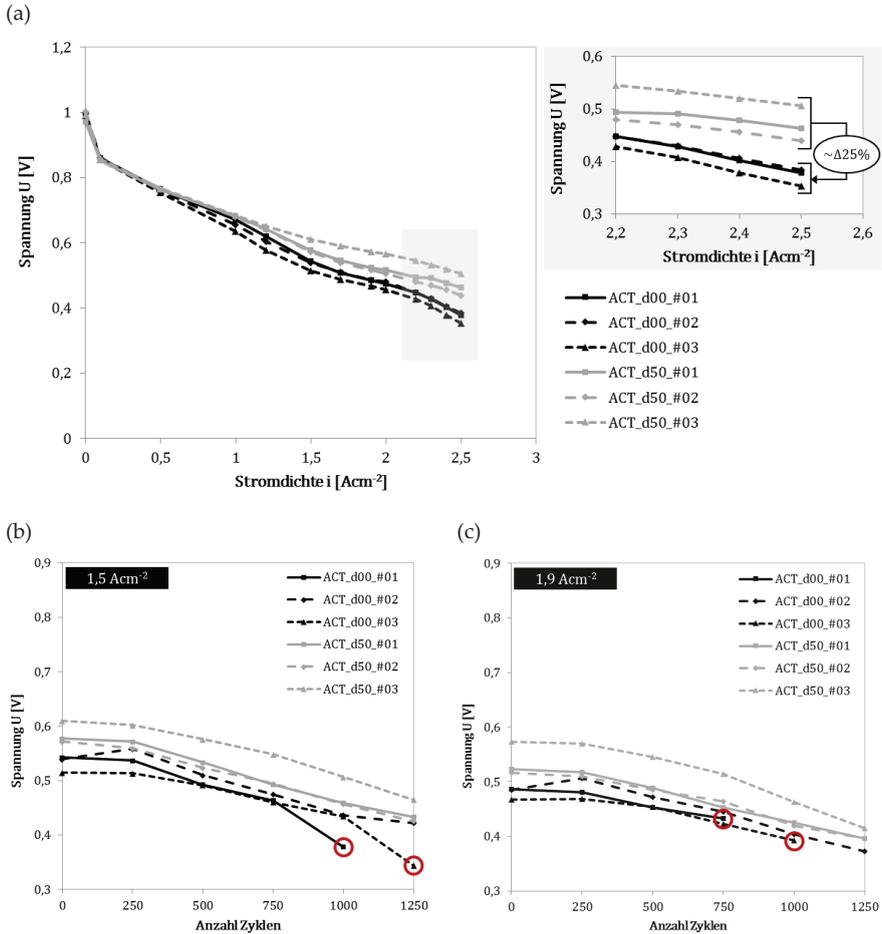


Abbildung 5.16: (a) Strom-Spannungslinien der MEA-Proben auf Basis unbeschädigter sowie gestreckter Referenz-CCM zu Beginn des elektrochemischen Degradationsprogramms; Der Spannungsverlust der beiden MEA-Varianten im weiteren Verlauf der Degradationsblöcke hinsichtlich (b) 1,5 A/cm<sup>2</sup> und (c) 1,9 A/cm<sup>2</sup>

Die bisherigen Ergebnisse unterliegen dem Einfluss vollbefeuchteter Gase für die Kathoden- und Anodenreaktionen. Dabei sind hinsichtlich der gestreckten MEA-Proben höhere Spannungswerte speziell für Stromdichten ab 1 A/cm<sup>2</sup> ersichtlich und deuten auf eine reduzierende Wirkung der Rissstrukturen auf den Spannungsverlust im Massentransportbereich hin. Um diesen Effekt der Rissstrukturen auf ein abweichendes Wassermanagement spezifischer zu untersuchen, erfolgt mithilfe von Abbildung 5.17 eine Ausweitung des Degradationsprogramms um Messungen bei reduziertem Wassergehalt der Gasströme. Jeweils eine zusätzliche MEA-

Probe der unbeschädigten und gestreckten Referenz-CCM durchläuft bei der gleichwertigen Temperatur von 60°C, jedoch abweichender relativen Feuchte von 30% das elektrochemische Degradationsprogramm. Die Ergebnisse des Potentialverlusts über 1.250 Zyklen sind, wiederum bezogen auf die beiden Stromdichten 1,5 A/cm<sup>2</sup> und 1,9 A/cm<sup>2</sup>, in (a) und (b) dargestellt. Dabei kann für beide MEA-Varianten ein gleichwertiger Potentialverlust über die Anzahl der Degradationsblöcke festgestellt werden und die gestreckte MEA-Probe baut bis zum Ende des Programms eine durchgehend messbare Spannung auf. In Summe sind die resultierenden Potentialunterschiede bei dieser reduzierten Gasbefeuchtung somit nicht mehr proben-, sondern zyklenabhängig und eine weiterhin negative Wirkung der Rissstrukturen auf den Spannungsverlust im Massentransportbereich nicht ersichtlich.

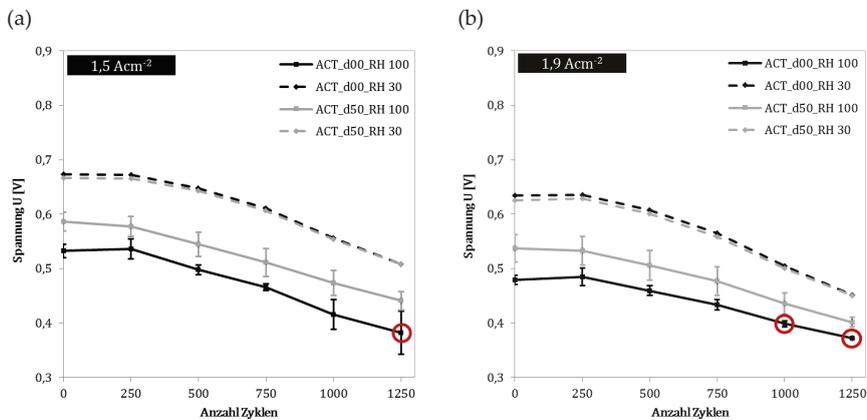


Abbildung 5.17: Auswirkung einer reduzierten Gasbefeuchtung von 30% relativer Feuchte bei 60°C auf den Spannungsverlust beider MEA-Varianten. Der Vergleich erfolgt mit den gemittelten Spannungswerten vollbefeuchteter Kurven auf Basis der Stromdichten von (a) 1,5 A/cm<sup>2</sup> und (b) 1,9 A/cm<sup>2</sup>. Im Verlauf der Degradationsblöcke können für die rot gekennzeichneten Zyklen weniger als drei Spannungswerte ausgewertet werden, da einzelne Proben bei diesen Stromdichten kein Potential aufbauen

Die qualitative Analyse der Auswirkung elektrochemischer Degradationsblöcke auf die beiden MEA-Varianten der Referenz-CCM erfolgt erneut durch die Herstellung von Böschungsschnitten mittels der Ionenmühle und deren Darstellung im Rasterelektronenmikroskop. Die auf der unbeschädigten CCM aufbauende MEA-Probe weist als Vergleichsgrundlage eine kathodenseitige Korrosion des Platins in Abbildung 5.18 auf. Zum einen diffundiert gelöstes Platin in die angrenzende Ionenschicht der Membran, was durch die zusätzliche Spektralanalyse der Platinverteilung bestätigt wird. Des Weiteren agglomerieren gelöste Platinpartikel zu Platin-kolloiden in der Elektrodenschicht, die schließlich in der 70-tausendfach vergrößerten Darstellung der porösen Kathodenelektrodenstruktur detektiert werden können. Die Katalysatoran-

teile in der Referenz-Membran sowie der Anodenelektrode sind von den Degradationsmechanismen der Potentialzyklierung nicht betroffen und weisen demnach keine Veränderungen gegenüber dem ursprünglichen Zustand (siehe Abbildung 4.1) auf.

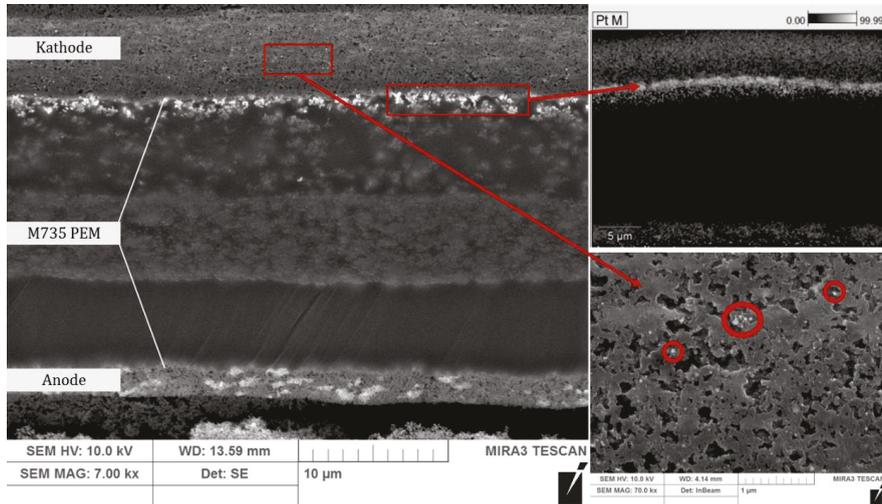


Abbildung 5.18: SE-Bild durch die unbeschädigte MEA-Variante der Referenz-CCM nach Abschluss des elektrochemischen Degradationsprogramms. Die diagonalen Linien durch die Referenz-Membran stellen Artefakte der Ionenmühle dar. Die Einlagerung von Platinpartikeln in die Grenzschicht der Membran und die Ablagerung von Platinpartikeln zu größeren Platinkolloiden wird anhand der vergrößerten Ausschnitte veranschaulicht

Rissstrukturen in der Kathoden- und Anodenelektrodenschicht (siehe Abbildung 5.19(a) und (c)) werden aufgrund der Temperatur unterhalb des Glasübergangs nicht erneut mit PFSI gefüllt und erhalten ihren Formfaktor hinsichtlich Rissflanken und angrenzender MPL-Schicht bei. Insgesamt kann für die Membranschichten keine Abweichung von der Mittellage festgestellt werden. Die Einlagerung von Platinpartikeln in die Grenzschicht der Membran findet ebenso statt wie die mit (b) vergrößert dargestellte Kolloidbildung in der Kathodenschicht. Die mit den durchbrochenen Linien gekennzeichneten Grenzflächen der Membran besitzen eine in Abgrenzung zur restlichen Grenzschicht reduzierte Platinansammlung, da die Elektroden-schicht an diesen Stellen nahezu vollständig fehlt und folglich kein gelöstes Platin eindiffundieren könnte.

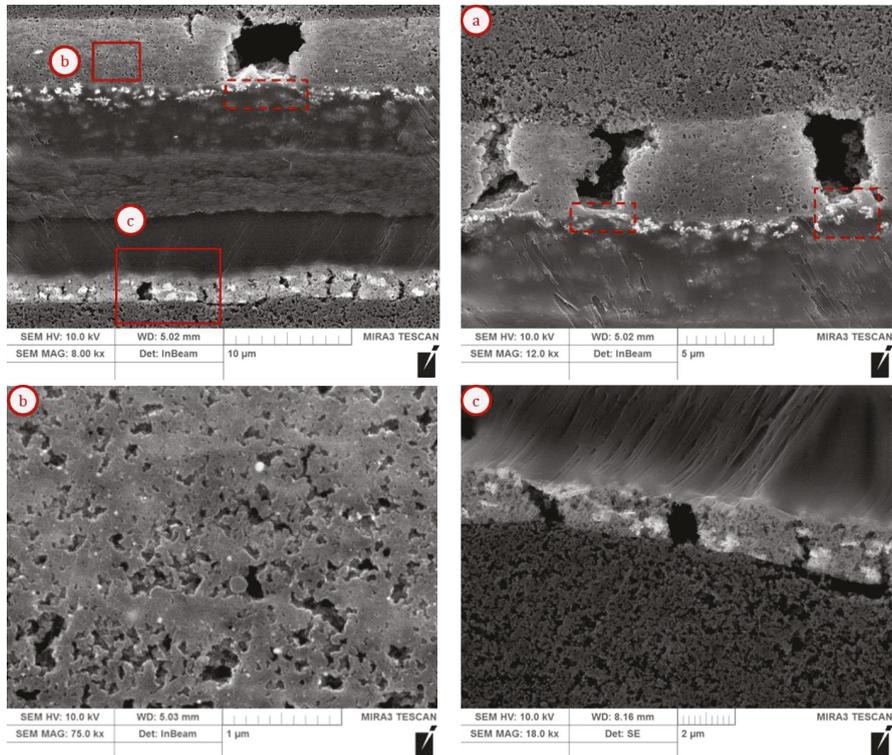


Abbildung 5.19: SE-Bilder mit reduziertem Arbeitsabstand (SE-Detektor in Strahlengang) der gestreckten Referenz-CCM nach Abschluss des elektrochemischen Degradationsprogramms; Vergrößerungen von Rissstrukturen der (a) Kathodenelektrode sowie (c) Anodenelektrode; (b) Vergrößerte Darstellung der Kolloidbildung von Platinpartikeln in der Kathodenschicht

### 5.3.3. Diskussion

Entgegen der kritischen Ansicht von Rissstrukturen auf das Degradationsverhalten der PEMFC und den daraus resultierenden strengen Qualitätsanforderungen an eine großserientechnische Fertigung (z.B. [74,102,121]) unterstützen die dargestellten Degradationsergebnisse vielmehr die These von [107]. Unter Einbezug der quantitativen und qualitativen Ergebnisse dieses Kapitels können Rissstrukturen in den Elektrodenschichten nicht anders als ein „nützliches Werkzeug“ betrachtet werden. So sind zwei Degradationsmechanismen betrachtet und lediglich getrennt voneinander getestet worden. Eine kombinierte Wirkung beider Degradationsmechanismen bei Betriebstemperaturen über und unter der Glasübergangstemperatur steht aus. Die Ergebnisse zeigen jedoch folgendes: Zum einen findet durch das zyklische Schwellen und Schrumpfen des PFSI bei 95°C keine Rissfortsetzung in die Membranschichten statt, welche bis

8.000 Zyklen zu einer erhöhten Wasserstoffpermeation führen würde. Mit einer Glasübergangstemperatur der Referenz-CCM im Bereich von  $93^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  ist die Fließfähigkeit des teilkristallinen PFSI bei dieser Temperatur des Degradationsprogramms deutlich erhöht. Rissstrukturen in beiden Elektrodenschichten werden aus lateraler Richtung mit PFSI gefüllt, während die thermisch stabile ePTFE-Verstärkung (Glasübergang bei rund  $32^{\circ}\text{C}$ ) dem Fließvorgang und damit einer vertikalen Verformung mechanisch entgegenwirkt. Zum anderen bewirkt ein relativer Rissanteil der Kathodenelektrode von 0,17, der durch eine 50%ige Dehnung der Referenz-CCM bei Raumbedingungen von  $21^{\circ}\text{C}$  und 50% relativer Feuchte entsteht, die Anhebung der elektrochemischen Leistungsdichte einer Einzelzelle. Mit einer 25%igen Steigerung der Spannung bei einer Stromdichte von  $2,5 \text{ A/cm}^2$  liegen die Ergebnisse zu Beginn des Degradationsprogramms im Bereich der von [120] bzw. [107] gemessenen Steigerung von +14% bzw. +23% gegenüber einer unbeschädigten Vergleichsprobe. Dies auf ein verbessertes passives Wassermanagement visuell zurückzuführen, bei welchem die Rissstrukturen als Sammelstellen für Produktwasser fungieren [120], ist anhand der Ergebnisse dieser Arbeit nicht möglich. Aber das im Verlauf der zyklischen Katalysatordegradation abzeichnende Unvermögen eines Potentialaufbaus im Massentransportbereich der unbeschädigten Referenz-MEA deutet auf diesen Aspekt hin. Hinzukommt, dass die gesamten gestreckten MEA-Proben diesen Spannungsabgriff bei höheren Stromdichten über die Zyklen hinweg zulassen und dabei einen niedrigeren zeitlichen Potentialverlust hinnehmen. Sofern die Befeuchtung der Gase wiederum reduziert wird, kann zwischen dem zeitlichen Degradationsverhalten der beiden MEA-Varianten nicht unterschieden werden. Dabei könnte von einem ausgeglichenen Wassermanagement in den Proben ausgegangen werden und folglich Rissstrukturen, d.h. der fehlende 0,17-Kathodenanteil keinen Einfluss auf die Betriebsspannung besitzen. Die elektrochemische Auflösung von Katalysatorpartikeln und einerseits Diffusion in die Grenzschicht der Membran sowie andererseits Agglomeration zu Kolloiden in der porösen Kathodenschicht unterscheiden sich qualitativ nicht zwischen den MEA-Varianten. Dabei nimmt die elektrochemisch aktive Oberfläche der Kathodenelektrode mit zunehmender Anzahl der Degradationsblöcke für beiden MEA-Varianten um den gleichwertigen Anteil von 80% gegenüber dem Beginn des Degradationsprogramms ab.

### 6. Zusammenfassung

Eine signifikante Kostenreduzierung des automobilen Brennstoffzellenstacks ist über die Hochskalierung der Produktionsraten und über die technologische Weiterentwicklung der Fertigungsprozesse und Brennstoffzellenkomponenten erzielbar. Angesichts der bevorstehenden Markteinführung des ersten europäischen Brennstoffzellenfahrzeugs durch die Daimler AG hat die Fertigung der CCM dabei den Übergang von der Entwicklungs- zur Serienphase vollzogen. Als integraler Bestandteil dieses Übergangs stellen die Analyse einer schwankenden klimatischen Fertigungsumgebung hinsichtlich Temperatur und relativer Feuchte sowie einer ungleichmäßigen Bahnspannung des kontinuierlichen Fertigungsprozesses die Motivation und Ausgangssituation dieser Arbeit dar. Die Konstitution und Konformation der polymeren Bestandteile einer Referenz- sowie Vorserien-CCM bedingen deren mechanische Abhängigkeit durch hygrothermische Haupt- und Wechselwirkungen. Die Quantifizierung dieser hygrothermischen Abhängigkeiten erfolgt durch eine dynamisch mechanische Analyse auf Basis einer nichtlinearen Versuchsplanung. Dabei müssen im ersten Schritt der Methodenentwicklung die Geräteparameter Probengeometrie mit einem Geometrieverhältnis von 2,0, Anregungsamplitude mit  $25\ \mu\text{m}$  sowie Heizrate mit  $1\ \text{K}/\text{min}$  auf die viskoelastischen CCM-Systeme angepasst werden. Im zweiten Schritt wird ein Messprogramm an die Faktorstufenkombinationen des Versuchsplans angepasst. Die resultierenden Regressionsmodelle werden numerisch und in Form von Wechselwirkungsdiagrammen dargestellt. Das Speichermodul, als elastischer Anteil der Materialverformung, besitzt hinsichtlich beider CCM-Systeme einen gleichwertigen negativen Haupteffekt der Temperatur und einen positiven Haupteffekt der relativen Feuchte. Erweiterte DMA-Messungen außerhalb des Versuchsplans bestätigen diesen positiven Effekt, der jedoch erst ab einer temperaturabhängigen relativen Feuchte im Bereich zwischen 30 – 45% beginnt. Das Verlustmodul als viskoser Anteil der Materialverformung weist einen nicht gleichwertigen Haupteffekt der Temperatur auf beide CCM-Systeme auf, die durch Unterschiede im Äquivalentgewicht hervorgerufen werden könnten. Eine lineare Längenänderung der Referenz-CCM bis zu relativen Feuchten von 80% findet temperaturunabhängig statt und wird durch die Literatur bestätigt.

Für die Ableitung einer klimaabhängigen, maximal zulässigen Zugkraft auf die CCM wird ein Versuchsaufbau, bestehend aus einer mechanischen und optischen Einheit in einem Klimaschrank, aufgebaut. Die mechanische Streckung von CCM-Proben erzeugt Rissstrukturen, die mithilfe der digitalen Bildverarbeitung quantitativ bewertet werden können. Wiederum im ersten

Schritt der diesbezüglichen Methodenentwicklung werden das grüne Intensitätsspektrum des Bildes, eine 5 x 5-Matrix zur Hoch- und Tiefpassfilterung sowie eine Schwellenwertsensitivität mit  $\pm 2$  Intensitätswerten ausgewählt. Im Rahmen der klimatischen Bedingungen, die sich an den Extrema der nichtlinearen Versuchsplanung orientieren, kann die individuelle negative Abhängigkeit des Verlustmoduls beider CCM-Systeme vom Haupteffekt Temperatur erneut bestätigt werden. Dazu weist die Kraft im sich einstellenden Gleichgewichtszustand der Relaxationsvorgänge ebenfalls das entsprechende negative Verhalten auf. Der Rissbeginn auf den Anoden- und Kathodenoberflächen sowie die anschließenden Phasen des Risswachstums unterstehen hygrothermischen Einflüssen. So nimmt der kathodenseitige Rissbeginn unter Zunahme der relativen Feuchte ab, während der anodenseitige Rissbeginn sich unter Zunahme der Temperatur zu höheren Dehnungen verschiebt. Die Auswertung des relativen Rissanteils lässt keine Unterscheidung zwischen den CCM-Systemen zu, jedoch besitzt die gestreckte Anodenoberfläche gegenüber der Kathodenoberfläche bis zu einer Dehnung von 50% die stets höheren Rissanteile und niedrigeren Werte des Rissbeginns. In Summe können durch Verknüpfung von anodenseitigem Rissbeginn und thermisch abhängiger Kraftmessung, maximal zulässige Zugkräfte von 2,64 bis 5,77 N/cm der Referenz-CCM und 2,28 bis 3,27 N/cm der Vorseerien-CCM spezifiziert werden.

Der Einfluss von Rissstrukturen auf das Degradations- und Leistungsverhalten der CCM im Betrieb wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Mit den quantitativen und qualitativen Ergebnissen eines mechanischen und elektrochemischen Degradationsprogramms in dieser Arbeit kann der kathodenseitige Rissanteil von 0,17 aufgrund einer 50%igen Dehnung der Referenz-CCM nicht anders als ein „nützliches Werkzeug“ betrachtet werden. So fließt der PFSI der Membran bei zyklischer Befeuchtung und einer Betriebstemperatur um den Glasübergang in die Rissstrukturen und füllt diese auf. Dabei kann bis 8.000 Zyklen keine Fortsetzung von Rissstrukturen an der Membrangrenzschicht oder eine erhöhte Wasserstoffpermeation festgestellt werden. Strom-Spannungslinien zeigen für die gestreckte MEA-Variante bereits zu Beginn des elektrochemischen Degradationsprogramms eine Verschiebung des Massentransportbereichs zu höheren Stromdichten und eine Leistungssteigerung von +25 % auf. Über 1.250 Potentialzyklen können bei 2/3 der unbeschädigten MEA-Proben Potentialunterschiede für Stromdichten  $>1,5 \text{ A/cm}^2$  nicht mehr gemessen werden. Für gestreckte MEA-Proben trifft dies nicht zu und auch der Potentialverlust über 1.250 Zyklen fällt niedriger aus. In Anlehnung an die Literatur wird die Annahme getroffen, dass Rissstrukturen einen positiven Einfluss auf das Wassermanagement speziell bei hohen Gasfeuchten oder hohen Betriebspunkten haben. Die Katalysatordegradation hinsichtlich Ostwald-Reifung und der Einlagerung von Platin in die Grenzschicht der Membran kann anhand von Böschungsschnitten für beide MEA-Varianten als gleichwertig angesehen werden.

## 7. Literaturverzeichnis

### References

- [1] S. Brinley, IHS forecats FCEV production to reach 69,000 upa by 2027, 2016.
- [2] B. Scott, Hydrogen Fuel-Cell Electric Vehicles and Refuelling Infrastructure Market: Now or Never?, 2016.
- [3] J. Adolf, S. Rommerskirchen, Shell PKW-Szenarien bis 2040: Fakten, Trends und Perspektiven für Auto-Mobilität, 2014.
- [4] Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) und in Abstimmung mit der Nationalen Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NOW), GermanHy: Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050?, 2009.
- [5] Im Zusammenschluss der u.a. deutschen Automobilindustrie, Öl- und Gasindustrie und NOW GmbH mit Unterstützung der Beratungsgesellschaft McKinsey & Company, A portfolio of power-trains for Europe: a fact based analysis: The role of Battery Electric Vehicles, Plug-in Hybrids and Fuel Cell Electric Vehicles, 2010.
- [6] Navigant Research, Fuel Cell Vehicles, 4Q 2015.
- [7] Clean Energy Partnership, H2-Infrastruktur, <https://cleanenergypartnership.de/h2-infrastruktur/tankstellennetz/?scroll=true>, accessed 11 June 2016.
- [8] B.D. James, J.M. Moton, D.A. DeSantis, C. Houchins, Fuel Cell Vehicle and Bus Cost Analysis: Part V.F.3 of 2015 DOE Anual Progress Report, 2015.
- [9] D.L. Greene, G. Duleep, Status and Prospects of the Global Automotive Fuel Cell Industry and Plans for Deployment of Fuel Cell Vehicles and Hydrogen Refueling Infrastructure, 2013.
- [10]W. Bernhart, S. Riederle, M. Yoon, Fuel Cells: A realistic alternative for zero emission?, 2013.
- [11]Frost & Sullivan, Executive Analysis of the Fuel Cell Passenger Car Market in Europe, North America, and Japan: A viable Business Case will Emerge Post 2022 for Vehicle Manufacturers and Infrastructure Operators, North America, 2015.
- [12]Reinraum Online, Partikelreinheitsklassen nach DIN EN ISO 14644-1, <http://www.reinraum.de/wikireinraum.html?id=109>, accessed 28 April 2017.
- [13]L. Gail, U. Gommel, H.-P. Hortig, Reinraumtechnik, 3. Aufl. 2012, Berlin, Heidelberg, 2012.

- [14]K. Frölich, *Der Decal-Prozess zur Herstellung katalysatorbeschichteter Membranen für PEM-Brennstoffzellen*, Karlsruhe, 2015.
- [15]Valmet Technologies Inc., iRoll Tension: Online tension measurement for better runnability and quality, [http://www.valmet.com/Valmet/products/Vault2MP.nsf/#/Pulp and paper/Paper making/Sizing/C2587BF5C1E7A7A5C2257CE600444548](http://www.valmet.com/Valmet/products/Vault2MP.nsf/#/Pulp%20and%20paper/Paper%20making/Sizing/C2587BF5C1E7A7A5C2257CE600444548), accessed 27 June 2016.
- [16]S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, S. Grot. "Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies," *Journal of Power Sources* 157 (2006), pp. 650–656.
- [17]P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen, 2. überarb. und aktualisierte Aufl*, Wiesbaden, 2013.
- [18]J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd ed, Chichester, West Sussex, 2003.
- [19]S. Basu (Ed.), *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, 1st ed., New York, 2007.
- [20]D. Stolten, *Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen: Vorlesung an der RWTH Aachen, Kapitel 2: Pyhikalisch-chemische Grundlagen*, Wintersemester 2014/2015.
- [21]Daimler AG, *Mit NECAR und NEBUS in die Zukunft*, 2007, <http://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/ko/Mit-NECAR-und-NEBUS-in-die-Zukunft.xhtml?oid=9274425>, accessed 1 May 2017.
- [22]Daimler AG, *Mercedes Benz F-CELL World Drive: In 125 Tagen um die Welt - Mercedes-Benz startet weltweit erste Weltumrundung mit brennstoffzellenbetriebenen Elektrofahrzeugen*, 2011, <http://media.daimler.com/marsMediaSite/ko/de/9362019>, accessed 1 May 2017.
- [23]Daimler AG, *Unter der Lupe: Mercedes-Benz GLC F-CELL: Die Brennstoffzelle bekommt einen Stecker*, 2016, <http://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/ko/Unter-der-Lupe-Mercedes-Benz-GLC-F-CELL-Die-Brennstoffzelle-bekommt-einen-Stecker.xhtml?oid=11111320>, accessed 1 May 2017.
- [24]O.-H. Kim, Y.-H. Cho, S.H. Kang, H.-Y. Park, M. Kim, J.W. Lim, D.Y. Chung, M.J. Lee, H. Choe, Y.-E. Sung. "Ordered macroporous platinum electrode and enhanced mass transfer in fuel cells using inverse opal structure," *Nat Comms* 4 (2013).
- [25]M.F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*, pp. 517–537. 1. Auflage, [Hoboken, N.J.], 2003.
- [26]Z. Qi, *Proton exchange membrane fuel cells*, Boca Raton, 2014.
- [27]T.J. Mason, J. Millichamp, T.P. Neville, A. El-kharouf, B.G. Pollet, Brett, Daniel J. L. "Effect of clamping pressure on ohmic resistance and compression of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources* 219 (2012), pp. 52–59.
- [28]J. Kleemann, F. Finsterwalder, W. Tillmetz. "Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers," *Journal of Power Sources* 2009, pp. 92–102.

- [29]J.C. Park, S.H. Park, M.W. Chung, C.H. Choi, B.K. Kho, S.I. Woo. "Optimization of catalyst layer composition for PEMFC using graphene-based oxygen reduction reaction catalysts," *Journal of Power Sources* 286 (2015), pp. 166–174.
- [30]C. Schlumbohm, *Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle*, Jülich, 2006.
- [31]S.I. Srinivasan, *Fuel cells: From Fundamentals to Applications*, New York, 2006.
- [32]T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft. "On the micro-, meso-, and macroporous structures of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layers," *ACS applied materials & interfaces* 2 (2010), pp. 375–384.
- [33]M. Uchida. "Investigation of the Microstructure in the Catalyst Layer and Effects of Both Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), p. 4143.
- [34]M. Chisaka, E. Matsuoka, H. Daiguji. "Effect of Organic Solvents on the Pore Structure of Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010), B1218.
- [35]G. Wang, P.P. Mukherjee, C.-Y. Wang. "Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes," *Electrochimica Acta* 51 (2006), pp. 3151–3160.
- [36]T.N. Reiko Notoya, "Electrode for use in oxygen electrode reaction," US Patent 4917972 A (1990).
- [37]M. Wikol, B. Hartmann, J. Brendle, M. Crane, U. Beuscher, J. Brake, T. Shickel, in: T.H. Meltzer, M.W. Jorntitz (Eds.), *Filtration and purification in the biopharmaceutical industry*, pp. 619–640. 2nd ed., New York, 2008.
- [38]T. Kaz, *Herstellung und Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten für Niedertemperatur Brennstoffzellen*. Dissertation, Stuttgart, 2008.
- [39]Craig S. Gittleman, Frank D. Coms, Yeh-Hung Lai, in: Matthew Mench, Emin Caglan Kumbur, T. Nejat Veziroglu (Eds.), *Polymer electrolyte fuel cell degradation*, pp. 15–88, Oxford, 2012.
- [40]Y.-H. Lai, C.K. Mittelsteadt, C.S. Gittleman, D.A. Dillard. "Viscoelastic Stress Model and Mechanical Characterization of Perfluorosulfonic Acid (PFSA) Polymer Electrolyte Membranes," *ASME 2005 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology Ypsilanti, Michigan, USA, May 23–25, 2005*, pp. 161–167.
- [41]G. Bender, T.A. Zawodzinski, A.P. Saab. "Fabrication of high precision PEFC membrane electrode assemblies," *Journal of Power Sources* 124 (2003), pp. 114–117.
- [42]J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S.H. Kim. "Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems," *Journal of Power Sources* 165 (2007), pp. 667–677.
- [43]M.S. Wilson, S. Gottesfeld. "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry* (1992), pp. 1–7.

- [44]A. Mehmood, H.Y. Ha. "An efficient decal transfer method using a roll-press to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), pp. 18463–18470.
- [45]H.J. Cho, H. Jang, S. Lim, E. Cho, T.-H. Lim, I.-H. Oh, H.-J. Kim, J.H. Jang. "Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs," *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), pp. 12465–12473.
- [46]X. Liang, G. Pan, L. Xu, J. Wang. "A modified decal method for preparing the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells," *Fuel* 139 (2015), pp. 393–400.
- [47]J. Xie, F. Garzon, T. Zawodzinski, W. Smith. "Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance," *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004), A1084.
- [48]A. Mehmood, H.Y. Ha. "Parametric investigation of a high-yield decal technique to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), pp. 12427–12437.
- [49]S. Thanasilp, M. Hunsom. "Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt–Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell," *Fuel* 89 (2010), pp. 3847–3852.
- [50]M.S. Wilson, S. Gottesfeld. "High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.* (1992), pp. 28–30.
- [51]M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld. "Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Fabricated Using Thermoplastic Ionomers," *Electrochimica Acta* (1995), pp. 355–363.
- [52]Y.-G. Chun, C.-S. Kim, D.-H. Peck, D.-R. Shin. "Performance of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with thin Film Catalyst Electrodes," *Journal of Power Sources* (1998), pp. 174–178.
- [53]M. Prasanna, E.A. Cho, T.-H. Lim, I.-H. Oh. "Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochimica Acta* 53 (2008), pp. 5434–5441.
- [54]O. Okur, Ç. İyigün Karadağ, F.G. Boyacı San, E. Okumuş, G. Behmenyar. "Optimization of parameters for hot-pressing manufacture of membrane electrode assembly for PEM (polymer electrolyte membrane fuel cells) fuel cell," *Energy* 57 (2013), pp. 574–580.
- [55]H.-Y. Jung, J.W. Kim. "Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC)," *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), pp. 12580–12585.
- [56]S.M. Andersen, R. Dhiman, M.J. Larsen, E. Skou. "Importance of electrode hot-pressing conditions for the catalyst performance of proton exchange membrane fuel cells," *Applied Catalysis B: Environmental* 172-173 (2015), pp. 82–90.

- [57]T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai. "Pore Structure and Cell Performance Analysis of PEMFC Catalyst Layers Fabricated by Decal Transfer Method with Variation of Hot Pressing Pressure," *ECS Transactions* (2011), pp. 909–914.
- [58]M.S. Saha, D.K. Paul, B.A. Peppley, K. Karan. "Fabrication of catalyst-coated membrane by modified decal transfer technique," *Electrochemistry Communications* 12 (2010), pp. 410–413.
- [59]R. O'Hayre, S.-J. Lee, S.-W. Cha, F.B. Prinz. "A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading," *Journal of Power Sources* 109 (2002), pp. 483–493.
- [60]M.S. Saha, A.F. Gullá, R.J. Allen, S. Mukerjee. "High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition," *Electrochimica Acta* 51 (2006), pp. 4680–4692.
- [61]A.D. Taylor, E.Y. Kim, V.P. Humes, J. Kizuka, L.T. Thompson. "Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells," *Journal of Power Sources* 171 (2007), pp. 101–106.
- [62]Z. Wang, Y. Nagao. "Effects of Nafion impregnation using inkjet printing for membrane electrode assemblies in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochimica Acta* 129 (2014), pp. 343–347.
- [63]H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.-H. Cho, I.-S. Park, N. Jung, M. Ahn, Y.-E. Sung. "Modified Decal Method and Its Related Study of Microporous Layer in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008), B455.
- [64]I.-S. Park, W. Li, A. Manthiram. "Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells," *Journal of Power Sources* 195 (2010), pp. 7078–7082.
- [65]A. Junji, I. Kotaro, I. Seiji, MANUFACTURING METHOD AND MANUFACTURING APPARATUS OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR FUEL CELL, 2012.
- [66]I. Kotaro, METHOD OF MANUFACTURING MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY MANUFACTURING APPARATUS, 2014.
- [67]T. Bayer, H.C. Pham, K. Sasaki, S.M. Lyth. "Spray deposition of Nafion membranes. Electrode-supported fuel cells," *Journal of Power Sources* 327 (2016), pp. 319–326.
- [68]W. Kleppmann, *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, 9., überarbeitete Auflage, München, 2016.
- [69]K. Siebertz, D.T. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DOE)*, 1. Aufl., Heidelberg, Dordrecht [u.a.], 2010.
- [70]P. Sibbertsen, H. Lehne, *Statistik: Einführung für Wirtschafts- und Sozialwissenschaftler*, Berlin, 2012.
- [71]K.P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: A practical introduction*, Boca Raton, FL, 2008.

- [72] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Thermal analysis of plastics: Theory and practice*, Munich, Cincinnati, 2004.
- [73] F. Bauer, S. Denneker, M. Willert-Porada. "Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion 117 polymer electrolyte membrane," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 43 (2005), pp. 786–795.
- [74] M.-A. Goulet, R.M.H. Khorasany, C. de Torres, M. Lauritzen, E. Kjeang, G.G. Wang, N. Rajapakse. "Mechanical properties of catalyst coated membranes for fuel cells," *Journal of Power Sources* 234 (2013), pp. 38–47.
- [75] NETZSCH Gerätebau GmbH, Onlinehilfe DMA.
- [76] M.N. Silberstein, M.C. Boyce. "Constitutive modeling of the rate, temperature, and hydration dependent deformation response of Nafion to monotonic and cyclic loading," *Journal of Power Sources* 195 (2010), pp. 5692–5706.
- [77] C. Bonten, *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*, München, 2014.
- [78] S. PADDISON, T.A. Zawodzinski. "Molecular Modeling of the Pendant Chain in Nafion," *Solid State Ionics* (1998).
- [79] A. Vishnyakov, A.V. Neimark. "Molecular Dynamics Simulation of Nafion Oligomer Solvation in Equimolar Methanol–Water Mixture," *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), pp. 7830–7834.
- [80] P.W. Majsztzik, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger. "Viscoelastic Response of Nafion. Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep," *Macromolecules* 41 (2008), pp. 9849–9862.
- [81] S. Urata, J. Irisawa, A. Takada, W. Shinoda, S. Tsuzuki, M. Mikami. "Molecular dynamics study of the methanol effect on the membrane morphology of perfluorosulfonic ionomers," *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), pp. 17274–17280.
- [82] S. PADDISON, J. ELLIOTT. "The effects of backbone conformation on hydration and proton transfer in the 'short-side-chain' perfluorosulfonic acid membrane," *Solid State Ionics* 177 (2006), pp. 2385–2390.
- [83] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*, 3. Auflage, München, 2011.
- [84] J. Rösler, M. Bäker, H. Harders, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [85] Y. Tang, A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson. "Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources* 175 (2008), pp. 817–825.
- [86] R. Solasi, Y. Zou, X. Huang, K. Reifsnider, D. Condit. "On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles," *Journal of Power Sources* 167 (2007), pp. 366–377.
- [87] Y. Tang, A.M. Karlsson, M.H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, W.B. Johnson. "An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of

- perfluorosulfonic acid membrane," *Materials Science and Engineering: A* 425 (2006), pp. 297–304.
- [88] N.S. Khattra, Z. Lu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, F.C. Busby, T. Schmiedel. "Time-dependent mechanical response of a composite PFSA membrane," *Journal of Power Sources* 228 (2013), pp. 256–269.
- [89] K.A. Mauritz, R.B. Moore. "State of Understanding of Nafion," *Chem. Rev.* 104 (2004), pp. 4535–4586.
- [90] K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, J. Maier. "Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers. Why they perform better in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources* 178 (2008), pp. 499–509.
- [91] M.P. Rodgers, B.P. Pearman, N. Mohajeri, L.J. Bonville, D.K. Slattery. "Effect of perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress conditions," *Electrochimica Acta* 100 (2013), pp. 180–187.
- [92] S.C. Yeo, A. Eisenberg. "Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers," *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977), pp. 875–898.
- [93] T. KYU, A.D.I. EISENBERG, in: A. Eisenberg, H.L. Yeager (Eds.), *Perfluorinated ionomer membranes: Developed in advance of the Topical Workshop on Per-fluorinated Ionomer Membranes*, Lake Buena Vista, Florida, February 23-26, 1982, pp. 79–110, Washington, D.C., 1982.
- [94] B.R. Matos, M.A. Dresch, E.I. Santiago, M. Linardi, D.Z. de Florio, F.C. Fonseca. "Nafion - Relaxation Dependence on Temperature and Relative Humidity Studied by Dielectric Spectroscopy," *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2012), F43-F48.
- [95] R.B. Moore, C.R. Martin. "Morphology and chemical properties of the Dow perfluorosulfonate ionomers," *Macromolecules* 22 (1989), pp. 3594–3599.
- [96] Yusuke Kai, Yuki Kitayama, Masaki Omiya, Tomoaki Uchiyama, Manabu Kato. "Crack Formation in Membrane Electrode Assembly Under Static and Cyclic Loadings," *J. Fuel Cell Sci. Technol* 03 (2013), p. 21007.
- [97] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden. "Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 44 (2006), pp. 2346–2357.
- [98] W. Yoon, X. Huang. "A nonlinear viscoelastic–viscoplastic constitutive model for ionomer membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources* 196 (2011), pp. 3933–3941.
- [99] J.-P. Melchior, T. Bräuniger, A. Wohlfarth, G. Portale, K.-D. Kreuer. "About the Interactions Controlling Nafion's Viscoelastic Properties and Morphology," *Macromolecules* 48 (2015), pp. 8534–8545.
- [100] T.D. GIERKE, W.Y. HSU, in: A. Eisenberg, H.L. Yeager (Eds.), *Perfluorinated ionomer membranes: Developed in advance of the Topical Workshop on Per-fluorinated Ionomer*

- Membranes, Lake Buena Vista, Florida, February 23-26, 1982, pp. 283–307, Washington, D.C., 1982.
- [101] P. Costamagna, S. Grosso, R. Di Felice. “Percolative model of proton conductivity of Nafion® membranes,” *Journal of Power Sources* 178 (2008), pp. 537–546.
- [102] S. Kundu, L.C. Simon, M. Fowler, S. Grot. “Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions,” *Polymer* 46 (2005), pp. 11707–11715.
- [103] Z. Lu, M. Lugo, M.H. Santare, A.M. Karlsson, F.C. Busby, P. Walsh. “An experimental investigation of strain rate, temperature and humidity effects on the mechanical behavior of a perfluorosulfonic acid membrane,” *Journal of Power Sources* 214 (2012), pp. 130–136.
- [104] S. Kim, J.-H. Kim, J.-G. Oh, K.-L. Jang, B.-H. Jeong, B.K. Hong, T.-S. Kim. “Mechanical Behavior of Free-Standing Fuel Cell Electrodes on Water Surface,” *ACS applied materials & interfaces* 8 (2016), pp. 15391–15398.
- [105] Y. Sasaki, Y. Kai, M. Omiya, T. Uchiyama, H. Kumei, *Crack Propagation Resistance in Thickness Direction of Proton Exchange Membrane (PEM)*, Boston, Massachusetts USA, 2014.
- [106] Q. Li, D. Spornjak, P. Zelenay, Y.S. Kim. “Micro-crack formation in direct methanol fuel cell electrodes,” *Journal of Power Sources* 271 (2014), pp. 561–569.
- [107] S.M. Kim, C.-Y. Ahn, Y.-H. Cho, S. Kim, W. Hwang, S. Jang, S. Shin, G. Lee, Y.-E. Sung, M. Choi. “High-performance Fuel Cell with Stretched Catalyst-Coated Membrane: One-step Formation of Cracked Electrode,” *Scientific reports* 6 (2016), p. 26503.
- [108] P.K. Das, A.Z. Weber, G. Bender, A. Manak, D. Bittinat, A.M. Herring, M. Ulsh. “Rapid detection of defects in fuel-cell electrodes using infrared reactive-flow-through technique,” *Journal of Power Sources* 261 (2014), pp. 401–411.
- [109] M. Ulsh, B. Sopori, N.V. Aieta, G. Bender. “Challenges to High-Volume Production of Fuel Cell Materials. Quality Control,” *ECS Transactions* 50 (2013), pp. 919–926.
- [110] A. El-kharouf, B.G. Pollet, in: Matthew Mench, Emin Caglan Kumbur, T. Nejat Veziroglu (Eds.), *Polymer electrolyte fuel cell degradation*, pp. 215–247, Oxford, 2012.
- [111] J. WU, X.-Z. Yuan, J.J. Martin, H. WANG, *Life-Limiting Considerations*, 2009.
- [112] H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, in: Matthew Mench, Emin Caglan Kumbur, T. Nejat Veziroglu (Eds.), *Polymer electrolyte fuel cell degradation*, pp. 249–291, Oxford, 2012.
- [113] S. ZHANG, X. YUAN, H. WANG, W. MERIDA, H. ZHU, J. SHEN, S. WU, J. ZHANG. “A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells,” *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), pp. 388–404.
- [114] H. Tang, S. Peikang, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan. “A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells,” *Journal of Power Sources* 170 (2007), pp. 85–92.
- [115] H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, J.F. Elter. “PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode,” *Journal of Power Sources* 158 (2006), pp. 1306–1312.

- [116] W. Bi, T.F. Fuller. "Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt/C Catalyst Degradation," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008), B215.
- [117] Y.-H. Lai, D. Miller, C. Ji, T. Trabold. "Stack Compression of PEM Fuel Cells," *Proceedings of Fuel Cell 2004* (2004), pp. 1–5.
- [118] F.D. Coms, H. Liu, J.E. Owejan. "Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions," pp. 1735–1747.
- [119] S.F. Burlastsky, J.B. Hertzberg, N.E. Copollini, D.A. Condit, Membrane electrode assemblies with hydrogen peroxide decomposition catalyst, 2004.
- [120] N. Karst, V. Faucheux, A. Martinet, P. Bouillon, J.-P. Simonato. "Improvement of water management in polymer electrolyte membrane fuel cell thanks to cathode cracks," *Journal of Power Sources* 195 (2010), pp. 5228–5234.
- [121] M. Pestrak, Y. Li, S.W. Case, D.A. Dillard, M.W. Ellis, Y.-H. Lai, C.S. Gittleman. "The Effect of Mechanical Fatigue on the Lifetimes of Membrane Electrode Assemblies," *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 7 (2010), p. 41009.
- [122] NETZSCH Gerätebau GmbH, Dynamisch-mechanische Analyse: Methode, Technik, Applikationen.
- [123] ProUmid, Modularer Feuchtgenerator MHG32 Datenblatt.
- [124] M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, 4., überarb. Aufl., Düsseldorf, 1995.
- [125] F. Helml, in: R.K. Leach (Ed.), *Optical measurement of surface topography*, pp. 131–166, Berlin, Heidelberg, op. 2011.
- [126] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung und Bildgewinnung*, 7., neu bearb. Aufl, Berlin u.a., 2012.
- [127] Vötsch Industrietechnik, Datenblatt Klimaprüfschrank VC<sup>3</sup>.
- [128] Minitab Inc., Support - Determinationskoeffizient, <http://support.minitab.com/de-de/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/regression-and-correlation/goodness-of-fit-statistics/r-squared/>, accessed 1 May 2017.



Band / Volume 461

**Model-based Source Partitioning of Eddy Covariance Flux Measurements**

A. Klosterhalfen (2019), XVI, 132 pp

ISBN: 978-3-95806-401-0

Band / Volume 462

**Entwicklung von großflächigen PECVD-Prozessen zur kontrollierten, homogenen Abscheidung dünner Siliziumschichten für die Photovoltaik**

B. O. Grootenk (2019), 154 pp

ISBN: 978-3-95806-402-7

Band / Volume 463

**Simulation of Transport Processes through an Asymmetric Gas Separation Membrane**

U. V. Unije (2019), xiv, 101 pp

ISBN: 978-3-95806-403-4

Band / Volume 464

**Development, calibration and deployment of an airborne chemical ionization mass spectrometer for trace gas measurements**

T. Khattatov (2019), 14, 125 pp

ISBN: 978-3-95806-404-1

Band / Volume 465

**IEK-3 Report 2019**

**Maßgeschneiderte Energieumwandlung für nachhaltige Kraftstoffe**

D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2019), 171 pp

ISBN: 978-3-95806-410-2

Band / Volume 466

**Initialinfrastruktur für Wasserstoffmobilität auf Basis von Flotten**

F. Grüger (2019), V, 209 pp

ISBN: 978-3-95806-413-3

Band / Volume 467

**Techno-ökonomische Analyse alternativer Wasserstoffinfrastruktur**

M. E. Reuß (2019), 205 pp

ISBN: 978-3-95806-414-0

Band / Volume 468

**Study on a miniaturized satellite payload for atmospheric temperature measurements**

J. Liu (2019), 153 pp

ISBN: 978-3-95806-415-7

Band / Volume 469

**Partitioning Water Vapor Fluxes by the Use of Their Water Stable Isotopologues: From the Lab to the Field**

M. E. Quade (2019), XVI, 113 pp

ISBN: 978-3-95806-417-1

Band / Volume 470

**Entwicklung von Reparaturmethoden für Nickel-Superlegierungen mittels thermischer Spritzverfahren**

T. Kalfhaus (2019), VI, 126, XXX pp

ISBN: 978-3-95806-418-8

Band / Volume 471

**Entwicklung von korrosionsstabilen Schutzschichten für oxidische Faserverbundwerkstoffe**

C. S. Gatzert (2019), II, 143 pp

ISBN: 978-3-95806-422-5

Band / Volume 472

**Coatings for Metallic Bipolar Plates in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells**

R. Li (2019), II, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-425-6

Band / Volume 473

**Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der Biomassevergasung**

M. Ma (2019), VII, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-426-3

Band / Volume 474

**Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle**

B. Wienk-Borgert (2019), IV, 141 pp

ISBN: 978-3-95806-428-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 474  
ISBN 978-3-95806-428-7