



Mechanische Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen für die Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

Elena Borgardt

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 533

ISBN 978-3-95806-533-8

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-14)

Mechanische Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen für die Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

Elena Borgardt

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

Band / Volume 533

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-533-8

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
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2021

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 533

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-533-8

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter 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.

Kurzfassung

Mit dem Ziel fossile Energieträger zu substituieren, wurde der Ausbau der erneuerbaren Stromerzeugung in Deutschland in den letzten Jahren stark vorangetrieben. Da Strom aus Wind- und Solarkraft wetterbedingt hohen Fluktuationen unterliegt ist es erforderlich, den erzeugten Strom zwischenzuspeichern. Dies kann in Form von Wasserstoff geschehen, der über die Elektrolysetechnologie aus erneuerbarem Strom erzeugt wird. Die Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse ist dazu besonders geeignet, da sie hochdynamisch auf die fluktuierende Eingangsleistung reagieren kann. Derzeit wird an dieser Technologie noch im Hinblick auf Kostenreduktion, Effizienzsteigerung und Langlebigkeit gearbeitet. Besonders die Optimierung der katalysatorbeschichteten Membran, typischerweise Nafion[®] mit Iridium auf der Anodenseite und Platin auf der Kathodenseite, bietet das Potential, eine Verbesserung in diesen drei Bereichen zu schaffen. Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften besteht bisher jedoch kaum ein tiefergehendes Verständnis. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die mechanischen Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen zu analysieren und anschließend den Einfluss dieser mechanischen Eigenschaften auf die Zelleistung zu untersuchen.

Die hier vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile: ex-situ und in-situ Versuche. Um die relevanten mechanischen Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen zu untersuchen, wurden ex-situ Kompressionsversuche, Schwellversuche, Spannungsrelaxationsversuche und Kriechversuche unter Elektrolysebedingungen und unter Druckbelastung durchgeführt. Für die in-situ Versuche wurde eine Druckzelle entwickelt mit der es möglich war, Anpressdruck über einen Stempel direkt auf die aktive Zelloberfläche zu übertragen und verschiedene Zelldesigns miteinander zu vergleichen.

Die ex-situ Versuche zeigten ein viskoelastisches Verhalten für Nafion[®] und katalysatorbeschichtetes Nafion[®] unter Elektrolysebedingungen. Die Viskosität von katalysatorbeschichteten Membranen ist dabei um 38 % geringer als von unbeschichteten. In den in-situ Versuchen konnte anschließend bewiesen werden, dass die mechanischen Eigenschaften einen deutlichen Einfluss auf die Zelleistung nehmen. Durch die Kompression der katalysatorbeschichteten Membran in der Zelle sinkt ihr Wassergehalt. Dies hat zur Folge, dass die Leistung über einen optimalen Anpressdruck von 2,5 MPa hinaus geringer wird. Die Zeitabhängigkeit der Kompression bei einem Druckwechsel, die Schwellkraft und die Spannungsrelaxation führen außerdem zu einer Veränderung des Anpressdrucks und somit der Leistung über die Zeit. Daher muss der Anpressdruck über konstruktive Lösungen beim Verpressen der Zellen zwingend konstant gehalten werden.

Abstract

With the aim of substituting fossil fuels, the expansion of renewable electricity generation in Germany has been strongly promoted in recent years. Due to weather conditions, electricity from wind and solar power is subject to high fluctuation, so it is necessary to develop efficient storage options for electricity. One possibility is to store electricity in the form of hydrogen, which is generated by the electrolysis technology from renewable electricity. The polymer electrolyte membrane electrolysis is particularly suitable for this purpose. It works dynamically and can react quickly to the fluctuating input power. At present, this technology is still being worked on in terms of cost reduction, increased efficiency and longevity. In particular, the optimization of the catalyst coated membrane, typically Nafion[®] with iridium on the anode side and platinum on the cathode side, offers the potential to provide an improvement in these three areas. With regard to the mechanical properties, however, there is hardly any understanding so far. The aim of this work is therefore to analyze the mechanical properties of catalyst coated membranes and then to investigate the influence of these mechanical properties on cell performance.

The work is divided into two parts: ex-situ and in-situ experiments. To investigate the relevant mechanical properties of catalyst coated membranes, ex-situ compression tests, swelling tests, stress relaxation experiments and creep tests under electrolysis conditions and under compression were carried out. For the in situ experiments, a pressure cell was developed with which it was possible to transfer clamping pressure via a stamp directly to the active cell area. In addition, different cell designs could be compared.

The ex situ experiments showed a viscoelastic behavior for Nafion[®] and catalyst coated Nafion[®] under electrolysis conditions. The viscosity of catalyst coated membranes is 38 % lower. In the in situ experiments it could subsequently be proved that these viscoelastic properties have an influence on the cell performance. Due to the compression of the membrane, a loss of water occurs, which results in the performance being reduced above an optimum clamping pressure of 2.5 MPa. The time dependence of the compression after a pressure change, the swelling pressure and the stress relaxation also lead to a change in clamping pressure and thus performance over time. By constructive solutions clamping pressure must be kept constant in the cell.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Problematik und Zielsetzung	3
1.3 Methodik.....	4
1.4 Gliederung der Arbeit.....	5
2 Grundlagen und Stand der Forschung	7
2.1 Grundlagen der PEM Elektrolyse	7
2.1.1 Allgemeines Funktionsprinzip	7
2.1.2 Aufbau von Zellen und Stacks	8
2.1.3 Die ionenleitende Membran	10
2.1.4 Poröse Transportschichten	11
2.1.5 Betriebsbedingungen	12
2.1.6 Verlustmechanismen.....	13
2.2 Mechanische Eigenschaften von Nafion [®] und CCMs.....	15
2.2.1 Wassergehalt und Schwellverhalten von Nafion [®] und CCMs.....	18
2.2.2 Elastizität von Nafion [®] und CCMs	20
2.2.3 Viskosität von Nafion [®] und CCMs	22
2.3 Einfluss der mechanischen Eigenschaften der CCM auf die Leistung von Elektrolyseuren	26
2.4 Zusammenfassung.....	29
3 Methoden und Materialien.....	33
3.1 Mechanische Charakterisierung von Nafion [®] und CCMs.....	33
3.1.1 Probenmaterial.....	35

3.1.2	Kompressionsversuche	36
3.1.3	Schwellversuche	36
3.1.4	Spannungsrelaxation	37
3.1.5	Kriechen	37
3.2	Einfluss der mechanischen Eigenschaften auf die Zelleistung	38
3.2.1	Testzelle	38
3.2.2	Zelldesigns	39
3.2.3	Geräte und Versuchsanordnung der in-situ Tests	41
3.2.4	Polarisationskurven	43
3.2.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	43
3.2.6	Versuche mit konstantem und variierendem Anpressdruck	45
3.2.7	Relaxationsversuche	46
3.2.8	Kriechversuche	46
3.3	Ermittlung der Druckverteilung	47
3.4	Widerstandsmessungen	47
3.5	Mikroskopie	48
4	Mechanische Charakterisierung von Nafion [®] und CCMs	49
4.1	Verhalten unter Auf- und Abbau von Druck	49
4.2	Einfluss von Wasser auf die zeitabhängige Deformation	55
4.3	Schwelldruck	57
4.4	Spannungsrelaxation	61
4.5	Kriechen	66
4.6	Diskussion	67
5	Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung	71
5.1	Druckhomogenität	71
5.2	Widerstandsmessungen	75

Inhaltsverzeichnis

5.2.1	Elektrischer Widerstand	75
5.2.2	Kompression während der Widerstandsmessung	78
5.2.3	Zeitabhängigkeit der Widerstandsmessung	80
5.3	Einfluss von Anpressdruck auf die Zelleistung	82
5.3.1	Standard Design	82
5.3.2	Streckmetall Design.....	85
5.3.3	Freudenberg Design	89
5.4	Einfluss von Druckänderungen auf die Zelleistung	94
5.4.1	Einfluss der Zeit bei Druckänderungen	94
5.4.2	Zeitkonstanten bis zum Gleichgewichtszustand	97
5.4.3	Zyklischer Auf- und Abbau des Drucks	98
5.5	Diskussion.....	101
6	Einfluss von Spannungsrelaxation auf die Zelleistung	105
6.1	Ermittlung von Temperaturdehnung und Schweißdruck.....	105
6.2	Spannungsrelaxation im Standard Design	106
6.3	Spannungsrelaxation im Streckmetall Design.....	110
6.4	Diskussion.....	115
7	Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung	117
7.1	Kriechversuch bei einem Anpressdruck von 2,8 MPa	117
7.2	Kriechversuch bei einem Anpressdruck von 4,25 MPa	120
7.3	Diskussion.....	121
8	Diskussion.....	123
9	Zusammenfassung.....	139
	Literatur.....	141
	Anhang	149
	Abbildungsverzeichnis.....	169

Tabellenverzeichnis 175

Abkürzungsverzeichnis 177

Formelzeichen 178

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Die massive Nutzung fossiler und nuklearer Brennstoffe zieht gravierende Umweltbedrohungen mit sich. Dazu zählen die Erschöpfung natürlicher Ressourcen und die Emission von Schadstoffen, wodurch der Klimawandel vorangetrieben wird. Aufgrund des öffentlichen Bewusstseins für diese Realität haben viele Nationen eine Vereinbarung dahingehend getroffen, dass ein neues, sauberes, nachhaltiges und auf erneuerbaren Ressourcen basierendes Energiesystem benötigt wird [1]. In diesem Zusammenhang wurde der Ausbau erneuerbarer Energien, insbesondere der Stromerzeugung, in den letzten Jahren stark vorangetrieben. Die in Deutschland verfügbare Energiemenge aus erneuerbaren Energien erreichte 2018 rund 428 TWh, etwa 17 % des Endenergieverbrauchs in Deutschland [2]. Im Jahr 2018 stieg die weltweite Erzeugungskapazität aus erneuerbaren Energien auf insgesamt 2.351 GW an, eine Steigerung von 7,9 % gegenüber 2017. Unter allen erneuerbaren Energien stieg die weltweite Solarenergiekapazität im Jahr 2018 am stärksten um 24 % auf insgesamt 486 GW [3].

Ein auf erneuerbaren Energien basierendes elektrisches Versorgungssystem vergrößert die Anforderungen an die Energiespeicherung [4]. Erneuerbare Energien können das Netz in extreme Situationen bringen. Ein Beispiel hierfür stellt Spanien dar, wo Windkraftanlagen am 9. November 2010 54 % der benötigten Stromleistung erreichten, während die Windenergie am 26. Juni 2010 auf 1 % zurückging [1]. Hier setzen Wasserstofftechnologien an. Wasserstoff kann durch kostengünstige, umweltfreundliche elektrochemische Prozesse mittels erneuerbarer elektrischer Energie erzeugt werden. Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Wasserstoff aus erneuerbarem Strom ist die Wasserelektrolyse. Der durch die Elektrolyse erzeugte Wasserstoff kann dann zwischengespeichert und durch die Brennstoffzellen oder in Verbrennungskraftmaschinen zurück verstromt werden, wenn zu wenig elektrische Energie im Netz vorhanden ist. Des Weiteren kann der Wasserstoff in Wärme oder in flüssige Kraftstoffe umgewandelt werden [5]. Wasserstofftechnologien können somit helfen, die Herausforderungen einer fluktuierenden Stromerzeugung zu meistern und zur Entwicklung eines neuen Energiesystems beitragen. Die Wasserelektrolyse stellt dabei eine Schlüsseltechnologie dar.

Im Hinblick auf die industrielle Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse stehen heutzutage drei Verfahren zur Verfügung [6]:

- Die alkalische Elektrolyse
- Die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse
- Die Hochtemperaturelektrolyse

Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihres Elektrolyten, ihrer Funktion und ihrer Betriebsbedingungen voneinander. Die Verfahren befinden sich jeweils in unterschiedlichen Entwicklungsstadien.

Die alkalische Elektrolyse ist eine ausgereifte Technologie und wird seit über einem Jahrhundert in der industriellen Wasserstoffproduktion eingesetzt. Sie weist relativ niedrige Investitionskosten (800 €/kW) [7] auf, da auf Katalysatoren auf Nickelbasis sowie kostengünstige Elektrolyten und Strukturmaterialien zurückgegriffen werden kann. Während der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden kommerzielle alkalische Wasserelektrolyseure mit allmählich ansteigenden Kapazitäten eingesetzt, hauptsächlich für die Ammoniaksynthese. Eine Einschränkung dieser Technologie stellt jedoch die geringe Stromdichte (unter 1 A/cm^2) dar [8]. Eine Alternative zur alkalischen Elektrolyse ist die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse. Aufgrund des dünnen Polymerelektrolyten ($\sim 0,2 \text{ mm}$) und den damit verbundenen niedrigen ohmschen Widerständen, können Stromdichten von mehr als 2 A/cm^2 erreicht werden [9]. Der PEM Elektrolyseur ist daher im Vergleich zur alkalischen Technologie bei gleicher Wasserstoffproduktionsrate erheblich kompakter. Zudem können durch die Verwendung eines Membranelektrolyten bei der PEM Elektrolyse ein Differenzdruck von 100 bar oder mehr erreicht werden [8]. Edelmetallkatalysator- und Titanstrukturmaterialien tragen jedoch zu höheren Investitionskosten (1500 €/kW) [7] dieser Technologie bei.

Die Hochtemperaturelektrolyse bzw. Festoxidelektrolysezelle (SOEC) ist in ihrer absoluten Leistung limitiert, da die Skalierung der keramischen Komponenten problematisch ist. Die SOEC arbeitet bei Temperaturen von typischerweise 800 °C und bietet die Vorteile einer hohen Umwandlungseffizienz und einer guten Kinetik, sodass keine Edelmetallkatalysatoren benötigt werden [10]. Es bestehen jedoch enorme Anforderungen an die Materialien. Durch die hohen thermischen Spannungen sollte die SOEC nicht dynamisch betrieben werden. Daher wird die SOEC für Szenarien in Betracht gezogen, in denen Abwärme auf dem erforderlichen Temperaturniveau leicht verfügbar ist und nicht für den intermittierenden Betrieb [11].

1 Einleitung und Zielsetzung

1.2 Problematik und Zielsetzung

Die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse ist aufgrund ihrer dynamischen Betriebsweise in besonderem Maße dazu geeignet, an erneuerbare Energien gekoppelt zu werden. Derzeit wird diese Technologie mit dem Ziel optimiert den Wirkungsgrad zu erhöhen, die Langzeitstabilität zu verbessern und die Kosten zu senken [12]. Insbesondere die Optimierung der Zell- und Stackmechanik bietet das Potential, eine Verbesserung in all diesen drei Bereichen zu erreichen. So ist aus der Brennstoffzellenforschung bekannt, dass der Betrieb im optimalen Druckbereich, je nach Zelldesign, zu einer Steigerung der Leistung um 20 % führen kann [13]. Mit der Kenntnis über Spannungen und Dehnungen in der Zelle und im Stack kann außerdem einem mechanischen Versagen von Komponenten vorgebeugt, sowie eine Materialreduzierung erreicht werden. Da in der Brennstoffzelle andere Betriebsbedingungen vorliegen als in der Elektrolyse, können Materialparameter nur teilweise übernommen werden. Außerdem liegen aufgrund eines unterschiedlichen Zellaufbaus auch andere Druckniveaus vor, sodass die Übertragung von Ergebnissen aus der Brennstoffzellenforschung auf die Elektrolyse nicht möglich ist. Trotzdem stellt die Optimierung der Mechanik bisher keinen Fokus in der Elektrolyseforschung dar.

Mit ihren viskoelastisch/viskoplastischen Eigenschaften spielt die Membran beziehungsweise die katalysatorbeschichtete Membran (catalyst coated membrane, CCM) im Hinblick auf die Mechanik der Zelle eine besondere Rolle. Die viskose Natur der CCM führt dazu, dass diese sich zeitabhängig verformt. Diese zeitabhängige Verformung, wie beispielsweise das Kriechen, kann zu einem Versagen der CCM mit der Zeit führen. Um Spannungen und Dehnungen in der Elektrolysezelle zu berechnen und mögliche Ausfallkriterien zu ermitteln, müssen die mechanischen Parameter für die CCM unter Elektrolysebedingungen ermittelt werden. Jedoch wird in der Literatur meist auf Daten von reinem Nafion® zurückgegriffen. Inwieweit sich die mechanischen Eigenschaften von Nafion® und Nafion-basierten CCMs unterscheiden, soll im Rahmen dieser Arbeit analysiert werden. Außerdem soll ein grundlegendes Verständnis über die mechanischen Eigenschaften von CCMs unter Elektrolysebedingungen geschaffen werden.

Ein Verständnis über die mechanischen Eigenschaften der CCM ist nicht nur im Hinblick auf die druckstabile Zellkonstruktion relevant. So birgt eine Spannungsrelaxation der CCM in der Zelle das Risiko, Anpressdruck zu reduzieren und somit den elektrischen Kontaktwiderstand zwischen den Komponenten zu erhöhen. Ob und inwieweit die mechanischen Eigenschaften der CCM die Zelleistung beeinflussen, ist jedoch derzeit noch nicht untersucht worden. Das Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die mechanischen Eigenschaften der CCM zu untersuchen sowie den Einfluss dieser auf die Zelleistung zu analysieren. So soll

erstmalig eine Verbindung zwischen Zellmechanik und Leistung in PEM Elektrolysezellen geschaffen werden. Aus den Ergebnissen der Arbeiten sollen sich zum Schluss Optimierungsvorschläge für das Zelldesign ableiten lassen.

1.3 Methodik

Um das beschriebene Ziel zu erreichen, werden Methoden entwickelt um zum einen ex-situ die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs zu charakterisieren und zum anderen in-situ Leistungsmessungen unter wechselnden mechanischen Bedingungen durchführen zu können.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften unter Elektrolysebedingungen wird ein Element genutzt, welches Zugkräfte in Druckkräfte umwandelt. Um die Proben während der Messung ständig in wassergesättigtem Zustand zu halten, wird während der Messung Wasser über einen Schlauch mit der gewünschten Temperatur zugeführt. In den ex-situ Versuchen werden dann Schwellendruck, Verhalten unter Kompression und Spannungsrelaxation untersucht. In einer Flanschzelle soll außerdem das Kriechverhalten analysiert werden. Aus den Ergebnissen der ex-situ Versuche können Fragen formuliert werden, die sich auf den Einfluss der mechanischen Eigenschaften auf die Zelleistung beziehen. Diesen Fragen soll in in-situ Versuchen nachgegangen werden.

Um in-situ Messungen bei konstantem Druck bzw. konstanter Kompression durchführen zu können, wird eine spezielle Druckzelle entwickelt. Diese ermöglicht es den Anpressdruck auf die aktive Zellfläche aufzugeben, ohne den Druck über die Dichtungen zu verändern. Da die Zelle ohne Dichtungen auskommt ist es möglich, verschiedene Zelldesigns zu testen und ohne Beeinflussung durch die Randbereiche miteinander zu vergleichen. Die Zelle wird in eine automatische Presse eingelegt, die es ermöglicht einen gewünschten Druck oder einen voreingestellten Weg (und damit die Kompression) konstant zu halten und die Änderung des jeweils anderen Parameters aufzuzeichnen.

1 Einleitung und Zielsetzung

1.4 Gliederung der Arbeit

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

- Kapitel 2 gibt einen Überblick über die relevante Literatur. Der Fokus liegt dabei auf dem aktuellen Kenntnisstand über die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs unter Elektrolysebedingungen.
- In Kapitel 3 werden die entwickelten Methoden präsentiert sowie das experimentelle Vorgehen erläutert.
- Die Ergebnisse zu den Untersuchungen von mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs werden in Kapitel 4 präsentiert und diskutiert. Außerdem wird im Diskussionsteil herausgestellt, wie die mechanischen Eigenschaften Einfluss auf die Zelleistung nehmen können.
- In Kapitel 5, 6 und 7 werden die Ergebnisse der in-situ Tests präsentiert. Diese gliedern sich in Versuche bei konstantem und wechselndem Anpressdruck, Spannungsrelaxationsversuche und Kriechversuche. Der Einfluss der mechanischen Eigenschaften aus Kapitel 4 auf die Zelleistung wird anschließend diskutiert.
- In Kapitel 8 und 9 werden abschließend alle Ergebnisse diskutiert und zusammengefasst.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird das allgemeine Funktionsprinzip der PEM Elektrolyse erläutert. Anschließend wird der Stand der Technik zu den mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs dargestellt. Zum Schluss wird beschrieben, welches Wissen bereits über den Einfluss der mechanischen Eigenschaften auf die Zelleistung besteht.

2.1 Grundlagen der PEM Elektrolyse

Das folgende Kapitel beschreibt das Funktionsprinzip eines Elektrolyseurs sowie den Aufbau von Elektrolysezellen und die Funktionsweise der einzelnen Komponenten. Zudem werden die typischen Betriebsmodi eines PEM Elektrolyseurs erläutert sowie die Verluste, die während des Zellbetriebs auftreten, beschrieben.

2.1.1 Allgemeines Funktionsprinzip

Elektrolyse bezeichnet den Prozess der elektrochemischen Zerlegung eines Stoffes durch die Zufuhr eines elektrischen Stroms. Die Zerlegung wird durch eine Redoxreaktion erreicht, welche durch den aufgebrauchten Strom erzwungen wird. Bei der Wasserelektrolyse wird dieses Prinzip auf die Zerlegung von Wasser angewendet. Bei der Oxidation an der Anode wird elementarer Sauerstoff gebildet. Die Reduktion an der Kathode führt zur Bildung von elementarem Wasserstoff. Es liegt die allgemeine Reaktionsgleichung 2.1 zu Grunde. Die Teilreaktionen sind dabei durch einen ionenleitenden Elektrolyten voneinander getrennt [4].



Anodisch wird flüssiges Wasser durch Anlegen eines elektrischen Stroms aufgespalten, siehe Gleichung 2.2. Die Anode stellt die positiv geladene Elektrode dar [14].



Die bei der Anodenreaktion entstandenen H⁺-Ionen diffundieren durch den protonenleitenden Elektrolyten. Die H⁺-Ionen reagieren im Weiteren mit den Elektronen, die über einen äußeren Stromkreis zugeführt werden, auf der Kathodenseite zu Wasserstoff [14].



Die Kathode ist somit die negativ geladene Elektrode. Beide Reaktionen, Kathodenreaktion aber auch Anodenreaktion, müssen katalysiert werden.

Die bei der Spaltung ablaufende Gesamtreaktion ist endotherm. Unter Berücksichtigung der freien Enthalpie ΔG_R für die Wasserzerersetzung unter Standardbedingungen (25°C, 1 bar) ergibt sich eine reversible Zellspannung von $U_0=1,23$ V bzw. ein Heizwert von $3,0 \text{ kWh/Nm}^3$ [4]. Die für die Wasserspaltung benötigte Energie resultiert für den isothermen Fall aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung [15]:

$$\Delta H_R = \Delta G_R + T \cdot \Delta S_R \quad 2.4$$

wobei ΔS_R die Entropieänderung ausdrückt. Unter Standardbedingungen ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = 285,83 \text{ kJ/mol}$. Diese Reaktionsenthalpie entspricht in etwa einem Energiegehalt von $3,54 \text{ kWh/Nm}^3$ bzw. einer thermoneutralen Zellspannung von $U_{0th}=1,48$ V.

Die reale Zellspannung, die im Betrieb aufgebracht werden muss, ist außerdem abhängig von der Temperatur und den Partialdrücken bzw. Konzentrationen von Edukten und Produkten. Diese Abhängigkeit wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben ([14] S. 192 ff.).

$$U_{Nernst} = U_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p(\text{Produkte})}{p(\text{Edukte})} \quad 2.5$$

Dabei steht R für die allgemeine Gaskonstante, F für die Faradaykonstante, z für die Anzahl der Elektronen, die an der Reaktion beteiligt sind und p für den Partialdruck.

2.1.2 Aufbau von Zellen und Stacks

Durch den Aufbau einer PEM Elektrolysezelle sollen ein schneller Ab- und Antransport aller Produkte und Edukte gewährleistet werden. Außerdem sollen eine hohe Effizienz und Langzeitstabilität der Technologie erreicht werden. Abbildung 1 zeigt den typischen Aufbau einer Elektrolysezelle.

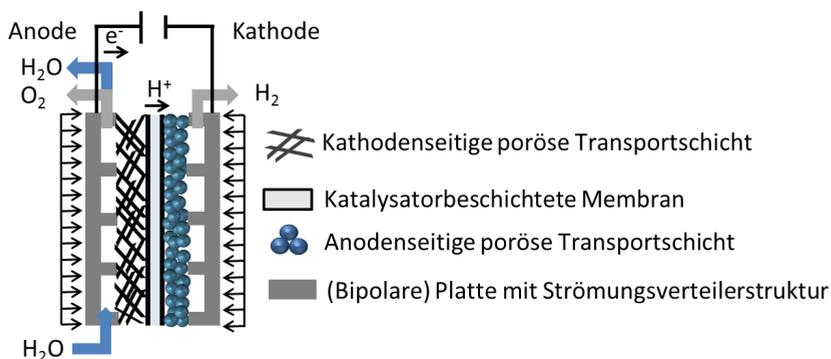


Abbildung 1: Typischer Aufbau einer PEM Elektrolysezelle

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Im klassischen Zellaufbau wird Wasser über die Strömungsstruktur der Verteilerplatte, das sogenannte Flow Field, eingeströmt. Das Flow Field ermöglicht eine homogene Verteilung des Eduktes über die gesamte aktive Fläche sowie einen guten Abtransport der Produkte aus der Zelle hinaus. Weitere Aufgaben der Verteilerplatte sind die Wärmeabfuhr und die mechanische Stabilisierung der Zelle. Potentielle Materialien für diese Zellkomponente sind Titan, Graphit oder beschichteter Edelstahl [16]. Das Wasser, welches durch die Verteilerplatte zugeführt wird, strömt durch die poröse Transportschicht (porous transport layer, PTL) auf der Anodenseite zur katalysatorbeschichteten Membran (catalyst coated membrane, CCM) und wird dort oxidiert. Die PTL sorgt dabei zum einen für den Massentransport und zum anderen für eine ausreichende elektrische Kontaktierung zwischen CCM und Verteilerplatte. Zusätzlich stabilisiert sie die CCM vor Penetration in das Flow Field. Aufgrund von hohen Zellspannungen, dem geringen pH-Wert und den hohen Temperaturen von bis zu 80 °C werden auf der Anodenseite hauptsächlich PTLs aus Titan verwendet. Auf der Kathodenseite kommen auch PTLs auf Kohlenstoffbasis zum Einsatz [17].

Die Rolle des Elektrolyten in der PEM Elektrolyse übernimmt klassischerweise eine saure Membran. Als Katalysatoren kommen, aufgrund des sauren Milieus, nur Edelmetalle zum Einsatz. Auf der Kathodenseite sind dies Palladium oder Platin. Auf der Anodenseite wird Iridium bzw. Iridiumoxid (IrO_2) oder Rutheniumoxid (RuO_2) [18] eingesetzt. Die Katalysatorbeladung in PEM Elektrolyseuren beträgt heutzutage bis zu 3 mg/cm² der Edelmetalle an der Anode und bis etwa 1 mg/cm² an der Kathode [17].

Durch die Oxidation entstehen an der Anode Sauerstoff, H⁺-Ionen und freie Elektronen. Sauerstoff und das Wasser, welches nicht für die Reaktion benötigt wurde, gelangen durch die Verteilerplatte aus der Zelle. Die Protonen wiederum bewegen sich durch die Membran von der Anode zur Kathode. Dort werden sie mit den Elektronen, die über den externen Stromkreis zur Kathode wandern, zu Wasserstoffgas reduziert [19]. Der Wasserstoff wird über die PTL auf der Kathodenseite der Zelle und dann über die Verteilerplatte abgeführt.

Um die produzierte Gasmenge zu erhöhen, werden in einem Elektrolyseur typischerweise mehrere der oben beschriebenen Elektrolysezellen zu einem sogenannten Elektrolysestack in Reihe geschaltet. Dabei sind die Strömungsfelder beidseitig in die Verteilerplatte eingebracht, was als Bipolarplatte (BPP) bezeichnet wird. Der Name Bipolarplatte ergibt sich durch das bipolare Design, indem die eine Seite der Platte die Anodenseite einer Zelle und die andere Seite der Platte die Kathodenseite einer anderen Zelle darstellt [15]. Die Bipolarplatte muss in der Lage sein, den Sauerstoff, der auf der Anodenseite einer Zelle entsteht, von dem Wasserstoff der Kathodenseite der benachbarten Zelle zu trennen. Zu den weiteren

Bestandteilen eines Elektrolysestacks gehören Rahmenelemente, in welche die PTLs und Dichtungen eingelegt sind, die den Gas- bzw. Wasseraustritt in die Umgebung verhindern. Der gesamte Elektrolysestack wird dann durch Endplatten fest verspannt [19]. Typischerweise wird dies über Zugschrauben ermöglicht. Die Endplatten generieren dabei den Anpressdruck im Stack, der notwendig ist um einen guten elektrischen Kontakt zwischen den Komponenten zu gewährleisten.

2.1.3 Die ionenleitende Membran

Das aufgrund seiner guten Leitfähigkeit am häufigsten verwendete Membranmaterial für die PEM Elektrolyse ist Nafion[®] von der Firma Chemours. Es handelt sich um ein Tetrafluorethylen-basiertes Polymer mit sulfonierten Seitengruppen. Die chemische Struktur ist in Abbildung 2 dargestellt.

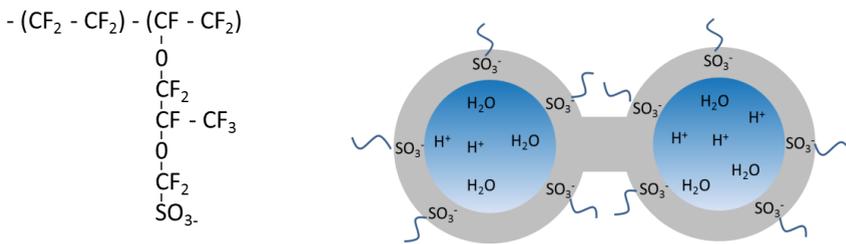


Abbildung 2: Strukturformel von Nafion[®] (links) und Cluster-Modell für Nafion[®] nach Mauritz et al. [20] (rechts)

Sobald Nafion[®] in Kontakt mit flüssigem Wasser bzw. mit befeuchteter Atmosphäre gelangt, hydratisieren die Seitengruppen aufgrund ihrer ionischen Eigenschaften. Um die Konzentration der geladenen Seitengruppen und H⁺-Ionen zu reduzieren und somit einen Konzentrationsausgleich zu schaffen, wird das Wasser von der Matrix absorbiert. Die treibende Kraft hinter der Wasseraufnahme ist somit der osmotische Druck. Bei der Absorption binden sich Wassermoleküle an die hydrophilen SO₃⁻ Endgruppen und wassergefüllte Ionencluster entstehen, wie in Abbildung 2 rechts dargestellt. Diese wassergefüllten hydrophilen Cluster sind von der hydrophoben Polymermatrix getrennt, was zu einer Zweiphasen-Nanostruktur führt. Da bei ausreichendem Wassergehalt protonenleitende Kanäle zwischen den Clustern entstehen, können die bei der Anodenreaktion entstandenen H⁺-Ionen durch die protonenleitende Membran diffundieren [21]. Der Protonentransport erfolgt über den Transport von H₃O⁺-Ionen (Vehicle-Mechanismus) oder über das Weitergeben von Protonen über Wasserstoffbrückenbindungen (Hopping-Mechanismus) [22]. Die Ausgangssituation für den Protonentransport durch die Membran bilden somit die Wasserkanäle. Nafion[®]-Membranen weisen Dicken im Bereich 20 - 300 µm auf [16]. Die Leitfähigkeit bei 80 °C und 100 % Feuchte liegt bei etwa 10 S/m [22].

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Der traditionelle Weg zum Aufbringen von Katalysatormaterialien auf die Membran ist das catalyst coated substrate (CCS) Verfahren. Beim CCS-Verfahren wird der Katalysator auf die PTL gesprüht. Die Polymerelektrolytmembran wird zwischen den beiden Elektroden angeordnet und heißgepresst, wodurch eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) entsteht [23] [24]. Durch das Aufsprühen des Katalysators auf die PTL geht jedoch Katalysator verloren, da dieser in die Poren der PTL eindringt. Das Herstellungsverfahren für die Herstellung einer catalyst coated membrane (CCM) weist gegenüber dem traditionellen CCS-Verfahren Vorteile hinsichtlich Beladung und Ausnutzungseffizienz des Katalysators auf. Hier wird die Membran direkt mit dem Katalysator beschichtet. Beim CCM-Verfahren wird der Katalysator entweder durch direktes Nasssprühen auf die Membran (CCM-DS) aufgebracht, oder es wird die catalyst coated membrane Decal Transfer-Technik (CCM-DT) durchgeführt. Das CCM-DS ist ein simples Verfahren, bei dem die Katalysatorfarbe direkt auf die Membran gesprüht wird und trocknen kann. Bei der CCM-DT-Technik wird die Katalysatorfarbe zuerst auf eine Transferfolie aufgebracht und mit Hilfe des Heißpressens wird anschließend der Katalysator auf die Membran gepresst [25] [26].

2.1.4 Poröse Transportschichten

Die porösen Transportschichten sind eine weitere Schlüsselkomponente von PEM Elektrolyseuren. Zu ihren Aufgaben zählen der Transport von Elektronen von der Katalysatorschicht zur Bipolarplatte, der Transport der an der Elektrode erzeugten Gase sowie die optimale Versorgung der CCM mit Wasser.

In PEM Elektrolyseuren herrscht auf der Anodenseite ein aggressives Milieu. Sauerstoff wird bei hohen Elektrodenpotentialen entwickelt, wodurch eine stark oxidierende Umgebung entsteht. Edelmetalle können aufgrund der sauren Umgebung und des hohen Potentials nicht verwendet werden. So kommen als anodenseitige poröse Transportschicht pulvergesintertes Titan, Titangewebe, Titan-Streckmetalle, Titanvliese oder beschichtete rostfreie Stähle zum Einsatz [27].

Bei der Herstellung von porösen Titanmaterialien wird häufig ein Sinterprozess eingesetzt. Unter dem Begriff Sintern versteht man das thermische Behandeln von Partikeln mit einer unterhalb der Schmelztemperatur liegenden Temperatur. Ziel ist es eine Verfestigung zu einem mehr oder weniger dichten Material herbeizuführen [28]. Bei den zu versinternden Partikeln handelt es sich um Metallpulver aber auch um Fasern o.ä. Für die Herstellung des Sinterpulvers kommen verschiedene Herstellungsverfahren in Betracht. Dazu zählen die mechanische Zerkleinerung mit oder ohne Phasenumwandlung, die Druckluft-, Druckwasser- oder Inertgasverdüsung, die Reduktion von Metallverbindungen sowie die Elektrolyse [29]. Bei der Pulverherstellung für PTL-Pulver kommt unter anderem ein spezielles Verfahren zum Einsatz, der sogenannte Hydrieren-Dehydrieren-Prozess

(HDH). Hier wird das Titan zuerst hydriert, dann gemahlen und anschließend dehydriert. Das so entstehende Titanpulver hat eine undefinierte, spratzige Form [30].

Aufgrund der relativ aufwendigen Herstellung (Pulverherstellung, Grünling-Herstellung, Sintern) gilt die PTL in der Elektrolyse als Kostentreiber. Aveyrs et al. [31] schreiben der PTL und der BPP in ihrem 3-zelligen Stack die Hälfte der Stackkosten zu. Um die Kosten zu senken werden alternative Herstellungsverfahren für die PTL diskutiert. Durch die Einfachheit in der Produktion stellen Streckmetalle eine vielversprechende Alternative zu Sintermetallen dar. Bei der Herstellung werden Einschnitte in ein Metallblech gemacht und eine anschließende Streckung durchgeführt. Dadurch entstehen die typischen rautenförmigen Öffnungen. Bei der Herstellung von Streckmetallen geht weder Material verloren, noch muss das Material geflochten oder geschweißt werden. Deshalb stellen Streckmetalle auch gegenüber Geweben und Lochblechen die kostengünstigste Variante dar [32].

Die Struktur der porösen Transportschichten hat einen signifikanten Einfluss auf die Zelleistung. Der Massentransport von Gas- und Wasser auf der Anoden- und Kathodenseite des PEM Wasserelektrolyseurs ist für die Leistung wesentlich [33]. Medientransport und ohmsche Widerstände werden durch die Porosität der PTL beeinflusst. Eine hohe Porosität führt zu einer besseren Gasentfernung, sie erhöht jedoch den ohmschen Widerstand. Um einen ordnungsgemäßen Wasser- und Gastransport zu ermöglichen, sollte die Porosität der Anoden-PTL für die Wasserelektrolyse im Bereich von 30 bis 50 % liegen. Um einen guten Kompromiss zwischen elektrischem Widerstand und Massentransport zu erreichen, werden Porengrößen zwischen 10 und 13 μm benötigt [34].

Zu den Kohlenstoffsubstraten, die im Allgemeinen als PTL auf der Kathodenseite verwendet werden, gehören Kohlenstoffpapier und Kohlenstoff-Vliesstoff. In einigen Fällen werden auch Streckmetalle oder gesinterte Metalle auf der Kathodenseite verwendet.

2.1.5 Betriebsbedingungen

PEM Elektrolyseure arbeiten typischerweise bei einer Temperatur von 60 °C bis 80 °C. Die Produktionskapazität von Wasserstoff bei Elektrolyseuren mit einer Leistung von 150 kW liegt bei maximal 30 $\text{Nm}^3\text{H}_2/\text{h}$. Der spezifische Energieverbrauch liegt für Systeme $> 10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ typischerweise im Bereich von unter 6 $\text{kWh}/\text{Nm}^3 \text{ H}_2$ [35]. Es ergeben sich Wirkungsgrade bis zu 82 % bezogen auf den Brennwert [16].

PEM Elektrolyseure können bei unterschiedlichen Betriebsdruckszenarien betrieben werden: Umgebungsdruck, Differenzdruck und Gleichgewichtsdruck. Die erforderliche Leistung zur Erzeugung von Wasserstoff durch atmosphärische Elektrolyse mit nachfolgender Kompression liegt potenziell höher als

2 Grundlagen und Stand der Forschung

die bei Hochdruckelektrolyse erforderliche Leistung. Hier liegt die Motivation hinter der Druckelektrolyse [36]. Daher kann die Druckelektrolyse eine Steigerung der Effizienz des Wasserstoffproduktionsprozesses bewirken. Einige im Handel erhältliche Elektrolyseure erreichen bereits Drucklevel von bis zu 350 bar [31]. Bei der Druckelektrolyse wurde früher der gesamte Stack in einem Hochdruckbehälter gehalten und das Wasser auf denselben Druck gepumpt wie der erzeugte Wasserstoff. Gegenwärtig zeichnet sich der Einsatz von Differenzdrucksystemen ab, wo nur der Wasserstoff kathodenseitig aufgestaut wird. Dieser Differenzdruck ermöglicht den Betrieb der Anode bei Umgebungsdruck, was wichtige Sicherheitsvorteile hat sowie die Möglichkeit bietet, Kunststoffrohre anstelle von teuren Hochdruckrohren zu verwenden [37].

2.1.6 Verlustmechanismen

Wenn einer Elektrolysezelle ein Gleichstrom zugeführt wird, steigt die Zellspannung U_{cell} gegenüber der Nernst-Spannung U_{Nernst} an. Dies liegt an den irreversiblen Verlusten in der Zelle, die auch als Überspannungen bezeichnet werden. Die Zellspannung U_{cell} kann als Summe der Nernst-Spannung und der zusätzlichen Überspannungen ausgedrückt werden, die in der Zelle auftreten [1].

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{Nernst}} + U_{\text{act}} + U_{\text{ohm}} + U_{\text{mass}} \quad 2.6$$

Zu den drei Typen von Überspannungen, die in der Elektrolysezelle auftreten, zählen Aktivierungsverluste sowie ohmsche Verluste und Massentransportverluste.

Die Aktivierungsüberspannungen stellen Überspannungen dar, die durch einen gehemmten Ladungsdurchtritt hervorgerufen werden und können durch die Tafel-Gleichung beschrieben werden [38].

Ohmsche Verluste resultieren aus dem ohmschen Widerstand der Zellkomponenten sowie dem Kontaktwiderstand zwischen den Komponenten (elektrisch ohmsche Verluste) als auch aus dem Widerstand der Protonen beim Transport durch die Membran (protonisch ohmsche Verluste). Massentransportverluste wiederum treten dann auf, wenn nicht mehr ausreichend Wasser für die Reaktion bereitgestellt werden kann. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn das erzeugte Gas die Poren der PTL blockiert und so nicht mehr ausreichend nachfließen kann [19]. Abbildung 3 zeigt die charakteristische Polarisationskurve einer Elektrolysezelle. Die Spannungen steigen mit ansteigender Stromdichte an. Die farbigen Kurven stellen den Anteil der einzelnen Überspannungen an der Gesamtspannung dar. Wie man sieht, sind die Aktivierungsverluste vor allem bei kleinen Stromdichten bestimmend. Bei mittleren Stromdichten dominieren die ohmschen Verluste, wobei die protonisch

ohmschen Verluste stärker ansteigen als die elektrisch ohmschen Verluste. Bei hohen Stromdichten treten die Massentransportverluste verstärkt auf.

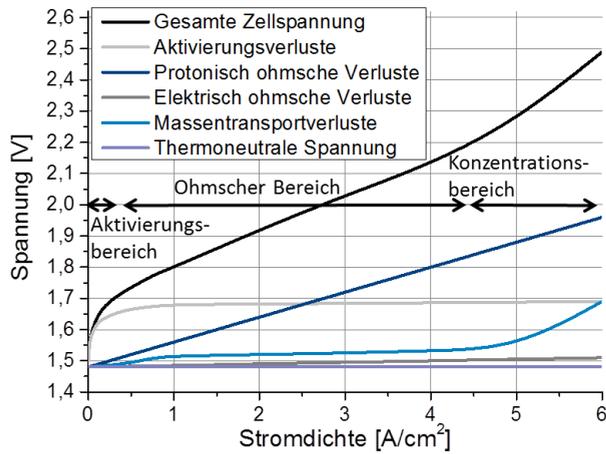


Abbildung 3: Anteil der einzelnen Verlust- beziehungsweise Überspannungsanteile am Gesamtverlust einer Elektrolysezelle (adaptiert nach Langemann [39])

2.2 Mechanische Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs

In diesem Kapitel wird zusammengefasst, welche Kenntnisse über die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und mit Katalysator beschichtetem Nafion[®] bereits bestehen. Um den Einfluss der mechanischen Eigenschaften der CCM auf die Leistung von Elektrolyseuren analysieren zu können, muss ein Verständnis über die mechanischen Eigenschaften unter Elektrolysebedingungen vorliegen. Das Kapitel fokussiert deshalb auf die mechanischen Eigenschaften bei vollständiger Sättigung mit Wasser und bei Temperaturen um 80 °C.

Wie bereits beschrieben handelt es sich bei Nafion[®] um ein Polymer. Polymere sind Werkstoffe, die aus einfachen, makromolekularen organischen Verbindungen zusammengesetzt sind [40]. Die einzelnen Makromoleküle werden durch chemische Bindungen zusammengehalten. Die fünf Hauptarten von Polymerwechselwirkungen sind [41]:

- primäre kovalente Bindungen
- ionische Bindungen
- Dipolwechselwirkungen
- Wasserstoffbrücken
- van der Waals-Interaktionen

Kovalente und ionische Bindungen sind echte chemische Bindungen und somit sehr stark. Eine kovalente Bindung ist die gemeinsame Nutzung eines Elektronenpaares durch zwei Atome. Die Ionenbindung ist die Bindung, die zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen auftritt. Hier werden die Elektronen von einem Atom (oder von Atomen) an ein anderes Atom (oder Atome) abgegeben. Eine Dipol-Dipol-Anziehung oder Dipol-Wechselwirkung tritt zwischen Molekülen infolge der elektrostatischen Wechselwirkung auf. Zwischen Molekülen, in denen Wasserstoffatome an besonders stark elektronegative Atome gebunden sind, entstehen Wasserstoffbrückenbindung. Die partiell positiv geladenen Wasserstoffatome treten hier mit den freien Elektronenpaaren von anderen elektronegativen Atomen in Wechselwirkung. Es handelt sich somit um eine Sonderform der Dipol-Wechselwirkung. Durch temporär induzierte Dipole kommen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen unpolaren Molekülen zustande. Diese Van-der-Waals-Kräfte sind die schwächsten Bindungen und haben die kleinste Reichweite [41].

Polymere lassen sich in vier Kategorien aufteilen, die sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden:

- Thermoplaste
- Thermoplastische Elastomere
- Elastomere
- Duroplaste

Nafion[®] gehört dabei zur Gruppe der Thermoplaste. Thermoplaste zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit zunehmender Temperatur weicher werden und schließlich in eine Schmelze übergehen ([42] S. 3).

Die mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten werden hauptsächlich durch van der Waals Kräfte, Dipolwechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Diese relativ schwachen Bindungstypen können schon bei niedrigeren Temperaturen überwunden werden ([43] S. 257). Grundsätzlich handelt es sich bei Polymeren um viskoelastische Materialien. Sie zeigen somit bei Belastung eine zeitabhängige Verformung. Reale Polymere weisen immer ein elastisches/plastisches und/oder viskoses Verhalten auf, wobei je nach Bedingung eine der Eigenschaften dominieren kann. Bei der Modellierung viskoelastischer Materialien wird die Kombination aus Feder (elastischer Anteil) und Dämpfer (viskoser Anteil) genutzt [44].

Zu den einfachsten Modellen zur Beschreibung von Viskoelastizität zählen das Maxwell-Modell sowie das Kelvin-Voigt-Modell. Das Maxwell-Modell besteht aus einer Reihenschaltung von Feder- und Dämpferelement [45]. Die Feder gehorcht dem Hook'schen Gesetz:

$$\sigma_1 = E \cdot \varepsilon_1 \quad 2.7$$

bzw.

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = E \cdot \frac{d\varepsilon_1}{dt} \quad 2.8$$

Der Dämpfer wiederum folgt dem Newton'schen Gesetz der Viskosität [46]:

$$\sigma_2 = \eta \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad 2.9$$

Da die Elemente in Reihe geschaltet sind, ist die Spannung in beiden Elementen gleich. Die Dehnung des gesamten Elements besteht aus der Summe zwischen elastischer Dehnung und viskoser Dehnung [47]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad 2.10$$

2 Grundlagen und Stand der Forschung

So addiert sich die Gesamtgleichung zu:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad 2.11$$

Das Maxwell-Modell ist nicht in der Lage das Verhalten bei konstanter Spannung (Kriechen) vorauszusagen. Bei konstanter Dehnung $d\varepsilon/dt=0$ ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} \cdot dt \quad 2.12$$

Nach Integration folgt:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot t}{\eta}\right) \quad 2.13$$

So kann vereinfacht die Spannungsrelaxation von Polymeren beschrieben werden.

Beim Kelvin-Voigt-Modell sind Feder- und Dämpferelement parallel geschaltet. Die Spannungsrelaxation kann so jedoch nicht korrekt beschrieben werden [47], weswegen auf eine weitere Ausführung dieses Modells an dieser Stelle verzichtet wird.

Sowohl das Maxwell-Modell als auch das Kelvin-Voigt-Modell stellen vereinfachte Materialmodelle dar. Für die realistische Beschreibung von Polymeren müssen Modelle mit einer erhöhten Anzahl an Elementen gewählt werden. Zur korrekten Beschreibung der Stressrelaxation wird die Maxwell-Kette verwendet. Bei der Maxwell-Kette werden n Maxwell-Elemente parallel geschaltet. Das letzte Glied der Kette ist dabei häufig eine Feder. Das Kräftegleichgewicht für die Maxwell-Kette lautet:

$$\sigma = \sigma_{eq} + \sum_{j=1}^n \sigma_{ov,j} \quad 2.14$$

Die Gleichgewichtsspannung σ_{eq} tritt in der einzelnen Feder auf. Die Überspannungen $\sigma_{ov} = \sum_{j=1}^n \sigma_{ov,j}$ werden wiederum durch die Maxwell-Elemente beschrieben. Durch einige Erweiterungen des Kräftegleichgewichts erhält man die Relaxationsfunktion der Maxwell-Kette [46] für $n = 1$:

$$G(t) = E_{eq} + E_1 \cdot e^{-\frac{E_1 \cdot t}{\eta_1}} \quad 2.15$$

Daraus lässt sich die Änderung der Spannung über die Zeit beschreiben.

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf das mechanische Verhalten von Polymeren. Dies liegt an der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten, die mit zunehmender Temperatur abnehmen. Mit steigender Temperatur übersteigt die thermische Energie der Polymermoleküle die von sekundären Bindungen und die Ketten können sich bei Krafteinwirkung aneinander vorbei bewegen. Für Nafion[®] umfasst dies die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Hauptketten und die

schwachen Wechselwirkungen zwischen den Sulfonsäuregruppen (Wasserstoffbrückenbindungen, Dipolwechselwirkungen). Auch die Hydratisierung beeinflusst die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] stark. Dies liegt daran, dass die ionischen Regionen Wasser absorbieren können, wodurch die Wechselwirkungen zwischen den Ketten verändert werden [48].

Viskoelastische Materialien zeigen, wie bereits beschrieben, eine zeitabhängige Dehnung. Der Elastizitätsmodul ist deshalb abhängig von der Belastungsgeschwindigkeit. Üblicherweise ist die Dehnung bei hoher Belastungsgeschwindigkeit geringer, bei geringer Belastungsgeschwindigkeit höher [49]. Weitere typische Eigenschaften von viskoelastischen Materialien sind das Kriechen, die Spannungsrelaxation und die Hysterese. Kriechen beschreibt die fortgesetzte Verformung eines Materials über der Zeit unter konstanter Last und unter dem Einfluss von Belastung und Temperatur. Wird wiederum ein viskoelastisches Material einer konstanten Deformation ausgesetzt, so relaxiert das Material und die Spannung wird abgebaut, was Spannungsrelaxation genannt wird [50]. Des Weiteren zeigen viskoelastische Materialien unter zyklischem Laden und Entladen eine Hysterese (Phasenverzögerung). Diese mechanische Dämpfung führt zu einer Speicherung und Abgabe von Energie. Die über einen vollen Zyklus gespeicherte Energie ist Null, da das Material in seine Ausgangskonfiguration zurückkehrt. Daher ist die verbrauchte Energie für einen vollen Zyklus proportional zu der Fläche innerhalb der Hystereseschleife. Der Bereich innerhalb der Hystereseschleife repräsentiert somit die Energie pro Volumen, die in dem Material pro Zyklus verbraucht wird [51].

2.2.1 Wassergehalt und Schwellverhalten von Nafion[®] und CCMs

Ein wichtiger Parameter, der die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs in Elektrolysezellen bestimmt, ist der Wassergehalt Λ , also das Verhältnis der Anzahl an Wassermolekülen zu den Sulfonsäuregruppen. Der Wassergehalt der Membran im Gleichgewicht mit gesättigtem Dampf unterscheidet sich vom Wassergehalt derselben Membran in Kontakt mit flüssigem Wasser. Dieses Phänomen wird „Schröders Paradoxon“ genannt und bisher nicht vollständig geklärt [52]. Für Nafion[®] gesättigt mit 100 % Wasserdampf beträgt der Wassergehalt etwa $\Lambda = 15$. In gesättigtem Wasser beträgt der Wassergehalt $\Lambda = 21 - 23$ [53].

Ist Nafion[®] mit 100 % Wasserdampf äquilibriert, schwillt es je nach Temperatur in jeder Dimension um 5 - 20 % an [54-56], wobei mit höherer Temperatur der Wassergehalt steigt [57]. Höhere Schwelldehnungen von 11 - 25 % ergeben sich bei Nafion[®] in flüssigem Wasser [52, 58]. Durch die Beschichtung von Nafion[®] mit Katalysatormaterial kann diese Dehnung jedoch reduziert werden, wie Goulet et al. [59] herausfanden.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Die CCM wird typischerweise trocken in die Elektrolysezelle eingebaut. Anschließend wird die Zelle mit Wasser geflutet. Somit wird nach dem Verschrauben der Elektrolysezelle zusätzlicher Druck durch das Schwellen der CCM eingebracht. Satterfield [60] bestimmte in seiner Dissertation den Schwelldruck von Nafion[®] 115 in einer eigens designten Kompressionszelle. Die Proben wurden zwischen zwei porösen Platten zusammengedrückt. Nach der Vakuumierung der Kammer wurde der Wasserdampfdruck von 0 auf 100 % relative Feuchte erhöht. Die Kraft, die durch das Anschwellen der Membran erzeugt wurde, wurde anschließend gemessen. Der Schwelldruck von Nafion[®] 115 bei einer Temperatur von 80 °C liegt laut diesen Messungen bei circa 0,55 MPa. Um den Schwelldruck von Nafion[®] zu bestimmen nutzen Escoubes et al. [61] ebenfalls eine speziell entwickelte Zelle, bei der die trockene Probe zwischen dem Boden der Zelle und einer porösen Platte eingeschlossen war, die mittels eines Kolbens verpresst wurde. Anschließend wurde flüssiges Wasser eingeleitet. Der Schwelldruck bei 20°C ergab sich aus der Deformation eines Metallbolzens, der als Boden der Zelle diente. Die Autoren ermittelten mit ihrem Versuchsaufbau Schwelldrücke für Nafion[®] von 30 MPa. Einen mathematischen Ansatz um den Schwelldruck von Nafion[®] zu bestimmen nutzen Kusoglu et al. [53]. Als Variablen dienten hier Porengröße und Abstand zwischen zwei Poren. Der Schwelldruck einer stark geschwollenen Membran beträgt laut ihrer Berechnung 20 - 25 MPa.

Einige Arbeiten zeigten [60, 62], dass der Wassergehalt und somit der Schwelldruck bzw. die Schwelldehnung von Nafion[®] abhängig vom Vordruck ist. Die Matrix von Nafion[®], und somit auch der CCM, absorbiert das Wasser und wassergefüllte Ionencluster entstehen. Wenn die Cluster wachsen, nehmen ihr Volumen und ihre Oberfläche zu, was zu einer Verformung der umgebenden Polymermatrix führt. Die Polymermatrix wiederum übt, aufgrund ihrer elastischen Verformung, eine Gegenkraft aus, wodurch die Quellung begrenzt wird. Somit stellt der gequollene Zustand ein Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Kräften dar: der osmotische Quelldruck, der die Wassermenge ansteigen lässt, und die elastische Deformation der Polymermatrix, die einen Gegendruck auf die wassergefüllten hydrophilen Domänen ausübt [21]. Das Wasser wird so lange in die Membran treten, bis sich ein Kräftegleichgewicht eingestellt hat. Dieses Kräftegleichgewicht wird durch äußere Kräfte auf die Polymermatrix beeinflusst.

Budinski und Cook [62] bestimmten die Schwelldehnung von Nafion[®] 117 bei 23 °C in Abhängigkeit eines aufgetragenen Vordrucks. Nach der Zugabe von Wasser auf die Probe wurde die Durchbiegung eines Kolbens gemessen, während der mechanische Prüfraahmen den gewünschten Druck beibehielt. Mit höherem Vordruck sank die Schwelldehnung von Nafion[®] deutlich. Bei dem maximalen Vordruck von circa 70 MPa lag die Dehnung nur noch bei 5 %. Der Schwelldruck ist nach Budinski und Cook der Druck der

aufgegeben werden musste, um nach dem Versuch die Ausgangsdicke der Membran zu erreichen. Er lag bei größer 103,5 MPa. Satterfield [60] zeigte mit dem oben beschriebenen Aufbau, dass der Schwelldruck von Nafion[®] mit höherem Vordruck zunimmt. Bei einer Temperatur von 80 °C erhöhte sich der Schwelldruck von 0,3 MPa auf 0,7 MPa, wenn der Vordruck von 2 MPa auf 14 MPa gesteigert wurde. Ebenso stieg der Schwelldruck mit der Temperatur.

Goulet et al. [63] verglichen die mechanischen Eigenschaften von CCMs mit den Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Standardmembranen aus Perfluorsulfonsäure (PFSA) für Brennstoffzellen. Die Schwelldehnung wurde im Zugversuch ermittelt, indem die Proben mit einer geringen Vorkraft eingespannt wurden und die Klimakammer anschließend auf die gewünschte Temperatur und relative Feuchte gebracht wurde. Die Schwellung der reinen PFSA-Membran in Zugrichtung war dabei fast doppelt so groß wie die der CCM. Die Katalysatorschicht führt demnach zu einer Verstärkung der Membran. Daten zum Schwellverhalten bzw. zu Schwelldrücken von CCMs unter Elektrolysebedingungen sind in der Literatur nicht zu finden.

2.2.2 Elastizität von Nafion[®] und CCMs

Für die Brennstoffzellenforschung wurden die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] bereits untersucht. Sie hängen dabei vollständig von Temperatur und Feuchtigkeit ab. Benziger et al. [54] zeigten, dass der Elastizitätsmodul (E-Modul) bei Temperaturen unterhalb von 90 °C mit höherem Wassergehalt und höherer Temperatur abnimmt. Bei 80 °C lag der Elastizitätsmodul von Nafion[®] in einem Bereich zwischen 60 - 120 MPa. Lu et al. [64] untersuchten die Zugfestigkeit von Nafion[®] 211 bei drei Dehnungsraten (5 min⁻¹, 0,2 min⁻¹ und quasistatisch), vier Temperaturen und vier relativen Luftfeuchten. Ihre Ergebnisse machen deutlich, dass die Zugfestigkeit mit zunehmender Dehnungsrate zunimmt und mit steigender Temperatur und Luftfeuchtigkeit abnimmt. Die Ergebnisse zeigten außerdem, dass die mechanische Reaktion der Nafion[®]-Membran gegenüber Änderungen der Dehnungsrate und Temperatur empfindlicher ist als gegenüber Feuchtigkeitsänderungen. Zu ähnlichen Ergebnisse kamen Tang et al. [65] Lu et al. [66], Bauer et al. [56] und Solasi et al. [67].

Satterfield [68] untersuchte in seiner Dissertation ebenfalls die Auswirkungen von Temperatur und Hydratation auf den Elastizitätsmodul von Nafion[®]. Der Autor entwickelte dafür eine Technik zur Kontrolle der Aktivität von Wasserdampf in der Umgebung einer Probe. Die Technik beinhaltete das Umschließen der Testprobe mit einem Kunststoff-Ziploc-Beutel. Die wichtigsten von Satterfield vorgelegten Ergebnisse waren, dass

1. der Elastizitätsmodul mit zunehmender Hydratation und steigender Temperatur abnimmt

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2. mit zunehmender Hydratation die Temperatur einen geringeren Einfluss auf den Elastizitätsmodul hat und
3. über den Fließpunkt hinaus, die mechanischen Eigenschaften durch Änderungen in der Hydratation nicht mehr beeinflusst werden

Goulet et al.[63] verglichen darüber hinaus die mechanischen Eigenschaften von CCMs und der reinen Nafion[®]-Membran unter gleichen Bedingungen. Die Ergebnisse ihrer Zugversuche zeigten, dass der Elastizitätsmodul und die Fließspannung der CCM sich hinsichtlich Temperatur und Luftfeuchtigkeit von denen der Membran unterscheiden. Bei allen Parametervariationen zeigte die CCM einen geringeren E-Modul als das reine Nafion[®]. Bei 70 °C, einer relativen Feuchte von 95 % und einer Zugrate von 0,1 min⁻¹ lag der E-Modul der CCM bei 43 MPa. Im Vergleich dazu betrug der gemessene E-Modul von Nafion[®] bei denselben Bedingungen 54 MPa. Zwar zeigte die CCM eine geringere Dehnung bei gegebener Kraft und somit eine höhere Festigkeit, dividiert durch die Dicke war die Steifigkeit der CCM jedoch geringer. Das bedeutet, dass Nafion[®] der steifste Teil der CCM ist, während die Katalysatorschichten zu einer geringeren zusätzlichen Verstärkung beitragen. Sowohl Nafion[®] als auch die CCM nahmen bei höherer Temperatur und Luftfeuchtigkeit in ihrer Steifigkeit und Festigkeit ab. Die Wechselwirkung zwischen Temperatur und Luftfeuchtigkeit schienen jedoch einen positiven Effekt auf die Membran zu haben, nicht jedoch auf die CCM. Die allgemeine mechanische Festigkeit und Steifigkeit der CCM ist mit höherer Temperatur und Feuchte stärker zurückgegangen als die der Nafion[®]-Membranen.

Zur Berechnung von Spannungen und Dehnungen in der Brennstoffzelle greifen zahlreiche Arbeiten auf die experimentellen Ergebnisse von Tang et al. [65] oder auf Daten von DuPont [69] zurück [55, 65, 70-75]. Bei diesen Daten handelt es sich um Ergebnisse aus Zugversuchen mit reinem Nafion[®]. Obwohl bekannt ist, dass sich die mechanischen Eigenschaften von CCMs von denen von reinem Nafion[®] unterscheiden, setzt sich keine der genannten Arbeiten mit diesem Unterschied auseinander.

Im Vergleich zur Brennstoffzelle liegt die Membran in der Elektrolysezelle vollständig hydratisiert vor. Bisher existieren nur wenige Arbeiten die sich mit den Materialeigenschaften von Nafion[®] in vollständig hydratisiertem Zustand beschäftigen. Kusoglu et al. [52] untersuchten das Zugverformungsverhalten von Nafion[®] 112-Membranen, welche bei verschiedenen Temperaturen in flüssiges Wasser getaucht wurden. Das Experiment wurde in einem speziell angefertigten temperierten Wasserbad durchgeführt. Die Zugrate betrug 0,2 mm*min⁻¹. Der von Kusoglu et al. gemessene Elastizitätsmodul von Nafion[®] in voll gesättigtem Zustand lag zwischen 40 - 80 MPa bei Temperaturen zwischen 25 °C und 85 °C. Gegenüber Nafion[®], welches bei Luft mit 95-prozentiger Feuchte vorliegt, ist somit der E-Modul von Nafion[®] in gesättigtem

Zustand noch einmal deutlich reduziert. Die Streckgrenze, also der Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich, lag in den Versuchen von Kusoglu et al. für alle Temperaturen bei 1,8 MPa. Die Ergebnisse zeigten ebenfalls, dass die Verformungseigenschaften von Nafion® in voll gesättigtem Zustand denen eines Elastomers sehr ähnlich sind. Die Autoren vermuteten, dass die höheren Dehnungen auf die Zunahme amorpher Bereiche des flüssigen Wassers zurückzuführen sind und somit ein gummiartiges Verformungsverhalten entsteht. Weitere Versuche an wassergesättigtem Nafion® NRE21 führten Silberstein und Boyce [76] durch. In ihren Zugversuchen wurden die Dehnungsraten von $0,001 \text{ s}^{-1}$ bis $0,1 \text{ s}^{-1}$ und Temperaturen von 25 °C bis 100 °C variiert. Sie zeigten, dass der Elastizitätsmodul geringfügig mit der Dehnungsrate zunimmt. Die Streckgrenze stieg mit abnehmender Temperatur deutlich an und lag bei 80 °C bei 1 MPa.

Kawano et al. [77] nutzten in ihren Versuchen die dynamisch mechanische Analyse (DMA), eine Methode zur Charakterisierung von Materialien bei der eine oszillierende Kraft angelegt und die Probenantwort ausgewertet wird. Sie fanden deutliche Unterschiede im Spannungs-Dehnungs-Verlauf zwischen Nafion®-Proben, welche bei 24 Stunden in Wasser und Proben, die eine Stunde in kochendem Wasser eingeweicht wurden. Die Proben, die bei Siedetemperatur in Wasser getränkt waren, zeigten eine deutlich höhere Dehnung. Die Autoren begründeten diesen Effekt mit einem höheren Wassergehalt, der die Proben aufquillt und als Weichmacher wirkt, sodass die intermolekularen Kräfte reduziert sind.

Untersuchungen zu katalysatorbeschichtetem Nafion® 112 unter flüssigem Wasser wurden bisher ausschließlich von Kundu et al. [78] durchgeführt. Sie verglichen die mechanischen Eigenschaften von Nafion® 112 beschichtet mit 3 mg/cm^2 Pt/C unter trockenen und hydrierten Bedingungen bei 80 °C . Im Durchschnitt änderte sich der Elastizitätsmodul der wassergesättigten Proben um einen Faktor von fast fünf von $3,47 \text{ MPa/\%}$ auf $0,73 \text{ MPa/\%}$. Die Streckgrenze verringerte sich von $1,82 \text{ MPa}$ bei trockenen Proben auf $0,86 \text{ MPa}$ bei nassen Proben. Weitere Arbeiten zur Analyse des elastischen Verhaltens von Nafion® bzw. von CCMs in wassergesättigtem Zustand bestehen nicht.

2.2.3 Viskosität von Nafion® und CCMs

Bei äußeren Kräften ermöglicht es die viskoelastische Natur der Nafion®-Membran, dass diese zeitabhängig reagiert. Charakteristisch für viskoelastische Materialien ist die Ausbildung einer Hysterese, also die Phasenverzögerung zwischen Belastung und Entlastung. Die Fläche zwischen den Kurven für Belastung und Entlastung ist dabei ein Maß für die Dämpfeigenschaft des Materials. Silberstein und Boyce [76] untersuchten das Verhalten von Nafion® NRE21 unter zyklischer Last. Nafion® zeigte dabei bei allen untersuchten Temperaturen sowie bei trockenen und nassen Bedingungen eine Hysterese. Das

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Entladeverhalten war durch einen relativ steifen linearen Bereich gekennzeichnet, der mit fortschreitender Entladung zunehmend nachgiebiger wurde. Der Beladungszyklus war gekennzeichnet durch einen kurzen linearen Bereich mit einem Übergang zu einem nachgiebigeren Verhalten. Die Steifigkeit im zweiten Beladungszyklus war dabei niedriger als die Anfangssteifigkeit. Außerdem war die Streckgrenze beim Wiederbelasten wesentlich niedriger als die anfängliche Streckgrenze.

Eine weitere wichtige Eigenschaft, welche kritisch für die Langlebigkeit von Nafion[®] ist, ist das Kriechverhalten. Das Kriechen in die Poren der PTL bzw. zwischen PTL und Rahmen kann zu einem Versagen der CCM und damit zu einem Ausfall der Zelle führen. Solasi et al. [79] bewerteten das Zugkriechversagen von Nafion[®] 112 in Abhängigkeit der Temperatur und bei drei verschiedenen relativen Luftfeuchten. Die Abhängigkeit zwischen der angelegten Spannung und der Zeit bis zum Versagen erwies sich als unabhängig von den hygrothermischen Bedingungen. Daraus konnte geschlossen werden, dass der zeitabhängige Ausfall von Nafion[®] durch Kriechen nicht durch Änderungen des Feuchtigkeitsniveaus beeinflusst wird. Die Feuchtigkeit änderte lediglich die Zeit bis zum Bruch bei verschiedenen Belastungsniveaus. Bei höherer Feuchte war die Zeit bis zum Bruch geringer. Das gleiche Verhalten wurde auch für den Ausfall von Nafion[®] bei verschiedenen Betriebstemperaturen beobachtet. Der Einfluss von Temperatur und Hydratation auf die Zugkriechreaktion von Nafion[®] 115 wurde außerdem von Majsztrik et al. [48] untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Kriechdehnung signifikant durch die genannten Parameter beeinflusst wird. Eine Temperaturerhöhung führte zu höheren Kriechdehnungen, während der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit von der Prüftemperatur variierte. Im mittleren Temperaturbereich ($40\text{ °C} < T < 90\text{ °C}$) war die Kriechverformung bei mittlerer Luftfeuchtigkeit am geringsten. Die Autoren vermuteten, dass dieses Verhalten mit Mikrophasenstrukturänderungen unter diesen Bedingungen einhergeht. Im Vergleich zwischen dem Kriechverhalten von Nafion[®] 115 und der Verbundstruktur Titania/Nafion[®] 115 berichteten Satterfield et al. [68], dass die Kriechverformung von Titania/Nafion[®] 115 verlangsamt stattfand. Eine Verbesserung der Langlebigkeit, die bei der Verbundmembran beobachtet wurde, war auf ihre verbesserten mechanischen Eigenschaften zurückzuführen.

Zug-Kriechversuche an PFSA-Membranen und CCMs wurden von Sadeghi et al. [80] bei verschiedenen Temperaturen, relativen Luftfeuchtigkeit und Spannungen durchgeführt. Unabhängig von den Umgebungsbedingungen zeigte die CCM eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Kriechverformung im Vergleich zur reinen Membran. Bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte war die Kriechverformung der CCM um 88 % geringer. Bei 23 °C und 90 % relativer Feuchte wurde die Kriechverformung um 56 % reduziert.

Neben diesen Arbeiten, die das Kriechverhalten von Nafion[®] bei verschiedenen relativen Feuchten untersuchten, führten Shi et al. [81] auch Versuche zum Kriechverhalten von Nafion[®] 212 bei 30 °C in flüssigem Wasser durch. Die Ergebnisse wurden durch DMA ermittelt. Durch die Kriechversuche konnten isochrone Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgestellt werden aus denen hervorgeht, dass Nafion[®] ab 2 MPa vom linearen in den plastischen Bereich übergeht.

Viskoelastische Materialien reagieren auf eine konstante Dehnung mit Spannungsrelaxation. Silberstein et al. [82] untersuchten die Relaxation von Nafion[®] NRE211 im Zugversuch unter atmosphärischen Bedingungen. Bis zu einem Vordruck von 5 MPa trat keine Spannungsrelaxation auf. Ab einem Druck von 12 MPa zeigte Nafion[®] einen Spannungsabbau, wobei das Gleichgewicht bereits nach 120 Sekunden erreicht wurde. Das zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften genutzte Modell besteht aus einem Maxwell-Element, welches mit einer Feder in Reihe geschaltet ist. Der Dämpfer des Maxwell-Elements besteht dabei aus einem weiteren Maxwell-Element, welches mit einem Dämpfer in Reihe geschaltet ist.

Spannungsrelaxation von Nafion[®] bei Umgebungsbedingungen wurde außerdem von Solasi et al. beobachtet [83]. Hier wurde die Membran mit einem Anfangsdruck von 15 MPa belastet. Das Gleichgewicht konnte nach etwa 4000 Sekunden erreicht werden. Das von ihnen genutzte komplizierte Modell aus fünf Komponenten war in der Lage die Ergebnisse mit guter Genauigkeit vorherzusagen. Satterfield [60] zeigte Spannungsrelaxationskurven von Nafion[®] 115 bei verschiedenen Temperaturen unter angefeuchteten Bedingungen und bei Umgebungsfeuchtigkeit. Die Dehnung betrug 5 %. Spannungsrelaxation wurde für alle Temperaturen beobachtet, sowohl für die befeuchteten Proben als auch für die Proben bei Umgebungsfeuchte. Da sich für die bei Umgebungsfeuchtigkeit getesteten Membranen eine höhere Anfangsspannung bei 5 % Dehnung ergab neigte die Spannung dazu viel schneller abzunehmen, insbesondere bei höheren Temperaturen.

Kyu und Eisenberg [84] verglichen die Spannungsrelaxation für Nafion[®] in trockenem Zustand und eingetaucht in Wasser. Die Ergebnisse zeigten, dass für die in Wasser gesättigten Proben eine schnellere Relaxation auftritt und der Glasübergang stark durch die Anwesenheit von Wasser in der Struktur beeinflusst wird. Die Spannungsrelaxation von Nafion[®] 112 unter flüssigem Wasser wurde zudem von Kusoglu et al. [52] untersucht. Dafür wurde die Membran bei 23 °C und in Zugrichtung eingespannt und auf 20 % bzw. 50 % gedehnt, wodurch eine Spannung von 6 MPa bzw. 10,5 MPa resultierte. Der Abfall der Spannung bei konstanter Dehnung wurde über eine Stunde notiert. Das Gleichgewicht wurde nach etwa einer halben Stunde erreicht. Die Membranen erreichten unterschiedliche Gleichgewichtsspannungen

2 Grundlagen und Stand der Forschung

unter den verschiedenen Belastungen. Die Gleichgewichtsspannung bei einem Vordruck von 10,5 MPa war 7,5 MPa. Ein Vordruck von 6 MPa resultierte in einer Gleichgewichtsspannung von 3,9 MPa. Wenn die angelegte Dehnung um den Faktor 2,5 (von 0,2 auf 0,5) erhöht wurde, stieg die Gleichgewichtsspannung somit nur um den Faktor 2 an, was auf eine spannungsabhängige Relaxationsreaktion hinweist. Zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens nutzen die Autoren ein Modell, welches aus einer Parallelschaltung zwischen Maxwell-Element und Federelement besteht. Die so bestimmte Viskosität von Nafion[®] bei 23 °C liegt bei $\eta = 1100 \text{ MPa}\cdot\text{s}$.

Als Zusammenfassung der vorliegenden Studien wird erkannt, dass die hydrothermischen Bedingungen einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®]-Membranen und CCMs haben. Beim Aufbau von Zellen und Stacks ist es wichtig, die mechanische Stabilität der Membran auch unter Wassersättigung sicherzustellen. Trotzdem liegen in der Literatur nicht viele Arbeiten vor, die die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs unter Elektrolysebedingungen, d.h. vollständig hydratisierte Bedingungen (flüssiges Wasser) analysieren. Reines Nafion[®] zeigt ein typisch viskoelastisches Verhalten, was sich in Kriechen, Spannungsrelaxation und Belastungs/Entlastungs-Hysterese widerspiegelt. Die mechanischen Eigenschaften von CCMs sind kaum bekannt, scheinen sich jedoch von den mechanischen Eigenschaften von reinem Nafion[®] zu unterscheiden. Inwieweit die CCMs ein viskoelastisches Verhalten zeigen ist noch unklar. Da in der Elektrolysezelle in den seltensten Fällen reines Nafion[®] genutzt wird, sondern Nafion[®] üblicherweise mit Katalysator beschichtet wird, ist ein Verständnis über die mechanischen Eigenschaften von CCMs unter Elektrolysebedingungen unbedingt notwendig. Ziel dieser Arbeit ist es daher, das viskoelastische Verhalten von Nafion[®] und der CCM unter Elektrolysebedingungen zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

2.3 Einfluss der mechanischen Eigenschaften der CCM auf die Leistung von Elektrolyseuren

Durch ihre Aufgabe als Protonenleiter beeinflusst die CCM in der Elektrolysezelle maßgeblich die Zelleistung. Somit ist es von Bedeutung, die Eigenschaften der CCM, wie ionische Leitung und thermische Eigenschaften, zu kennen. Zu den Eigenschaften, die eine CCM charakterisieren, zählen jedoch auch ihre mechanischen Eigenschaften. In der Elektrolysezelle werden alle Komponenten mit einem bestimmten Anpressdruck gegeneinander gepresst, um eine gute elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Anschließend wird Wasser in die Zelle eingebracht. Durch den Schwelldruck wird der Anpressdruck zusätzlich erhöht. Somit ist die CCM in der Elektrolysezelle hohen Spannungen ausgesetzt, was potenziell zu einer Strukturveränderung der CCM führen kann. Dies wiederum kann die protonische Leitfähigkeit verändern und so Einfluss auf die Zelleistung nehmen. Inwieweit bereits Untersuchungen zum Einfluss der mechanischen Eigenschaften auf die Zelleistung vorliegen, wird in diesem Kapitel erläutert.

Abbildung 4 fasst alle mechanischen Vorgänge zusammen, die innerhalb der CCM im Zellbetrieb auftreten. Wie bereits beschrieben, wird die Elektrolysezelle mit einem gewissen Anpressdruck verschraubt. Das anschließend eingeführte Wasser wird von der Polymermatrix absorbiert und die CCM schwillt an, was zusätzliche Spannungen hervorruft. Die absoluten Spannungen sind dabei abhängig von der Struktur der PTL, die in der Abbildung als Kugeln (gesintertes kugelförmiges Pulver) dargestellt ist.

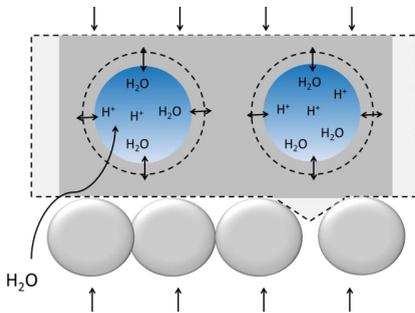


Abbildung 4: Mechanische Vorgänge der CCM (in dunkelgrau) in der Elektrolysezelle. Die Poren der CCM weiten sich durch die Absorption von Wasser aus. Durch konstanten Druck bzw. konstante Dehnung kommt es zu Kriechen in die PTL (Kugeln) bzw. Spannungsrelaxation nach außen (in hellgrau)

Wird der Anpressdruck konstant gehalten und überschreiten die Poren der PTL einen kritischen Durchmesser, kann es zu Kriechen in die PTL kommen. Des Weiteren kann ein konstanter Weg, wie er beispielsweise mit Schraubenzug zustande kommt, zu einer Relaxation der CCM und somit einem Verlust von Anpressdruck führen.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Der Anpressdruck in der Zelle darf nicht beliebig hoch sein, da ein zu hoher Druck die Komponenten beschädigen kann. In der Literatur wurde auch gezeigt, dass hohe Anpressdrücke zu einer verringerten Porosität in der Gasdiffusionslage (GDL) und zu Massentransportverlusten in Brennstoffzellen führen können [85-87]. Ein weiterer Effekt, der bei hohem Anpressdruck auftritt, ist der Verlust von Protonenleitfähigkeit. Colinart et al. [88] haben gezeigt, dass ein hoher Anpressdruck den Wassergehalt in der Membran reduziert. Da die protonische Leitfähigkeit vom Wassergehalt abhängt [58], können zu hohe Drücke in der Zelle die Protonenleitfähigkeit verringern [53, 89]. Dadurch, dass eine verringerte protonische Leitfähigkeit bei hohem Druck auftritt, ist der Anpressdruck limitiert. Somit haben die elastischen Eigenschaften der CCM einen Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit und dadurch auf die Zelleistung.

Al Shakhshir et al. [90] führten Untersuchungen zum Einfluss des Anpressdrucks auf PEM Elektrolysezellen durch. Ihr Versuchsaufbau umfasste einen Titan-Sinterkörper auf der Anode und Kohlenstoffpapier auf der Kathode, die durch eine CCM mit Nafion® 115 als Membran getrennt wurden. Die aktive Fläche betrug 50 cm². In ihrem Versuch wurde der Anpressdruck von etwa 0,41 MPa auf 1,03 MPa (60 bis 150 psi) erhöht. Durch Erhöhen des Drucks wurde eine Steigerung der Zelleistung festgestellt. Frensch et al. [91] führten Untersuchungen in einem Druckbereich von 0,77 MPa bis 3,45 MPa durch. Die Autoren nutzten einen vergleichbaren experimentellen Aufbau wie Al Shakhshir et al., jedoch bei einer deutlich geringeren aktiven Zellfläche von 2,89 cm². Die Erhöhung des Anpressdrucks führte zu einer Erhöhung der Zelleistung, da die Kontaktwiderstände zwischen den Komponenten reduziert wurden. Ab 2,3 MPa blieb die Zelleistung quasi konstant. Mit höherem Anpressdruck konnte eine Erhöhung des Membranwiderstandes festgestellt werden. Dies führte allerdings bis zu einem Anpressdruck von 3,45 MPa nicht zu einer Gesamtabnahme der Leistung. Selamet und Ergoktas [92] analysierten die Auswirkungen des Bolzendrehmoments und des Kontaktwiderstands auf die Leistung von PEM Elektrolyseuren für verschiedene Dichtungsmaterialien. Bei zwei Dichtungsmaterialien (EPDM und PTFE) zeigte das höchste Drehmoment die beste Leistung (15 Nm ~ 2 MPa). Bei Silikon als Dichtungsmaterial betrug das optimale Bolzendrehmoment 10 Nm (1,4 MPa). Bei einem höheren Bolzendrehmoment wurde eine schlechtere Zelleistung beobachtet. Die Autoren begründeten dies mit Schädigungen der Zellkomponenten z.B. die Diffusionsmedien durch Überlastung und eine dadurch verbundene Begrenzung des Stoffübergangs zur/von der Katalysatorschicht. Ein Beweis für diese Aussage fehlt jedoch. Verdin et al. [93] verwendeten die druckempfindlichen Folien Fuji Prescale von Fujifilm zur Analyse der Druckverteilung in einer Zelle. Sie fanden eine starke Korrelation zwischen der Druckverteilung und der Stromdichteverteilung und nahmen an, dass ein heterogener Anpressdruck zu einer schnelleren lokalisierten Alterung des aktiven Zellbereichs

führen würde. Der Einfluss der elastischen Eigenschaften der CCM auf die Leistung von PEM Elektrolyseuren ist zwar theoretisch bekannt, praktisch wurde er aber in keiner der genannten Arbeiten nachgewiesen. Eine Überkompression der Membran und dadurch hervorgerufene geringere protonische Leitfähigkeit wurde nur bei einer dieser Arbeiten untersucht, der Effekt führte jedoch nicht zu einer Reduktion der Zelleistung. Die Reduktion der Zelleistung ab einem kritischen Anpressdruck wurde in der Arbeit von Selamet und Ergoktas [92] beobachtet, jedoch nicht mit erhöhten protonisch ohmschen Verlusten begründet. Die Anzahl an experimentellen Arbeiten ist derzeit stark begrenzt und muss außerdem auf einen höheren Druckbereich erweitert werden.

Der Einfluss der viskosen Eigenschaften von Nafion[®] bzw. von CCMs auf die Leistung in Form von Kriechen oder Spannungsrelaxation, wurde bisher kaum untersucht. Durch den dynamischen Betrieb des Elektrolyseurs und den damit verbundenen Auf- und Abbau von Differenzdruck kann der Anpressdruck in der Zelle stark variieren. Bei Auf- und Abbau von Druck reagieren viskoelastische Materialien mit einer Hysterese. Satterfield et al. [68] untersuchten den protonisch ohmschen Widerstand von Nafion[®] 115 in flüssigem Wasser bei zyklischem Anpressdruck. Dabei erhöhten sie den Anpressdruck von 0 MPa auf 7,25 MPa in 10 Schritten. Jeder Druck wurde für eine Minute gehalten und der Widerstand gemessen. Anschließend wurde der Druck wieder schrittweise reduziert. Zwischen 0 MPa und 3 MPa konnte ein starker Anstieg im Membranwiderstand verzeichnet werden. Zwischen 3 MPa und 7,25 MPa stieg der Widerstand weiter an, wenn auch flacher. Bei Reduktion des Drucks konnte eine Hysterese im Widerstand identifiziert werden. Der Widerstand der Membran war für alle Druckpunkte höher, wenn der Druck reduziert wurde. In einem weiteren Experiment wurde die Membran für zwei Stunden bei 0 MPa bzw. 7,25 MPa gehalten. Anschließend wurde der Druck auf 3,6 MPa erhöht bzw. reduziert und die Änderung des Widerstandes über die Zeit wurde ermittelt. Die Membran, bei der der Druck erhöht wurde, zeigte über die Zeit einen höheren Widerstand. Umgekehrt zeigte die Membran, bei der der Druck reduziert wurde, einen geringeren Widerstand über die Zeit. Die Widerstände wurden bis 15 Minuten nach Druckänderung aufgezeichnet. Zwischen 10 und 15 Minuten war kaum eine Änderung im Widerstand zu sehen, sodass sich nach etwa 15 Minuten ein Gleichgewicht eingestellt haben sollte. Obwohl beide Membranen nach Reduktion bzw. Erhöhung des Drucks denselben Anpressdruck aufwiesen, war der Widerstand der Membran, die vorher den hohen Druck erfahren hat, höher. Die Widerstandsmessungen zeigten einen Unterschied von 5 % zwischen dem Komprimieren einer Membran von 0 MPa auf 3,6 MPa und dem Dekomprimieren einer Membran von 7,2 MPa auf 3,6 MPa. Satterfield et al. vermuteten, dass die gezeigte Hysterese des Widerstands auf Dimensionsänderungen der Membran zurückzuführen ist. Den Unterschied zwischen den Widerständen der Membranen, die vorher einen höheren bzw. niedrigeren

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Druck erfahren haben, deuteten auf eine Hysterese in den Dimensionen der Membran nach Kompression und Entspannung hin. So kann, vermuteten die Autoren, die Membran für eine extrem lange Zeit in einem teilweise komprimierten Zustand eingefroren werden.

Liu et al. [94] untersuchten die Relaxation von Nafion[®]-Membranen in deionisiertem Wasser bei 25 % und 50 % Dehnung. Gleichzeitig wurde die Protonenleitfähigkeit in Zugrichtung gemessen. Mit abnehmender Spannung sank auch die Protonenleitfähigkeit exponentiell. Die Autoren stellten außerdem fest, dass sich die Spannungen bei gleichen Dehnungen schneller reduzierten als die Protonenleitfähigkeit. Beim Strecken der Membran wurde die Leitungsweglänge durch Ausrichtung der hydrophilen Kanäle während des Streckprozesses verringert (Verminderung der Tortuosität und damit Erhöhung der Leitfähigkeit). Die Spannungsrelaxation in der Membran wird durch die Bewegung von Interphasenkettens und die Entflechtung von Polymeraggregaten ausgelöst. Diese Umstrukturierung von Ketten führte dann wiederum zu einer Erhöhung der Tortuosität und Reduktion der Leitfähigkeit über die Zeit.

Durch die hier präsentierte Literatur besteht Grund zur Annahme, dass sowohl die elastischen als auch die viskosen mechanischen Eigenschaften von CCMs die Zelleistung beeinflussen. Die vorliegende Arbeit wird sich deshalb der Frage widmen, ob und inwieweit sich die mechanischen Eigenschaften der CCM auf die Zelleistung auswirken.

2.4 Zusammenfassung

Die katalysatorbeschichtete Membran, als Schlüsselkomponente in der PEM Elektrolyse, beeinflusst nicht nur die Effizienz, sondern auch Langzeitstabilität und die Kosten der Zelle. Die Ausführung dieser Komponente besteht typischerweise aus Nafion[®], welches anodenseitig mit Iridium und kathodenseitig mit Platin beschichtet wird. Bei Nafion[®] handelt es sich um ein Tetrafluorethylen-basiertes Polymer mit sulfonierten Seitengruppen, welches bei Kontakt mit Wasser protonenleitende Eigenschaften erhält. Um diese bedeutende Komponente optimal in einer Zelle oder einem Zellstapel einsetzen zu können, ist es wichtig die Eigenschaften zu charakterisieren. Wenig Beachtung wurde bisher vor allem den mechanischen Eigenschaften geschenkt.

Der Wassergehalt beeinflusst maßgeblich die mechanischen Eigenschaften der Komponente. In der Elektrolyse liegt die CCM typischerweise in wassergesättigtem Zustand vor. Wird sie trocken in die Zelle eingebaut, so schwillt sie bei der Aufnahme von Wasser um bis zu 25 % an. Die Drücke, die dabei in die Zelle eingebracht werden, wurden in der Literatur theoretisch und experimentell bestimmt und liegen zwischen 0,3 MPa und 103 MPa. Die elastischen und viskosen Eigenschaften von Nafion[®] wurden im

Hinblick auf die Nutzung in der Brennstoffzelle analysiert und hängen dabei vollständig von Temperatur und Feuchtigkeit ab. Mit höherer Temperatur und Feuchte sinken der Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit. Die Eigenschaften von Nafion® bei 100-prozentiger Feuchte können jedoch nicht auf Nafion® in wassergesättigtem Zustand übertragen werden. Es zeigt sich, dass die mechanische Festigkeit von Nafion® in flüssigem Wasser gegenüber feuchter Umgebungsluft deutlich reduziert ist. Bei einer Zugrate $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ und bei Temperaturen zwischen $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $85 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt der Elastizitätsmodul von Nafion® in Wasser bei 40 - 80 MPa. Die mechanischen Eigenschaften der CCM weichen gegenüber denen von unbeschichtetem Nafion® ebenfalls ab. Der Elastizitätsmodul der CCM liegt bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$, einer relativen Feuchte von 95 % und einer Zugrate von $0,1 \text{ min}^{-1}$ bei 43 MPa und somit in einem niedrigeren Bereich als Nafion®. Für die Berechnung von Spannungen und Dehnungen in Brennstoffzellen wird jedoch auf die mechanischen Eigenschaften von reinem Nafion® zurückgegriffen. Inwieweit dies zulässig ist, soll durch einen Vergleich der Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden.

Auch die viskosen Eigenschaften von Nafion® sind abhängig von den hygrothermen Bedingungen. Unter Wassersättigung weist Nafion® dabei ein Verhalten auf, welches dem eines Elastomers ähnelt. Es zeigt sich jedoch, dass die Viskosität durch Beschichtung mit Katalysatormaterial verringert werden kann. Grundsätzlich sind die mechanischen Eigenschaften von CCMs unter Elektrolysebedingungen jedoch noch unzureichend analysiert worden. Deshalb soll in dieser Arbeit ein Verständnis über die mechanischen Eigenschaften von CCMs entwickelt werden.

Da in der Elektrolysezelle ein gewisser Anpressdruck auf die Komponenten aufgebracht wird, um elektrische Kontaktwiderstände zu reduzieren und zusätzliche Kräfte durch Temperaturdehnung und Membranschwellung eingebracht werden, wirken in den Komponenten teilweise hohe Spannungen. Durch diesen Druck wird Wasser aus der CCM gepresst, was zu Verlusten der protonischen Leitfähigkeit führt. Somit muss ein Optimum zwischen der Abnahme von elektrischen und der Zunahme von protonischen Verlusten gefunden werden. Die elastischen Eigenschaften der CCM spielen hier eine entscheidende Rolle. Des Weiteren zeigt die Literatur, dass auch viskose Vorgänge die protonische Leitfähigkeit beeinflussen. Die Druckhysterese von Nafion® führt dazu, dass der protonische Widerstand der Membran bei Druckreduktion höher ist als bei Druckerhöhung. Wird der Druck auf die Membran erhöht, so steigt der Widerstand außerdem über die Zeit. Umgekehrt fällt der Widerstand mit der Zeit, wenn der Druck reduziert wird. Zudem macht es einen Unterschied, ob der Druck auf der Nafion®-Membran vorher geringer oder höher war. Wird der Druck auf einen bestimmten Wert reduziert, so ist der protonische Widerstand geringer, als wenn der Druck auf diesen Wert erhöht wird. In der Literatur

2 Grundlagen und Stand der Forschung

wurde auch gezeigt, dass Strukturänderungen durch Spannungsrelaxation einen Einfluss auf die protonische Leitfähigkeit nehmen.

Somit haben sowohl elastische als auch viskose Vorgänge potenziell einen Einfluss auf die Zelleistung von Elektrolyseuren. Wie stark dieser Einfluss ist und was sich dadurch für Bedingungen für das Zelldesign ergeben, soll in dieser Arbeit herausgestellt werden.

3 Methoden und Materialien

Das folgende Kapitel beschreibt die gewählte Methodik um die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und Nafion[®] basierten CCMs unter Elektrolysebedingungen zu vergleichen sowie den Einfluss dieser Eigenschaften auf die Zelleistung zu untersuchen. Zunächst werden die Methoden allgemein vorgestellt und die für die Versuche genutzten Materialien beschrieben sowie deren Herstellung erläutert. Anschließend wird die Versuchsdurchführung beschrieben.

Die im folgenden Kapitel präsentierten Methoden sind teilweise in Zusammenarbeit mit Abschlussarbeitern entwickelt worden, die von der Autorin im Rahmen der Promotion betreut wurden [95].

3.1 Mechanische Charakterisierung von Nafion[®] und CCMs

In diesem ersten Teil dieses Kapitels wird beschrieben, welche Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs angewandt wurden. Die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs werden in der Literatur meist aus dem Zugversuch ermittelt. In der Zelle unterliegen die Komponenten jedoch typischerweise einer Kompression. Polymere verhalten sich jedoch unter Zug- und Druckbelastung (teilweise) unterschiedlich. Dies liegt zum einen an der Anisotropie und zum anderen daran, dass bei Druck geringere Ausweichmöglichkeiten für Platzwechselforgänge der Kettenmoleküle bestehen ([96] S. 103). Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit alle ex-situ Versuche unter Kompression durchgeführt.

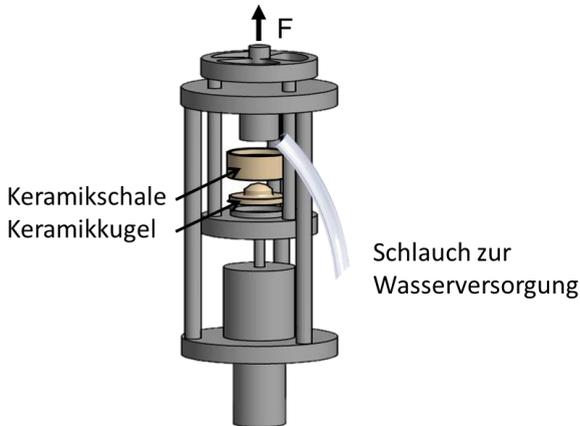


Abbildung 5: Element zur Umwandlung von Zugkraft in Druckkraft [97]. Die Proben wurden in die Keramikschaale eingelegt. Mit dem Schlauch wurde während der Messung Wasser mit der gewünschten Temperatur zugegeben

Alle Versuche, bis auf den Kriechversuch, wurden mit dem in Abbildung 5 gezeigten Element durchgeführt, welches Zugkräfte in Druckkräfte umwandelt. Das Element verfügt über eine Schale aus Keramik, in welche die Proben eingelegt wurden. Um den Anpressdruck auf der Probe zu homogenisieren, wurde die Schale auf einer Keramik-Kugel platziert. Das Element wurde in einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick GmbH & Co KG eingesetzt. Die Kalibrierung und Genauigkeit der Maschine entsprechen der ISO 7500-1. Zwei Kraftaufnehmer Xforce HP kamen bei den Messungen zum Einsatz. Die Nominalkraft beträgt 1 kN bzw. 5 kN. Die Genauigkeit der Aufnehmer wird mit 0,25 % der Nominalkraft angegeben, was bei einer Nominalkraft von 5 kN einer Genauigkeit von +/- 12,5 N entspricht.

Bei Aufbringen von Zugkraft durch die Maschine wird der Teller mit der Keramikschaale gegen den Stempel gedrückt, wodurch eine Druckkraft entsteht. Der Stempel, gegen den die Probe gedrückt wird, hat einen Durchmesser von 25 mm. Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle Versuche an kreisförmigen Proben mit einem Durchmesser von 20 mm durchgeführt.

Die Zugprüfmaschine verfügt über eine Temperierkammer, welche es ermöglicht, Untersuchungen unter verschiedenen Temperaturen und relativen Feuchten der Umgebungsluft durchzuführen. Um Elektrolysebedingungen während der Messung zu ermöglichen, wurde eine externe Wasserzufuhr geschaffen. Während der Messungen wurde über einen Schlauch Wasser mit der gewünschten Temperatur in die Keramikschaale getropft, sodass die Probe ständig im vollständig wassergesättigten Zustand vorliegt. Zum Vorheizen des Wassers kam ein Thermostat vom Typ Haake Fisons DC3 zum Einsatz.

3 Methoden und Materialien

Die Wegänderung der Proben wurde über die Änderung der Einspannlänge der Proben bestimmt. Da dieser Wert die Änderung der gesamten Maschinenverformung enthält, wurde die Maschinenverformung ohne Probe vor jedem Versuch gemessen und von der Gesamtverformung abgezogen. Die Genauigkeit der Wegänderung wird vom Hersteller mit $\pm 0,0136 \mu\text{m}$ angegeben. Es ist jedoch zu beachten, dass die Verformung der Maschine im Vergleich zur Verformung der Probe sehr groß ist. Eine Längenänderung der Maschine, beispielsweise ausgelöst durch eine minimale Änderung der Temperatur, kann bereits einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben. So führt eine Temperaturänderung von 0,25 K in der Maschine bereits zu einer Verfälschung des Ergebnisses um $4,87 \mu\text{m}$ [97]. Die quantitative Auswertung der Wegänderung muss deshalb diskutiert werden.

3.1.1 Probenmaterial

Alle Versuche wurden mit Nafion[®] sowie mit katalysatorbeschichtetem Nafion[®] durchgeführt. Bei den Nafion[®]-Proben handelt es sich um Nafion[®] 117 von der Firma DuPont. Die Dicke einer Nafion[®]-Probe im trockenen Zustand beträgt circa 0,18 mm. Bei den CCMs handelt es sich um konditioniertes Nafion[®] 117, welches am IEK-14 mit Katalysator beschichtet wurde. Die Beschichtung wurde in einem Decal-Prozess durchgeführt. Zunächst wurde dafür eine Dispersion bestehend aus Katalysator, Nafion[®]-Lösung und Lösungsmittel hergestellt. Die Dispersion wurde mit einem Raketel auf eine Transferfolie übertragen und getrocknet. Anschließend wurde die Transferfolie mit der Nafion[®]-Membran bei 130 °C bei einem Druck von 5 - 10 MPa für 3 - 5 Minuten heißgepresst. Die Anode enthält nach der Beschichtung im Durchschnitt $2,1 \text{ mg/cm}^2$ Iridium, die Kathodenseite $0,8 \text{ mg/cm}^2$ Platin. Die Beladung der genutzten CCMs wich dabei + 10 % /- 7,9 % vom Durchschnitt ab. Die Dicke einer CCM im trockenen Zustand liegt bei durchschnittlich $0,205 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$. Der Querschnitt einer am IEK-14 hergestellten CCM, basierend auf Nafion[®] 117, ist in rasterelektronenmikroskopischer Darstellung in Abbildung 6 dargestellt.



Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme des Querschnitts einer CCM basierend auf Nafion[®] 117

3.1.2 Kompressionsversuche

Bei den Versuchen zum Verhalten bei Auf- und Abbau von Druck wurden die Nafion[®]- und CCM- Proben vor Versuchsdurchführung mindestens 18 Stunden in flüssigem Wasser mit der gewünschten Temperatur gehalten. Um die Kompression mit einer ausreichenden Genauigkeit aufzeichnen zu können, wurden für den Versuch 12 Proben übereinandergestapelt. Die Probendicke der Nafion[®]-Proben lag somit je nach Temperatur bei 2,2 - 2,55 mm. Die Probendicke der 12 CCMs lag bei 2,7 - 2,9 mm. Mit höherer Temperatur erhöhte sich die Probendicke. Der Einfluss der Probenhöhe bzw. der Anzahl der übereinandergestapelten Proben wurde in einem Vorversuch analysiert und wird im Ergebnisteil diskutiert. Die gestapelten Proben wurden in die Keramikschale eingelegt und mit einem Vordruck von 0,016 MPa belastet. Anschließend wurden die Proben mit einer Druckänderungsgeschwindigkeit von 0,16 MPa/s komprimiert. Nach Erreichen des maximalen Drucks von 16 MPa wurde der Druck mit derselben Geschwindigkeit reduziert. So wurden drei Zyklen hintereinander abgefahren. Für die Nafion[®]-Proben wurde die Messung für jede Temperatur 5-mal wiederholt. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von CCM-Proben wurde hier nur eine Messung je Temperatur durchgeführt.

In einem weiteren Kompressionsversuch wurde der Einfluss von Wasser auf das Verhalten bei Druckbelastung untersucht. Hierfür wurde eine Nafion[®]-Probe, bestehend aus fünf Nafion[®]-Membranen übereinandergestapelt, mit einem Druck von 2,2 MPa (0,25 MPa/s) belastet und der Druck über 20 Minuten konstant gehalten. Die Änderung der Dehnung über die Zeit wurde aufgezeichnet. Der Versuch wurde bei 23 °C mit einer trockenen Nafion[®]-Probe sowie einer vollständig in Wasser gesättigten Probe durchgeführt. Des Weiteren wurde für eine nasse Probe Nafion[®] der Druck von 1 MPa auf 3 MPa erhöht und anschließend wieder auf 1 MPa reduziert. Jede Druckstufe wurde für 40 Minuten gehalten. Der Versuch wurde bei 23 °C und bei 80 °C durchgeführt.

3.1.3 Schwellversuche

Um das Schwellverhalten von Nafion[®] und CCMs vergleichen zu können und um den Schwelldruck, welcher in die Elektrolysezellen eingebracht wird, zu ermitteln, wurden fünf trockene Nafion[®]-Membranen bzw. drei CCMs übereinandergestapelt, in die Keramikschale eingelegt und mit einem Vordruck von 0,016 MPa belastet. Dann wurde ein Druck von 0,2 MPa, 1,2 MPa oder 2,2 MPa mit einer Geschwindigkeit von 0,13 MPa/s angefahren und anschließend die Dehnung für den jeweiligen Druck konstant gehalten. Anschließend wurde Wasser in die Keramikschale eingeleitet und der sich durch das Schwellen der Proben einstellende Druck aufgezeichnet. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 23 °C, 60 °C und 80 °C durchgeführt. Für Messungen bei 60 °C und 80 °C wurde die Temperierkammer vorgeheizt und die Probe vor der Messung fünf Minuten in der Temperierkammer gehalten, um die

3 Methoden und Materialien

Temperatur der Kammer anzunehmen. Das Wasser, welches der Probe zugeführt wird, wurde ebenfalls auf die gewünschte Temperatur gebracht, um die Temperatur während der Messung konstant zu halten.

3.1.4 Spannungsrelaxation

Spannungsrelaxationsversuche wurden mit jeweils einer in Wasser gesättigten Nafion[®] bzw. CCM-Probe durchgeführt. In dem Versuch wurden Drücke von 1,2 MPa, 2,2 MPa oder 3,2 MPa auf die Probe aufgebracht und die Dehnung anschließend konstant gehalten. Der Abfall des Drucks über die Zeit wurde so lange aufgezeichnet, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

3.1.5 Kriechen

Bei dem Kriechversuch handelt es sich um einen ex-situ Versuch, welcher nicht an der Zugprüfmaschine durchgeführt wurde. Nafion[®]- und CCM-Proben wurden bei hier 80 °C jeweils sieben Tage mit einem Wasserdruck von 3 MPa gegen verschiedene Schlitz- und Lochscheiben gedrückt. Die Schlitze und Löcher simulieren dabei die Poren der PTL bzw. den Spalt zwischen PTL und Rahmen in einem Elektrolysestack.

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt. In einen Flansch wurde eine Probe Nafion[®] oder CCM mit einem Durchmesser von 18 mm und darüber eine Schlitz- bzw. Lochscheibe mit einem Durchmesser von 30 mm eingelegt. Im Anschluss wurde der Flansch verschraubt. Die Dichtigkeit wurde über zwei O-Ringe im inneren des Flansches sichergestellt.

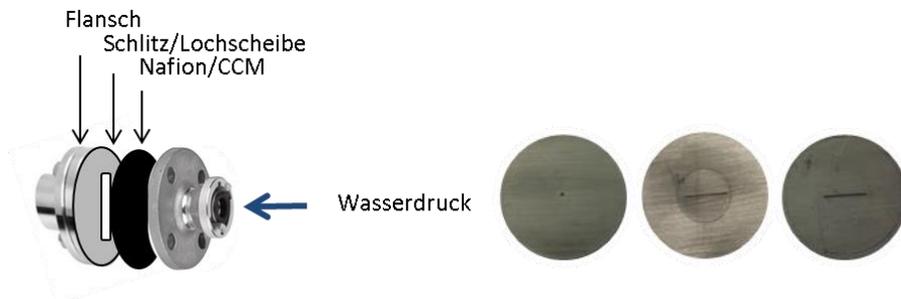


Abbildung 7: Aufbau der Druckzelle im ex-situ Kriechversuch (links) und Schlitz- und Lochscheiben im Versuch (rechts)

Dann wurde Wasser mit einem Druck von 3 MPa auf die Probe aufgebracht. Der Wasserdruck wurde über eine Hydraulikeinheit von Maximator mit einer M72-01-HL MX Pumpe erzeugt. Die Einheit verfügt über einen Hebel, über den manuell Druck aufgebaut werden kann. Nach Erreichen des gewünschten Druckes, wurde das Ventil, welches vor dem Flansch eingebaut wurde, geschlossen, sodass der Druck konstant blieb. Zur Temperierung wurde ein Aluminiumring am unteren Teil des Flansches angebracht. Über

Heizpatronen von HORST GmbH, die in den Aluminiumring eingeführt wurden, wurde die Temperatur von 80 °C eingestellt. Die Heizleistung wurde über das Labornetzgerät VOLTcraft PPS-11360 generiert. Nach einwöchiger Belastung wurde die Probe ausgebaut und gemessen, inwieweit ein Kriechen in den Schlitz bzw. das Loch stattgefunden hat. Da Kriechen bereits unterhalb der Streckgrenze stattfindet, wurde die plastische Verformung der Probe in den Schlitz bzw. das Loch als Kriechdehnung definiert. Nach Trocknung der Proben wurde die Dicke der Probe an der verformten Stelle mit einem digitalen Mikrometer gemessen. Zur Bestimmung der Kriechdehnung wurde die Ausgangsdicke der Probe von der gemessenen Dicke subtrahiert.

3.2 Einfluss der mechanischen Eigenschaften auf die Zelleistung

Nachdem die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und CCMs ex-situ untersucht und verglichen wurden wird analysiert, inwieweit diese Eigenschaften einen Einfluss auf die Zelleistung von PEM Elektrolysezellen nehmen. Im folgenden Kapitel werden die Methoden aufgezeigt, die zur Analyse des Einflusses der mechanischen Eigenschaften auf die Zelleistung gewählt wurden.

3.2.1 Testzelle

Um Versuche zur Zelleistung in Abhängigkeit von verschiedenen mechanischen Parametern durchzuführen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spezielle Testzelle entwickelt. Eine schematische Darstellung der Testzelle ist in Abbildung 8 zu sehen. Der Vorteil dieser Konstruktion gegenüber klassischen Testzellen besteht darin, dass der Druck nur auf den aktiven Bereich der Zelle ausgeübt wird, ohne dass Druckverluste durch die Dichtungen auftreten. Stattdessen wird der Druck mit einem Stempel aufgebracht, wie in Abbildung 8 dargestellt. Die CCM wird zwischen den beiden transparenten Plexiglas-Komponenten platziert (hellblau in Abbildung 8). Mit Schrauben werden diese wiederum mit der Bodenplatte verschraubt, wodurch die CCM in Position gehalten und abgedichtet wird. Die poröse Transportschicht und die Verteilerplatten werden über und unter der CCM platziert. Der Stempel und die Bodenplatte verfügen über Löcher, in die Heizpatronen und Temperatursensoren eingeführt werden. Darüber hinaus verfügen sie über Gewindelöcher für die elektrische Kontaktierung. An der Anodenseite (oberer Teil) wird Wasser durch eine Öffnung in die Zelle eingeleitet. Die zweite Öffnung dient als Auslass für das Wasser-Sauerstoff-Gemisch. Auf der Kathodenseite werden Wasser und Wasserstoff abgeführt.

Die Konstruktionszeichnungen der Zelle und der gefertigten Komponenten sind in Anhang A 1 - A 7 zu finden. Der Stempel und die Bodenplatte wurden aus Edelstahl 1.4571 gefertigt. Die Kunststoffgehäuse bestehen aus Polymethylmethacrylat (PMMA). Die Verteilerplatten wiederum bestehen aus Titan Grade 2.

3 Methoden und Materialien

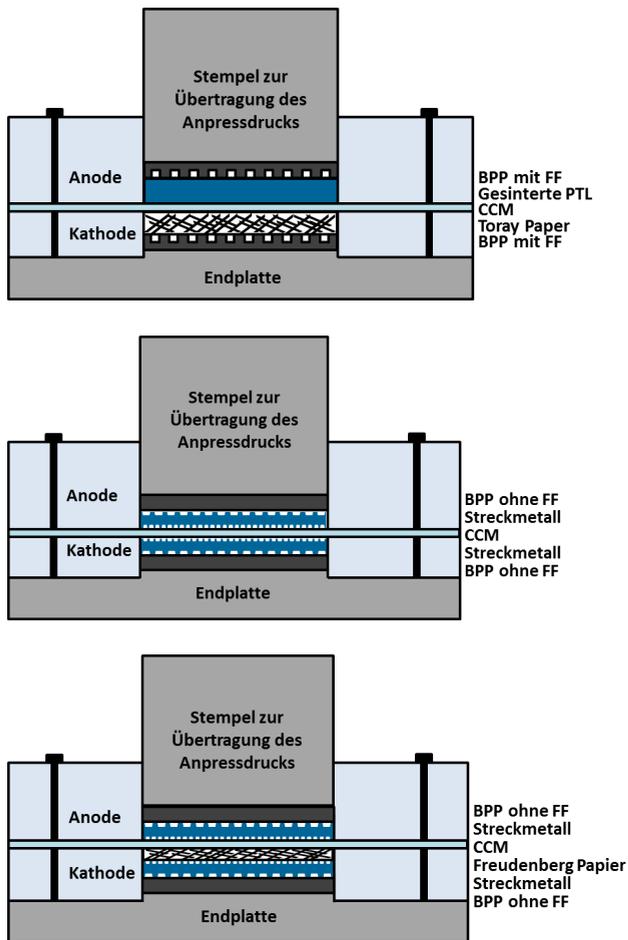


Abbildung 8: Zellenschnitte für die Untersuchungen zum Einfluss von mechanischen Effekten auf die Leistung von PEM Elektrolyseuren: Standard Design (oben), Streckmetall Design (Mitte) und Freudenberg Design (unten)

3.2.2 Zelldesigns

Da die Belastung auf die CCM von der Struktur der PTL abhängt, wurden in dieser Arbeit verschiedene PEM Elektrolysezellenschnitte getestet. Das erste Zelldesign für diese Arbeit enthält als PTL auf der Anodenseite einen gesinterten Titankörper mit einer Porosität von etwa 40 % und mit einer Dicke von 500 μm . Der Titankörper wurde am Institut für Energie- und Klimaforschung- Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) am Forschungszentrum Jülich hergestellt. Hierfür wurde HDH-Titanpulver von GKN Sinter Metals bezogen, welches zu 90 % aus Partikelgrößen < 45 μm besteht. Die Grünlinge

wurden mittels Foliengießen nach dem Doctor Blade Verfahren hergestellt. Anschließend wurden die Grünlinge mehrere Stunden bei einer Sintertemperatur von 850 °C gesintert. Auf der Kathodenseite wurde als PTL Toray TGP-H-120 Kohlenstoffpapier verwendet. Die Verteilerplatte auf der Anodenseite und auf der Kathodenseite weist eine parallele Strömungsverteilerstruktur auf. Sowohl Stege als auch Kanäle haben eine Breite von 1 mm, wie in Abbildung A 7 im Anhang zu sehen. Die PTLs und Strömungsverteiler haben eine Fläche von 17,64 cm² (4,2 cm x 4,2 cm), wodurch die aktive Fläche der Zelle bestimmt wird. Da es sich bei diesem Design um das am IEK-14 standardmäßig eingesetzte Design handelt, wird dieses Design im Folgenden als „Standard Design“ bezeichnet.

In einem zweiten Design wurden zwei Titan Streckmetalle der Firma MeliCon GmbH als PTL auf der Anoden- und Kathodenseite genutzt. Die Streckmetalle sind in Abbildung 9 zu sehen. Sie bestehen aus drei Lagen mit einer Gesamtdicke von circa 1,6 mm. Die der CCM zugewandte Schicht ist feinmaschig, während die der Verteilerplatte zugewandte Schicht breitmaschig ist, wie in Abbildung 8 zu sehen. Die feine Lage ist in Abbildung 9 (rechts) dargestellt. Die Masche hat die Form einer Raute mit einer Höhe von etwa 200 µm und einer Breite von 400 µm. Die breite Masche hat wiederum eine Höhe von 1 mm und eine Breite von circa 2 mm. Zusätzlich zu den Streckmetallen kommen bei diesem Design flache Verteilerplatten zum Einsatz. Diese sind analog zu denen in A 7 gezeigten Verteilerplatten gefertigt, allerdings ohne Flow Field. Im Folgenden wird dieses Design als „Streckmetall Design“ bezeichnet.

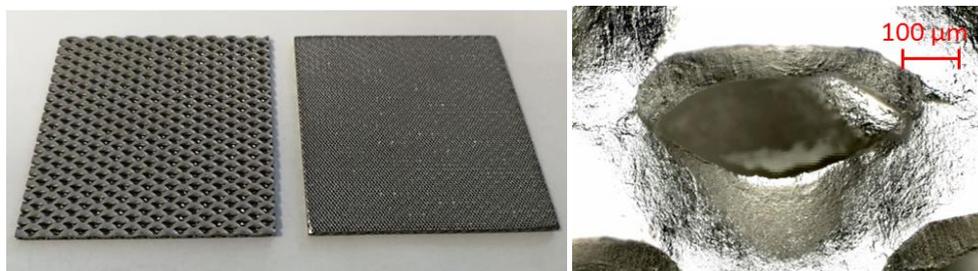


Abbildung 9: 3-lagige Streckmetalle für die Zellversuche (links) und Detailansicht der feinsten Masche (rechts)

Das dritte Zelldesign entspricht dem Streckmetall Design, umfasst jedoch zusätzlich ein Freudenberg H2312 Kohlepapier, das kathodenseitig neben der CCM platziert wird. Dieses Design wird als „Freudenberg Design“ bezeichnet. Die für die Experimente verwendeten CCMs entsprechen dem Herstellungsverfahren aus Kapitel 3.1.1. Alle Zelldesigns sind schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

3 Methoden und Materialien

3.2.3 Geräte und Versuchsanordnung der in-situ Tests

Für die Versuche zum Einfluss von Kompression, Stressrelaxation und Kriechen auf die Zelleistung wurde die Zelle mit dem gewünschten Design zusammengebaut. Zur Beheizung der Zelle wurden Heizpatronen von der Firma HORST GmbH in Stempel und Bodenplatte eingeführt. Die Leistung jeder der zwei Heizpatronen beträgt 50 W. Die Wasserversorgung erfolgte über die Schlauchpumpe Reglo Digital der Firma Ismatec. Der gewünschte Anpressdruck bzw. die gewünschte Kompression wurde von einer elektrischen Presse aufgebracht. Um einen Kurzschluss mit der Presse zu verhindern, wurde über und unter der Zelle eine Isolationsplatte aus Holz (Siebdruckplatte) eingelegt. Bei der Presse handelt es sich um die PWV 2 EH-SERVO von P/O/Weber mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ kN (0,06 MPa, bezogen auf die aktive Fläche der Proben). Da der Stempel an der oberen PlexiglasKomponente entlanggeführt wird, kommt es zu Reibung zwischen Stempel und Plexiglasbauteil. Die benötigte Kraft, um die Haltekraft des Stempels zu überwinden und den Stempel durch die Öffnung zu bewegen wurde mit 17,17 N bestimmt. Die Berechnung der Haltekraft sowie die prozentuale Reduktion des Anpressdruckes durch die Reibung des Stempels ist in Anhang A 11 dargestellt. Die kleinste Kraft, die mit der Presse angefahren wird, liegt bei 1,6 kN. Die Reibkraft ist mit einem prozentualen Anteil von höchstens 1 % sehr klein und deshalb zu vernachlässigen. Somit wurde der Anpressdruck aus der Kraft der Presse, dividiert durch die aktive Fläche der Zelle von $17,64 \text{ cm}^2$, bestimmt.

Für die Spannungsrelaxationsversuche wurde zusätzlich ein Kraftmesssensor KM 40 von ME-Meßsysteme GmbH auf die Zelle aufgelegt. Die maximale Kraft des Sensors beträgt 10 kN, die Genauigkeit liegt bei $\pm 0,5$ % des Messwertes. Der Kraftmesssensor ermöglicht eine kontinuierliche Aufzeichnung der Kraftänderung. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 10 zu sehen.

Die elektrische Presse P/O/Weber zeichnet neben der Kraft auch den Abstand der Pressplatten auf. Ebenso ist es möglich, statt einer Kraft einen Abstand einzustellen, den die Presse anfahren soll. Die Genauigkeit beim Aufbringen der Verschiebung beträgt $\pm 5 \mu\text{m}$. Eine zeitliche Änderung des Abstandes konnte nicht festgestellt werden, so dass davon ausgegangen wird, dass die Presse den Weg über die Zeit konstant halten kann.

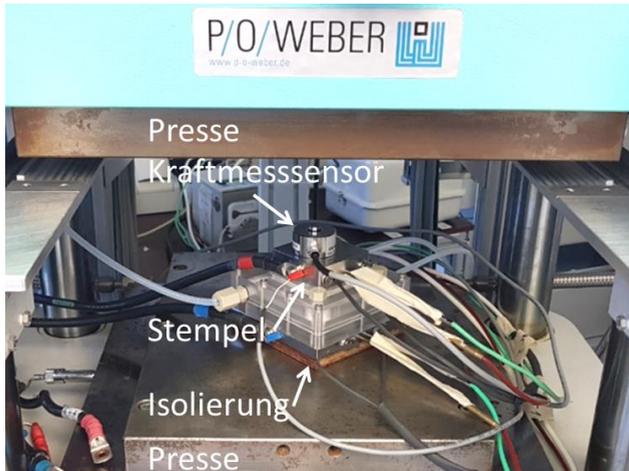


Abbildung 10: Versuchsaufbau für den in-situ Spannungsrelaxationsversuch

Der Strom für die in-situ Versuche wurde durch das Netzteil Genesys 20-76 generiert und hat eine Ungenauigkeit von 0,02 % des Nennstroms ± 5 mA. Bei einer Stromdichte von 2 A/cm^2 liegt somit eine Abweichung von ± 12 mA vor.

Eine Übersicht über die Messungenauigkeiten der in-situ Versuche ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Messungenauigkeiten der in-situ Versuche

Parameter	Messungenauigkeit
Betriebstemperatur	$\pm 1 \text{ K}$ ($\pm 1,25 \%$)
Anpressdruck	$\pm 100 \text{ N}$ (1 - 6 % des Messwertes)
Anpressweg	$\pm 5 \mu\text{m}$
Stromstärke	0,02 % des Nennstroms + ± 5 mA
Katalysatordichte	+ 10 % / - 7,9 %
Druckverlust durch Haftreibung des Stempels	0,0017 % - 1 %
Kraftmessensor	0,5 % des Messwertes

Die Ungenauigkeiten in der Betriebstemperatur und der Stromstärke sind vernachlässigbar klein. Ebenso zu vernachlässigen ist die Reduktion des Anpressdruckes durch die Reibung des Stempels an der Plexiglasskomponente. Interne Studien haben zudem gezeigt, dass die Schwankung der Katalysatorbeladung auf der CCM die Messergebnisse nicht beeinflusst. Die Abweichungen des

3 Methoden und Materialien

Anpressdruckes durch den Kraftsensor der Presse sollten bei kleinen Drücken berücksichtigt werden. Die Kraftpunkte in den Zellversuchen wurden so gewählt, dass sie deutlich mehr als 200 N auseinander liegen, sodass die Änderung im Druck signifikant groß ist.

3.2.4 Polarisationskurven

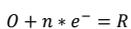
Eine beliebte Methode zur Charakterisierung von elektrochemischen Prozessen ist die Polarisationskurve (auch: U-I Kennlinie). Aus dem Verlauf der Kurve, also der Funktion aus Spannung über Stromdichte einer Zelle, können, wie in Abschnitt 2.1.6 beschrieben, die Betriebscharakteristika sowie die einzelnen Überspannungen beziehungsweise die Verluste abgeleitet werden. Der Verlauf einer Polarisationskurve ist abhängig von Zellaufbau sowie den Betriebsbedingungen.

Zur Aufzeichnung von Polarisationskurven der Testzellen wurde die Stromdichte schrittweise von $0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ aus erhöht. Jede Stromdichte wurde drei Minuten lang gehalten und alle 10 Sekunden wurde ein Messpunkt aufgezeichnet. Die Messung endete, wenn die maximale Spannung von 2,2 V erreicht war. Das genaue Messprogramm für die Einfahrprozedur sowie die Messung der Polarisationskurven kann dem Anhang A 8 und A 9 entnommen werden. Die Spannung für die jeweilige Stromdichte wurde als Mittelwert aller Messpunkte dargestellt.

3.2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Methode zur Analyse von Teilprozessen in elektrochemischen Systemen. Bei der EIS Methode wird ein sinusförmiges Wechselspannungspotential (oder -Strom) als Störsignal an die Zelle angelegt und die Strom- bzw. Potential- Antwort gemessen. So kann die Impedanz, also der Wechselstromwiderstand, in Abhängigkeit der Frequenz ω bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass der Einfluss verschiedener Prozesse auf die Zellspannung untersucht werden kann [98].

Jede elektrochemische Zelle kann in Form eines Ersatzschaltbildes dargestellt werden, das eine Kombination von Widerständen und Kapazitäten (Induktivitäten nur für sehr hohe Frequenzen) umfasst [99]. Die einzelnen Elemente aus dem Ersatzschaltbild stellen sich als Impedanz unterschiedlich dar. Das Impedanzspektrum für die einfache Ladungstransferreaktion mit O und R als oxidierte bzw. reduzierte Teilchen:



3.1

ist in Abbildung 11 in der Nyquist-Darstellung zu sehen.

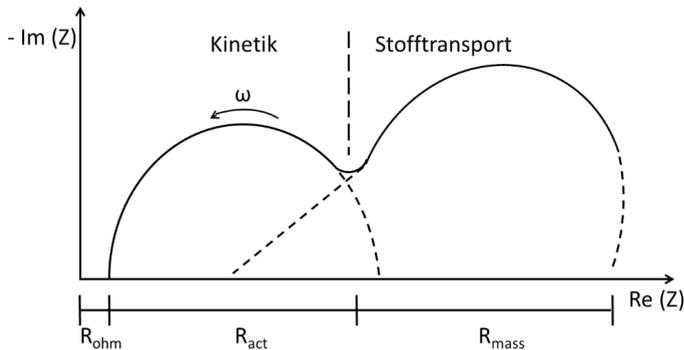


Abbildung 11: Nyquist-Darstellung eines Impedanzspektrums (angelehnt an [100])

Für $\omega \rightarrow \infty$ wird die Reaktion durch die Kinetik dominiert. Für $\omega \rightarrow 0$ wiederum wird die Reaktion durch den Stofftransport dominiert. Bei der Aufnahme von Impedanzspektrums von Brennstoffzellen und Elektrolyseuren stellt sich die Impedanz in der Nyquist-Darstellung als zwei oder drei Halbkreise dar. Der rein ohmsche Widerstand R_{ohm} ergibt sich aus dem Schnittpunkt des ersten Halbkreises mit der reellen Achse. Aus dem ersten Halbkreis können die Aktivierungsverluste der Anoden- und Kathodenreaktion abgelesen werden. Der Halbkreis bei geringer Frequenz stellt die Massentransportverluste dar [101].

EIS- Messungen wurden mit dem Potentiostaten Biologic HCP 1005 durchgeführt. Die Messungen wurden potentiostatisch bei 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V betrieben. Die Amplitude betrug 100 mV und der Frequenzbereich lag zwischen 100 mHz und 20 kHz.

Das in dieser Arbeit verwendete Ersatzschaltbild ist abhängig von den gemessenen Impedanzspektrums. Stellten sich diese in zwei Halbkreisen dar, so wurde das Ersatzschaltbild aus Abbildung 12 herangezogen. Es besteht aus einem Element L, welches die Induktivität der Kabel darstellt. Des Weiteren ist der ohmsche Verlust R_{Ω} der Zelle als Element in Reihe geschaltet. Darauf folgen zwei Widerstände R, die mit jeweils einem CPE (constant phase element, konstantes Phasenelement) - Element parallelgeschaltet sind. Das erste R/CPE-Element steht hierbei für die Aktivierungsverluste, das zweite R/CPE-Element bildet die Massentransportverluste ab.

3 Methoden und Materialien

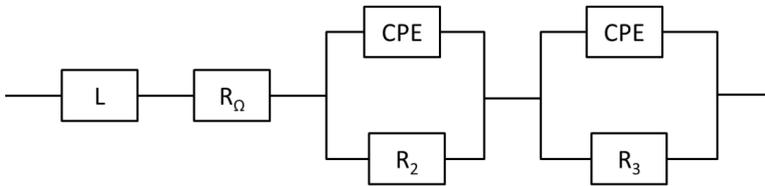


Abbildung 12: Ersatzschaltbild eines Impedanzspektrums mit zwei Halbkreisen

Wurde in den Impedanzspektren nur ein Halbkreis beobachtet, so war davon auszugehen, dass keine Massentransportverluste auftreten. Deshalb wurde in diesem Fall ein Ersatzschaltbild wie in Abbildung 12, jedoch nur mit einem R/CPE- Element genutzt. Das R/CPE- Element bildet hier die Aktivierungsverluste ab.

Das verwendete Ersatzschaltbild wurde mit der ZView-Software von Scribner Associates an die Impedanzdaten gefittet. In einem gemessenen Impedanzspektrum wurde der ohmsche Widerstand R_{ohm} der Zelle aus dem Schnittpunkt des Hochfrequenzteils des ersten Halbkreises mit der realen Achse entnommen. Traten Massentransportverluste R_{mass} (zwei Halbkreise) auf, wurden diese aus dem Radius des zweiten Halbkreises bestimmt.

3.2.6 Versuche mit konstantem und variierendem Anpressdruck

Zur Bestimmung des optimalen Anpressdrucks wurde zunächst die Testzelle mit dem jeweiligen Zelldesign mit einer bestimmten Kraft belastet. Der Anpressdruck entspricht dabei der Kraft, dividiert durch die aktive Fläche von $17,64 \text{ cm}^2$. Anschließend wurde das Messprogramm gestartet. Die Zelle wurde eine halbe Stunde stromlos betrieben, sodass sich die Temperatur und der Wassergehalt stabil einstellen konnten. Anschließend wurde die Zelle 15 Minuten bei $3,5 \text{ A}$ und 15 Minuten bei 17 A eingefahren. Dann wurde eine U-I Kennlinie aufgenommen und Impedanzspektren gemessen, wie in Kapitel 3.2.4 und Kapitel 3.2.5 beschrieben. Für den nächsten Druckpunkt wurden alle Komponenten ausgetauscht und der Versuch wiederholt. Bei allen Messungen wurde die Zelltemperatur bei 80 °C konstant gehalten. Alle Medien im Zellbetrieb hatten dabei Atmosphärendruck. Eine kontinuierliche Wassermenge von 25 ml/min wurde zugeführt, was einem minimalen Λ (Mengenverhältnis zwischen zugeführtem Wasser und an der Reaktion beteiligtem Wasser) von 100 bei maximaler Stromdichte entspricht. Da es sich bei der Zelle um ein offenes Zelldesign ohne Führung des Wassers über die aktive Fläche handelt, wird das Wasser nur über die Kapillarkräfte der PTLs zugeführt. Wasser, welches nicht in die PTL gelangt, kann seitlich an der aktiven Fläche vorbei fließen. Das Λ ist somit nur ein theoretischer Wert und hat keine Aussage darüber, wie viel Wasser für die Reaktion bereitsteht. Für einen Druck von $4,25 \text{ MPa}$ wurde der Versuch 3-mal durchgeführt.

Die Standardabweichung der Stromdichte wurde für alle anderen Druckpunkte des jeweiligen Designs übernommen.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Zeit nach einem Druckwechsel auf die Stromdichte analysiert. Dafür wurde die Zelle mit dem jeweiligen Zelldesign assembliert. Der Anfangsdruck wurde angefahren und die Zelle bei diesem ersten Druck eingefahren. Anschließend wurde der Druck in bestimmten Zeitabständen erhöht beziehungsweise reduziert. Für jeden Druckpunkt wurde die Stromdichte nach einer bestimmten Zeit bei 2,0 V bestimmt. Die Spannung wurde dazu zwei Minuten lang gehalten und alle zehn Sekunden wird ein Messpunkt aufgezeichnet. Die Stromdichte für die jeweilige Spannung wurde als Mittelwert aller Punkte dargestellt. Gleichzeitig wurde die Zellhöhe (Abstand der Pressplatten) von der Presse abgelesen und notiert.

3.2.7 Relaxationsversuche

Bei den Spannungsrelaxationstests wurde die Zelle in trockenem Zustand mit einem Druck von 0,5 MPa bzw. 1 MPa belastet und die Dehnung (nicht der Druck) mit der Presse konstant gehalten. Anschließend wurde Wasser zugeführt und die Zelle erhitzt. Dann wurde die Zelle 30 Minuten lang bei 3,5 A und 17 A betrieben, um sie in einen stabilen Betrieb zu bringen. Danach wurde die Zelle bei einer Spannung von 2,0 V betrieben und die zeitliche Änderung der Stromdichte aufgezeichnet. Parallel dazu wurde die Druckänderung mit dem Kraftmesssensor von ME-Messsystemen (KM40d 10kN) erfasst.

Nach ungefähr 12 Stunden wurde der Strom abgeschaltet, ohne dass Temperatur und Wasserfluss unterbrochen worden sind. Nach 36 Stunden wurde der Strom wieder eingeschaltet und nach einigen Stunden die Kompression der Zelle manuell erhöht, so dass der Anpressdruck anstieg. Dann wurde der Abstand der Presse wieder konstant gehalten und die Druckänderung weiter aufgezeichnet.

3.2.8 Kriechversuche

Für die Kriechversuche wurde die Zelle mit dem Streckmetall Design mit einem definierten Druck belastet und der Druck konstant gehalten. Die Änderung der Zellhöhe, also der Abstand der Pressplatten, wurde über die Zeit aufgezeichnet. Des Weiteren wurde in Abständen von sechs Stunden oder zwölf Stunden Impedanzspektren bzw. Polarisationskurven aufgenommen.

3.3 Ermittlung der Druckverteilung

Zur Ermittlung der Druckverteilung über die aktive Zellfläche wurde die drucksensitive Folie Prescale von Fujifilm verwendet. Die Messfolie besteht aus zwei Komponenten. Eine Schicht enthält Farbkapseln, die andere Schicht dient als Entwicklungsschicht. Die Farbkapseln lösen aus, wenn sie einen definierten Druck erfahren. Beim Zerplatzen der Farbkapseln färben die Farbpartikel die Entwicklerschicht ein. Mit erhöhtem Druck wird die Intensität der Farbe auf der Entwicklerfolie erhöht, da mehr Farbkapseln zerplatzen. Für die Messungen wurden Folien dreier Druckbereiche verwendet. Die Druckbereiche, bei denen die Folien auslösen, liegen bei 0,2 - 0,5 MPa, 0,5 - 2,5 MPa und 2,5 - 10 MPa. Da die Auslösecharakteristik der Messfolie von Umgebungstemperatur und Luftdruck abhängig ist, ist es erforderlich die Messungen in einem klimatisierten Labor durchzuführen, um konstante Messbedingungen zu gewährleisten. Durch die Software FDP-8010E von Fujifilm kann der Druck auf der aktiven Fläche anschließend quantifiziert werden.

Zur Ermittlung der Druckverteilung wurden die Zellkomponenten der einzelnen Designs, wie für die Zelltests, übereinandergestapelt. Die Messfolien in der Größe 4,2 cm x 4,2 cm wurden zwischen die PTLs eingelegt. Anschließend wurde der gewünschte Druck über die elektrische Presse angefahren und für einen kurzen Moment gehalten. Nach Druckentlastung wurden die Farbfolien von den Entwicklungsfolien getrennt und die Entwicklungsfolien analysiert. Die drei Bilder mit unterschiedlichem Druckbereich wurden anschließend mit einem Bildbearbeitungsprogramm so zusammengesetzt, dass sich eine Abbildung im Druckbereich 0,2 - 10 MPa ergibt.

3.4 Widerstandsmessungen

Durch Widerstandsmessung kann der elektrisch ohmsche Widerstand von einzelnen oder mehreren Komponenten bestimmt werden. Der Widerstand setzt sich dabei zusammen aus den Widerständen der einzelnen Komponenten sowie den Kontaktwiderständen zwischen den Komponenten [102]. Zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes wird eine Probe kontaktiert und ein definierter Strom eingestellt. Die sich einstellende Spannung wird abgelesen. Über das ohmsche Gesetz lässt sich anschließend der Widerstand ermitteln ([103] S. 7).

$$U = R * I$$

3.2

Aufgrund der Topologie der sich berührenden Komponenten steigt die Leitfähigkeit mit dem Anpressdruck an, da die Anzahl der Kontaktpunkte mit ansteigendem Druck steigt, der Übergangswiderstand ist somit druckabhängig ([104] S. 3).

Die hier durchgeführten Widerstandsmessungen wurden bei Anpressdrücken zwischen 1 - 6 MPa realisiert. Die gewünschten Komponenten wurden zwischen zwei elektrisch leitenden Goldstempeln mit einer Kontaktfläche von $10,18 \text{ cm}^2$ platziert und der kleinste aufgebrachte Druck von 0,88 MPa wurde angefahren. Der Druck wurde über die bereits beschriebene elektrische Presse des Typs PWV 200ES-Servo der Firma P/O/Weber aufgebracht. Multimeter der Firma Fluke waren an den Goldstempeln nach der Vier-Punkt-Messmethode angeschlossen. Mittels eines Gossen Konstanter Labornetzteils des Typs 24 K wurde ein definierter Strom von 4 A eingestellt. Nach etwa 60 Sekunden änderte sich die Spannung nur noch geringfügig. Dann wurde die Spannung am Multimeter sowie der Abstand der Pressplatten an der Presse abgelesen und notiert. So wurde der Druck stufenweise erhöht. Nachdem der höchste Druck von 5,80 MPa erreicht war, wurde der kleinste Druck wieder angefahren. Insgesamt wurden so drei Widerstandsmessungen hintereinander durchgeführt. Jede Messung wurde mindestens 5-mal mit neuen Komponenten wiederholt. Bei der Darstellung der Ergebnisse, wurden der Mittelwert aus mindestens fünf Messungen sowie die Standardabweichung abgebildet. Vor den Messungen wurden der Widerstand und die Kompression der Goldstempel bestimmt und vom Probenwiderstand und der Probenkompression abgezogen. In Anhang A 10 ist der Aufbau der Widerstandsmessung für das Streckmetall Design exemplarisch zu sehen.

3.5 Mikroskopie

Lichtmikroskopische Auflichtaufnahmen wurden mit dem Zeiss Axio Imager M1m durchgeführt. Bei den Objektiven handelt es sich um 2,5 bis 100-fache Zeiss EC Epiplan-NEOFLUAR Objektive. Die Bilder wurden mit der Axio Cam MRc erzeugt und entsprechen einer bis zu 1000-fachen Gesamtvergrößerung. Die Bildverarbeitung erfolgte mit der zugehörigen Software von Zeiss.

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung von mechanischen Eigenschaften von Nafion® und im Vergleich dazu von Nafion®-basierten CCMs dargestellt. Zu den wichtigen mechanischen Eigenschaften zählen die elastischen Eigenschaften sowie die viskosen Eigenschaften, welche sich in Druckhysterese, Spannungsrelaxation und Kriechen auswirken. Eine weitere mechanische Eigenschaft, die die viskoelastischen Eigenschaften verstärkt und in der Elektrolysezelle eine wichtige Rolle spielt, ist das Schwellen.

Die im folgenden Kapitel präsentierten Ergebnisse sind teilweise in Zusammenarbeit mit Abschlussarbeitern entstanden, die von der Autorin im Rahmen der Promotion betreut wurden [105].

4.1 Verhalten unter Auf- und Abbau von Druck

Kompressionsversuche wurden an wassergesättigten Nafion®- und CCM- Proben mit einem Durchmesser von 20 mm durchgeführt. Um die Kompression mit einer gewissen Genauigkeit auflösen zu können, wurden mehrere Proben übereinandergestapelt und somit eine Probenhöhe der Nafion®-Proben von 1,7 - 2,4 mm erreicht. Der Einfluss der Anzahl an Proben auf das Ergebnis ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Messungen wurden bei 23 °C durchgeführt und jeweils 5-mal wiederholt. Die Abbildung zeigt die Messung mit der mittleren Kompression. Eine Darstellung mit Fehlerbalken wurde hier nicht gewählt, da aufgrund der vielen Messpunkte diese Abbildungsart schwer zu erfassen ist. Zwei Beispiele für Kompressionskurven mit eingezeichneten Fehlerbalken sind im Anhang A 12 zu sehen. Die Standardabweichung der Kompression nimmt mit steigender Temperatur zu und liegt bei maximal 0,025 mm/mm.

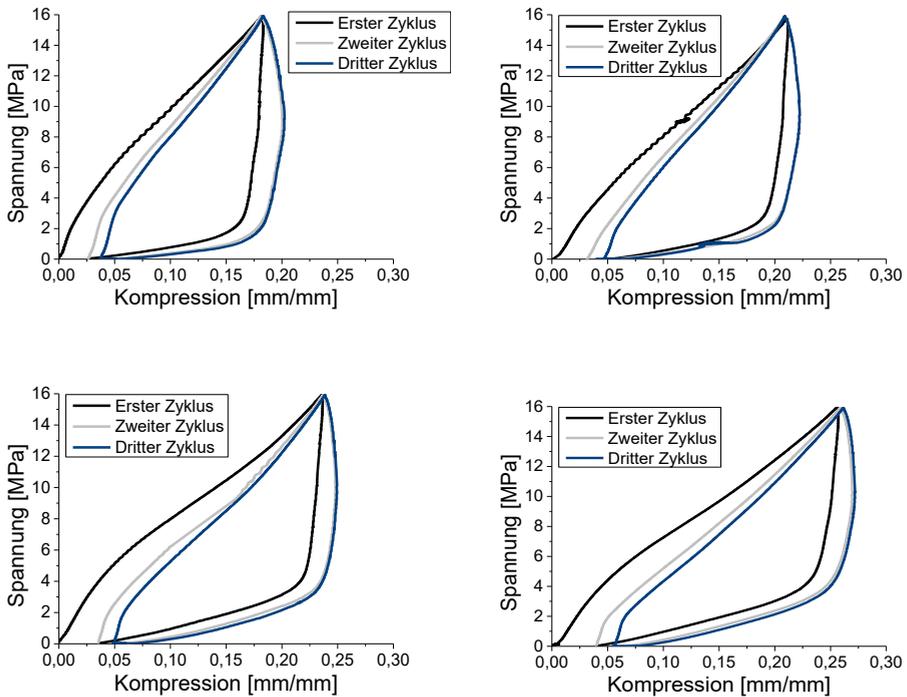


Abbildung 13: Zyklische Kompressionsversuche für Nafion®-Proben mit einem Durchmesser von $D=20$ mm. Analysiert wurde der Einfluss der übereinandergestapelten Proben für 8 Membranen (oben links), 10 Membranen (oben rechts), 12 Membranen (unten links) und 14 Membranen (unten rechts)

Die kleinste Kompression von $0,18$ mm/mm bei maximalem Druck wird für die kleinste Probenhöhe und somit die geringste Anzahl an übereinandergestapelten Proben erreicht. Umgekehrt ergibt sich für die höchste Probe (14 Proben übereinander) mit $0,26$ mm/mm die höchste Kompression. Die Abweichung liegt dabei deutlich außerhalb der Messgenauigkeit. Somit steigt die Kompression für die Anzahl der Proben an. Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass beim Stapeln der Proben immer etwas Luft zwischen zwei Proben verbleibt. Somit ist die Ausgangsdicke der Proben eigentlich geringer als die gemessene Dicke. Bei Aufbringen von Druck wird die Luft zwischen den Proben heraus gedrückt. Da sich mit der Anzahl der Proben auch die Anzahl der Luftspalte erhöht, steigt die gemessene Kompression mit Anzahl der Proben. Die reale Kompression für eine Probe muss somit um die Luftkompression reduziert werden. Da an dieser Stelle jedoch nur das grundsätzliche Verhalten bei Kompression betrachtet sowie ein Vergleich zwischen Nafion® und CCMs hergestellt werden soll, wird auf die Bereinigung der Ergebnisse verzichtet. Der Einfluss der Probenhöhe auf den Elastizitätsmodul wird weiter unten diskutiert. Die im

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

Folgenden gezeigten Kompressionskurven wurden mit 12 übereinandergestapelten Nafion® bzw. CCMs durchgeführt.

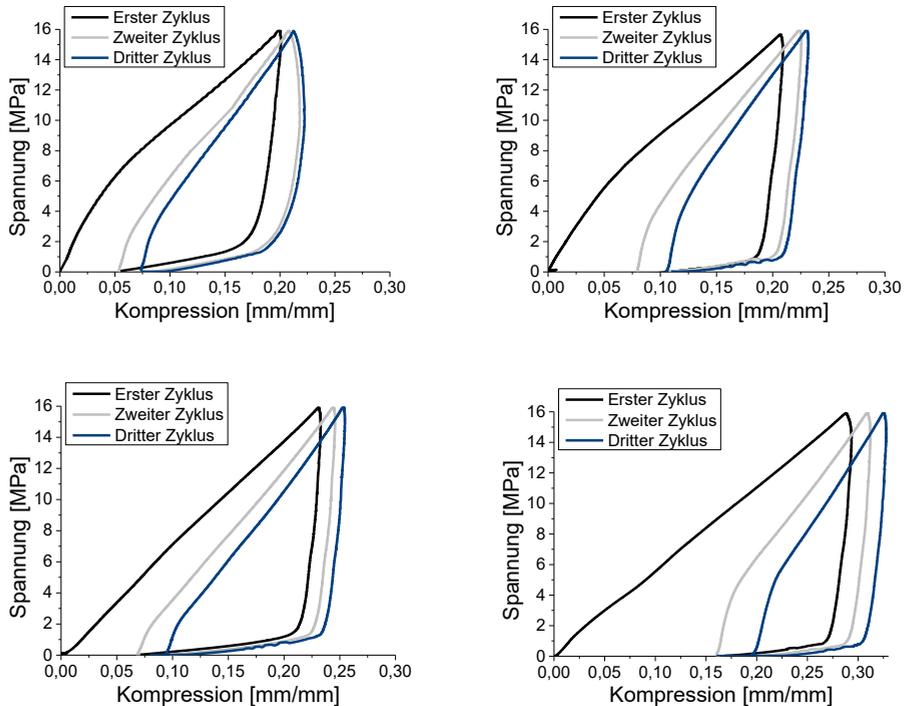


Abbildung 14: Zyklische Kompressionsversuche für Nafion®-Proben bei 23 °C (oben links), 40 °C (oben rechts), 60 °C (unten links) und 80 °C (unten rechts) mit einem Durchmesser von D=20 mm

Die Abbildung 14 zeigt Kompressionskurven für Nafion® bei verschiedenen Temperaturen. Für alle Temperaturen steigt im ersten Zyklus die Kompression mit steigendem Druck an. Bei 23 °C und 40 °C ist eine klare Änderung der Steigung zu sehen, was den Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich kennzeichnet. Dieser Übergang ist bei 60 °C und 80 °C nicht deutlich zu erkennen und findet wahrscheinlich bereits bei sehr kleinen Spannungen statt. Bei 80 °C deutet sich ein Übergang bei etwa 1,5 MPa an. Bei Reduktion des Druckes geht die Kompression für alle Temperaturen zunächst nicht zurück. Es bildet sich eine Hysterese aus. Für eine Temperatur von 23 °C reduziert sich die Kompression ab etwa 2 MPa drastisch. Der starke Rückgang der Kompression tritt für höhere Temperaturen bei kleineren Spannungen auf. Nach dem starken Rückgang geht die Kompression nicht auf null zurück, da eine plastische Verformung stattgefunden hat. Die plastische Verformung steigt dabei mit der Temperatur an.

Ebenso steigt die Gesamtverformung bei maximalem Druck von 16 MPa mit der Temperatur. Der Unterschied in der Gesamtverformung zwischen 60 °C und 80 °C liegt mit 0,057 mm/mm (0,14 mm) oberhalb des Messfehlers und ist somit signifikant. Der Verlauf des zweiten und dritten Zyklus zeichnet sich durch eine geringere Kompression und somit erhöhter Steigung bei kleinen Spannungen aus. Auffällig ist, dass bei 23 °C der zweite und dritte Zyklus bei Druckreduktion zunächst einen Anstieg der Kompression bewirkt. Dies ist ebenfalls in Abbildung 13 zu sehen. Dieser Effekt kann an dieser Stelle nicht erklärt werden. Da die Kompression aus der Gesamtkompression abzüglich der Maschinenkompression ermittelt wurde, ist es am wahrscheinlichsten, dass es sich um eine Ungenauigkeit in der Bestimmung der Kompression handelt. Der Effekt sollte deshalb an dieser Stelle nicht überinterpretiert werden.

In Abbildung 15 ist ein Vergleich zwischen Nafion[®] und CCMs bei 80 °C zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die CCM eine geringere absolute und plastische Verformung aufweist. Des Weiteren unterscheidet sich das Verhalten bei Abbau von Druck deutlich voneinander. Bei Druckabbau ändert sich die Kompression der CCM bis zu einem Druck von circa 8 MPa kaum. Ab 8 MPa sinkt die Kompression stärker, wobei sich bei etwa 1 MPa die Steigung erneut ändert. Eine Steigungsänderung der Kompression erfolgt bei Erhöhung des Drucks bei denselben Spannungen. Die vielen Änderungen der Steigung bei Kompression der CCM können an dieser Stelle ebenfalls nicht erklärt werden, sind aber wahrscheinlich auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Kompression zurückzuführen.

Die Fläche zwischen Be- und Entlastung der Proben ist bei Nafion[®] deutlich größer. Dies zeigt, dass Nafion[®] eine stärkere Dämpfungswirkung als die CCM aufweist. Die viskoelastischen Eigenschaften von CCMs sind somit gegenüber denen der reinen Nafion[®]-Membran reduziert. Silberstein und Boyce [76] untersuchten das Verhalten von gesättigtem Nafion[®] NRE21 unter zyklischer Zugbeanspruchung. Das von ihnen beobachtete Beladeverhalten ist analog zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Beim Entladeverhalten zeigen die hier gemessenen Proben zunächst eine geringere Abnahme der Kompression. Ein scharfer Wechsel in der Steigung ist bei Silberstein und Boyce jedoch nicht zu sehen. Somit unterscheidet sich Nafion[®] bei Zugbeanspruchung gegenüber Druckbeanspruchung vor allem beim Entladen.

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

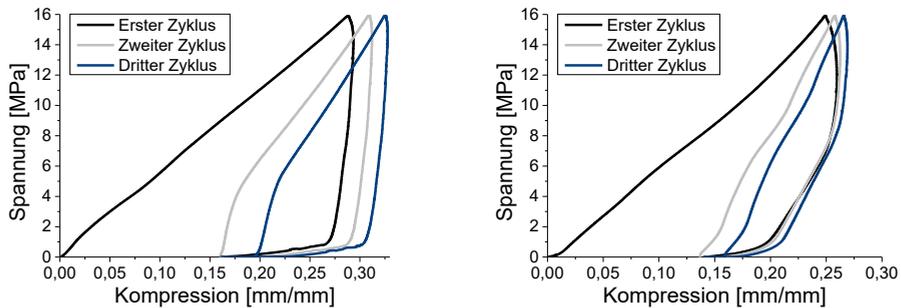


Abbildung 15: Vergleich von Nafion® (links) und CCMs (rechts) im zyklischen Kompressionsversuch bei 80 °C mit einem Durchmesser von D=20 mm

Betrachtet man nur den Bereich bis 2 MPa im ersten Zyklus (Abbildung 16) so sieht man, dass ein gewisser Einlaufbereich für Spannungen bis 0,3 MPa besteht. Dieser wurde bisher in der Literatur bei Zugversuchen nicht beobachtet und kann wieder mit der Luft zwischen den Proben erklärt werden. Ignoriert man diesen Einlaufbereich, so kann ab 0,3 MPa eine lineare Abhängigkeit zwischen Spannung und Kompression für Nafion® und CCMs beobachtet werden. Die Steigung im linearen Bereich und somit der Elastizitätsmodul bei Kompression liegt bei 76 MPa für Nafion® und 66 MPa für die CCM. Die Standardabweichung der Kompression ist bis zu einer Spannung von 2 MPa mit 0,004 mm/mm im ersten Zyklus vernachlässigbar klein, wie in Abbildung A 12 im Anhang zu sehen. Es ist jedoch zu beachten, dass für die Messung jeweils 12 Proben übereinandergestapelt wurden. Es wurde gezeigt, dass die Kompression mit Anzahl der Proben abnimmt, sodass davon auszugehen ist, dass der E-Modul bei einer einzigen Probe höher ist. Für Nafion® bei 23 °C ergibt sich ein E-Modul von 108 MPa bei 12 übereinandergestapelten Proben und 129 MPa bei acht übereinandergestapelten Proben. Dies ergibt eine Erhöhung des E-Moduls von 16 % wenn die Probendicke um vier Proben reduziert wird. Dementsprechend kann pro übereinandergestapelte Probe eine Korrektur des E-Moduls von 4 % angenommen werden. Nach dieser Rechnung liegt der E-Modul von Nafion® bei 109 MPa und der CCM bei 95 MPa bei einer Temperatur von 80 °C.

Der E-Modul der CCM steigt mit sinkender Temperatur. Die Kompressionskurven der CCM für verschiedene Temperaturen sind im Anhang A 13 dargestellt. Ausgehend von 12 übereinandergestapelten Proben beträgt der E-Modul 120 MPa bei 23 °C, 97 MPa bei 40 °C und 84 MPa bei 60 °C.

Kusoglu [52] bestimmte den Elastizitätsmodul von Nafion® im Zugversuch. Bei 80 °C und in voll gesättigtem Zustand lag dieser bei 40 MPa. Es zeigt sich, dass der E-Modul bei Kompression in jedem Falle höher ist als der E-Modul unter Zugbelastung. Da in der Elektrolysezelle Druckbelastung vorliegt, sollte für

Berechnungen unbedingt der E-Modul unter Druck berücksichtigt werden. Goulet et al. [63] zeigten, dass der E-Modul von CCMs gegenüber dem von reinem Nafion® um 20 % reduziert ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus den hier vorliegenden Kompressionsversuchen. Allerdings liegt der E-Modul der CCM hier nur um 13 % reduziert vor, was auf unterschiedlich präparierte Elektroden zurückzuführen sein kann.

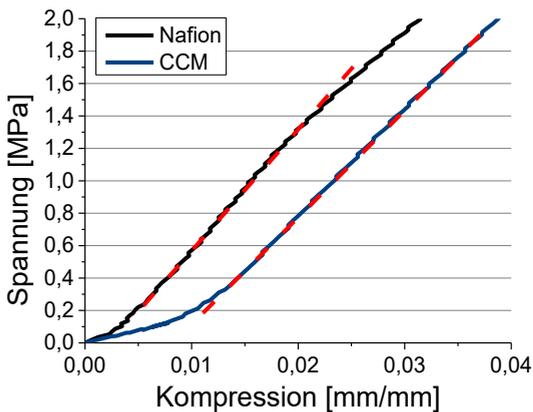


Abbildung 16: Spannungs-Kompressions-Diagramm für Nafion® und CCMs bei 80 °C. Der E-Modul wurde aus der Steigung der Geraden ab 0,3 MPa bestimmt (in rot)

Die Kompressionskurven zeigen, dass sich der Elastizitätsmodul im zweiten und dritten Zyklus ändert, da die Proben plastisch verformt wurden. Für Nafion® erhöht sich der Elastizitätsmodul deutlich auf 275 MPa bzw. 333 MPa im zweiten und dritten Zyklus. Für die CCM finden nur geringe Erhöhungen des E-Moduls auf 77 MPa im zweiten Zyklus und 85 MPa im dritten Zyklus statt (ausgehend von 12 Proben übereinander). Die Steifigkeit im zweiten Beladungszyklus ist bei Silberstein und Boyce [76] niedriger als die Anfangssteifigkeit. Auch hier findet sich ein Unterschied zwischen Zug- und Druckbelastung. In dieser Arbeit zeigt sich, dass die Steifigkeit durch die Kompression zunimmt. Da der Elastizitätsmodul nach einer Kompression zunimmt wäre davon auszugehen, dass der E-Modul der CCM höher ist als der E-Modul von reinem Nafion®, denn die CCM wurde bereits bei Aufbringen von Katalysatormaterial mit einem Druck von 5 - 10 MPa belastet. Goulet et al. [63] bewiesen, dass Nafion® den steiferen Teil der CCM ausmacht. Die Katalysatorschicht selbst weist einen geringeren E-Modul auf und reduziert dadurch den gesamten E-Modul der CCM. Eine einzelne Schicht CCM im Vergleich zu Nafion® ist jedoch steifer. Erst durch Division durch die Dicke der Probe ergibt sich der kleinere E-Modul der CCM. Da die CCM aus bereits

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

komprimiertem Nafion® besteht, erhöht sich der E-Modul im zweiten und dritten Zyklus nicht mehr so stark wie bei reinem Nafion®.

4.2 Einfluss von Wasser auf die zeitabhängige Deformation

Nafion® und CCMs zeigen in mit Wasser gesättigtem Zustand Dämpfeigenschaften. Um zu überprüfen, ob dieses Dämpfverhalten maßgeblich durch das vorliegende Wasser oder durch die Polymermatrix verursacht wird, wurden weitere Kompressionstests durchgeführt. In dem in Abbildung 17 gezeigten Versuch wurde ein Druck von 2,2 MPa angefahren und der Druck über die Zeit konstant gehalten. Die Änderung der Probenhöhe und somit der Kompression über die Zeit wurde notiert. Der Versuch wurde mit einer trockenen Probe sowie mit einer nassen Probe Nafion® bei 23 °C durchgeführt. Die Proben bestehen aus jeweils fünf übereinandergestapelten Nafion®-Schichten. Die Dicke der nassen Probe lag bei 0,933 mm, wohingegen die trockene Probe 0,9 mm dick war.

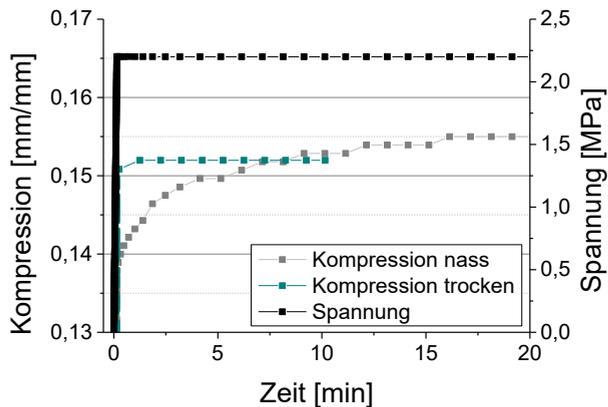


Abbildung 17: Änderung der Kompression einer trockenen und einer nassen Nafion®-Probe Proben mit einem Durchmesser von $D=20$ mm über die Zeit bei einem konstanten Druck von 2,2MPa und einer Temperatur von 23 °C

Bei Aufbringen von Druck erfährt sowohl die nasse als auch die trockene Probe eine sofortige Kompression. Diese liegt bei der nassen Probe bei etwa 14 % und bei der trockenen Probe bei etwa 15 %. Die Kompression der trockenen Probe bleibt anschließend konstant. Bei der nassen Probe ändert sich die Kompression über die Zeit und steigt nach 20 Minuten auf 15,5 % an. Somit zeigt die nasse Probe im Vergleich zur trockenen Probe gewisse Dämpfeigenschaften. Geht man davon aus, dass sich die Struktur der Polymermatrix durch das Wasser nicht verändert, so wird das zeitabhängige Verhalten maßgeblich durch das Wasser in der Probe bestimmt. Die Zeitabhängigkeit ergibt sich somit durch den zeitverzögerten Austritt von Wasser aus der Polymermatrix.

Der Versuch mit einer nassen Probe Nafion[®] wurde wiederholt. Diesmal wurde der Druck von 1 MPa auf 3 MPa erhöht und anschließend wieder auf 1 MPa reduziert. In Abbildung 18 ist der Versuch links bei 23 °C zu sehen. Bei Aufbringen eines Druckes von 3 MPa ändert sich die Probenhöhe direkt um 4 %. Eine weitere Kompression um 2,3 % findet anschließend zeitabhängig statt. Bei der zeitabhängigen Kompression handelt es sich, wie oben beschrieben, um Wasser, welches die Polymermatrix verlässt. Bei Reduktion des Drucks entspannt sich die Probe und die Probenhöhe wird größer. Die zeitunabhängige Ausdehnung der Probe beträgt circa 0,8 % und ist somit deutlich geringer als die Kompression, da die Probe sich plastisch verformt hat. Anschließend erhöht sich die Probenhöhe weiter zeitabhängig um 1,1 %. Somit ist nicht nur das Ausdrücken von Wasser zeitabhängig, wie im vorherigen Versuch gezeigt, sondern auch das Wiedereintrömen von Wasser bei Druckreduktion. Satterfield et al. zeigten [68], dass wenn der Druck auf Nafion[®] erhöht wird, der protonische Widerstand über die Zeit ansteigt. Umgekehrt fällt der Widerstand mit der Zeit, wenn der Druck reduziert wird. Diese Beobachtung kann nun anhand der hier gewonnenen Ergebnisse erklärt werden. Wenn der Druck erhöht wird, dann sinkt der Wassergehalt erst mit der Zeit und die protonischen Widerstände steigen zeitabhängig, wie die Autoren zeigen. Umgekehrt steigt auch der Wassergehalt mit der Zeit bei Druckreduktion, wodurch die protonischen Widerstände sinken.

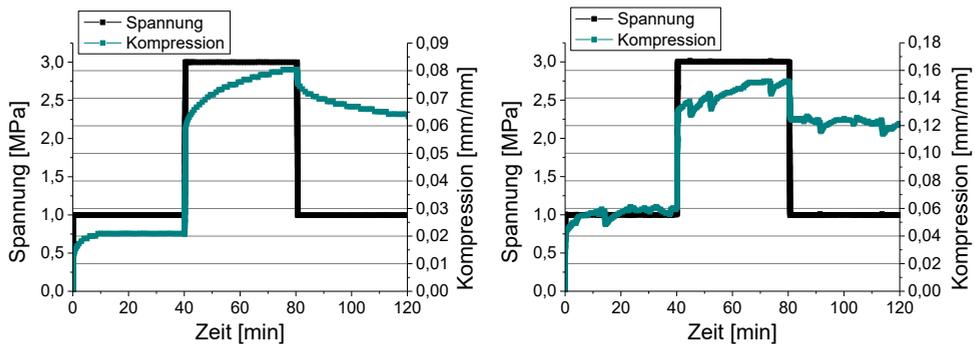


Abbildung 18: Änderung der Kompression einer nassen Nafion[®]-Probe mit einem Durchmesser von $D=20$ mm bei 23 °C (links) und 80 °C (rechts) über die Zeit bei zyklischem Druck

Auffällig ist, dass ein zeitabhängiges Ausdehnen bei 80 °C nicht auftritt, wie in Abbildung 18 rechts zu sehen. Bei Druckerhöhung von 1 MPa auf 3 MPa tritt eine sofortige Kompression um 65 μm und somit um 6 % ein. Außerdem sinkt auch hier die Probenhöhe mit der Zeit um weitere 2,2 % ab. Die zeitabhängige Kompression ist also bei 23 °C und bei 80 °C gleich, was die Theorie bestätigt, dass das Wasser für die zeitabhängige Verformung verantwortlich ist. Das Gleichgewicht ist nach 30 Minuten erreicht. Bei Druckreduktion entspannt sich die Probe schlagartig um 2,4 % und die Probenhöhe bleibt anschließend

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

konstant. Somit findet bei 80 °C keine zeitabhängige Dekompression der Probe statt. Das Wasser kann somit bei 80 °C direkt in die Polymermatrix einströmen. Möglicherweise wird der Effekt des Anschwellens jedoch durch einen anderen Effekt überlagert und ist dadurch nicht sichtbar. Bei 80 °C tritt für Nafion® bei konstantem Druck ein Kriechen ein. In diesem Falle reorganisieren sich die Polymerketten mit der Zeit und die Probe wird dünner. Dieser Effekt wäre bei 23 °C nicht zu sehen, da hier noch kein Kriechen stattfindet. Allerdings ist der Druck mit 1 MPa sehr klein, sodass unklar ist, ob es sich wirklich um einen überlagerten Kriecheffekt handelt. Der Versuch von Satterfield et al. [68], indem beobachtet wurde, dass der protonische Widerstand nach einer Druckreduktion mit der Zeit sinkt, wurde nur bei 23 °C durchgeführt. Somit ist an dieser Stelle nicht festzustellen, ob der protonische Widerstand bei Druckreduktion auch bei einer Temperatur von 80 °C über die Zeit sinkt oder sich bei 80 °C augenblicklich ein Gleichgewicht einstellt.

4.3 Schwelldruck

Zur Bestimmung des Schwelldrucks von Nafion® und CCMs wurden trockene Proben mit einem Vordruck von 0,2 MPa, 1,2 MPa und 2,2 MPa belastet. Anschließend wurde die Kompression für diesen Vordruck konstant gehalten. Durch einen Schlauch wurde der Probe dann Wasser zugeführt und die Änderung des Drucks gemessen. Der Versuch wurde mit fünf übereinandergestapelten Nafion®-Proben bzw. drei übereinandergestapelten CCMs durchgeführt. In einer zweiten Variante des Versuchs wurden die Proben in einen 2,4 mm hohen Metallring eingelegt. Hierfür wurden 14 Proben genutzt. Die Probendicke betrug anschließend circa 2,5 mm. Die Höhe der Proben wurde bewusst höher als die Ringhöhe gewählt, sodass der Anpressdruck durch die Proben und nicht durch den Ring aufgenommen wird. Die Proben, die frei in die Keramikschale eingelegt wurden und nicht durch den Metallring beschränkt waren, werden im Folgenden als tangential ‚nicht eingeschränkte‘ und die Proben im Metallring als tangential ‚eingeschränkte‘ Proben bezeichnet. Die eingeschränkten Proben werden an einer Bewegung in horizontaler Richtung gehindert. Die nicht eingeschränkten Proben wiederum sind in horizontaler Richtung frei beweglich.

Die Proben bei 0,2 MPa Vordruck wurden jeweils 5-mal gemessen. Die Messgenauigkeit im Schwelldruck liegt bei maximal 0,2 MPa. Im Anhang A 14 ist eine Wiederholungsmessung als Beispiel zu sehen.

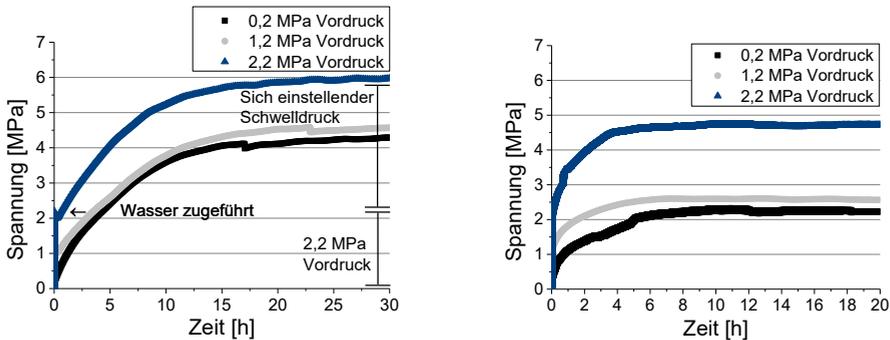


Abbildung 19: Verlauf des Drucks über die Zeit im Schwellversuch bei 23 °C für in einem Metallring liegende und somit an einer Bewegung in horizontaler Richtung eingeschränkte Proben (links) und nicht eingeschränkte Proben (rechts) mit einem Durchmesser von $D=20$ mm. Bevor den Proben Wasser zugeführt wurde, wurden sie mit einem Vordruck von 0,2 MPa, 1,2 MPa oder 2,2 MPa belastet und die Kompression für den jeweiligen Druck konstant gehalten

Abbildung 19 zeigt den Verlauf des Drucks über die Zeit im Schwellversuch von Nafion[®] bei 23 °C. Dabei sind im linken Teil der Abbildung die eingeschränkten Proben zu sehen, im rechten Teil die nicht eingeschränkten. Der Schwelldruck der Proben ergibt sich aus der Differenz zwischen dem sich einstellenden Druck und dem Vordruck. Für alle Vordrücke zeigen die eingeschränkten Proben (links) einen höheren Schwelldruck. Bei einem Vordruck von 2,2 MPa beträgt der Schwelldruck der eingeschränkten Proben 3,7 MPa und der nicht eingeschränkten Proben 2,5 MPa. Der höhere Schwelldruck für die eingeschränkten Proben ist dadurch zu erklären, dass kein Schwellen in horizontaler Richtung stattfinden kann, da die Proben in einen Ring eingelegt sind. Da der osmotische Druck und somit das Bestreben Wasser aufzunehmen jedoch in beiden Fällen gleich ist, erhöht sich die Kraft in vertikaler Richtung. In der Elektrolysezelle herrscht eine Mischung aus diesen beiden Extremsituationen, je nach Einbausituation. Durch Dichtungen wird eine Bewegung der CCM in horizontaler Richtung bis zu einem gewissen Grad verhindert. Die ‚realen‘ Schwelldrücke in der Zelle liegen somit zwischen denen der eingeschränkten und nicht eingeschränkten Proben. Für beide Varianten, uneingeschränkt und eingeschränkt, ist der Schwelldruck beim höchsten Vordruck am höchsten. Die Zeit bis ein Gleichgewicht eingestellt ist beträgt etwa 10 Stunden bei den uneingeschränkten Proben. Die eingeschränkten Proben brauchen wiederum 30 Stunden bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Dies liegt unter anderem daran, dass die eingeschränkten Proben in einem Metallring einliegen und deutlich schlechter Wasser aufnehmen können.

In Abbildung 20 ist der Schwelldruck für Nafion[®] bei 60 °C zu sehen. Die eingeschränkten Proben weisen auch in diesem Fall höhere Schwelldrücke auf als die nicht eingeschränkten Proben. Der Schwelldruck für nicht eingeschränkte Nafion[®]-Proben bei einem Vordruck von 2,2 MPa liegt bei 0,6 MPa und ist somit

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion[®] und CCMs

geringer als bei 23 °C. Der Wassergehalt steigt jedoch eigentlich mit höherer Temperatur an, wie in der Literatur beschrieben [57], wodurch der Schwelldruck bei 60 °C eigentlich erhöht sein sollte. Die nicht eingeschränkten Proben zeigen jedoch bei 60 °C ab einem kritischen Zeitpunkt eine Abnahme des Drucks. Diese Abnahme des Drucks mit der Zeit ist die Spannungsrelaxation des Materials. Bei den nicht eingeschränkten Proben überlagern sich somit Schwellung und Spannungsrelaxation, wodurch der Schwelldruck deutlich reduziert wird. Die eingeschränkten Proben können nicht relaxieren, hier ist der Schwelldruck bei 60 °C höher als bei 23 °C, weil bei 60 °C mehr Wasser aufgenommen wird.

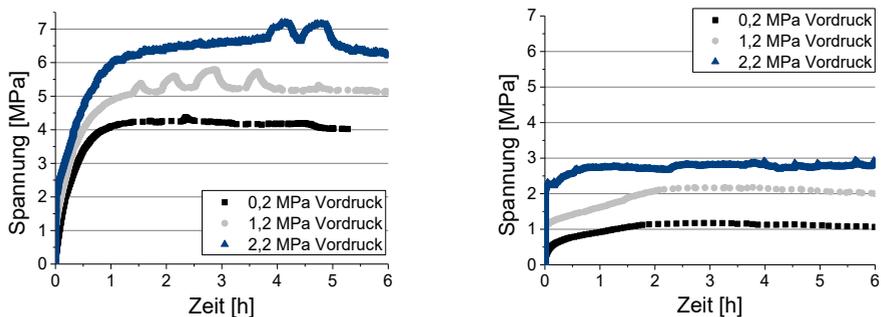


Abbildung 20: Verlauf des Drucks über die Zeit im Schwellversuch bei 60 °C für in einem Metallring liegende und somit an einer Bewegung in horizontaler Richtung eingeschränkte Proben (links) und nicht eingeschränkte Proben (rechts) mit einem Durchmesser von $D=20$ mm

In Abbildung 21 wird der Schwelldruck von uneingeschränkten Nafion[®] und CCMs bei 80 °C verglichen. Der Schwelldruck der CCMs ist dabei höher. Bei einem Vordruck von 2,2 MPa liegt der Schwelldruck der CCM bei 1,3 MPa und der Schwelldruck von Nafion[®] bei 0,8 MPa, wobei der Unterschied oberhalb der Messgenauigkeit liegt. Der Schwelldruck für die CCM ist abhängig vom Vordruck. Bei einem Vordruck von 0,2 MPa liegt der Schwelldruck bei 1 MPa, bei einem Vordruck von 1,2 MPa bei 1,2 MPa und bei einem Schwelldruck von 2,2 MPa bei 1,3 MPa. Der Schwelldruck steigt somit mit höherem Anpressdruck an. Das Gleichgewicht ist für alle Vordrücke nach etwa vier Stunden erreicht.

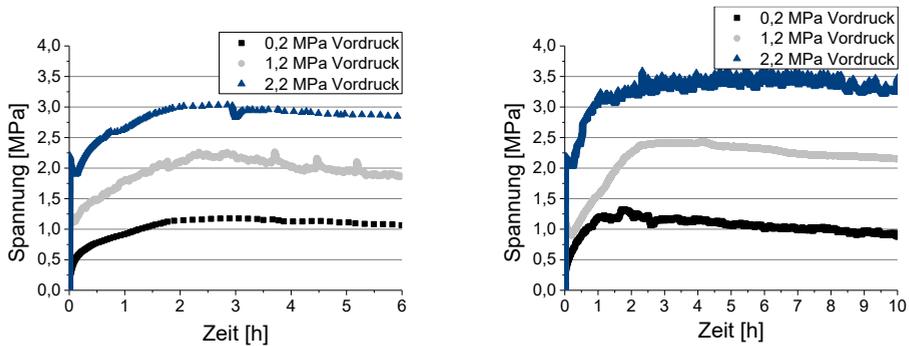


Abbildung 21: Verlauf des Drucks über die Zeit im Schwellversuch bei 80 °C für uneingeschränkte Proben Nafion[®] (links) und CCMs (rechts) mit einem Durchmesser von D=20 mm

Satterfield zeigte [60], dass der Schwelldruck für Nafion[®] mit höherem Vordruck zunimmt, was sich auch bei den hier gewonnenen Ergebnissen andeutet. Bei einem Vordruck von 2 MPa liegt der von Satterfield gemessene Schwelldruck von Nafion[®] bei 0,55 MPa für eine Aufnahme von Wasser aus feuchter Atmosphäre bei 80 °C. Im Vergleich dazu wurde in dieser Arbeit ein Schwelldruck von 0,8 MPa ermittelt. Mit 30 MPa messen Escoubes et al. [61] deutlich höhere Schwelldrücke von Nafion[®] in flüssigem Wasser bei 20 °C. Beide Quellen nutzen eigens konstruierte Testzellen zur Bestimmung des Schwelldrucks. Die hier gemessenen Ergebnisse liegen deutlich dichter an denen von Satterfield [60]. Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass der Schwelldruck variiert, je nach Einbausituation der Proben (eingeschränkt, nicht eingeschränkt). Es ist nicht nachzuvollziehen, ob die Proben bei Satterfield [60] bzw. Escoubes et al. [61] Möglichkeit zur Relaxation hatten oder nicht. Weitere mögliche Unterschiede ergeben sich dadurch, wie schnell die Proben Wasser aufnehmen können oder auch aus dem Probendurchmesser. Insgesamt zeigt sich, dass bei der experimentellen Bestimmung des Schwelldrucks große Abweichungsmöglichkeiten bestehen. Goulet et al. [59] zeigten, dass die Schwelldehnung von CCMs gegenüber denen von reinen Nafion[®]-Proben geringer ist. In dieser Arbeit zeigt sich, dass wenn eine Möglichkeit zur Relaxation besteht, die CCMs einen höheren Schwelldruck aufweisen. Dies liegt daran, dass die Relaxation von Nafion[®] höher ist, als die Relaxation der CCMs und der Schwelldruck durch das Relaxieren schneller überlagert wird. Der Vergleich der reinen Spannungsrelaxation zwischen Nafion[®] und CCMs wird im folgenden Kapitel präsentiert.

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion[®] und CCMs

4.4 Spannungsrelaxation

Im Spannungsrelaxationstest wurden jeweils eine mit Wasser gesättigte Nafion[®] oder CCM-Probe mit einem Vordruck von 3,2 MPa, 2,2 MPa und 1,2 MPa belastet und die Kompression für den jeweiligen Vordruck konstant gehalten. Anschließend wurde der Abfall der Spannung über die Zeit notiert. Die Messungen bei 3,2 MPa wurden jeweils 3-mal wiederholt. Die Relaxation kann mit einer Genauigkeit von +/- 0,2 MPa angegeben werden.

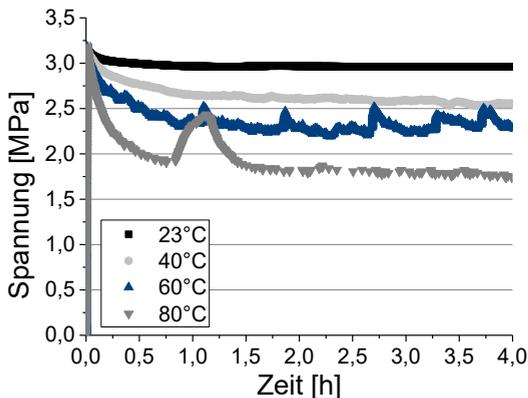


Abbildung 22: Spannungsrelaxation von wassergesättigten Nafion[®]-Proben mit einem Durchmesser von $D=20$ mm bei verschiedenen Temperaturen. Der Anfangsdruck von 3,2 MPa wurde angefahren und anschließend die Kompression für diesen Druck konstant gehalten

Die Spannungsrelaxation von Nafion[®] ist abhängig von der Temperatur, wie in Abbildung 22 zu sehen. Bei 23 °C ist so gut wie keine Relaxation zu sehen. Ab 40 °C beginnt dann die Relaxation und nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 80 °C beträgt die Spannungsreduktion 1,45 MPa. In der ersten halben Stunde fällt die Spannung steil ab, anschließend findet die Relaxation verlangsamt statt. Die Zeit bis zum Gleichgewicht steigt ebenfalls mit höherer Temperatur an. Des Weiteren sind mit steigender Temperatur Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf zu beobachten, die mit der Temperaturregelung der Maschine zusammenhängen. Im Kapitel 3.1 wurde diskutiert, dass eine Abweichung der Temperatur von 0,25 K eine Maschinenverformung von 4,87 μm bewirkt. Umgekehrt führt auch bei konstanter Dehnung eine minimale Temperaturabweichung bereits zu enormer Änderung der Spannung, was in der Abbildung 22 als Peak sichtbar wird. Hierbei handelt es sich somit nicht um einen Effekt der Probe.

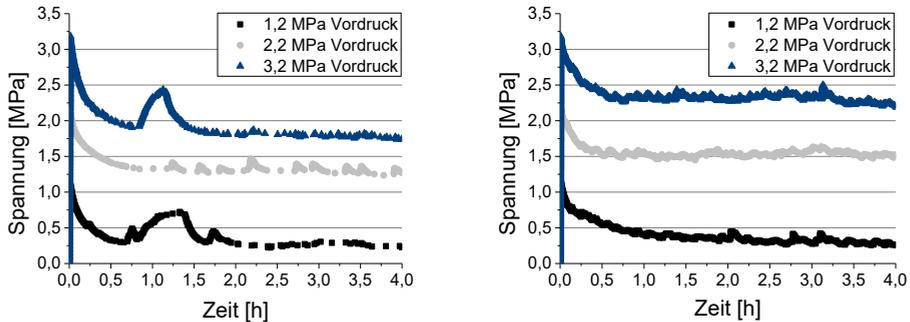


Abbildung 23: Spannungsrelaxation von wassergesättigten Nafion[®]-Proben (links) und CCMs (rechts) mit einem Durchmesser von $D=20$ mm bei 80°C und verschiedenen Vordrücken. Der Anfangsdruck von 3,2 MPa, 2,2 MPa oder 1,2 MPa wurde angefahren und anschließend die Kompression für diesen Druck konstant gehalten

In Abbildung 23 (links) sieht man die Relaxation für Nafion[®] bei 80°C für verschiedene Vordrücke. Der höchste Spannungsabfall ist für den höchsten Vordruck zu erkennen. Bei 1,2 MPa liegt der Spannungsabfall bei 0,85 MPa, bei einem Vordruck von 2,2 MPa bei 0,95 MPa und bei 3,2 MPa Vordruck bei 1,45 MPa. Kusoglu et al. [52] untersuchten die Spannungsrelaxation von Nafion[®] im Zugversuch bei 23°C bei einer Ausgangsspannung von 6 MPa bzw. 10,5 MPa. Die Spannungsreduktion war abhängig von der Vorspannung und lag bei 2,1 MPa bzw. 3 MPa. Das Gleichgewicht wurde nach etwa einer halben Stunde erreicht. Diese Ergebnisse decken sich mit den hier gemachten Beobachtungen.

Vergleicht man die Spannungsrelaxation von Nafion[®] und CCMs in Abbildung 23, so ist zu erkennen, dass die CCMs eine geringere Relaxation zeigen. Bei einem Vordruck von 3,2 MPa beträgt die Relaxation der CCM nur 0,9 MPa, im Vergleich zu 1,45 MPa bei Nafion[®]. Die geringere Spannungsrelaxation von CCMs im Vergleich zu Nafion[®] erklärt, warum der Schwelldruck im Schwellversuch stärker ansteigen kann. Das Gleichgewicht der CCM bei einem Vordruck von 3,2 MPa und 2,2 MPa ist, wie bei Nafion[®], nach etwa einer halben Stunde erreicht. Bei einem Vordruck von 1,2 MPa weicht der Verlauf der Kurven etwas ab. Die Wiederholungsmessung im Anhang A 15 zeigt jedoch, dass auch innerhalb einer Messung Unterschiede im Spannungsverlauf messbar sind. Der abweichende Verlauf bei einem Vordruck von 1,2 MPa kann somit als allgemeine Messungenauigkeit gewertet werden.

Zur Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens von Nafion[®] und CCMs bei 80°C unter flüssigem Wasser wurde ein Modell aufgestellt. Die rheologische Darstellung des Modells ist in Abbildung 24 zu sehen. Dasselbe Modell wurde bereits von Kusoglu et al. [52] herangezogen um das Relaxationsverhalten

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

von Nafion® unter flüssigem Wasser bei 23 °C zu beschreiben. Die von Kusoglu et al. verwendeten Relaxationsdaten wurden allerdings im Zugversuch ermittelt.

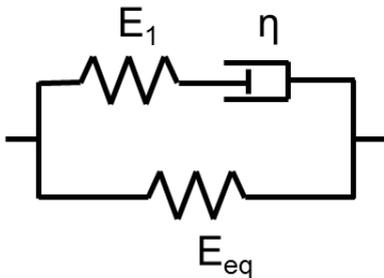


Abbildung 24: Rheologische Darstellung des gewählten Modells zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens von Nafion® und CCMs in flüssigem Wasser bei 80 °C

Das Modell besteht aus einem Maxwell-Element, welches mit einem Federelement parallel geschaltet ist. Die erste Feder kennzeichnet das Gleichgewichtsverhalten des Materials und wird durch das Gleichgewichtsmodul E_{eq} beschrieben. Die Feder E_1 und der Dämpfer η des Maxwell-Elements beschreiben die Überspannungen.

Die Spannung über die Zeit ergibt sich aus:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad 4.1$$

Mit der Gleichung 2.15 kann aus der Relaxationsfunktion der Spannungsabfall über die Zeit durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} + E_1 \cdot \varepsilon_0 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad 4.2$$

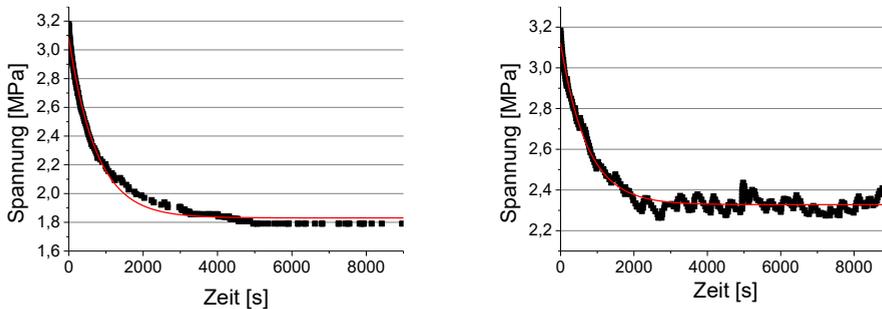


Abbildung 25: Spannungsrelaxation Nafion® (links) und CCM (rechts) bei 80°C für einen Vordruck von 3,2 MPa. Die rote Linie stellt die Fitkurve dar, die durch die Beschreibung mit dem gewählten Modell erzeugt wurde

Die Anfangsdehnung ϵ_0 wurde aus dem E-Modul bestimmt. Für Nafion® wurde ein E-Modul von 76 MPa und für die CCM von 66 MPa angenommen, wie in Kapitel 4.1 berechnet. Aus dem E-Modul und der Anfangsspannung von 3,2 MPa ergibt sich ein ϵ_0 von 0,0421 für Nafion® und 0,048 für die CCM. Alle weiteren Parameter aus Gleichung 4.2 wurden durch das Programm OriginPro an das Modell gefittet. In Abbildung 25 ist zu sehen, dass das Modell den Verlauf der Spannungsrelaxation sowohl für Nafion® als auch für die CCM zufriedenstellend abbilden kann. Die berechneten Modellparameter sind in der Tabelle 2 zusammengefasst. Das Gleichgewichtsmodul E_{eq} wurde nicht durch das Programm berechnet, sondern ergibt sich aus σ_{eq} geteilt durch ϵ_0 .

Tabelle 2: Modellparameter für die Spannungsrelaxation von Nafion® und CCMs bei 80 °C

	Nafion®		CCM	
	Wert	Fehler (%)	Wert	Fehler (%)
σ_{eq} [MPa]	1,83	0,211	2,33	0,11
E_{eq} [MPa]	43,5		58,2	
σ_1 [MPa]	1,25	0,661	0,79	1,087
E_1 [MPa]	29,76	0,661	19,83	1,087
η [MPa*s]	930,75	1,661	570,61	2,1

Für Nafion® ergibt sich eine Viskosität von $\eta = 930,75$ MPa*s. Die von Kusoglu [52] für Nafion® bestimmte Viskosität von $\eta = 1100$ MPa*s liegt in derselben Größenordnung. Die hier berechnete Viskosität der CCM ist $\eta = 570,61$ MPa*s. Die Elektroden-schichten reduzieren die Viskosität der CCM somit gegenüber der Viskosität von Nafion® um 38 %. Eine reduzierte Viskosität heißt im Falle des Maxwell-Elements, dass das Gleichgewicht schneller erreicht wird (geringere Relaxationszeit) und somit das zeitabhängige Verhalten

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

geringer ist. Die Viskosität von Nafion® für 60 °C liegt bei 918 MPa*s und für 40 °C bei 868 MPa*s. Ausgehend von einer linearen Beziehung zwischen Viskosität und Temperatur zwischen 40 °C und 80 °C sinkt die Viskosität durchschnittlich um 1,58 MPa*s/°C.

4.5 Kriechen

Im Kriechversuch wurden Nafion[®] und CCMs sieben Tage lang bei 80 °C mit einem Wasserdruck von 3 MPa gegen verschiedene Schlitz- und Lochscheiben gedrückt. Anschließend wurde die plastische Verformung in das Loch bzw. den Schlitz gemessen. Die Lochscheiben simulieren in diesem Versuch die Poren der PTLs. Die Schlitzscheiben simulieren den Zustand, wenn die CCMs im Stack gegen den Schlitz zwischen PTL und Rahmen gedrückt werden.

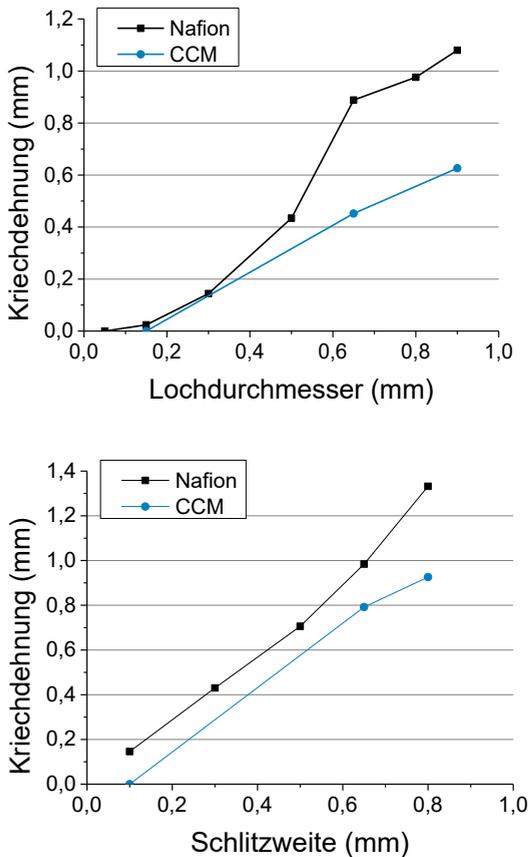


Abbildung 26: Dehnung von Nafion[®] und CCMs in verschiedene und Lochweiten (oben) und Schlitzweiten (unten). Die Versuche wurden sieben Tage lang bei 80 °C und einem Druck von 3 MPa durchgeführt

Sowohl für die Schlitzscheiben als auch für die Lochscheiben zeigen die Nafion[®]-Proben ein stärkeres Kriechen als die CCM-Proben, wie in Abbildung 26 zu sehen. Für eine Lochweite von 0,15 mm tritt für CCMs

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

keine plastische Deformation in das Loch auf und somit kein Kriechen. Für Nafion® konnte in diesem Falle eine plastische Deformation von 24 µm gemessen werden. Sadeghi et al. [80] führten Zug-Kriechversuche an PFSA-Membranen und CCMs durch und beobachteten unabhängig von den Umgebungsbedingungen ein geringeres Kriechen für CCMs. Dies deckt sich mit den hier gemachten Beobachtungen. Shi et al. [81] fanden heraus, dass Kriechen von Nafion® bei 23 °C im wassergesättigten Zustand schon ab einer Spannung von 2 MPa auftritt. In der Elektrolysezelle liegt Nafion® jedoch mit Katalysator beschichtet und bei 80 °C vor. Es ist daher unbedingt notwendig, Grenzwerte für Kriechen zu definieren, die direkt für die Dimensionierung von Elektrolyseuren anwendbar sind. Ein Kriechen in der Zelle muss dabei unbedingt verhindert werden, da sonst die Gefahr droht, dass die CCM mechanisch versagt.

Aus Abbildung 26 kann abgeleitet werden, dass für die CCMs bei einem Lochdurchmesser von kleiner 0,15 mm kein Kriechen stattfindet. Um eine dauerhaft stabile Zelle aufzubauen, müssen die Poren der PTL somit unbedingt bei kleiner 0,15 mm sein. In die Schlitze können Nafion® und die CCM deutlich einfacher kriechen, die Kriechdehnung liegt somit bei den Schlitzen höher. Um ein Kriechen der CCM zwischen Rahmen und PTL zu verhindern, darf der Abstand nicht größer als 0,1 mm sein. Es ist zu beachten, dass die Versuche ausschließlich bei einem Druck von 3 MPa gemacht wurden. Bei höherem Druck, vor allem bei Differenzdruck zwischen der Kathodenseite und der Anodenseite, ist es notwendig, die Poren der PTL bzw. den Spalt zwischen Rahmen und PTL noch kleiner zu gestalten.

4.6 Diskussion

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Methoden entwickelt um die mechanischen Eigenschaften von Nafion® und CCMs unter Elektrolysebedingungen miteinander zu vergleichen. Die gewählten Versuche orientieren sich dabei an dem Belastungszustand der CCM in der Zelle. Zu den ex-situ Versuchen, die in diesem Kapitel präsentiert wurden, zählen Schwellversuche (mit und ohne Einschränkung der Proben von außen), Kompressionsversuche mit Auf- und Abbau von Druck, Spannungsrelaxationsversuche und Kriechversuche. Kriechen stellt in der Elektrolysezelle eine besondere Herausforderung dar, da die CCM gegen die Poren der PTLs und gegen den Spalt zwischen PTL und Rahmen gedrückt wird. So droht ständig, besonders bei Differenzdruck in der Zelle, die Gefahr von mechanischem Versagen. Um den maximalen Porendurchmesser und die maximale Spaltbreite zu ermitteln, wurden die Kriechversuche in einer speziellen Druckzelle durchgeführt. Alle anderen Versuche erfolgten unter einachsiger Druckbelastung.

Die wichtigsten Erkenntnisse werden im Folgenden zusammengefasst:

1. Der Elastizitätsmodul von Nafion[®] bei 80 °C liegt im Bereich von 76 - 109 MPa bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,016 MPa/s. Der Elastizitätsmodul der CCM ist für dieselben Bedingungen geringer und liegt zwischen 66 MPa und 95 MPa. Werte für den E-Modul aus der Literatur sind in einem niedrigeren Bereich, wurden bisher aber ausschließlich aus Zugversuchen ermittelt. Eine Kompression führt zu einer Versteifung und somit einem höheren E-Modul von Nafion[®] und Nafion[®]-basierten CCMs.
2. Bei Aufbringen von Druck auf wassergesättigtes Nafion[®] ergeben sich eine sofortige und eine zeitabhängige Kompression. Bei der zeitabhängigen Kompression spielt das Wasser eine dominierende Rolle, da dieses nur zeitverzögert aus der Polymermatrix austritt. Wird bei 23 °C der Druck auf Nafion[®] reduziert, tritt außerdem ein zeitverzögertes Anschwellen auf. Bei 80 °C ändert sich die Dicke von Nafion[®] jedoch bei Druckreduktion nur zeitunabhängig.
3. Für den Schwelldruck von Nafion[®] liegen in der Literatur Werte zwischen 0,55 MPa und 119 MPa vor. Es konnte gezeigt werden, dass der Schwelldruck von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Wird Nafion[®] an einer Bewegung in horizontaler Richtung gehindert, so steigt der Schwelldruck stark an. Hat Nafion[®] jedoch die Möglichkeit seitlich zu relaxieren, ist der Schwelldruck deutlich niedriger, da sich Schwelldruck und Spannungsrelaxation überlagern. Auch der Vordruck scheint eine Rolle zu spielen, wobei der Schwelldruck mit höherem Vordruck ansteigt. Wird Nafion[®] nicht an der Relaxation behindert, so liegt der hier ermittelte Schwelldruck bei einem Vordruck von 2,2 MPa bei 0,8 MPa. Für die CCM ergibt sich hier ein höherer Schwelldruck von 1,3 MPa, da die Relaxation geringer ist. Der reale Schwelldruck in der Zelle kann dabei deutlich höher sein, abhängig von der Einbausituation der CCM.
4. Sowohl Nafion[®] als auch CCMs zeigen ein viskoelastisches Verhalten. Spannungsrelaxation für Nafion[®] tritt ab 40 °C auf und steigt mit höherer Temperatur. Die viskosen Eigenschaften von Nafion[®] können durch die Beschichtung mit Katalysator reduziert werden. Bei einem Anfangsdruck von 3,2 MPa liegt der Spannungsabfall von Nafion[®] bei 1,45 MPa, die CCM reduziert den Druck nur um 0,9 MPa. Die Viskosität von Nafion[®] liegt bei 930 MPa*s, ausgehend von einem E-Modul von 76 MPa. Die Viskosität von der CCM liegt bei 570 MPa*s, ausgehend von einem E-Modul von 66 MPa.
5. Die Kriechverformung für reines Nafion[®] ist höher als für CCMs. Bei 80 °C und einem Druck von 3 MPa beträgt der maximale PTL-Porendurchmesser, bei dem noch kein nennenswertes Kriechen eintritt, 0,15 mm. Die maximale Spaltbreite zwischen Rahmen und PTL beträgt 0,1 mm.

4 Mechanische Charakterisierung von Nafion® und CCMs

Um Spannung und Dehnung in komplexen Elektrolysezellgeometrien zukünftig simulieren und somit ein mechanisches Versagen von Komponenten vorhersagen zu können, wurden Kenngrößen unter realen Elektrolysebedingungen ermittelt. Die wichtigste Kenngröße stellt dabei der Elastizitätsmodul dar. Die hier präsentierten Ergebnisse machen deutlich, dass es sich für mechanische Simulationen empfiehlt, Kennwerte aus dem Druckversuch zu nutzen, da diese den realen Belastungsfall in der Zelle am besten abbilden. Da die CCM sehr dünn ist, ist es schwierig die Kompression mit einer hinreichenden Genauigkeit zu messen. Die hier verwendete Methode des Übereinanderstapelns mehrerer Proben zeigt, dass die Anzahl der Proben, die übereinander gelegt werden einen Einfluss auf das Ergebnis hat. Der Elastizitätsmodul kann hier deshalb nur in einem bestimmten Bereich angegeben werden. Jedoch ergibt sich selbst mit dem kleinsten hier gemessenen E-Modul von 76 MPa für Nafion® eine Abweichung von 47 % verglichen mit Daten aus dem Zugversuch. Aufgrund dieser Anisotropie sind bei Simulationen unbedingt Daten aus dem Druckversuch zu verwenden. Vergleicht man Nafion® mit CCMs, so zeigt die CCM einen um 13 % geringeren E-Modul. Goulet et al.[63] konnten einen um 20 % reduzierten E-Modul ihrer CCMs im Vergleich zu reinem Nafion® ausmachen. Grundsätzlich ist es bei der Bestimmung elastischer Parameter somit wichtiger, den Einfluss der Probenhöhe bei den Kompressionsversuchen abschätzen zu können und somit den E-Modul bei Kompression exakt zu ermitteln, als zwischen Nafion® und CCM zu unterscheiden. Im Hinblick darauf, dass CCM-Proben sehr kostenintensiv sind, kann es ausreichend sein den E-Modul von Nafion® zu bestimmen und um circa 15 % zu reduzieren, um den E-Modul der CCM zu erhalten. Die reinen Daten von Nafion® sollten jedoch nicht ohne diese Korrektur genutzt werden.

Auch für Daten zur Schwellung werden in der Literatur typischerweise Experimente mit Nafion® herangezogen. Hier zeigt sich, dass der Schwelldruck der CCM um 38 % höher liegt als für Nafion®, da die Spannungsrelaxation um 38 % geringer ist. Die Viskosität von CCMs für 80 °C, die aus dem Relaxationsversuch ermittelt wurde, ist im Vergleich zu Nafion® um 38 % reduziert. Bei der Berechnung von viskosen Effekten sollten somit in jedem Falle Kennwerte von CCMs zur Hand genommen werden.

Mit den Erkenntnissen aus den ex-situ Versuchen ergeben sich potenzielle Einflussfaktoren auf die Zelleistung. Folgende Fragestellungen wurden aus den Ergebnissen der ex-situ Versuche formuliert:

- Führt ein zeitabhängiges Verlassen von Wasser aus der Polymermatrix dazu, dass sich die protonische Leitfähigkeit der CCM und somit die Zelleistung zeitabhängig verhält?

- Wenn der Anpressdruck in der Zelle zu einem Austritt von Wasser aus der CCM führt und so die protonische Leitfähigkeit reduziert wird, muss sich theoretisch ein optimaler Anpressdruck für jede Zelle ergeben. Wo liegt der optimale Anpressdruck?
- Der optimale Anpressdruck sollte immer konstant gehalten werden, um eine hohe Zelleistung zu garantieren. Da es durch Schwelldrücke, die nachträglich eingebracht werden, zu einem mechanischen Überdruck in der Zelle kommen kann, muss der Anfangsdruck definiert werden, mit der sie verschraubt wird. Wo liegt der Anfangsdruck?
- Kann Spannungsrelaxation zu einem Verlust von Anpressdruck und somit zu einem schlechteren elektrischen Kontakt zwischen den Komponenten führen?
- Kann Kriechen einen Einfluss auf die Zelleistung nehmen? Das Kriechen der CCM in die PTL könnte zu einem Blockieren der PTL-Poren führen und somit die Wasserzufuhr zur CCM behindern. Außerdem kann es zu einer Zerstörung der Katalysatoroberfläche kommen, was wiederum die Zelleistung beeinflusst.

Dies soll im weiteren Verlauf der Arbeit untersucht werden.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

Im folgenden Kapitel wird analysiert, inwieweit die mechanischen Eigenschaften, die im vorherigen Kapitel charakterisiert wurden, Einfluss auf die Elektrochemie und damit auf die Zelleistung nehmen können. Hierfür werden zunächst Vorversuche präsentiert, die notwendig sind, um Ergebnisse aus den Zelltests diskutieren zu können. Die in-situ Versuche wurden mit einer eigens konstruierten Testzelle durchgeführt. Diese verfügt über einen Stempel zur direkten Übertragung von Anpressdruck auf die aktive Zellfläche. Die Tests wurden mit drei verschiedenen Designs durchgeführt: dem Standard Design mit gesinterter PTL, dem Streckmetall Design mit zwei Streckmetallen auf Anoden- und Kathodenseite und dem Freudenberg Design, analog zum Streckmetall-Design mit einem zusätzlichen Freudenberg-Papier auf der Kathodenseite.

Die im folgenden Kapitel präsentierten Ergebnisse sind teilweise in Zusammenarbeit mit Abschlussarbeitern entstanden, die von der Autorin im Rahmen der Promotion betreut wurden [95] [106].

5.1 Druckhomogenität

Der Druck auf der aktiven Zellfläche ist abhängig von der Topologie der PTL-Materialien. Die absoluten Drücke auf der aktiven Fläche für die verschiedenen Zelldesigns wurden mithilfe der drucksensitiven Folien Prescale von Fuji Film ermittelt. Um die Homogenität der Titan-Streckmetalle zu überprüfen, wurde die Dicke einiger Streckmetalle an fünf Punkten vermessen. Abbildung 27 zeigt, an welchen Punkten die Streckmetalle vermessen wurden (links) sowie die Dicke der Streckmetalle an den jeweiligen Punkten (rechts).

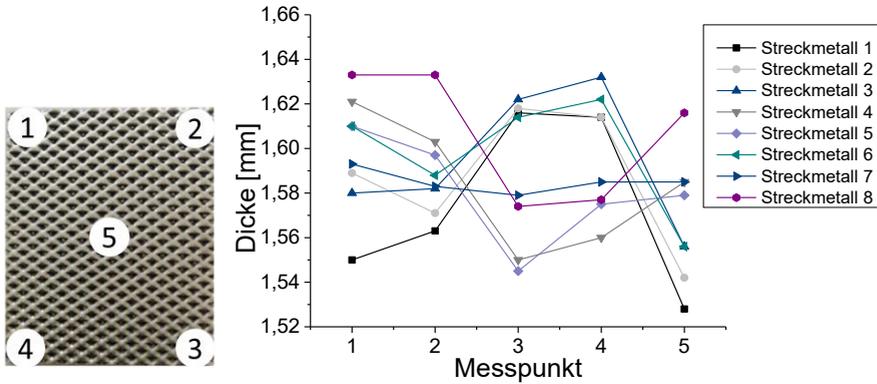


Abbildung 27: Dicke der Streckmetalle an den Messpunkten 1-5

Wie in der Abbildung zu sehen, schwankt die Dicke in den einzelnen Punkten zwischen 1,525 mm und 1,64 mm. Mit fast 100 μm sind die Abweichungen in Streckmetall 1 am höchsten. Aufgrund der geringen Homogenität der Streckmetalle ist, dass der Anpressdruck auf der aktiven Fläche des Streckmetall Designs sehr inhomogen verteilt sein wird. Um den Anpressdruck besser über die aktive Fläche verteilen zu können, kann ein Karbonvlies auf der Kathodenseite eingelegt werden. Aufgrund seiner Flexibilität und seiner guten mechanischen Stabilität wird hierfür das Freudenberg H2I3 gewählt.

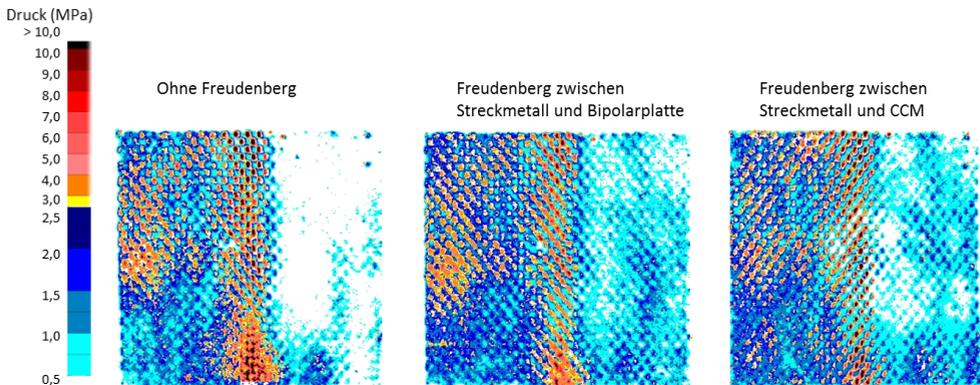


Abbildung 28: Druckhomogenität zwischen zwei Streckmetallen, mit und ohne Freudenberg-Vlies, für einen Anpressdruck von 2,5 MPa

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

Abbildung 28 (links) zeigt den Druck über die aktive Fläche für das Streckmetall Design bei einem Anpressdruck von durchschnittlich 2,5 MPa. Die Abbildung zeigt außerdem in der Mitte und rechts, den Druck, wenn zusätzlich ein Freudenberg-Papier eingelegt wird. Es ist zu sehen, dass der Druck durch das Freudenberg-Vlies deutlich homogener verteilt ist. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, an welche Stelle das Freudenberg-Vlies eingelegt werden kann. Eine Möglichkeit besteht darin, das Vlies zwischen CCM und PTL zu platzieren. Eine weitere Möglichkeit ist es, das Freudenberg-Vlies zwischen Streckmetall und Verteilungsplatte bzw. Bipolarplatte zu legen. Beide Varianten bieten das Potential, den Druck zu Homogenisieren, wie in der Abbildung 28 zu sehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde entschieden, das Freudenberg-Vlies zwischen CCM und PTL zu legen. So konnte das dritte Zelldesign (Freudenberg Design) definiert werden.

In Abbildung 29 ist der Druck über die aktive Fläche der drei Zelldesigns im Vergleich dargestellt. Das Standard Design, bestehend aus Verteilerplatten mit parallelen Flow Fields, gesinterter PTL und Toray-Papier, weist bei 0,5 MPa durchschnittlichem Anpressdruck auf der aktiven Fläche absolute Drücke zwischen 0 - 2 MPa auf. Bei einem durchschnittlichen Druck von 2,8 MPa beträgt der Druck auf den Stegen 2,5 - 4 MPa. In den Kanälen liegt der Druck bei 1,5 - 2,5 MPa. Deutlich höhere absolute Drücke sind beim Streckmetall Design zu messen. Bei einem durchschnittlichen Druck von 2,8 MPa liegen absolute Drücke von höher 10 MPa vor. Andere Bereiche weisen wiederum Drücke zwischen 0,5 - 1 MPa auf. Somit ist der Druck beim Streckmetall Design sehr inhomogen verteilt. Die Druckhomogenität weicht außerdem deutlich von der in Abbildung 28 ab. Daran ist zu erkennen, dass jedes Streckmetall-Paar aufgrund der Inhomogenität in der Dicke (siehe Abbildung 27) ein individuelles Druckbild zeigt. Das Freudenberg Design in Abbildung 29 zeigt im Vergleich zum Streckmetall Design eine bessere Druckhomogenität. Der Druck konnte durch das Freudenberg-Vlies jedoch nicht komplett homogenisiert werden. Auch hier liegt noch ein kleiner Bereich mit einem Druck von größer 10 MPa vor. Im mittleren Bereich der aktiven Fläche betragen die Drücke 2 - 2,5 MPa.

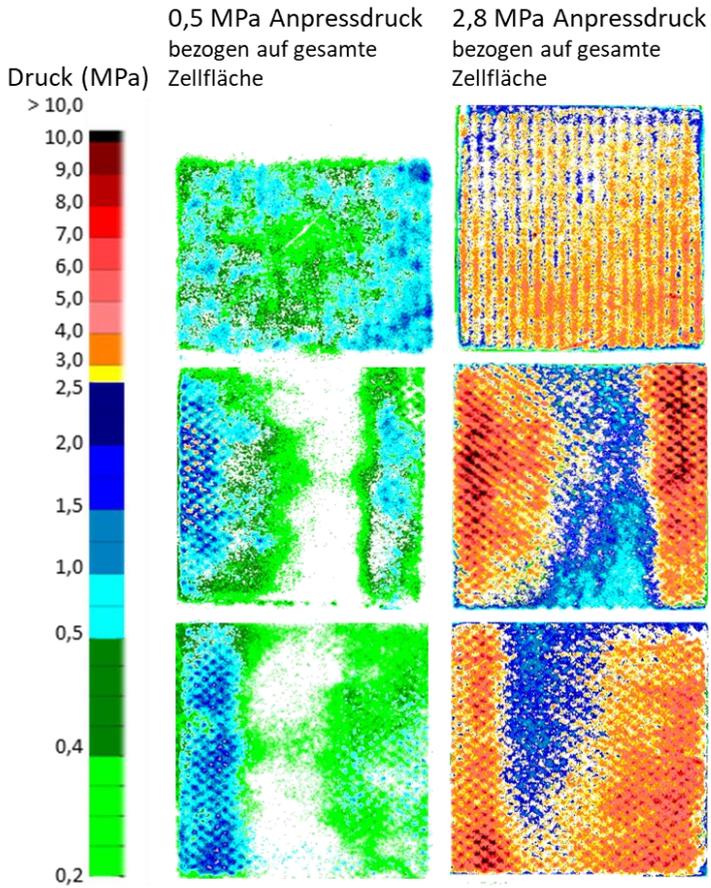


Abbildung 29: Druckhomogenität für zwei verschiedene Durchschnittdrücke auf der aktiven Zellfläche für das Standard Design (oben), Streckmetall Design (Mitte) und Freudenberg Design (unten)

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

5.2 Widerstandsmessungen

Vor jedem Zelltest wurde der elektrische Widerstand der jeweiligen Komponenten gemeinsam gemessen. Der Aufbau bestand aus den Verteilerplatten (mit bzw. ohne Flow Field) und den PTLs, jedoch ohne die CCM. Anodenseitige und kathodenseitige PTLs wurden dabei aufeinandergepresst. Der kleinste aufgebrauchte Druck liegt bei 0,88 MPa. Nach Erreichen des höchsten Drucks von 5,80 MPa wurde der kleinste Druck wieder angefahren. Insgesamt wurden so drei Widerstandsmessungen hintereinander gemacht. Der erste Zyklus wird als Messung 1, der zweite Zyklus als Messung 2 und der dritte Zyklus als Messung 3 bezeichnet.

5.2.1 Elektrischer Widerstand

Abbildung 30 zeigt den elektrischen Widerstand des Standard Designs. Die Kurve ist als Mittelwert aus sieben Messungen sowie den Standardabweichungen der Messungen als Fehlerbalken dargestellt.

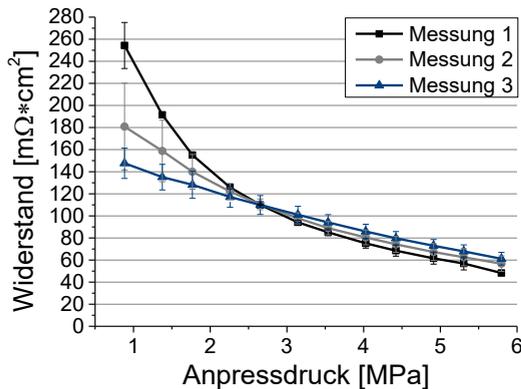


Abbildung 30: Elektrischer Widerstand des Standard Designs bei einer Stromstärke von 4 A im Druckbereich von 0,88 - 5,80 MPa. Der Anpressdruck bezieht sich auf die durchschnittliche Zellfläche von $17,64 \text{ cm}^2$

Bei Messung 1 sinkt der Widerstand exponentiell mit zunehmendem Druck. Die Widerstände bei Messung 2 liegen bis zu einem Druck von 2,5 MPa unterhalb der Widerstände von Messung 1. Für höhere Drücke wiederum liegen die Widerstände von Messung 1 unterhalb der von Messung 2. Messung 3 verhält sich im Vergleich zu Messung 1 wie Messung 2, zeigt jedoch zwischen Widerstand und Druck eine nahezu lineare Beziehung. Nach den Messungen zeigt das Toray-Papier eine deutliche mechanische Kompression sowie Faserbrüche. Es ist bekannt, dass Toray-Papier bereits ab einem Druck von 4 MPa Faserbrüche aufweist [97]. Da die Strömungsverteilerstruktur des Standard Designs ungefähr 50 % Stege und Kanäle aufweist, liegt ein lokaler Druck von 4 MPa bereits bei einem durchschnittlichen Druck von etwa 2 MPa

vor. Ein durchschnittlicher Druck von 6 MPa bzw. ein lokaler Druck von 12 MPa, wie in diesem Experiment aufgebracht wurde, zerstört die Fasern somit erheblich. Diese Faserbrüche scheinen in Messung 2 und Messung 3 für Anpressdrücke $< 2,5$ MPa einen positiven Einfluss auf den Widerstand zu haben. Da das Toray-Papier stärker zusammengedrückt ist, ergeben sich mehr Kontaktpunkte und der Widerstand ist geringer als in Messung 1. Derselbe Effekt ist auch bei Mason et. al. beobachtet worden [107]. Nach einer Kompression auf 2,5 MPa sank der Widerstand von Toray TGP-H-120 im zweiten Messdurchlauf von $29 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ auf $23 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei einem Anpressdruck von 0,5 MPa. Bei einem Anpressdruck von 1 MPa lag der Widerstand im ersten Messdurchlauf bei $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Das Toray-Papier macht demnach nur 7,7 % des Gesamtwiderstandes des Standard Designs aus. Der Widerstand bei einem Anpressdruck von 1 MPa ist bei Messung 2 im Vergleich zu Messung 1 jedoch um $75 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ gesunken, die Kompression des Toray-Papiers kann somit nicht allein zu einer Abnahme des Widerstandes in Messung 2 geführt haben. Da die Strömungsverteilerstruktur aus Edelstahl besteht, welches bei den vorliegenden Drücken keine plastische Verformung zeigt, können nur verbesserte Kontaktwiderstände zwischen Toray und der Strömungsverteilerstruktur den Gesamtwiderstand reduziert haben.

Bei Drücken $> 2,5$ MPa zeigen Messung 2 und Messung 3 einen höheren Widerstand. Bei diesen hohen Drücken liegt das Toray-Papier bereits in Messung 1 stark komprimiert vor. Die Faserbrüche reduzieren in diesem Falle die Leitfähigkeit, weil Verbindungen fehlen. Insgesamt liegt der Widerstand der Standard Design Komponenten in einem Bereich von $45 - 260 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

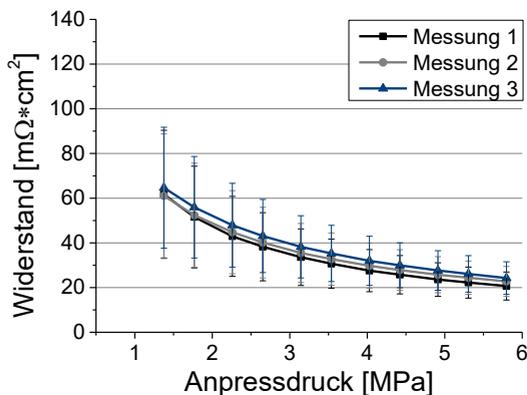


Abbildung 31: Elektrischer Widerstand des Streckmetall Designs bei einer Stromstärke von 4 A im Druckbereich von 0,88 - 5,80 MPa. Der Anpressdruck bezieht sich auf die durchschnittliche Zellfläche von $17,64 \text{ cm}^2$

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

Der elektrische Widerstand der Zellkomponenten des Streckmetall Designs liegt im Mittel zwischen $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und $65 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, wie in Abbildung 31 zu sehen. Wie zu erwarten, sinkt der Widerstand mit höherem Druck. Die Standardabweichungen sind mit maximal $28,6 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ sehr hoch, werden jedoch mit höherem Druck kleiner (Minimum $6,2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Bei den sieben Wiederholungsmessungen wurden immer neue Komponenten eingesetzt. Die hohen Standardabweichungen sind damit zu erklären, dass der Kontakt zwischen zwei Streckmetallen auf Grund der Fertigungstoleranzen sehr unterschiedlich ist. Dies wurde bereits bei der Auswertung der Druckhomogenität beobachtet. Somit kann sich der Kontakt zwischen den gemessenen Paaren bei gleichem mittlerem Druck deutlich unterscheiden. Trotzdem konnte bei jeder einzelnen Messung beobachtet werden, dass die Messung 1 immer die geringsten Kontaktwiderstände ergibt. Die Kontaktwiderstände von Messung 3 sind wiederum immer die höchsten. Obwohl der Unterschied der drei Messungen in Abbildung 31 innerhalb der Fehlerbalken liegt kann davon ausgegangen werden, dass die Widerstände mit Anzahl der Messung zunehmen. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich die Streckmetalle bei Aufbringen von Druck verziehen. Wird bei der darauffolgenden Messung wieder der kleinste Druck aufgebracht, so ist der Kontakt schlechter geworden und die Kontaktwiderstände steigen.

Abbildung 32 zeigt die elektrischen Widerstände des Freudenberg Designs.

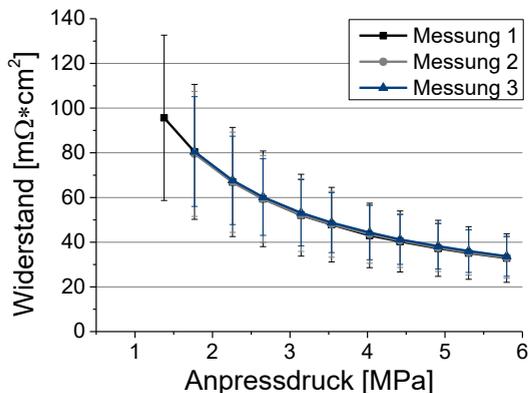


Abbildung 32: Elektrischer Widerstand des Freudenberg Designs bei einer Stromstärke von 4 A im Druckbereich von 0,88 - 5,80 MPa. Der Anpressdruck bezieht sich auf die durchschnittliche Zellfläche von $17,64 \text{ cm}^2$

Das Freudenberg Design zeigt für alle drei Messungen eine exponentielle Abhängigkeit zwischen Druck und Widerstand. Auch bei diesem Design sind die Standardabweichungen mit bis zu $37 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ sehr hoch, auch wenn hier ein homogenerer Anpressdruck herrscht. Wie in Abbildung 29 zu sehen kann jedoch auch

durch das Freudenberg-Vlies keine absolute Homogenität erreicht werden. Anders als beim Streckmetall Design besteht zwischen den einzelnen Messungen kein Unterschied im Widerstand. Dies kann zum einen daran liegen, dass der absolute Druck geringer ist und somit das Verziehen der Streckmetalle weniger stark. Andererseits könnte der veränderte Kontakt durch das Freudenberg-Vlies ausgeglichen worden sein, sodass keine Änderung im Widerstand zu messen ist.

5.2.2 Kompression während der Widerstandsmessung

Abbildung 33 zeigt die Verformung der Komponenten des Standard Designs während der Widerstandsmessung. Wird der Druck auf das Standard Design von 0,88 MPa auf 5,6 MPa erhöht, so komprimieren sich die Komponenten um durchschnittlich 160 μm . Bei Druckreduktion auf den kleinsten Druck ist zu sehen, dass eine plastische Verformung stattgefunden hat. Diese liegt im Durchschnitt der durchgeführten Messungen bei 110 μm .

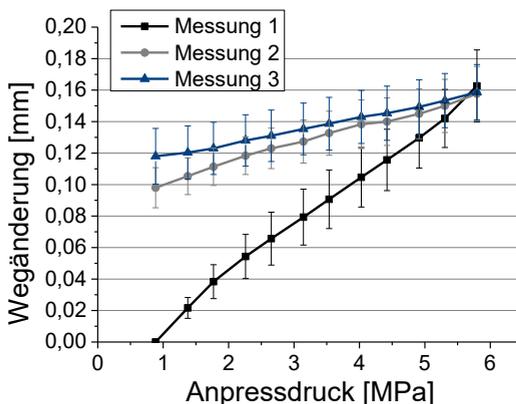


Abbildung 33: Kompression der Komponenten des Standard Designs, die während der Widerstandsmessungen aufgezeichnet wurde

Das Streckmetall Design verformt sich nur sehr gering, wie in Abbildung 34 zu erkennen. Auch hier findet eine plastische Verformung statt, die im Durchschnitt bei 30 μm liegt. Die Standardabweichung ist mit maximal 25 μm sehr groß. Je nachdem wie gut die Streckmetalle zu Beginn in Kontakt sind, bewirkt das zusammendrücken der Komponenten zunächst, dass die Streckmetalle in Kontakt gebracht werden, bevor sich das Material selber zusammendrückt. So ergibt sich für jede Streckmetall-Kombination, genau wie für den Widerstand, eine individuelle Kompression. Wenn die Streckmetalle in Messung 2 und 3 zusammengedrückt sind, misst man die eigentliche Kompression des Designs. Diese liegt bei 17 μm .

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

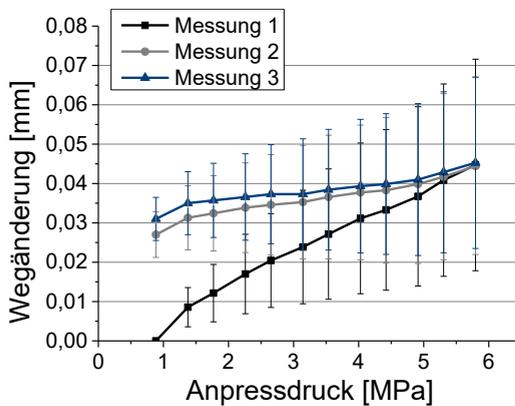


Abbildung 34: Kompression der Komponenten des Streckmetall Designs, die während der Widerstandsmessungen aufgezeichnet wurde

Die Kompression für das Freudenberg Design ist in Abbildung 35 dargestellt. Die plastische Verformung liegt mit durchschnittlich $16\ \mu\text{m}$ unterhalb der plastischen Verformung des Streckmetall Designs. Dies liegt daran, dass die absoluten lokalen Drücke beim Streckmetall Design höher sind. Ab Messung 2 und 3, nach der plastischen Verformung, beträgt die Kompression durchschnittlich $33\ \mu\text{m}$, und ist somit um $16\ \mu\text{m}$ höher als beim Streckmetall Design. Da sich die beiden Designs nur dadurch unterscheiden, dass ein zusätzliches Freudenberg-Papier eingelegt ist, handelt es sich bei diesen $16\ \mu\text{m}$ Deformation um die Kompression des Freudenberg-Papiers. Irmscher [97] konnte eine plastische Verformung von 12 % von Freudenberg-Papier bei einem Anpressdruck von nur $2,5\ \text{MPa}$ bestimmen. Dies entspräche in dieser Arbeit einer plastischen Deformation von $26,4\ \mu\text{m}$. Trotz höherem Druck ist die gemessene plastische Verformung des Freudenberg-Papiers hier geringer. Allerdings sind die beiden Messungen schwer zu vergleichen, da in dieser Arbeit mehrere Komponenten gemeinsam gemessen wurden und kein homogener Druck herrscht. Generell ist es realistisch, dass das Freudenberg-Papier für die höhere Kompression des Freudenberg Designs im Vergleich zum Streckmetall Design verantwortlich ist.

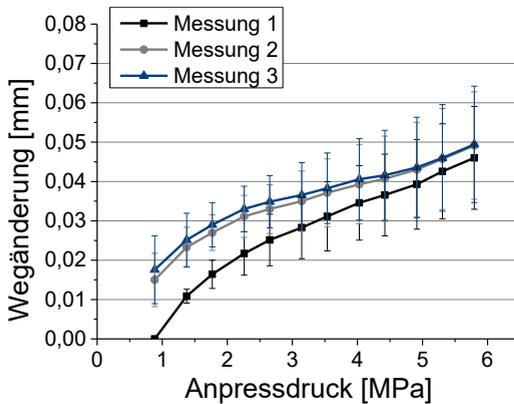


Abbildung 35: Kompression der Komponenten des Freudenberg Designs, die während der Widerstandsmessungen aufgezeichnet wurde

Das Standard Design zeigt die größte Gesamtverformung und auch die höchste plastische Verformung. Dies kann primär dem Toray-Papier zugeschrieben werden. Nach der Messung konnte bei dem Toray-Papier deutliche Faserbrüche bis hin zu einem kompletten Auseinanderbrechen der Struktur beobachtet werden. Auch Irmischer [97] zeigte bereits, dass große Bereiche des Toray-Papiers bereits bei lokalen Drücken von 6 MPa (vergleichbar mit 3 MPa Durchschnittsdruck in dieser Arbeit) zerstört werden, wohingegen das Freudenberg nur Dellen in den Fasern, jedoch keinen Faserbruch aufweist.

5.2.3 Zeitabhängigkeit der Widerstandsmessung

Während der Widerstandsmessungen ist aufgefallen, dass sowohl die Spannung als auch die Zellhöhe nach Aufbringen des Druckes nicht augenblicklich konstant sind. Um die Zeitabhängigkeit zu analysieren wurde in einem Versuch der Anpressdruck für das Standard Design von 1 MPa auf 3 MPa erhöht und anschließend wieder auf 1 MPa reduziert. Jeder Druckpunkt wurde für 30 Minuten gehalten und die Zellhöhe sowie der Widerstand alle 30 Sekunden aufgezeichnet.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

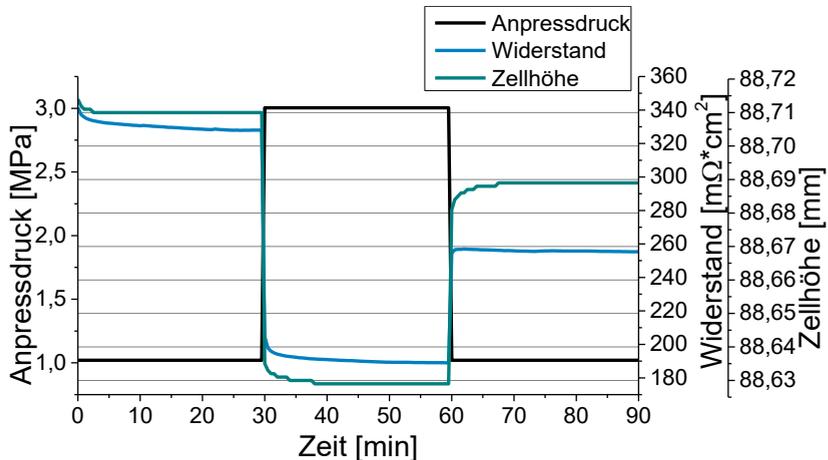


Abbildung 36: Änderung des Widerstands und der Zellhöhe für das Standard Design ohne CCM nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa und zurück auf 1 MPa

Der Verlauf der Messung ist in Abbildung 36 zu sehen. Beim ersten Druckaufbau von 0 MPa auf 1 MPa ändert sich die Zellhöhe nach Druckaufbau nur um 3 μm und bleibt nach zwei Minuten konstant. Der Widerstand sinkt noch 20 Minuten nach Aufbringen des Drucks, jedoch nur um insgesamt 13 $m\Omega \cdot cm^2$. Bei Erhöhung des Drucks auf 3 MPa sinken sowohl Zellhöhe als auch Widerstand nach einer direkten Änderung auch noch mit der Zeit ab. Die Zellhöhe reduziert sich zeitabhängig um weitere 7 μm . Der Widerstand sinkt nach Druckerhöhung zeitabhängig um 15 $m\Omega \cdot cm^2$. Bei anschließender Reduktion des Druckes auf 1 MPa steigt die Zellhöhe augenblicklich um 52 μm und mit der Zeit um weitere 8 μm an. Eigentlich ist keine zeitabhängige Änderung der Zellhöhe zu erwarten, da es sich bei den Komponenten um Metalle bzw. Karbonvliese handelt und diese keine zeitabhängige Dehnung zeigen. Somit müsste die Dehnung direkt mit Aufbringen des Druckes bzw. bei Abbau des Druckes konstant sein. Jedoch sind bei den Widerstandsmessungen viele Komponenten übereinandergestapelt. Bei Druckaufbau werden die Komponenten stärker gegeneinandergedrückt. Es ergeben sich dadurch unzählige neue Kontaktpunkte, die sich bewegen, über Reibung abgleiten und ihre finale Position erst nach einiger Zeit einnehmen. Durch diese Setzungs Vorgänge wird auch der Kontakt mit der Zeit erhöht und die Widerstände sinken. Dies erklärt, warum sich auch der elektrische Widerstand noch mit der Zeit verändert.

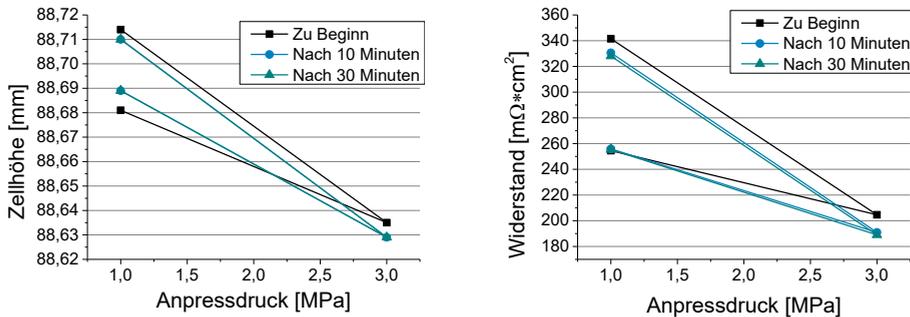


Abbildung 37: Zellhöhe und Widerstand des Standard Designs ohne CCM direkt nach Aufbringen des Drucks, nach 10 Minuten und nach 30 Minuten

In Abbildung 37 ist nochmal die Zellhöhe bzw. der Widerstand direkt nach Aufbringen des Drucks, nach 10 Minuten und nach 30 Minuten dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Kurven nach 10 Minuten und nach 30 Minuten übereinander liegen. Somit zeigt sich, dass sich nach spätestens 10 Minuten ein Gleichgewicht für Widerstand und Zellhöhe eingestellt hat.

5.3 Einfluss von Anpressdruck auf die Zelleistung

Zur Untersuchung des Einflusses von Anpressdruck auf die Zelleistung wurde der jeweilige Druck über den Stempel der Zelle auf die aktive Fläche aufgebracht. Bei dem genannten Anpressdrücken handelt es sich um den Durchschnittsdruck über die gesamte Zellfläche. Nach einer Einfahrprozedur von einer Stunde wurde eine U-I Kennlinie und anschließend ein Impedanzspektrum aufgenommen. Für jeden neuen Druckpunkt wurden alle Komponenten ausgetauscht.

5.3.1 Standard Design

Für das Standard Design, mit einer pulvergesinterten PTL auf der Anodenseite und einem Toray-Papier auf der Kathodenseite, folgen die U-I Kennlinien in Abbildung 38 einem exponentiellen Verhalten bei niedrigen Strömen (dominierende kinetische Verluste) und einer nahezu linearen Steigung bei Strömen über $\approx 1 \text{ A/cm}^2$ (dominierende ohmsche Verluste). Im hohen Spannungsbereich ist kein Abknicken der Kurven zu erkennen, was darauf hindeutet, dass keine Massentransportverluste auftreten. Auch die Impedanzspektren (siehe A 17) zeigen keinen zweiten Halbkreis. Somit ist eine ausreichende Wasserversorgung auch bei hohen Spannungen gewährleistet. Trägt man die gemessenen Stromdichten für 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V auf, wie in Abbildung 38 unten, sieht man, dass der kleinste Anpressdruck die geringste Stromdichte für alle Spannungen liefert. Mit höherem Anpressdruck steigt die Stromdichte zunächst an. Ein Optimum von $3,12 \text{ A/cm}^2$ bei 2,2 V ergibt sich bei einem Anpressdruck von 2,55 MPa.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

Anschließend sinkt mit höher werdendem Anpressdruck die Stromdichte wieder ab. Betreibt man die Zelle bei einem Anpressdruck von 4,25 MPa anstatt beim optimalen Druck, so reduziert sich die Leistung um 10 %.

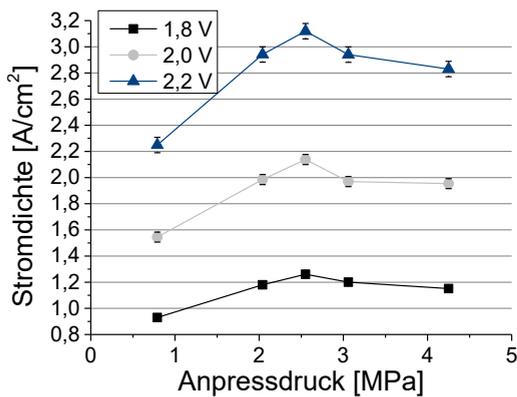
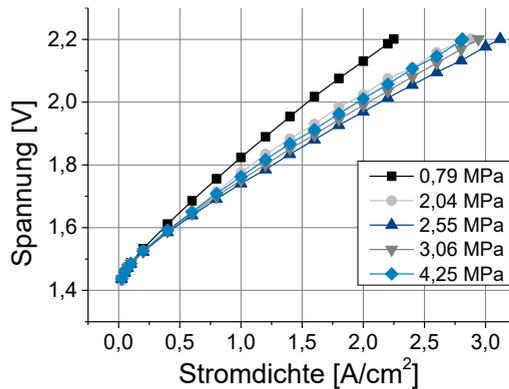


Abbildung 38: Polarisationskurven mit dem Standard Design für verschiedene durchschnittliche Anpressdrücke auf der aktiven Fläche (oben). Die Stromdichten für 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V sind in der Abbildung (unten) nochmal einzeln aufgetragen

Aus den Impedanzspektren kann der ohmsche Widerstand R_{ohm} der Zelle aus dem Schnittpunkt des Hochfrequenzteils des ersten Halbkreises mit der realen Achse entnommen werden, wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben. Zum Vergleich wurde zudem in Abbildung 39 noch die Steigung der U-I Kennlinien zwischen 1,8 V und 2,0 V aufgetragen, was ungefähr den ohmschen Verlusten entspricht.

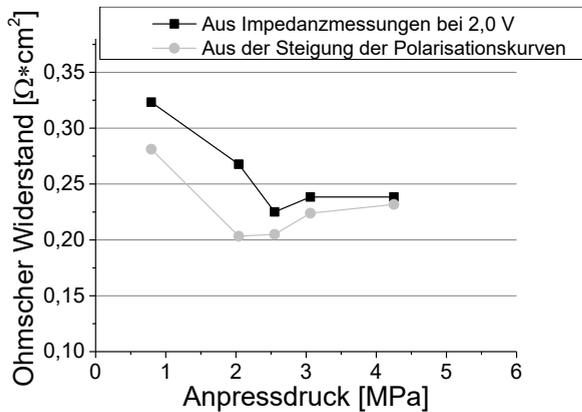


Abbildung 39: Ohmscher Widerstand des Standard Designs für verschiedene Anpressdrücke

Wie man in Abbildung 39 sieht, sinkt der ohmsche Widerstand zunächst mit höherem Anpressdruck. Dies ist durch den verbesserten elektrischen Kontakt zwischen den Komponenten und somit den reduzierten elektrisch ohmschen Verlusten zu erklären. Ab einem Anpressdruck von 2,55 MPa steigen die ohmschen Verluste wieder leicht an. Da keine Massentransportverluste auftreten, ist der optimale Anpressdruck für dieses Design einzig damit zu erklären, dass bei diesem Druck die geringsten ohmschen Verluste vorliegen. In den Widerstandsmessungen in Abbildung 30 ist zu sehen, dass ab einem Anpressdruck von 2,55 MPa die elektrischen Widerstände noch weiter sinken. In Abbildung 39 jedoch steigen die ohmschen Verluste ab einem Anpressdruck von 2,55 MPa. Der Anstieg der ohmschen Verluste ist nur mit erhöhten protonisch ohmschen Verlusten zu erklären. Somit führt der Druck auf die CCM dazu, dass der Wassergehalt sinkt und die protonischen Widerstände steigen.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

5.3.2 Streckmetall Design

Die U-I Kennlinien des Streckmetall Designs unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verlaufs von denen des Standard Designs, wie in Abbildung 40 oben zu sehen.

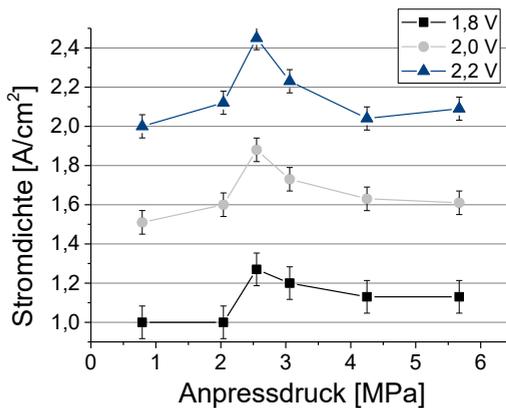
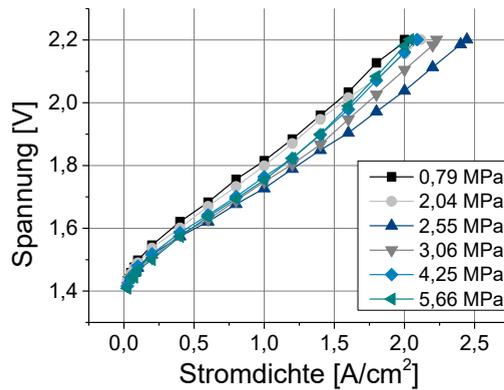


Abbildung 40: Polarisationskurven mit dem Streckmetall Design für verschiedene durchschnittliche Anpressdrücke auf der aktiven Fläche (oben). Die Stromdichten für 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V sind in der Abbildung (unten) nochmal einzeln aufgetragen

Bei Spannungen größer 2,0 V ändert sich die Steigung der Kurven und die Spannung steigt stärker an. Dieses Abknicken der U-I Kennlinien ist charakteristisch für Zellen, bei denen die Versorgung mit Wasser gehemmt ist. Des Weiteren zeichnen sich die Impedanzspektren durch zwei Halbkreise aus, was ebenfalls das Vorhandensein von Massentransportverlusten bestätigt. Ein Vergleich des Verlaufs der Impedanzspektren von Standard Design und Streckmetall Design sind im Anhang A 17 zu sehen. Da das

Streckmetall Design nicht über eine Verteilungsplatte mit Flow Fields verfügt und die Streckmetalle mit 1,6 mm sehr flach sind, kann das Wasser nur schwer in das Streckmetall gelangen und der Reaktion offensichtlich nicht schnell genug zugeführt werden. Für eine optimale Versorgung mit Wasser sollte die grösste Lage der Streckmetalle noch größer gewählt werden, sodass sie einem Flow Field ähnlicher ist.

Die Abbildung 40 zeigt unten, wie sich die Stromdichte mit dem Anpressdruck ändert. Für den kleinsten Druck ergibt sich die kleinste Stromdichte von 2 A/cm² bei 2,2 V. Mit höher werdendem Anpressdruck steigt die Stromdichte an. Ein Optimum ist für einen Druck von 2,55 MPa zu erkennen. Hier erreicht die Stromdichte einen Spitzenwert von 2,45 A/cm² bei 2,2 V. Anschließend sinkt die Stromdichte wieder ab. Bei 2,2 V steigt die Stromdichte für einen Anpressdruck von 5,67 MPa wieder leicht an, was jedoch innerhalb der Messgenauigkeit liegt. Bei Überkompression auf 5,67 MPa verliert das Streckmetall Design im Vergleich zum optimalen Anpressdruck 16 % an Leistung.

Das Streckmetall Design weist im Vergleich zum Standard Design eine geringere Stromdichte für dieselbe Spannung auf, obwohl die elektrischen Widerstände bei diesem Design geringer sind. Somit müssen zusätzliche Verluste eine Reduktion der Stromdichte bewirkt haben. Die ohmschen Verluste sowie die Massentransportverluste des Streckmetall Designs sind in Abbildung 41 über dem Anpressdruck aufgetragen.

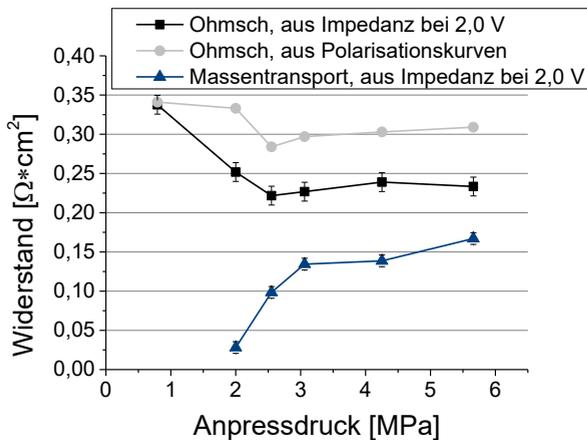


Abbildung 41: Ohmscher Widerstand des Streckmetall Designs für verschiedene Anpressdrücke

Auch für das Streckmetall Design sinken die ohmschen Verluste aus den Impedanzspektren und aus den U-I Kennlinien für Anpressdrücke bis 2,55 MPa. Mit höher werdendem Druck steigen die ohmschen Verluste wieder um bis zu 8-9 % an. Grundsätzlich liegen die ohmschen Verluste aus EIS mit

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

0,22 - 0,34 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ im selben Bereich wie die ohmschen Verluste aus dem Standard Design. Die elektrisch ohmschen Widerstände aus der Widerstandsmessung des Streckmetall Designs ergaben je nach Anpressdruck 0,02 - 0,06 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Somit müssen die protonisch ohmschen Verluste des Streckmetall Designs zwischen 0,26 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ und 0,32 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ liegen. Für das Standard Design ergeben sich geringere protonisch ohmsche Verluste von 0,07 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ - 0,18 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Laut Messungen von Zawodzinski et al [58] liegt der protonische Widerstand einer nicht komprimierten Nafion[®] 117 bei 80°C bei 0,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die höheren protonisch ohmschen Verluste des Streckmetall Designs werden weiter unten diskutiert.

Abbildung 41 zeigt außerdem die Massentransportverluste aus den Impedanzspektren bei 2,0 V bei einem Anpressdruck zwischen 2,04 MPa und 5,66 MPa. Für einen Anpressdruck von 0,79 MPa wurde in den Impedanzspektren kein vollständiger zweiter Halbkreis detektiert. Der Fit-Fehler ist bei diesem Anpressdruck daher sehr groß. Aus diesem Grund werden die Massentransportverluste bei einem Anpressdruck von 0,79 MPa an dieser Stelle nicht ausgewertet. Ab 2,55 MPa steigen die Massentransportverluste mit höher werdendem Druck von 0,025 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf 0,17 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die zunehmenden Massentransportverluste bei höherem Anpressdruck können durch die verringerte Porosität der Streckmetalle erklärt werden. Da die Streckmetalle jedoch kaum kompressibel sind, ist es wahrscheinlicher, dass die CCM in die Poren der Streckmetalle gedrückt wird und die Verteilung des Wassers über die gesamte aktive Fläche blockiert. Die schlechter werdende Leistung dieses Designs bei Drücken über 2,55 MPa kann daher zum einen durch erhöhte Massentransportverluste und zum anderen durch die Abnahme der protonischen Leitfähigkeit erklärt werden. Da die ohmschen Verluste jedoch mehr als doppelt so hoch sind wie die Massentransportverluste, können die ohmschen Verluste als Haupteinflussfaktor auf die Leistung verstanden werden. Die zusätzlichen Massentransportverluste führen jedoch dazu, dass die Leistung des Streckmetall Designs insgesamt geringer ist als die Leistung des Standard Designs.

Bei Aufnahme der Polarisationskurven konnte beim Streckmetall Design für jeden Anpressdruck beobachtet werden, dass die Zellhöhe nicht konstant bleibt. In Abbildung 42 ist eine Polarisationskurve des Streckmetall Designs bei 3,06 MPa dargestellt sowie die Zellhöhe (Abstand der Druckplatten der Presse) für die jeweilige Stromdichte.

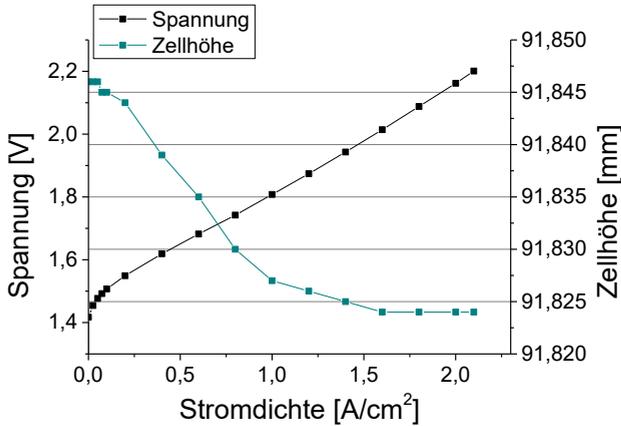


Abbildung 42: Polarisationskurve für das Streckmetall Design bei 3,06 MPa sowie die Gesamthöhe der Zelle bei der jeweiligen Stromdichte

Mit ansteigendem Strom nimmt die Zellhöhe dabei ab, wobei die Änderung ab 1,5 A/cm² bzw. 2,0 V nur noch minimal ist. Eine Temperaturerhöhung konnte nicht registriert werden, zumal davon auszugehen ist, dass die Temperatur mit höherer Stromdichte steigt und die Zellhöhe somit ebenfalls ansteigt. Außerdem müsste in diesem Falle auch das Standard Design eine Änderung der Zellhöhe mit der Stromdichte zeigen. Beim Standard Design ändert sich die Zellhöhe mit der Stromdichte allerdings nicht. Es liegt nahe, dass die Änderung der Zellhöhe durch die CCM hervorgerufen wird. Bei der CCM handelt es sich um die einzige Komponente, deren Struktur sich mit der Stromdichte beeinflussen lässt. Millet et al. [108] beobachteten, dass es mit höherer Stromdichte zu einer Austrocknung der CCM kommen kann, da mehr Wasser für die Reaktion benötigt wird als nachfließen kann. Im Falle des Streckmetall Designs, wo ohnehin schon eine schlechte Wasserzuführung besteht, könnte das Erhöhen der Stromdichte dazu führen, dass der Wassergehalt sinkt und die CCM sich somit zusammenzieht. Dies würde als Änderung der Zellhöhe sichtbar werden. Da beim Standard Design eine ausreichende Medienzufuhr gewährleistet ist, tritt dieser Effekt hier nicht auf. Im Anhang A 17 ist außerdem zu sehen, dass sich die ohmschen Verluste des Streckmetall Designs mit höherer Spannung erhöhen. Dies stützt die Theorie, dass die CCM mit höherer Spannung bzw. mit höherer Stromdichte austrocknet und erklärt außerdem, warum die protonischen ohmschen Verluste des Streckmetall Designs so viel höher sind als beim Standard Design. Die protonischen Widerstände des Standard Designs liegen bei circa 0,1 Ω*cm², und somit im Bereich einer voll mit Wasser gesättigten Nafion® 117. Die protonischen Widerstände des Streckmetall Designs liegen bei 2,0 V bei etwa 0,3 Ω*cm² und somit 3-mal höher, auch bei sehr kleinen Anpressdrücken. Somit kann die CCM beim Streckmetall Design nicht vollständig mit Wasser gesättigt sein.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

5.3.3 Freudenberg Design

Beim Freudenberg Design wurde das Streckmetall Design noch um ein Freudenberg-Papier ergänzt, um eine bessere Homogenität des Drucks zu erreichen. Auch bei diesem Design sind Massentransportverluste zu beobachten, was aus dem Verlauf der Polarisationskurven in Abbildung 43 sowie aus einem zweiten Halbkreis in den Impedanzspektren hervorgeht. In Abbildung 43 ist unten die Stromdichte über dem Anpressdruck aufgetragen. Insgesamt zeigt das Freudenberg Design eine große Druckabhängigkeit. Durch Erhöhung des Anpressdrucks von 0,79 MPa auf 2,27 MPa steigt die Stromdichte bei einer Spannung von 2,2 V von 1,9 A/cm² auf 2,25 A/cm² an und erreicht ein Optimum. Der optimale Anpressdruck liegt bei 2,27 MPa und somit in demselben Druckbereich, wie bereits bei den beiden Designs zuvor. Oberhalb des optimalen Drucks nimmt die Stromdichte ab. Der höchste Anpressdruck von 5,67 MPa ergibt hier die geringste Leistung. Der Betrieb der Zelle bei einem Anpressdruck von 5,67 MPa im Vergleich zum optimalen Druck führt zu einem Verlust der Stromdichte um 26 - 30 %. Somit beeinflusst der Anpressdruck die Leistung erheblich und kann als einer der wichtigsten Einflüsse verstanden werden.

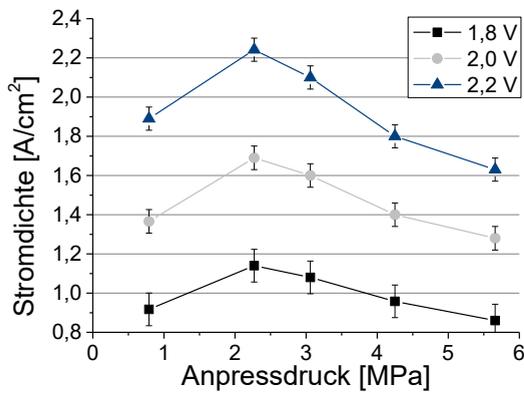
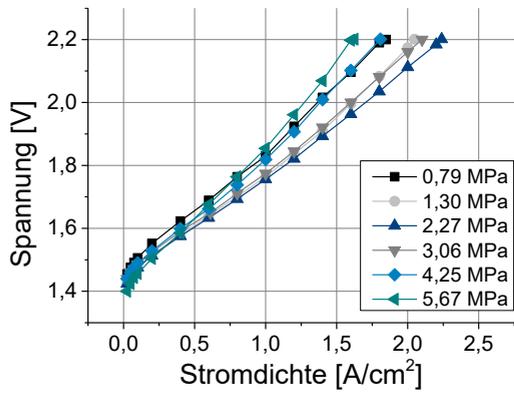


Abbildung 43: Polarisationskurven mit dem Freudenberg Design für verschiedene durchschnittliche Anpressdrücke auf der aktiven Fläche (oben). Die Stromdichten für 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V sind in der Abbildung (unten) nochmal einzeln aufgetragen

Die ohmschen Verluste aus EIS bei 2,0 V reduzieren sich durch eine Erhöhung des Anpressdrucks von 0,79 MPa auf 2,27 MPa, wie in Abbildung 44 zu sehen.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

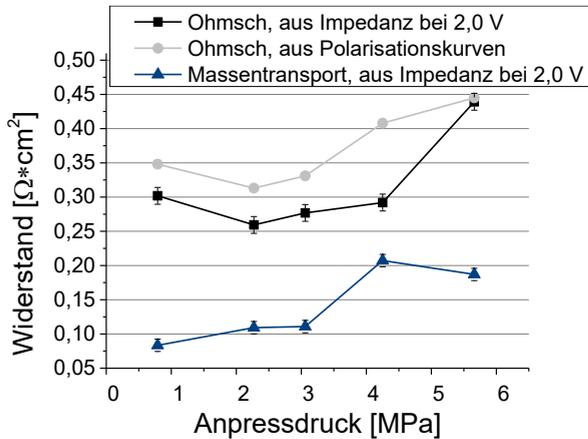


Abbildung 44: Ohmscher Widerstand des Freudenberg Designs für verschiedene Anpressdrücke

Danach steigen die ohmschen Verluste mit erhöhtem Druck an und erreichen $0,44 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für einen Anpressdruck von $5,67 \text{ MPa}$. Die Erhöhung liegt bei 72% gegenüber dem optimalen Druck. Unklar ist, warum beim Freudenberg Design vor allem die hohen Drücke die ohmschen Verluste so negativ beeinflussen. Lee et al [109] fanden heraus, dass gebrochene GDL-Fasern den elektrischen Kontakt zwischen CCM und BPP verringern. In diesem Fall könnten die gebrochenen Freudenberg-Fasern bei hohen Drücken zu einem erhöhten ohmschen Widerstand geführt haben. Dies sollte sich jedoch verstärkt bei dem Design mit Toray-Papier zeigen, da Toray sehr spröde Eigenschaften zeigt. Irmscher [97] konnte außerdem keinen Faserbruch bei Freudenberg-Papier feststellen. Des Weiteren ermittelten Qiu et. al. [110] Bulkwiderstände für verschiedene GDL-Materialien, unter anderem Toray und Freudenberg-Papier, im Bereich von $1,5 - 7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Widerstände der Karbonvliese sind im Verhältnis zum Zellwiderstand somit vernachlässigbar. Da die Untersuchungen vom Freudenberg Design bei $4,25 \text{ MPa}$ und $5,67 \text{ MPa}$ in einem gewissen zeitlichen Abstand zu den anderen Untersuchungen durchgeführt wurden, ist eine weitere mögliche Ursache, dass bei der Zelle (Stempel und Bodenplatte) bereits eine Alterung stattgefunden hat und die ohmschen Verluste dadurch erhöht sind. Dies ist an dieser Stelle jedoch nicht mehr festzustellen. Die Massentransportverluste nehmen mit höher werdendem Druck von $0,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ zu und sind somit höher als bei dem Design ohne Freudenberg-Vlies. Mögliche Ursachen dafür, dass diese Verluste mit höherem Druck zunehmen sind zum einem, dass die CCM in die Poren der Streckmetalle gedrückt wird und zum anderen der Porositätsverlust des Freudenberg-Vlieses auf der Kathodenseite mit steigendem Druck.

Der optimale Anpressdruck von 2,27 MPa beim Freudenberg Design lässt sich daher durch einen Anstieg der ohmschen Verluste bei Drücken über 2,27 MPa sowie einem Anstieg der Massentransportverluste mit steigendem Anpressdruck erklären. Der signifikante Verlust an Stromdichte bei 4,25 MPa und 5,66 MPa ist auf besonders hohe ohmsche Verluste zurückzuführen, die jedoch auch durch Alterung der Zelle hervorgerufen sein könnten.

Insgesamt wird mit diesem Design die geringste Stromdichte der drei Designs erzielt, da die Verluste durch Massentransporthemmungen und die elektrischen Verluste einer zusätzlichen Komponente die Stromdichte reduzieren.

Interessanterweise liegt das Druckoptimum für alle drei Designs im gleichen Bereich, obwohl der absolute Druck auf der aktiven Fläche signifikant unterschiedlich ist, wie in Abbildung 29 zu sehen. Anscheinend ist nicht der absolute Druck entscheidend dafür wie stark die protonisch ohmschen Verluste steigen, sondern der durchschnittliche Druck. So werden hohe absolute Drücke in einem Bereich durch geringe Drücke in anderen Bereichen kompensiert. Bei mittleren Drücken von mehr als 2,5 MPa nehmen in dieser Arbeit die protonisch ohmschen Verluste stärker zu als die elektrisch ohmschen Verluste abnehmen, so dass die Gesamtstromdichte abnimmt. Bei Designs mit Massentransportverlusten nehmen die Massentransportverluste ebenfalls mit höherem Druck zu, was sich ebenfalls auf die Leistung auswirkt. Insgesamt haben die Stofftransportverluste jedoch einen geringeren Einfluss auf den optimalen Anpressdruck als die ohmschen Verluste, was einen Unterschied zur Brennstoffzellenforschung ergibt. Für die Brennstoffzelle sind es vornehmlich die Massentransportverluste, die ab einem kritischen Anpressdruck die Leistung reduzieren [111]. In drei Arbeiten wurde der Einfluss von Anpressdruck auf die Leistung von PEM Elektrolyseuren bereits analysiert. Al Shakhshir et al. [90] erhöhten den Anpressdruck in ihrer Zelle von 0,41 MPa auf 1,03 MPa und stellten eine Steigerung der Zelleistung fest, was auch in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Frensch et al. [91] führten Untersuchungen in einem Druckbereich von 0,77 MPa bis 3,45 MPa durch. Ab Drücken höher 2,3 MPa blieb die Zelleistung konstant. Die Autoren stellten fest, dass mit höherem Anpressdruck eine Erhöhung des Membranwiderstandes einhergeht, jedoch war die Erhöhung des Membranwiderstandes ab 2,3 MPa nur so hoch wie die Abnahme der elektrisch ohmschen Verluste. Die Arbeit von Frensch et al. bestätigt einen optimalen Druckbereich von etwa 2,5 MPa. Auch wenn in dieser Arbeit die Leistung ab 2,3 MPa nicht abnahm sollte, um hohe mechanische Spannungen und somit plastische Effekte in der Zelle zu vermeiden, in jedem Falle sollte der Druck nicht deutlich höher als 2,3 MPa liegen. Eine konstante Leistung ab einem Anpressdruck von 2,3 MPa bei Frensch et al. ist damit zu erklären, dass sich die elektrischen Verluste mit dem Druck anders

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

verhalten als in der hier vorliegenden Arbeit. Außerdem wurden die Versuche an extrem kleinen Zellflächen von $2,89 \text{ cm}^2$ durchgeführt, was zu einer besseren Druckverteilung führt und ebenfalls einen Einfluss auf die Abnahme der elektrischen Widerstände mit steigendem Anpressdruck hat. Selamet und Ergoktas [112] analysierten die Auswirkungen von Bolzendrehmomenten auf die Leistung ihrer Zellen und konnten für ein bestimmtes Dichtungsmaterial ein optimales Bolzendrehmoment von 10 Nm ($1,4 \text{ MPa}$) feststellen. Die Autoren begründeten die Abnahme der Leistung mit höherem Bolzendrehmoment mit einer Schädigung der Zellkomponenten. Dies wurde allerdings nicht weiter analysiert. Hier könnte auch eine Überkompression der CCM zu einem Leistungsverlust über einem Anpressdruck von $1,4 \text{ MPa}$ geführt haben. Bei anderem Dichtungsmaterial, jedoch sonst gleichbleibendem Zelldesign, führte das höchste Bolzendrehmoment von etwa 2 MPa bei Selamet und Ergoktas zur besten Zellperformance. Dieser Unterschied ist dadurch zu erklären, dass je nach Dichtungsmaterial der Anpressdruck auf der aktiven Fläche mehr oder weniger durch die Dichtung abgeschwächt wird und außerdem die Druckverteilung unterschiedlich ist. Dies zeigt, dass sich je nach Konstruktion der Zelle, der Anpressdruck auf der aktiven Fläche erheblich ändert und somit auch der durchschnittliche optimale Anpressdruck. Der Druck auf der aktiven Fläche wird maßgeblich durch Dichtung und andere konstruktive Unterschiede beeinflusst. Somit ist es schwierig, die Durchschnittsdrücke aus verschiedenen Zellen bzw. aus verschiedenen Arbeiten miteinander zu vergleichen.

Für die drei hier präsentierten Designs liegt der optimale Anpressdruck bei circa $2,5 \text{ MPa}$. Da hier keine Abschwächung des Druckes durch Dichtungen o.ä. stattgefunden hat, kann dieser Wert gut auf andere Zellen übertragen werden. Es ist trotzdem denkbar, dass sich für andere Designs ein anderer optimaler Anpressdruck ergibt. Dies ist der Fall, wenn sich die elektrischen Verluste mit dem Druck erheblich anders verhalten als in dieser Arbeit oder andere CCMs eingesetzt werden. Für CCMs mit Nafion® 117 kann ein optimaler Anpressdruck von $2,5 \text{ MPa}$ als ein guter Referenzwert herangezogen werden.

5.4 Einfluss von Druckänderungen auf die Zelleistung

Im Gleichgewichtszustand (eine Stunde einfahren sowie anderthalb Stunden Messung der Polarisationskurve) ergibt sich für das Standard Design ein optimaler Anpressdruck von etwa 2,5 MPa. Um den Einfluss der Zeit nach einem Druckwechsel auf die Leistung zu untersuchen, wurden Versuche mit wechselndem Druck durchgeführt.

5.4.1 Einfluss der Zeit bei Druckänderungen

In einem ersten Versuch wurde 10 Minuten nach einem Druckwechsel die Stromdichte bei 2,0 V gemessen. Dafür wurde das Standard Design zunächst mit dem kleinsten Druck von 0,8 MPa belastet und die Zelle eine Stunde lang eingefahren. Das Einfahrprotokoll ist in Anhang A 8 aufgeführt. Anschließend wurde nach jeweils 10 Minuten der nächst höhere Druck angefahren und die Stromdichte sowie die Zellhöhe gemessen. So wurden fünf Druckpunkte hintereinander getestet. Das Ergebnis ist in Abbildung 45 zu sehen.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

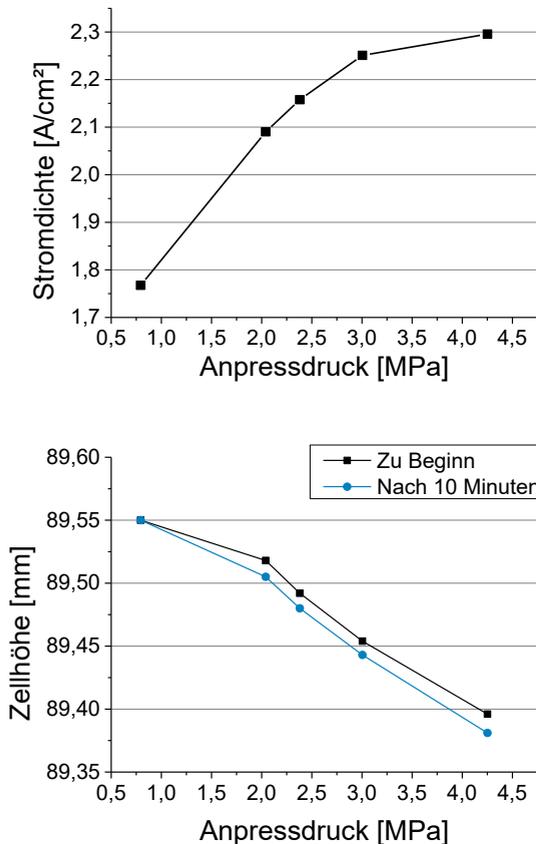


Abbildung 45: Stromdichte bei einer Spannung von 2,0 V für das Standard Design 10 Minuten nach Erhöhung des Drucks (oben) und Zellhöhe direkt nach Erhöhung des Drucks und 10 Minuten danach (unten)

Die Abbildung 45 (oben) zeigt, dass wenn der Druck mit einem zeitlichen Abstand von 10 Minuten geändert wird, der höchste Anpressdruck von 4,25 MPa die höchste Stromdichte von 2,3 A/cm² liefert. Das Ergebnis unterscheidet sich deutlich von dem Ergebnis aus Kapitel 5.3.1, wo die höchste Stromdichte bei einem Anpressdruck von etwa 2,5 MPa ermittelt wurde. In diesem Falle wurde die Zelle bei Bestimmung der Stromdichte bereits seit mehr als 2 Stunden auf dem jeweiligen Anpressdruck gehalten. So zeigt sich, dass die Zeit nachdem die Stromdichte nach einem Druckwechsel gemessen wird, einen Einfluss auf das Ergebnis hat. Betrachtet man die Änderung der Zellhöhe in Abbildung 45 (unten), so sinkt die Zellhöhe mit dem Druck, da die Komponenten komprimiert werden. Die beim Aufbringen des Druckes erreichte Zellhöhe (in schwarz) ändert sich jedoch nochmal über die Zeit, sodass 10 Minuten nach Druckaufbau (in

blau) die Zellhöhe nochmal reduziert vorliegt. Beim höchsten Druck von 4,25 MPa liegen zwischen der Zellhöhe zu Beginn und der Zellhöhe nach 10 Minuten 15 μm .

Der Versuch wurde wiederholt, wobei diesmal jeweils eine Stunde zwischen den Druckpunkten liegt. Das Ergebnis ist in Abbildung 46 dargestellt.

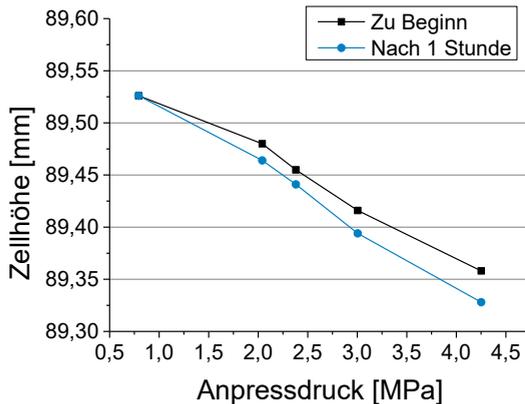


Abbildung 46: Zellhöhe direkt nach Erhöhung des Drucks (in schwarz) und eine Stunde danach (in blau)

In Abbildung 46 ist die Zellhöhe zu sehen, die direkt nach Aufbringen des Druckes bzw. nach einer Stunde vorliegt. Auch hier ändert sich die Zellhöhe nach Aufbringen des Druckes über die Zeit. Nach einer Stunde hat sich die Zellhöhe nach Aufbringen eines Drucks von 4,25 MPa im Vergleich zur Anfangshöhe um weitere 30 μm reduziert. Aus Abbildung 36 und Abbildung 37 ist bekannt, dass sich sowohl die Zellhöhe als auch der Widerstand ohne CCM mit der Zeit ändern. Bei Erhöhung des Drucks von 1 MPa auf 3 MPa konnte hier eine zeitabhängige Änderung der Zellhöhe um 6 μm registriert werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich ohne CCM sowohl bei der Zellhöhe als auch beim elektrischen Widerstand nach 10 Minuten ein Gleichgewicht eingestellt hat. Da sich in diesem Versuch die Zellhöhe nach 10 Minuten noch weiter ändert und die Änderung der Zellhöhe über die Zeit deutlich stärker ist, ist ein großer Teil der zeitabhängigen Änderung der Zellhöhe in diesem Versuch der CCM zuzuschreiben. In Abbildung 17 konnte gezeigt werden, dass der Wassergehalt in der CCM für die zeitabhängige Kompression verantwortlich ist. Offensichtlich kann es bis zu 30 Minuten dauern, bis Wasser aus der Matrix entlassen wird und sich ein neues Kräftegleichgewicht eingestellt hat. Da der Wassergehalt der CCM die Leitfähigkeit und somit die Zelleistung beeinflusst, kann hierin die Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse aus Abbildung 45 und den Ergebnissen aus Abbildung 38 gesehen werden. In Abbildung 45, wo 10 Minuten zwischen jedem

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

Druckpunkt liegen, sind die elektrischen Widerstände bei Messung der Stromdichte bereits konstant. Die protonischen Widerstände befinden sich jedoch noch nicht im Gleichgewicht, da noch weiteres Wasser aus der CCM herausgedrückt wird. Somit ist die Stromdichte für die Drücke von 2,05 MPa bis 4,25 MPa höher als in Abbildung 38, wo sich bereits ein Gleichgewicht eingestellt hat. In diesem Falle hat die CCM noch über die Zeit an Wasser verloren (wie durch die Messung in Abbildung 46 bewiesen) und die Widerstände sind größer.

5.4.2 Zeitkonstanten bis zum Gleichgewichtszustand

Um die Zeit zu bestimmen, die benötigt wird bis sich ein Gleichgewicht nach einem Druckwechsel eingestellt hat, wird die Änderung der Zellhöhe aus dem Versuch in Abbildung 46 nochmal als Funktion der Zeit dargestellt (siehe Abbildung 47). Außerdem wird hier neben der Drucksteigerung auch eine Druckreduktion betrachtet.

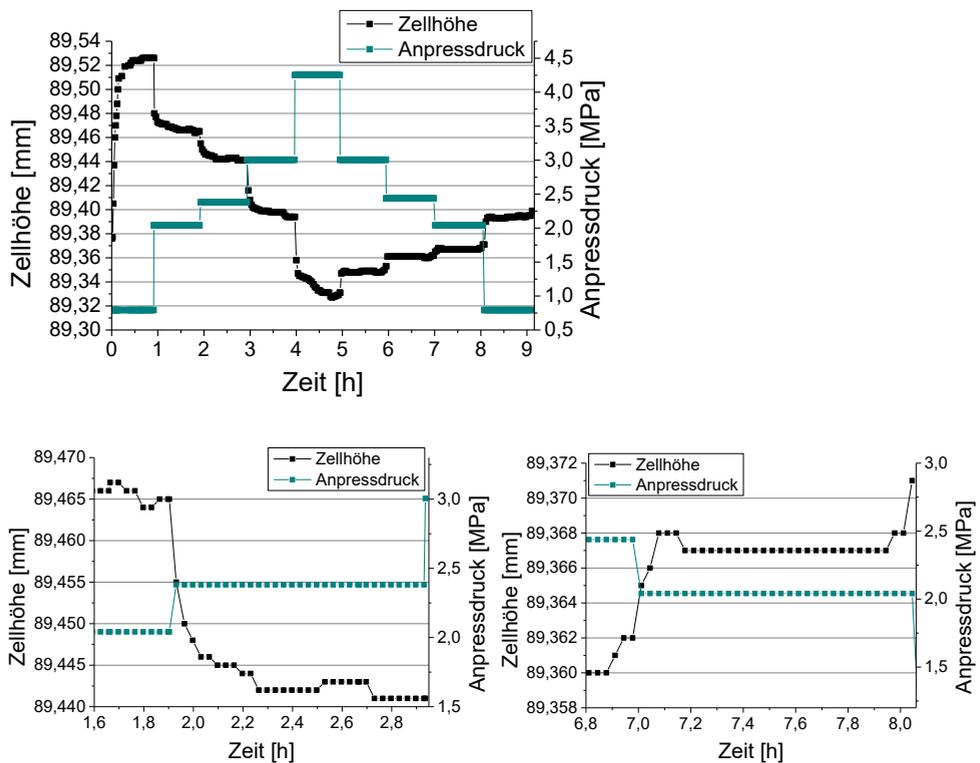


Abbildung 47: Verlauf der Zellhöhe bei Änderung des Anpressdrucks für das Standard Design (oben) und detaillierte Ansicht des Druckwechsels von 2,04 MPa auf 2,38 MPa (unten links) und von 2,38 MPa auf 2,04 MPa (unten rechts)

In Abbildung 47 ist oben zu sehen, dass bei Druckaufbau sowohl die absolute zeitabhängige Änderung der Zellhöhe als auch die Zeit bis zum Gleichgewicht vom Anpressdruck abhängt. Je höher der Druck ist, umso mehr und umso länger ändert sich die Zellhöhe nach einer Druckänderung. Betrachtet man nur die Änderung von 2,04 MPa auf 2,38 MPa in Abbildung 47 (unten links), so ist zu erkennen, dass sich die Zellhöhe um weitere 20 Minuten ändert bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Bei der letzten Druckänderung von 3,06 MPa auf 4,25 MPa beträgt die Zeit bis zum Gleichgewicht 40 Minuten. Die zeitabhängige Änderung der Zellhöhe beträgt bei Druckerhöhung von 2,04 MPa auf 2,38 MPa 13 μm . Im umgekehrten Falle, also wenn der Druck von 2,38 MPa auf 2,04 MPa reduziert wird, ist die Zellhöhe nach 13 Minuten konstant, wie in Abbildung 47 unten rechts zu sehen. Die Änderung der Zellhöhe beträgt in diesem Falle nur 3 μm . Zwar liegt dieser Wert unterhalb der Nachweisgrenze der Presse, jedoch wurde eine geringfügige zeitabhängige Erhöhung der Zellhöhe für jede Druckreduktion festgestellt. Die zeitabhängige Erhöhung der Zellhöhe nach Druckreduktion ist jedoch sehr gering und kann nicht quantifiziert werden. Dieser Effekt ist schon aus Abbildung 18 bekannt. Erhöht man den Druck, so ändert sich die Dicke der Nafion[®]-Probe zeitabhängig. Reduziert man den Druck, so ändert sich die Probendicke kaum noch und das Gleichgewicht ist quasi augenblicklich erreicht. Demnach müsste es für die Bestimmung der Stromdichte nach einem Druckwechsel einen Unterschied machen, ob eine Druckreduktion oder eine Druckerhöhung stattfindet. Ein weiterer Versuch soll diesen Unterschied bestätigen.

5.4.3 Zyklischer Auf- und Abbau des Drucks

In dem in Abbildung 48 dargestellten Versuch wurde der Druck schrittweise zunächst von 5,67 MPa auf 0,79 MPa reduziert und anschließend wieder auf 5,67 MPa erhöht. Jeder Punkt wurde 10 Minuten gehalten und anschließend die Stromdichte bei 2,0 V gemessen. Die Zelle wurde anschließend für 18 Stunden stromlos bei einem Anpressdruck von 5,67 MPa, konstanter Temperatur und bei anhaltendem Wasserfluss gehalten. Anschließend wurde der Versuch wiederholt. Bei dem hier genutzten Zelldesign handelt es sich um das Standard Design. Jedoch wurde auf der Kathodenseite kein Toray-Papier verwendet, sondern ein weiterer Sinterkörper eingelegt. Ziel war es, nur den Einfluss der CCM auf die Druckreduktion und Druckerhöhung zu erfassen. Da sich das Toray-Papier bei hohem Druck stark komprimiert, liegt es bei Druckreduktion mit verringerter Porosität vor, was einen Einfluss auf die Leistung hat. Mit Sinterkörpern auf Anoden- und Kathodenseite, beinhaltet das Design quasi keine kompressiblen Komponenten außer der CCM und der Unterschied in der Stromdichte kann direkt auf die CCM zurückgeführt werden.

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

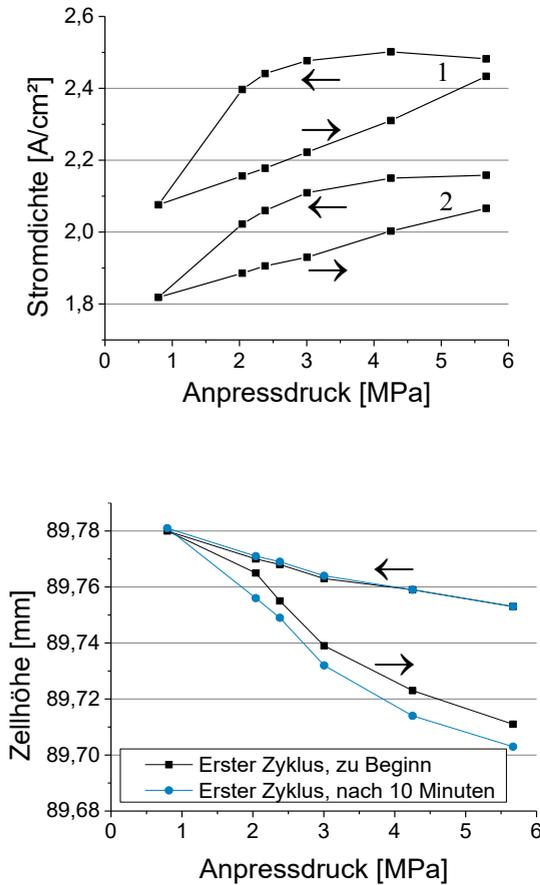


Abbildung 48: Oben: Stromdichte bei einer Spannung 2,0 V für das Standard Design nach einem Druckwechsel. Die Stromdichte wurde 10 Minuten nach Erhöhung bzw. Reduktion des Drucks gemessen. Unten: Zellhöhe direkt nach Erhöhung bzw. Reduktion des Drucks und 10 Minuten danach. Die Pfeile stellen die Richtung dar, in die der Druckwechsel stattgefunden hat

Es ist zu sehen, dass sich der Verlauf der Stromdichte bei Druckreduktion deutlich von dem Verlauf bei Druckerhöhung unterscheidet. Bei Druckreduktion ähnelt die Abhängigkeit zwischen Druck und Stromdichte viel stärker dem charakteristischen Verlauf aus Abbildung 38, wo bereits ein Gleichgewicht besteht. Der optimale Druck liegt hier bei 4,25 MPa wobei bei 3,06 MPa und 5,67 MPa die Stromdichte nur um wenige Prozent geringer ist. Bei Drücken kleiner 3,06 MPa sinkt die Stromdichte mit kleiner werdendem Druck deutlich ab. Bei Druckerhöhung ergibt sich ein quasi linearer Verlauf zwischen Druck und Stromdichte, wobei die Stromdichte mit dem Druck zunimmt. In diesem Falle liegt das Druckoptimum ganz deutlich beim höchsten Anpressdruck von 5,67 MPa, wie bereits in Abbildung 45 zu sehen war. Im

Vergleich zu einem Anpressdruck von 3,06 MPa, ist die Stromdichte bei 5,67 MPa nochmal um 10 % erhöht. Dieser Unterschied im Verlauf zwischen Druckbelastung und Druckentlastung wurde bereits aus dem vorherigen Versuch erwartet. Bei Druckreduktion ist der Wassergehalt der CCM bereits im Gleichgewicht. Bei Druckerhöhung ist das Gleichgewicht jedoch noch nicht erreicht, und der höchste Druck ergibt die höchste Stromdichte da gerade bei hohem Druck noch zu viel Wasser in der CCM vorliegt und die protonischen Verluste gering sind. Erst nach der Zeit, wenn das Wasser die CCM verlässt, steigen die protonischen Verluste an und die Stromdichte sinkt. Auch im zweiten Zyklus ist derselbe Verlauf zu erkennen. So zeigt sich, dass der Effekt reversibel ist und nicht allein durch plastische Verformungen ausgelöst wurde.

Dass sich das Gleichgewicht bei Druckreduktion früher einstellt als bei Druckerhöhung, wird auch aus Abbildung 48 (unten) deutlich. Bei Druckreduktion ändert sich die Zellhöhe nach 10 Minuten nur um 1 - 2 μm , was unterhalb der Nachweisgrenze der Presse liegt. Bei Druckerhöhung sinkt die Zellhöhe jedoch auch nach 10 Minuten noch deutlich ab. Für einen Druck von 5,67 MPa ändert sich die Zellhöhe nach 10 Minuten noch um 8 μm .

Satterfield et al. [68] zeigten, dass der protonische Widerstand der Membran höher ist wenn der Druck reduziert wird als wenn der Druck erhöht wird. In dem in Abbildung 48 gezeigten Versuch ist jedoch die Stromdichte bei Druckreduktion höher als bei Druckerhöhung. Geht man davon aus, dass der Unterschied in der Stromdichte zwischen Druckerhöhung und Druckreduktion hauptsächlich durch die CCM beeinflusst wird, müssten die protonischen Widerstände in dieser Arbeit bei Druckreduktion geringer sein. Somit stimmen die hier gemachten Ergebnisse nicht mit den Ergebnissen von Satterfield et al. überein. Die Autoren warteten jedoch nach jeder Druckänderung nur eine Minute ab bis der Widerstand gemessen wurde. Sie zeigten außerdem, dass der protonische Widerstand nach Druckerhöhung noch mindestens 15 Minuten lang sinkt und nach Druckreduktion noch fällt. Trotzdem bleibt in ihrem Versuch auch nach 15 Minuten der protonische Widerstand höher, wenn der Druck vorher geringer war. Betrachtet man den zweiten Zyklus in Abbildung 48 (oben), so sieht man, dass die Stromdichte im zweiten Zyklus deutlich gegenüber dem ersten Zyklus reduziert ist. Es besteht die Möglichkeit, dass bei den Ergebnissen in dieser Arbeit auch Degradationseffekte eine Rolle spielen, sodass die Stromdichte der Zelle mit der Zeit stetig schlechter wird. Dies würde erklären, warum die Zelle bei Druckerhöhung schlechter läuft als bei Druckreduktion. Betrachtet man die Stromdichte bei 3,1 MPa bei Druckreduktion und bei Druckerhöhung im ersten Zyklus, so liegt der Unterschied bei 10 %. Die Punkte sind jedoch nur in Abständen von 60 Minuten aufgenommen worden. Dass in 60 Minuten eine derart starke Alterung stattgefunden hat ist

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

sehr unwahrscheinlich. An dieser Stelle kann nur mit Sicherheit festgestellt werden, dass es einen Unterschied zwischen Druckreduktion und Druckerhöhung gibt und dieser durch die Änderung der CCM-Höhe über die Zeit ausgelöst wird. Die Änderung der CCM-Höhe hängt mit der Änderung des Wassergehaltes zusammen, welcher wiederum die protonisch ohmschen Verluste beeinflusst.

5.5 Diskussion

Ziel dieses Kapitels war es, den Einfluss des Anpressdrucks auf die CCM mit der Leistung der PEM Elektrolyse zu korrelieren. Da der Anpressdruck auf die CCM abhängig von der Struktur der PTL ist, wurden drei verschiedene Zelldesigns untersucht. Das Standard Design verfügt über die homogenste Druckverteilung und weist bei einem Durchschnittsdruck von 2,8 MPa lokale Anpressdrücke von höchstens 5 MPa auf. Der Druck auf die CCM ist beim Streckmetall Design aufgrund der Fertigungstoleranzen der Streckmetalle extrem schlecht verteilt, sodass absolute Drücke von über 10 MPa herrschen. Durch Einlegen eines Freudenberg-Vlieses auf der Kathodenseite kann der Anpressdruck des Streckmetall Designs homogenisiert werden. Für alle drei Designs nimmt der elektrische Widerstand exponentiell mit dem Anpressdruck ab und liegt bei Drücken von 0,9 - 5,8 MPa zwischen $45 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und $260 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ beim Standard Design und zwischen $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und $95 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ für die anderen beiden Designs. Bei Aufbringen von Druck sinkt der Widerstand noch 10 Minuten mit der Zeit ab, da Setzungen zwischen den Komponenten stattfinden. Die zeitabhängige Reduktion des Widerstandes beträgt bei Druckerhöhung von 1 MPa auf 3 MPa $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ für das Standard Design.

Für alle drei Designs konnte ein optimaler Anpressdruck im Bereich von 2,3 - 2,5 MPa ermittelt werden. Oberhalb dieses Drucks steigt der ohmsche Verlust an. Da in den Widerstandsmessungen gezeigt wurde, dass die elektrisch ohmschen Verluste mit höherem Anpressdruck sinken, kann der Anstieg der ohmschen Verluste auf die protonisch ohmschen Verluste zurückgeführt werden. Ab dem kritischen Anpressdruck von etwa 2,5 MPa ist die Abnahme der protonisch ohmschen Leitfähigkeit höher als der Anstieg der elektrisch ohmschen Leitfähigkeit. Der Anstieg der protonisch ohmschen Verluste ist dabei abhängig vom Durchschnittsdruck auf der CCM, nicht vom absoluten Druck. Bereiche mit niedrigem Druck und Bereiche mit hohem Druck gleichen sich dabei aus. Der optimale Anpressdruck von circa 2,5 MPa ist somit universell anwendbar für Zellen mit CCMs basierend auf Nafion® 117. Bei Designs, deren elektrische Verluste sich signifikant anders mit dem Anpressdruck verhalten als in dieser Arbeit gezeigt (z.B. lineare Abhängigkeit), liegt der Anpressdruck in einem anderen Bereich. Höhere Anpressdrücke sollten jedoch in jedem Falle vermieden werden, da ein Druck von 2,5 MPa bereits im plastischen Bereich der CCM liegt und viskose Vorgänge verstärkt werden.

Ein Anpressdruck von 4,25 MPa führt beim Standard Design zu einer um 10 % reduzierten Leistung im Vergleich zum optimalen Anpressdruck. So ist eine Überkompression nicht nur aus mechanischer Sicht zu vermeiden, sondern kann, je nach Zelle, auch maßgeblich die Zelleistung beeinflussen. Die Elektrolysezelle wird typischerweise trocken und kalt zusammengebaut und verschraubt. Durch die Verschraubung wird die Kompression konstant gehalten. Bei anschließendem Betrieb der Zelle, werden zusätzliche Drücke durch Temperatúrausdehnung und Schwellung eingebracht. Der Schwellendruck der CCM wurde im Rahmen dieser Arbeit in ex-situ Versuchen ermittelt und liegt bei 1 - 1,3 MPa. Um eine Überkompression der CCM zu vermeiden, darf der Anpressdruck der Zelle somit nach der Temperatúrausdehnung höchstens 1,2 MPa betragen.

Der dynamische Betrieb der Elektrolysezelle führt dazu, dass Differenzdruck auf- und abgebaut wird. Somit kann sich auch der Anpressdruck auf die CCM im Betrieb ändern. In den ex-situ Versuchen wurde gezeigt, dass die Kompression der CCM nicht augenblicklich konstant ist, sondern eine gewisse Zeit vergehen muss bis das Wasser aus der Polymermatrix ausgetreten ist. Um zu analysieren ob die Zeit nach einer Druckänderung tatsächlich einen Einfluss auf die Zelleistung hat, wurde die Stromdichte einer Zelle 10 Minuten nach einer Druckerhöhung mit der Stromdichte einer Zelle verglichen, die bereits mindestens 2 Stunden bei dem jeweiligen Anpressdruck betrieben wurde. Der Verlauf der Stromdichte mit dem Anpressdruck unterscheidet sich in diesen beiden Fällen signifikant voneinander. Wenn die Stromdichte 10 Minuten nach einer Druckerhöhung gemessen wird, führt der höchste Anpressdruck von 5,67 MPa deutlich zu der höchsten Stromdichte. Wenn die Stromdichte etwa 2 Stunden nach einstellen des Anpressdrucks gemessen wird, führt ein Anpressdruck von 2,5 MPa zur höchsten Stromdichte. Es wurde gezeigt, dass je höher der Druck ist umso mehr Wasser verlässt die CCM und umso länger dauert es bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Wird eine Messung nach 10 Minuten durchgeführt, so befindet sich die CCM bei niedrigen Anpressdrücken schon näher am Gleichgewicht als die CCM bei hohen Drücken. Dies führt dazu, dass sich bei der Messung nach 10 Minuten der optimale Druck in Richtung hoher Drücke verschiebt. Wird einige Zeit gewartet bis die Stromdichte gemessen wird, so fällt die Stromdichte für hohe Drücke besonders stark ab und es ergibt sich ein Optimum bei etwa 2,5 MPa.

Wird die Stromdichte 10 Minuten nach einem Druckwechsel gemessen, kann außerdem ein Unterschied zwischen Druckerhöhung und Druckreduktion festgestellt werden. Die höchste Stromdichte liegt bei Druckreduktion bei einem Anpressdruck von 4,25 MPa vor. Bei Druckerhöhung verschiebt sich der optimale Anpressdruck deutlich zum höchsten Anpressdruck von 5,67 MPa. Dies kann auf eine Beobachtung aus dem vorangegangenen Kapitel zurückgeführt werden. Bei Druckreduktion bei 80 °C

5 Einfluss von Anpressdruck und Druckänderungen auf die Zelleistung

ändert sich die Höhe der CCM mit der Zeit nicht mehr, sondern ist augenblicklich konstant. Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit daran, dass kein Wasser bzw. wenig Wasser in die CCM nachfließt. Bei Druckerhöhung ändert sich die Höhe der CCM jedoch über die Zeit. Hier verlässt Wasser die CCM zeitverzögert. Demnach ist der protonische Widerstand bei Druckerhöhung noch nicht im Gleichgewicht, sondern ändert sich noch über die Zeit. Deshalb liegt in diesem Falle das Optimum beim höchsten Druck.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften der CCM einen Einfluss auf die Zelleistung nehmen. Die Kompression der CCM beeinflusst die protonischen Verluste und ist maßgeblich dafür verantwortlich, mit welchem optimalen Anpressdruck die Zelle betrieben werden sollte. Bei einem Druckwechsel sollte außerdem beachtet werden, dass bis zu 40 Minuten vergehen kann bis sich ein Gleichgewicht im Wasserhaushalt der CCM eingestellt hat und die Stromdichte konstant ist.

6 Einfluss von Spannungsrelaxation auf die Zelleistung

In Kapitel 4.4 wurde gezeigt, dass eine CCM, die bei 80 °C mit einem Druck belastet wird, diesen Druck über die Zeit abbaut. Dieser Effekt wird Spannungsrelaxation genannt und ist eine typische Eigenschaft viskoelastischer Materialien. Da der Anpressdruck einen wesentlichen Einfluss auf die Zelleistung hat, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, soll in diesem Kapitel geprüft werden, ob Spannungsrelaxation in der Zelle auftritt und ob der Abbau des Drucks über die Zeit einen Einfluss auf die Zelleistung hat.

6.1 Ermittlung von Temperaturdehnung und Schwelldruck

Bei den in-situ Spannungsrelaxationsversuchen wurde die Zelle mit einem Anfangsdruck belastet und der Weg für diesen Druck wurde konstant gehalten. Anschließend wurde die Zelle aufgeheizt und es wurde Wasser eingeleitet, sodass sich der Druck durch Temperatursausdehnung und Schwellung erhöht. Um eine Elektrolysezelle im optimalen Anpressdruck zu betreiben, muss somit der anfängliche Druck, der über die Schrauben eingebracht wird, geringer sein als der optimale Anpressdruck. Um den Druck durch Schwellen und Temperaturdehnung zu ermitteln, wurden die verschiedenen Zelldesigns mit einem Anfangsdruck von 1 MPa belastet. Exemplarisch ist dieser Versuch für das Standard Design in Abbildung 49 zu sehen.

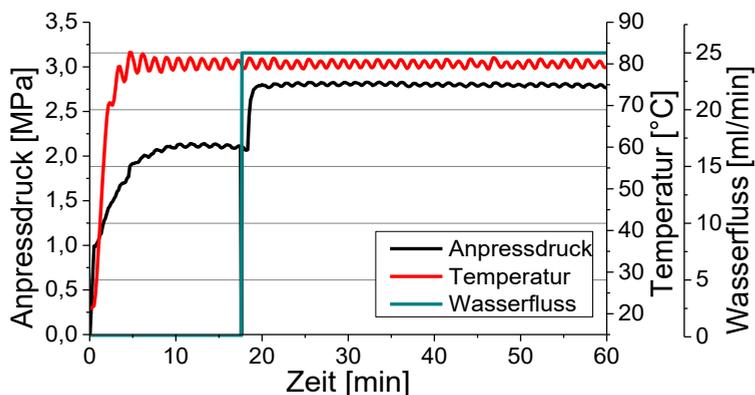


Abbildung 49: Änderung des Anpressdrucks durch Temperaturdehnung und Schwelldruck für das Standard Design. Die Zelle wurde mit einem Anfangsdruck von 1 MPa belastet und die Kompression anschließend konstant gehalten. Dann wurde die Zelle auf 80 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Solltemperatur in Minute 18 wurde die Zelle mit Wasser geflutet

Nachdem der Anfangsdruck aufgebracht war, wurde die Zelle auf 80 °C geheizt. Der Druck, der durch das Aufheizen der Zelle eingebracht wurde, beträgt 1,1 MPa für das Standard Design, wie in der Abbildung zu sehen. Die Druckerhöhung aufgrund von Temperaturendehnungen für das Streckmetall Design und für das Freudenberg Design liegen bei 1,5 MPa und sind somit höher. Nach 18 Minuten wurde das Wasser in die Zelle gepumpt und die CCM begann anzuschwellen. Der Druck durch das Schwellen der CCM beträgt hier 0,7 MPa, wurde jedoch in weiteren Versuchen höher ermittelt (siehe unten). Ausgehend von einem Schwelldruck von 0,7 MPa wird 1,8 MPa Anpressdruck für das Standard Design bzw. 2,2 MPa Anpressdruck für das Streckmetall Design durch Schwellen und Temperaturdehnung generiert. Um in der Zelle einen optimalen Anpressdruck von 2,5 MPa zu erreichen, muss der anfängliche Anpressdruck für das Standard Design etwa 1 MPa und für das Streckmetall Design 0,5 MPa betragen.

Der hier in-situ ermittelte Schwelldruck der CCM für das Standard Design ist geringer als der ex-situ ermittelte Schwelldruck von 1 - 1,3 MPa (+/- 0,2 MPa) bei Vordrücken von 0,2 - 2,2 MPa. Es konnte gezeigt werden, dass die Einbausituation der CCM eine große Rolle bei der Ermittlung des Schwelldrucks spielt. So zeigten Proben, die an einer Relaxation gehindert wurden, deutlich höhere Schwelldrücke. Im Falle des in-situ Versuchs war die Fläche der CCM viel größer (314 mm² ex-situ im Vergleich zu 1764 mm² in-situ) und der Anpressdruck wurde nicht homogen über die gesamte Fläche verteilt. Außerdem wurde die CCM anders angeströmt. Die wahrscheinlichste Ursache für den geringeren Schwelldruck in Abbildung 49 ist jedoch, dass der Schwelldruck allgemein starken Schwankungen unterliegt. Diese Vermutung wird dadurch begründet, dass im weiteren Verlauf der Arbeit auch in-situ höhere Schwelldrücke festgestellt werden konnten. Generell konnte der Schwelldruck im ex-situ Versuch nur mit einer Genauigkeit von +/- 0,2 MPa ermittelt werden. Bei niedrigem Vordruck liegt auch der Schwelldruck beim ex-situ Versuch somit minimal bei 0,8 MPa. Innerhalb der in-situ Messungen ergeben sich ebenfalls Schwankungen des Anpressdrucks. Aufgrund der inhomogenen Druckverteilung unterscheidet sich die Einbausituation in jeden Versuch und eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist schwer zu erreichen. Geht man davon aus, dass auch im in-situ Versuch Abweichungen von +/- 0,2 MPa entstehen, so liegt der Schwelldruck aus Abbildung 49 innerhalb des Fehlers.

6.2 Spannungsrelaxation im Standard Design

Im Spannungsrelaxationsversuch wurde die Zelle mit dem Standard Design zunächst mit 1 MPa Vordruck belastet. Der Weg wurde konstant gehalten und die Zelle wurde anschließend aufgeheizt und Wasser wurde eingeleitet. Wie in Abbildung 50 zu sehen, steigt der Druck daraufhin auf 3 MPa an. Ausgehend

6 Einfluss von Spannungsrelaxation auf die Zelleistung

davon, dass die Temperaturdehnung für das Standard Design konstant ist, wie aus Abbildung 49 ermittelt wurde, muss der Schwellendruck in diesem Versuch ungefähr 0,9 MPa betragen.

Innerhalb der ersten 12 Stunden sinkt der Druck um 0,83 MPa. Die Stromdichte fällt in den ersten 12 Stunden ebenfalls ab. Die anfängliche Stromdichte bei einer konstanten Spannung von 2,0 V beträgt 2,2 A/cm². Die Stromdichte fällt in den ersten 12 Stunden auf 1,98 A/cm² also um 9 %. Anschließend wurde der Strom in Punkt 1 manuell ausgeschaltet. In den darauffolgenden 24 Stunden fällt der Druck um weitere 0,62 MPa ab. Bei Wiedereinsetzen der Stromdichte in Punkt 2 beträgt sie nur noch 1,3 A/cm². Somit hat auch ohne Stromfluss eine Leistungsdegradation stattgefunden. Im weiteren Verlauf fallen Stromdichte und Druck weiter ab. In Punkt 3 wurde der Druck manuell von 1,2 MPa auf den Anfangsdruck von etwa 3 MPa erhöht. Die Stromdichte steigt dabei von 0,95 A/cm² auf 1,2 A/cm². Somit zeigt sich, dass ein wesentlicher Teil der Degradation seine Ursache im Abfall des Anpressdrucks über die Zeit hat. Die Gesamtdegradation beträgt in 62 Stunden 55 %. Davon sind 21 % auf die Spannungsrelaxation und somit auf einen mechanischen Effekt zurückzuführen.

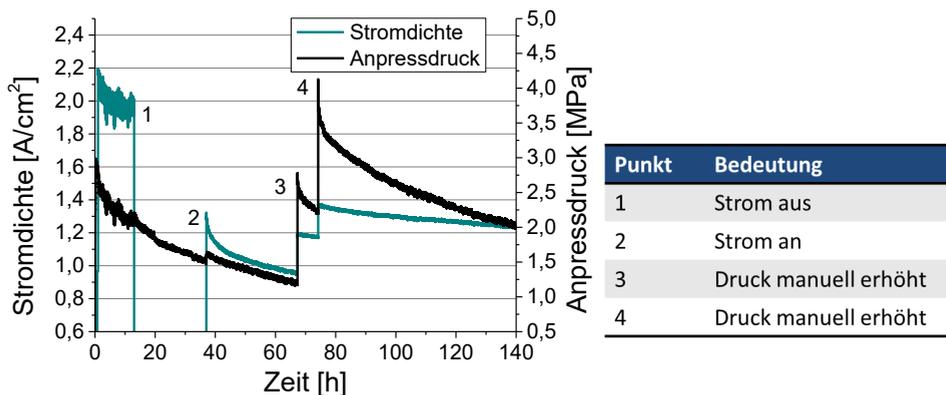


Abbildung 50: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei 2,0 V für das Standard Design. Die Zelle wurde mit einem Anfangsdruck von 1 MPa belastet und die Kompression konstant gehalten. Anschließend wurde die Zelle aufgeheizt und mit Wasser geflutet. Die Zahlen in der Abbildung stehen für manuelle Änderungen in der Messung, wie in der Tabelle rechts beschrieben

In Punkt 4 wurde der Druck ein zweites Mal manuell erhöht. Die Stromdichte steigt auch bei einer Erhöhung des Drucks von 2,4 MPa auf 4,2 MPa um 17 % auf 1,4 A/cm² an. Dies ist überraschend, denn bei der Bestimmung des optimalen Anpressdruckes wurde festgestellt, dass ein Anpressdruck von über 3 MPa die Stromdichte reduziert und nicht erhöht. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass es einige Zeit braucht bis das Wasser die CCM verlässt und die Stromdichte direkt nach Aufbringen des Druckes dadurch erstmal

höher ist. Erst nach einiger Zeit nimmt die Stromdichte mit Reduktion des Wassergehaltes ab. Da der Weg und nicht der Druck konstant gehalten wurden ist unklar, ob sich die Stromdichte bei konstantem Druck über die Zeit noch reduziert hätte. So fallen nach der zweiten Druckerhöhung Druck und Stromdichte weiter ab.

In einem weiteren Relaxationsversuch wurde untersucht, welchen Einfluss eine manuelle Druckreduktion auf die Stromdichte hat. Der Versuch ist in Abbildung 51 dargestellt. Nach einem Druckabfall von etwa 80 Minuten, was in Abbildung 51 nicht dargestellt ist, wurde in Minute 88 der Druck manuell von 2,1 MPa auf 1,6 MPa reduziert. Die Stromdichte folgt dem Druck und fällt von 1,52 A/cm² auf 1,46 A/cm². Fünf Stunden später wurde der Druck auf 4,6 MPa erhöht. Mit dieser Druckerhöhung geht eine Erhöhung der Stromdichte um 12 % einher. Mit der nächsten manuellen Druckreduktion reduziert sich die Stromdichte erneut.

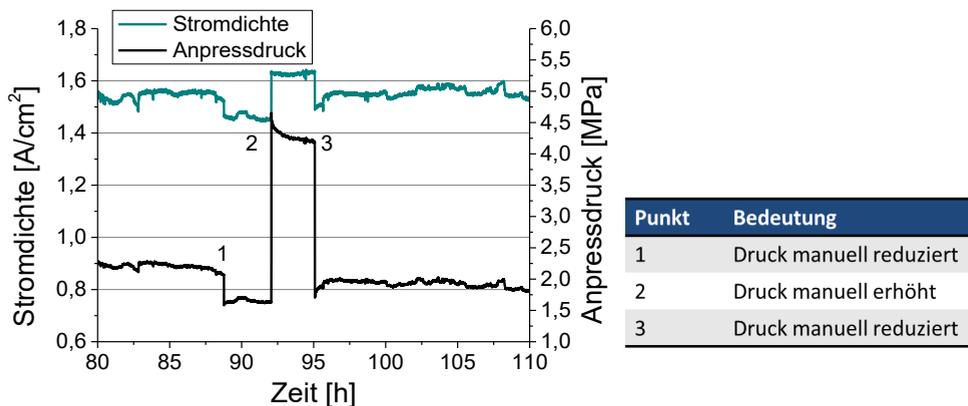


Abbildung 51: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei 2,0 V für das Standard Design mit Druckreduktion. Die Zahlen in der Abbildung stehen für manuelle Änderungen in der Messung, wie in der Tabelle rechts beschrieben

Der Versuch in Abbildung 51 zeigt somit, dass auch im umgekehrten Fall der Druckreduktion der Anpressdruck und die Stromdichte in Korrelation stehen. Der Anpressdruck sollte somit zwingend reguliert werden.

In Kapitel 4.4 wurde gezeigt, dass die CCM bei Spannungsrelaxation ein Gleichgewicht nach spätestens zwei Stunden erreicht. In den hier gezeigten Relaxationsversuchen fällt der Druck jedoch deutlich langsamer ab. Außerdem liegt die Relaxation über der in dem ex-situ Versuch ermittelten Relaxation von 0,9 MPa. Die ersten 24 Stunden des Relaxationsversuchs aus Abbildung 50 sind deshalb in Abbildung 52

6 Einfluss von Spannungsrelaxation auf die Zelleistung

dargestellt. Der Versuch wurde außerdem über 24 Stunden ohne CCM wiederholt. Wie zu sehen ist, fällt der Druck über die Zeit ab, auch wenn keine CCM eingelegt ist (Abbildung 52, Kurve in grau). Die Zelle relaxiert somit, obwohl keine weiteren viskoelastischen Materialien vorhanden sind. Eine deutlich verlangsamte Relaxation ergibt sich, wenn zusätzlich keine gesinterte CCM und kein Toray-Papier eingelegt sind (Kurve in grün). Somit ist, neben der CCM, ein Großteil der Relaxation dem Toray-Papier und der gesinterten PTL zuzuordnen. Auch der Druckaufnehmer, welcher auf der Zelle platziert ist um die Änderung des Drucks aufzuzeichnen, verliert über die Zeit an Druck (Kurve in blau).

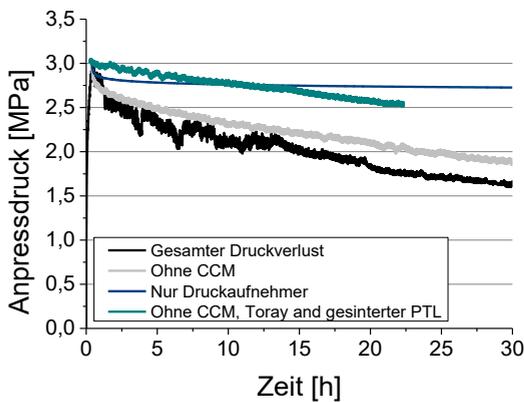


Abbildung 52: Änderung des Anpressdrucks des Standard Designs für verschiedene Zellzusammensetzungen bzw. Druckverlust des Druckaufnehmers über die Zeit bei einem Anfangsdruck von 3 MPa

Um den Anteil der CCM am gesamten Druckverlust zu ermitteln, wurde die Differenz zwischen dem Druckverlust mit CCM und ohne CCM in Abbildung 53 aufgetragen.

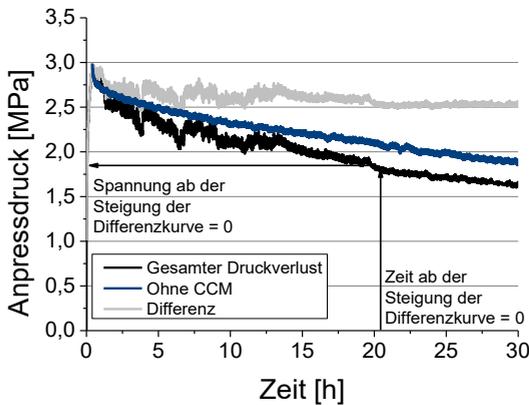


Abbildung 53: Einfluss der CCM auf den gesamten Druckverlust. Die graue Kurve wurde aus der Differenz zwischen dem Druckverlust des Standard Designs (in schwarz) und dem Druckverlust des Standard Designs ohne CCM (in blau) ermittelt. Der Zeitpunkt, ab dem die Differenzkurve nicht mehr fällt, ist der Zeitpunkt, an dem die CCM keinen Anteil mehr am Druckverlust hat

Nach 21 Stunden ist die Steigung der Differenzkurve 0, was bedeutet, dass der gesamte Druckverlust und der Druckverlust ohne CCM dieselbe Steigung aufweisen. Ab diesem Zeitpunkt hat deshalb die CCM keinen Anteil mehr am Druckverlust und die Relaxation wird nur noch durch die anderen Komponenten ausgelöst. Ab dem Punkt, an dem die CCM aufhört zu Relaxieren ist der Anpressdruck in der Zelle auf 1,8 MPa abgefallen. Das bedeutet, die CCM erreicht ihr Gleichgewicht bei 1,8 MPa. Die Relaxation der CCM beträgt somit 1,15 MPa. Die in-situ Versuche zeigen eine Spannungsrelaxation von 0,9 MPa +/- 0,2 MPa bei einem Anfangsdruck von 3,2 MPa. Somit konnten vergleichbare Ergebnisse im in-situ und ex-situ Versuch erzielt werden.

6.3 Spannungsrelaxation im Streckmetall Design

Der Spannungsrelaxationsversuch, wie in Abbildung 50 gezeigt, wurde für das Streckmetall Design wiederholt. Da nicht genug Streckmetall-Proben zur Verfügung standen wurden Streckmetalle aus den vorausgegangenen Versuchen genutzt. Somit sind die hier genutzten Streckmetalle schon deutlich stärker passiviert, wodurch die Stromdichten in diesem Versuch nicht mit den Stromdichten aus den vorherigen Versuchen vergleichbar sind. Das Ergebnis des Relaxationsversuchs ist in Abbildung 54 dargestellt.

6 Einfluss von Spannungsrelaxation auf die Zelleistung

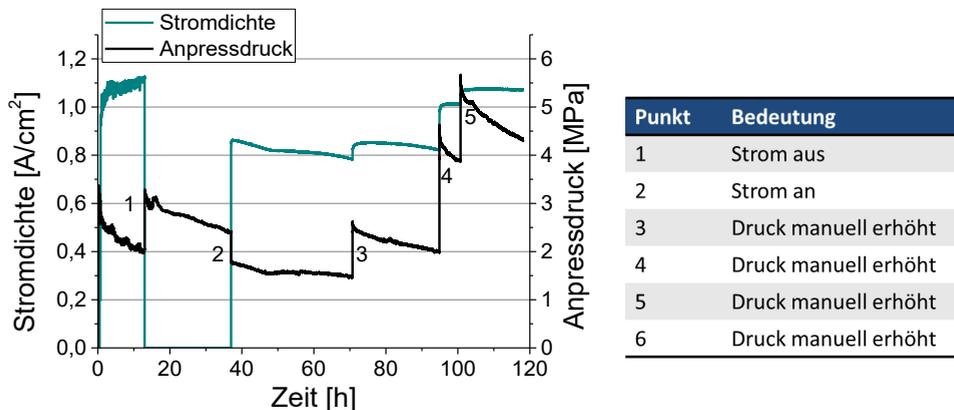


Abbildung 54: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei 2,0 V für das Streckmetall Design. Die Zelle wurde mit einem Anfangsdruck von 0,5 MPa belastet und die Kompression konstant gehalten. Dann wurde die Zelle aufgeheizt und mit Wasser geflutet. Die Zahlen in der Abbildung stehen für manuelle Änderungen in der Messung, wie in der Tabelle rechts beschrieben

Die Zelle wurde mit einem Anfangsdruck von 0,5 MPa belastet und anschließend aufgeheizt und mit Wasser geflutet. Der Druck steigt daraufhin auf 3,15 MPa. Bei einer durch die Temperaturoausdehnung verursachten Druckzunahme der Zelle von 1,5 MPa liegt der Schwelldruck somit bei 1,15 MPa. In den ersten 12 Stunden nimmt der Druck deutlich ab und beträgt in Punkt 1 nur noch 2,05 MPa. Gleichzeitig steigt die Stromdichte in der Zelle um 15 % an. Nach 12 Stunden wurde der Strom abgeschaltet. Gleichzeitig steigt der Druck augenblicklich auf 3,1 MPa. In weiteren 24 Stunden sinkt der Anpressdruck auf 2,41 MPa ab. Durch Einschalten des Stroms sinkt der Druck wieder sprunghaft um 0,42 MPa auf 1,99 MPa. Die Stromdichte beträgt nach dem Einschalten nur noch 0,86 A/cm². Von Punkt 2 bis Punkt 3 fallen Druck und Stromdichte weiter ab. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kurven den gleichen Verlauf haben. Es liegt wieder nahe, dass ein Teil der Degradation auf den durch die Spannungsrelaxation bedingten Druckverlust zurückzuführen ist. In Punkt 3, 4 und 5 wurde der Anpressdruck der Zelle mit der Presse manuell erhöht. Bei der ersten Druckerhöhung steigt der Druck von 1,47 MPa auf 2,63 MPa an, wobei sich die Stromdichte von 0,78 A/cm² auf 0,85 A/cm² erhöht. Dies beweist, dass die Verringerung der Stromdichte über die Zeit teilweise durch den Verlust des Anpressdrucks erklärt werden kann. Die Degradation in den ersten 64 Stunden beträgt bis zu 23 %. Mehr als 32 % der Gesamtdegradation sind der Spannungsrelaxation zuzuschreiben. Da der Anfangsdruck durch die Druckerhöhung in Punkt 3 nicht erreicht werden konnte, ist der genaue Anteil nicht zu bestimmen.

Die Spannungsrelaxation dieses Designs liegt höher als beim Standard Design. In den ersten 12 Stunden fällt der Druck hier um 1,1 MPa, beim Standard Design nur um 0,83 MPa. Nach dem Versuch konnte

deutlich die Struktur des Streckmetalls in der CCM erkannt werden, wie im Anhang in Abbildung A 18 zu sehen. Die CCM hat in diesem Versuch die Möglichkeit auch in die Streckmetall-Poren einzudringen, wohingegen beim Standard Design nur eine Bewegung seitlich aus der Zelle möglich ist. Dies erklärt die höhere Relaxation bei diesem Design. Trotz höherer Relaxation des Streckmetall Designs, ist die Degradation beim Standard Design höher. Dies liegt daran, dass beim Standard Design neue Komponenten eingelegt wurden, wohingegen beim Streckmetall Design bereits gebrauchte Streckmetalle verwendet wurden, wie oben beschrieben. Dadurch ergibt sich für das Standard Design eine höhere chemische Degradation (durch den überlagerten Passivierungsprozess der Komponenten) als für das Streckmetall Design.

Nach Erhöhung des Drucks auf 5,5 MPa in Punkt 5, kann die anfängliche Stromdichte von 1 A/cm^2 wieder erreicht werden. Auch hier führt eine Erhöhung des Drucks über das Optimum hinaus zu einer verbesserten Leistung. Der optimale Anpressdruck ist somit abhängig von den Betriebsbedingungen, wie bereits in vorangegangenen Experimenten gezeigt.

Beim Ausschalten und Einschalten des Stroms zeigt sich beim Streckmetall Design ein plötzlicher Druckanstieg bzw. Abfall. Dies kann für das Freudenberg Design in Anhang A 19 ebenfalls beobachtet werden. Das Standard Design zeigt jedoch keinen plötzlichen Druckanstieg, wenn der Strom ausgeschaltet wird. Um diesen Effekt weiter zu studieren, wurde ein Versuch mit dem Streckmetall Design bei wechselnder Spannung durchgeführt. Hier wurde die Spannung stündlich zwischen 2,0 V und 0 V variiert. Die Änderung der Stromdichte sowie des Anpressdrucks über die Zeit sind in Abbildung 55 zu sehen.

6 Einfluss von Spannungsrelaxation auf die Zelleistung

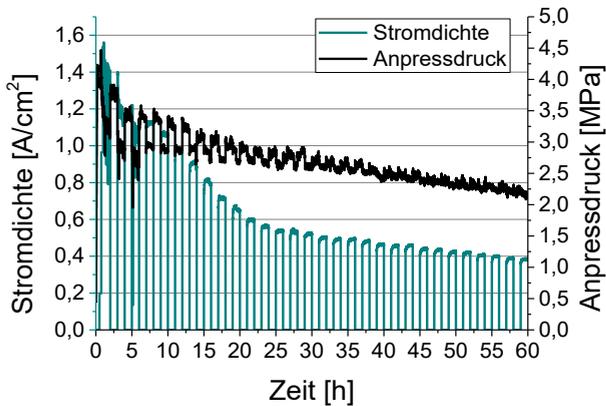


Abbildung 55: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei wechselnder Spannung (2,0 V und 0 V) für das Streckmetall Design

Wie auch schon im Relaxationsversuch zu sehen, steigt der Druck beim Ausschalten des Stroms bzw. der Spannung sprunghaft an. Umgekehrt sinkt der Druck sprunghaft, wenn wieder Strom fließt. Aus Abbildung 55 wird deutlich, dass der Druckanstieg/die Druckreduktion abhängig von der Stromdichte sind. Je höher die Stromdichte ist, umso stärker fällt bzw. steigt der Druck. Bei Stromdichten von kleiner $0,5 \text{ A/cm}^2$ ist kaum eine Änderung des Drucks auszumachen. Eine mögliche Ursache für die Drucksprünge ist, dass die CCM während der elektrochemischen Reaktion austrocknet, da durch die Reaktion Wasser entzogen wird, wie von Millet et al. [108] beschrieben und in Kapitel 5.3.2 diskutiert. Wird die Reaktion unterbrochen, so kann die CCM wieder mehr Wasser aufnehmen. Durch das Schwellen steigt dann der Anpressdruck sprunghaft an. Umgekehrt sinkt der Druck in der Zelle, wenn die Reaktion wieder in Gang kommt. Beim Streckmetall Design ist die CCM ohnehin unterversorgt, was an den Massentransportverlusten bei bereits kleinen Spannungen von $1,8 \text{ V}$ deutlich wird. Hier führen hohe Stromdichten zu einer zusätzlichen Dehydrierung, was als Drucksprung sichtbar wird. Beim Standard Design tritt dieser Effekt nicht auf, da die CCM ausreichend mit Wasser versorgt wird.

Beim Streckmetall Design sinkt der Anpressdruck sprunghaft, wenn ein Strom $> 0,5 \text{ A/cm}^2$ beginnt zu fließen (Abbildung 55). In einem weiteren Versuch wurde die Stromdichte zwischen $1,13 \text{ A/cm}^2$ und 0 A/cm^2 variiert. Zusätzlich wurde hier noch der ohmsche Verlust durch EIS Messungen bestimmt.

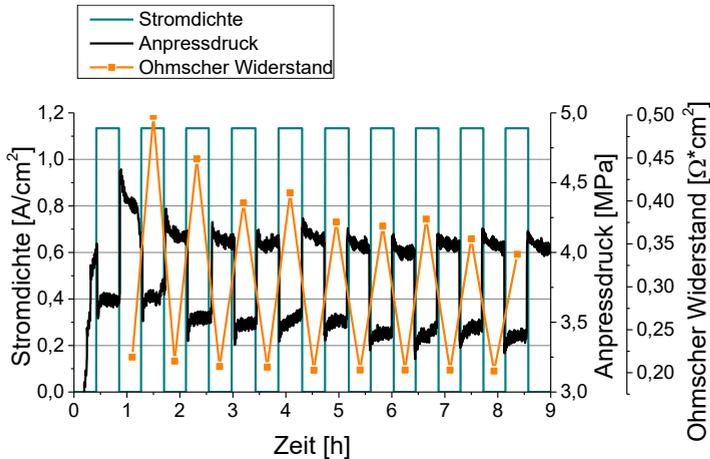


Abbildung 56: Änderung des Anpressdrucks und des ohmschen Widerstands bei wechselnder Stromdichte ($1,13 \text{ A/cm}^2$ und 0 A/cm^2) für das Streckmetall Design. Der ohmsche Widerstand wurde durch EIS bestimmt

Bei Variation der Stromdichte zwischen $1,13 \text{ A/cm}^2$ und 0 A/cm^2 ergibt sich eine Änderung im Anpressdruck von $0,7 \text{ MPa}$, wie in Abbildung 56 zu sehen. Bei eingeschaltetem Strom steigen außerdem die ohmschen Widerstände sprunghaft an. Der Anstieg der ohmschen Widerstände bei Stromfluss kann teilweise dadurch erklärt werden, dass der Anpressdruck geringer wird. Aus den Widerstandsmessungen konnte gezeigt werden, dass sich der elektrische Widerstand bei Reduktion des Drucks von 4 MPa auf 3 MPa nur um $0,01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erhöht. Die Ergebnisse in Abbildung 56 zeigen jedoch Änderungen in den ohmschen Verlusten von $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die steigenden ohmschen Verluste beim Einschalten der Zelle können somit nicht nur mit einem geringeren Anpressdruck und dadurch einhergehenden höheren elektrischen Verlusten verbunden sein. Der protonisch ohmsche Verlust muss sich ebenfalls erhöht haben. Dies deutet auf einen geringeren Wassergehalt in der CCM hin. Dieses Ergebnis stützt die Hypothese, dass sich der Wassergehalt der CCM bei hohen Stromdichten verringert. Wird die Reaktion gestoppt, so kann die CCM wieder mehr Wasser aufnehmen und der Anpressdruck steigt. Im Spannungsrelaxationsversuch mit dem Streckmetall Design betrug der Schwelldruck $1,15 \text{ MPa}$. Bei Einsetzen der Stromdichte von $1,13 \text{ A/cm}^2$ reduziert sich der Schwelldruck um $0,7 \text{ MPa}$. Wenn sich der Schwelldruck analog zum Wassergehalt verhält, müssten 80% des Wassers die CCM verlassen haben.

6 Einfluss von Spannungsrelaxation auf die Zelleistung

6.4 Diskussion

In Kapitel 5.3 konnte gezeigt werden, dass die Leistung von PEM Elektrolyseuren unterhalb eines Anpressdrucks von 2,5 MPa mit sinkendem Druck abnimmt. Bei Spannungsrelaxation in der Zelle droht somit ein Verlust von Anpressdruck und damit ein Verlust von Zelleffizienz. Da bekannt ist, dass die CCM bei konstanter Dehnung relaxiert, wurde in diesem Kapitel der Einfluss der Spannungsrelaxation auf die Leistung von zwei Zelldesigns mit unterschiedlich ausgeprägter Wasserversorgung untersucht.

Um den optimalen Anpressdruck von etwa 2,5 MPa in der Zelle zu erreichen, muss zunächst ein kleinerer Druck aufgegeben werden. Zusätzlicher Druck wird durch Temperaturdehnung und Schwellung in die Zelle eingebracht. Der Druckanstieg des Standard Designs durch Temperaturdehnung liegt bei 1,1 MPa, des Streckmetall Designs bei 1,5 MPa. Der in-situ gemessene Schwelldruck liegt bei 0,7 MPa - 1,15 MPa. Generell schwankt der Schwelldruck stark, da er sehr sensitiv auf die Einbausituation der CCM reagiert. In diesem Versuch hatte die CCM die Möglichkeit zu relaxieren, da sie seitlich nicht durch Dichtungen o.ä. beschränkt wurde. Somit ist der Schwelldruck verhältnismäßig gering. Bei anderen Zelldesigns mit Dichtung muss von einem höheren Schwelldruck ausgegangen werden. Einen weiteren Einfluss auf den Schwelldruck stellt die Stromdichte dar. Für Zellen mit Massentransporthemmungen reduziert sich der Wassergehalt der CCM bei Stromdichten $> 0,5 \text{ A/cm}^2$ und der Schwelldruck nimmt ab. Zwischen einer Stromdichte von $1,13 \text{ A/cm}^2$ und 0 A/cm^2 liegt der Unterschied im Schwelldruck bei 0,7 MPa.

Sowohl das Standard Design als auch das Streckmetall Design zeigen eine Abnahme des Anpressdrucks über die Zeit. Dieser Anpressdruck kann teilweise der CCM zugeordnet werden, wobei auch die anderen Komponenten eine Spannungsrelaxation zeigen. Diese Relaxation der anderen Zellkomponenten ist nicht zwangsweise für andere Zelldesigns zu erwarten, ein Teil der Relaxation wurde beispielsweise durch die Messeinrichtung selbst verursacht. Die Komponente, die definitiv für alle Zellen eine Relaxation zeigt, ist die CCM. Die Relaxation der CCM beträgt für das Standard Design 1,15 MPa und ist nach 21 Stunden erreicht. Für das Streckmetall Design ist die Relaxation erhöht, da die Möglichkeit besteht in die Streckmetallstruktur einzudringen.

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit zwischen Anpressdruck und Stromdichte. Wird die Kompression der Zellen konstant gehalten, nehmen aufgrund der Spannungsrelaxation der CCM der Anpressdruck und damit verbunden auch die Stromdichte über die Zeit ab. Die Reduktion der Stromdichte kann teilweise durch eine manuelle Erhöhung des Anpressdrucks wiederhergestellt werden. Für das Standard Design beträgt der Anteil der mechanischen Degradation an der Gesamtdegradation 21 %. Ein mechanischer Einfluss auf die Degradation von PEM Elektrolysezellen wurde in der Literatur bisher

vernachlässigt. Diese Arbeit zeigt jedoch, dass mechanische Effekte durchaus zur Degradation von Elektrolysezellen beitragen können.

Um eine Relaxation der CCM zu vermeiden sollte eine PTL-Struktur gewählt werden, in die die CCM nicht eindringen kann, wie beispielsweise der Titan-Sinterkörper im Standard Design. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Nutzung von Titan-Vliesmaterialien, die ebenfalls Poren $< 0,15$ mm aufweisen. Außerdem kann durch das Design der Zelle die CCM mehr oder weniger gut an der Relaxation gehindert werden. So können Dichtungen die CCM in Position halten.

7 Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung

Ein weiterer viskoser Effekt, dessen Einfluss auf die Zelleistung analysiert werden soll, ist das Kriechen. In Kapitel 4.5 wurde gezeigt, dass es in PTLs mit Poren $> 0,15$ mm zu Kriechphänomenen kommen kann. Daher ist davon auszugehen, dass es beim Streckmetall Design zu einem Kriechen der CCM in die Maschen des Streckmetalls kommt, wie in Abbildung 57 schematisch dargestellt. Beim Standard Design liegen die Poren der PTLs deutlich unter $0,15$ mm, sodass hier kein Kriechen stattfinden kann.

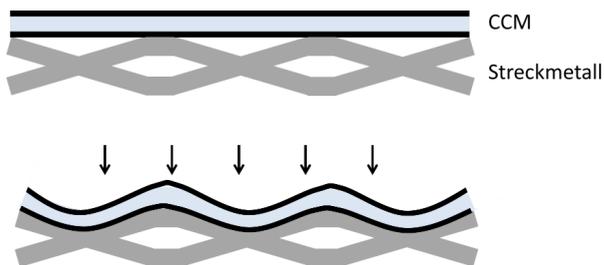


Abbildung 57: Schematische Darstellung der CCM auf dem Streckmetall in unbelastetem Zustand (oben) und von Kriechen in die Streckmetall Struktur (unten)

7.1 Kriechversuch bei einem Anpressdruck von 2,8 MPa

Im Kriechversuch wurde ein Anpressdruck auf die Zelle mit dem Streckmetall Design aufgebracht und der Anpressdruck über die Zeit konstant gehalten. Die Änderung der Zellhöhe wurde notiert. Alle 12 Stunden wurde eine Polarisationskurve aufgenommen. Die Abbildung 58 zeigt den Verlauf der Messung bei einem Anpressdruck von 2,8 MPa. Es ist zu sehen, dass die Zellhöhe über die Zeit abnimmt. Insgesamt beträgt die Reduktion der Zellhöhe in 82 Stunden $70 \mu\text{m}$. 54 % der gesamten Zellhöhenänderung vollzieht sich dabei in den ersten vier Stunden. Die Abnahme der Zellhöhe über die Zeit kann durch Setzungseffekte erklärt werden, wie bei der elektrischen Widerstandsmessung in Kapitel 5.2.3 beobachtet. Die Setzungen der Komponenten ohne CCM waren jedoch nach spätestens 10 Minuten konstant und betragen nur wenige Mikrometer. Dies macht deutlich, dass ein Großteil der Zellhöhenänderung durch das Kriechen der CCM in die offenporige Streckmetallstruktur hervorgerufen wird.

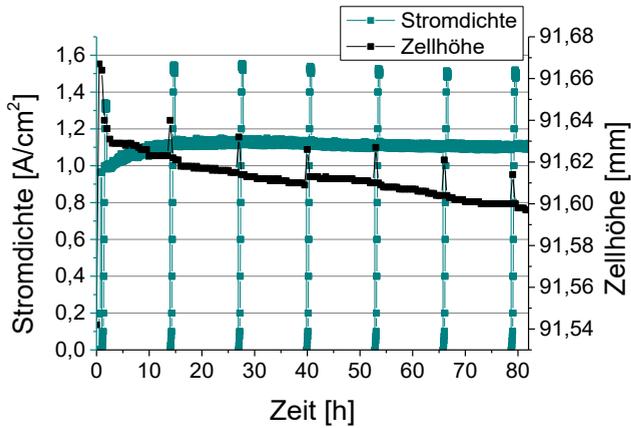


Abbildung 58: Änderung der Zellhöhe und Stromdichte über die Zeit bei einem konstanten Anpressdruck von 2,8 MPa. Alle 12 Stunden wurde eine Polarisationskurve aufgenommen

Die erste Polarisationskurve in Abbildung 59, die eine Stunde nach Versuchsbeginn aufgezeichnet wurde, zeigt die höchste Spannung für Stromdichten höher 0,5 A/cm^2 . Anschließend sind die Ergebnisse nahezu konstant. Nach 14 Stunden beträgt die Stromdichte 1,52 A/cm^2 bei 2,2 V. Nach 79 Stunden beträgt die Stromdichte noch 1,49 A/cm^2 . Somit ist eine Reduktion der Stromdichte von 2 % über die Zeit auszumachen.

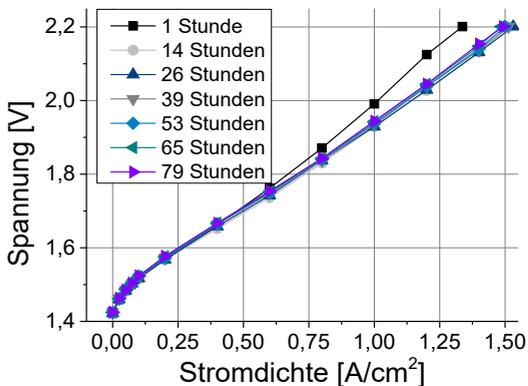


Abbildung 59: Polarisationskurven für den Kriechversuch bei 2,8 MPa

Nach dem Versuch wurde die Zelle auseinandergebaut und die CCM mit einem Auflichtmikroskop betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 60 dargestellt. Die Struktur des Streckmetalls ist auf der CCM

7 Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung

deutlich abgebildet (Abbildung 60, oben). Die Deformation der CCM in das Streckmetall hinein beträgt bis zu $150\ \mu\text{m}$, wie im Höhenprofil (unten rechts) sichtbar wird. Dies stellt eine Deformation von 75 % der Anfangsdicke ($200\ \mu\text{m}$) der CCM dar. Aus der Brennstoffzellenforschung ist bekannt, dass voranschreitendes Kriechen zu zwei verschiedenen Ausfallmechanismen führt: Ausdünnung der Membran und anschließendem Riss oder Bildung von Nadellöchern [113]. Bei weiterführender Deformation durch Kriechen ist ein mechanisches Versagen der CCM und somit ein Ausfall der Zelle sehr wahrscheinlich.

Im ex-situ Versuch wurde bei einem Anpressdruck von $3\ \text{MPa}$ Kriechen für Poren $> 0,15\ \text{mm}$ beobachtet. Hier zeigt sich, dass auch bei einem etwas geringeren Druck von $2,8\ \text{MPa}$ ein Kriechen in das Streckmetall stattfindet.

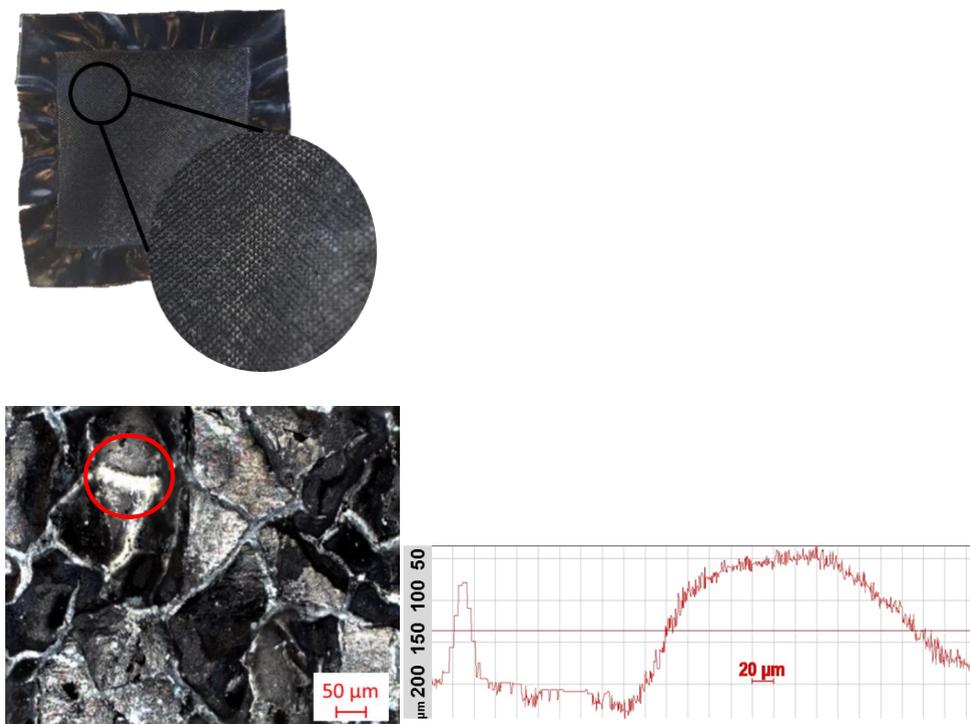


Abbildung 60: Kriechen der CCM in das Streckmetall bei einem Anpressdruck von $2,8\ \text{MPa}$. Struktur des Streckmetalls in der CCM (oben), mikroskopische Aufnahme der Anode (unten links) und Höhenprofil der CCM nach dem Kriechen (unten rechts)

Außerdem weist der Katalysator deutlich sichtbare Risse auf, wie in Abbildung 60 (unten links) zu erkennen. Die Rissweite auf der Anodenseite beträgt bis zu $25\ \mu\text{m}$. Neue, am IEK-14 hergestellte, CCMs zeigen keine Risse auf der Katalysatoroberfläche der Anode. Risse können zu einer Verringerung der

Querleitfähigkeit des Katalysators bzw. zu einem verschlechterten Kontakt zwischen CCM und PTL und somit zu Überspannungen führen [114-116]. Es wird zudem über mögliche positive Aspekte von Rissen diskutiert, da Risse potentiell der Wasserspeicherung dienen und somit einen positiven Einfluss auf den Wassertransport haben [117]. Nichtsdestotrotz muss eine so starke Deformation der CCM aufgrund der Gefahr von mechanischem Versagen unbedingt vermieden werden.

Um den Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung weiter zu studieren, wurde der Kriechversuch wiederholt. Diesmal wurden Impedanzspektren nach jeweils sechs Stunden aufgenommen. Die Änderung der ohmschen Verluste sowie der Zellhöhe über die Zeit sind in Abbildung 61 zu sehen.

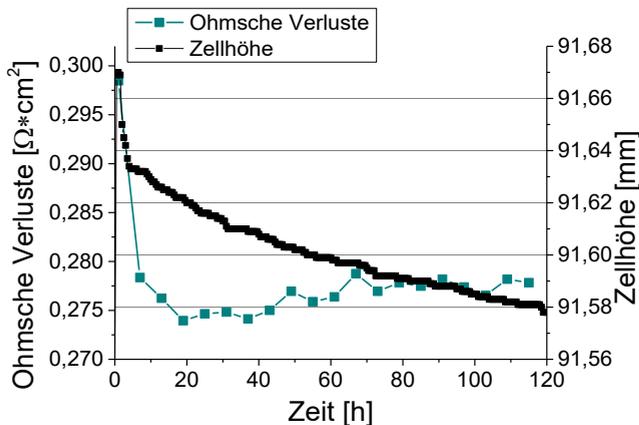


Abbildung 61: Änderung der Zellhöhe und der ohmschen Verluste über die Zeit bei einem konstanten Anpressdruck von 2,8 MPa. Die ohmschen Verluste wurden durch EIS bestimmt

Die Änderung der Zellhöhe in den ersten vier Stunden beträgt 35 μm . In den nächsten 116 Stunden fällt die Zellhöhe um weitere 58 μm . Die ohmschen Verluste sinken signifikant in den ersten 20 Stunden. Anschließend ist eine Erhöhung von insgesamt 2 % zu messen. In den ersten Stunden, in denen das Kriechen am stärksten ist, kann jedoch keine Erhöhung der ohmschen Verluste und somit kein negativer Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung festgestellt werden.

7.2 Kriechversuch bei einem Anpressdruck von 4,25 MPa

In einem letzten Versuch wurde der Kriechversuch bei einem höheren Anpressdruck von 4,25 MPa wiederholt, wie in Abbildung 62 dargestellt. Die Änderung der Zellhöhe über den gesamten Versuchszeitraum beträgt 105 μm und ist somit höher als bei einem Anpressdruck von 2,8 MPa. Im Auflichtmikroskop konnte eine Verformung von über 200 μm in die Streckmetallstruktur gemessen

7 Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung

werden. Die Änderung der Zellhöhe ist somit zumindest teilweise auf das Kriechen der CCM zurückzuführen.

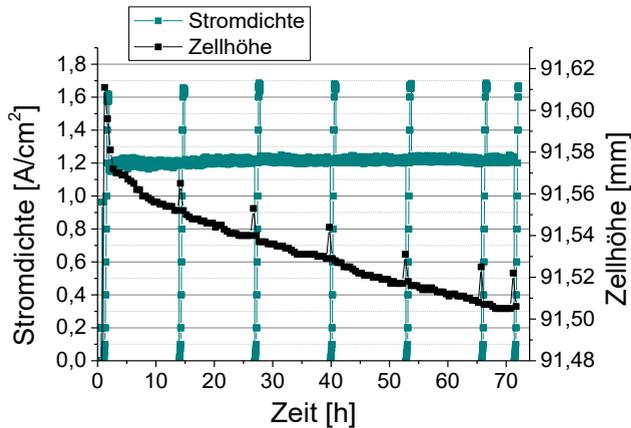


Abbildung 62: Änderung der Zellhöhe und Stromdichte über die Zeit bei einem konstanten Anpressdruck von 4,25 MPa. Alle 12 Stunden wurde eine Polarisationskurve aufgenommen

Wenn Kriechen die Zelleistung negativ beeinflusst, dann sollte die Abnahme der Stromdichte bei einem Anpressdruck von 4,25 MPa höher sein. Die Polarisationskurven in Anhang A 20 zeigen jedoch keine Spannungserhöhung bzw. Reduktion der Stromdichte über die Zeit. Somit kann im Rahmen dieser Arbeit kein negativer Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung ermittelt werden. Die Verformung der CCM zeigt jedoch, dass ein Kriechen aus rein mechanischer Sicht unbedingt vermieden werden muss, da ein Versagen der CCM droht.

7.3 Diskussion

In einem ex-situ Kriechversuch konnte gezeigt werden, dass die CCM bei einem Anpressdruck von 3 MPa in die Porenstruktur der PTL kriecht, wenn der Porendurchmesser $> 0,15$ mm beträgt. Die kleinstmögliche Gestaltung von Titan-Streckmetallmaschen, wie sie hier verwendet wurde, ermöglicht Maschenweiten von $200 \mu\text{m}$ und Höhen von $400 \mu\text{m}$. Somit ist bei Titan-Streckmetallen als PTL davon auszugehen, dass bei konstantem Anpressdruck ein Kriechen in die Struktur stattfindet. Um zu überprüfen, ob tatsächlich ein Kriechen in den Zellen auftritt und ob dieses Kriechen einen Einfluss auf die Zelleistung nimmt, wurden in-situ Kriechversuche bei 2,8 MPa und 4,25 MPa Anpressdruck durchgeführt.

Bei einem Anpressdruck von 2,8 MPa beträgt die Änderung der Zellhöhe in 80 Stunden $70 \mu\text{m}$. Dabei findet über 50 % der Änderung in den ersten vier Stunden statt. Die Änderung der Zellhöhe ist teilweise auf das

Kriechen der CCM in die Streckmetall-Struktur zurückzuführen. Die CCM ist im Bereich der Poren bis zu 150 μm weit in das Streckmetall eingedrungen. Somit findet auch bei einem etwas geringeren Druck als im ex-situ Versuch ein Kriechen in das Streckmetall statt. Eine größere Änderung der Zellhöhe sowie verstärktes Eindringen der CCM in das Streckmetall können bei einem Anpressdruck von 4,25 MPa ermittelt werden. Nach dem Kriechvorgang zeigen die CCMs eine starke plastische Deformation sowie Risse auf der Katalysatoroberfläche von bis zu 25 μm . Ob Risse im Katalysator einen negativen oder sogar einen positiven Einfluss auf die Zelleistung nehmen, ist noch ungeklärt. Ein negativer Einfluss von Kriechen auf die Zelleistung konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Aus rein mechanischer Sicht muss ein Kriechen trotzdem unbedingt vermieden werden, da die plastische Deformation zur Ausdünnung der CCM und anschließend zum Versagen führt.

Titan-Streckmetalle stellen eine kostengünstige Alternative zu Titan-Sinterkörpern dar, da sie die Aufgabe von PTL und Flow Field gleichzeitig übernehmen. Da Titan-Streckmetalle jedoch nicht mit kleineren Maschenweiten gefertigt werden können als hier genutzt, ist es notwendig eine weitere feinporige Komponente auf das Titan-Streckmetall aufzulegen. Titan-Vliese stellen hier eine vielversprechende Möglichkeit dar. Mit diesen können je nach Faserdurchmesser Porenweiten von kleiner 40 μm erreicht werden [118].

8 Diskussion

Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den mechanischen Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) für die PEM Elektrolyse. Die CCM nimmt eine herausragende Rolle bei der Effizienz von Elektrolysezellen ein, ist im Hinblick auf mechanische Eigenschaften bis jetzt jedoch noch kaum untersucht worden. Ziel der Ermittlung von mechanischen Kennwerten ist es, die Spannungen und Dehnungen in einer Elektrolysezelle zu analysieren und diese, als Basis für weiterführende Arbeiten, zur simulationsbasierten mechanischen Analyse eines Elektrolysestacks zu nutzen. So kann einem mechanischen Versagen der Komponenten vorgebeugt werden. Außerdem können die Komponenten möglichst materialsparend ausgelegt werden, um Kosten zu senken und die Effizienz zu steigern. Das mechanische Verhalten der meisten Komponenten in der Elektrolysezelle ist dabei bereits bekannt, da es sich entweder um Standardkomponenten (Edelstahl) handelt oder die Komponenten für die Brennstoffzellenforschung bereits untersucht wurden (z.B. Karbonvliese). In dieser Arbeit wurde durch praxisnahe Versuchsbedingungen ein grundlegendes Verständnis der mechanischen Eigenschaften von CCMs im Elektrolyseeinsatz geschaffen. Für mechanische Simulationen wird in der Literatur hauptsächlich auf Kennwerte von Nafion[®] unter Brennstoffzellenbedingungen zurückgegriffen. Daraus leitete sich ein weiteres Ziel dieser Arbeit ab: die mechanischen Eigenschaften von Nafion[®] und Nafion-basierten CCMs sollten unter Elektrolysebedingungen miteinander verglichen werden. So konnte beurteilt werden, inwieweit es zulässig ist, bei Simulationen auf mechanische Eigenschaften von Nafion[®] zurückzugreifen. Im zweiten Teil der Arbeit wurde dann analysiert, inwieweit die mechanischen Eigenschaften von CCMs die Zelleistung beeinflussen.

Zunächst wurden ex-situ Experimente an Nafion[®] und CCMs durchgeführt. Bei den Versuchen handelt es sich um Kompressionsversuche, Schwellversuche, Spannungsrelaxationsversuche und Kriechversuche. Die Versuche bilden somit die in der Zelle relevanten mechanischen Effekte ab. Aus den mechanischen Effekten, die ex-situ beobachtet wurden, ergaben sich potentielle Einflussfaktoren auf die Zelleistung. Durch in-situ Versuche wurde deshalb der Einfluss der mechanischen Eigenschaften der CCM auf die Leistung von Elektrolysezellen analysiert. Dafür wurde eine spezielle Druckzelle entwickelt, die eine direkte Übertragung von Anpressdruck auf die aktive Zellfläche gewährleistet. Bei den in-situ Versuchen wurden drei verschiedene Zelldesigns untersucht. Eine kostengünstige Alternative zu dem Standard Design mit gesinterter PTL und Verteilerplatten mit Flow Field stellt das Streckmetall Design dar. Hier übernehmen 3-lagige Streckmetalle die Aufgabe von PTL und Flow Field. Da die Streckmetalle jedoch nur eine sehr inhomogene Übertragung des Anpressdrucks ermöglichen, wurde zusätzlich noch ein Karbonvlies der

Firma Freudenberg auf der Kathodenseite eingelegt. Das Streckmetall Design und das Freudenberg Design erreichen im Vergleich zum Standard Design eine schlechtere Zelleistung, obwohl die Kontaktwiderstände geringer sind. Dies liegt daran, dass die Streckmetalle in der gewählten Konfiguration einen nicht optimalen Massentransport gewähren. Durch eine gröbere Struktur des Streckmetalls auf der Seite zur Verteilerplatte kann dieses Problem behoben werden.

In Kompressionsversuchen konnte ein unterschiedlich elastisches Verhalten von Nafion[®] und auf Nafion[®] basierenden CCMs festgestellt werden, wobei der Elastizitätsmodul der CCM für dieselben Bedingungen um 13 % geringer ist und bei 80 °C zwischen 66 MPa und 95 MPa liegt. Werte für den E-Modul aus der Literatur liegen in einem niedrigeren Bereich (etwa 40 MPa), wurden bisher aber ausschließlich aus Zugversuchen ermittelt. Für mechanische Simulationen empfiehlt es sich Kennwerte aus dem Druckversuch zu nutzen, da diese den Belastungsfall in der Zelle besser abbilden. Zu beachten ist, dass sich bei Aufbringen von Druck auf wassergesättigtes Nafion[®] eine sofortige und eine zeitabhängige Kompression ergeben, wodurch der E-Modul von der Belastungsgeschwindigkeit abhängig ist. Die zeitabhängige Kompression wird durch eine Änderung des Wasserhaushalts ausgelöst, da Wasser nur zeitverzögert aus der Polymermatrix austritt. Da bei Kompression Wasser aus der CCM gedrückt wird und ein hoher Wassergehalt die Protonenleitung positiv beeinflusst, nehmen die protonisch ohmschen Verluste mit höherem Anpressdruck in der Zelle zu. Für alle drei hier getesteten Zelldesigns konnte ein optimaler Anpressdruck ermittelt werden. Dieser liegt im Bereich von 2,3 - 2,5 MPa. Die Zelleistung oberhalb dieses Druckes nimmt aufgrund eines Anstiegs der ohmschen Verluste ab. Somit ist ab diesem kritischen Druck der Anstieg der protonisch ohmschen Verluste höher als die Abnahme der elektrisch ohmschen Verluste. Beim Standard Design führt eine Überkompression auf 4,25 MPa zu einer Abnahme der Stromdichte von 10 %. Für Zellen, die mit Nafion[®] 117 in ihren CCMs arbeiten, sollte deshalb der optimale Anpressdruck von circa 2,5 MPa gehalten werden. Aufgrund der zeitabhängigen Dehnung muss zudem bei einem Druckwechsel, beispielsweise durch Auf- und Abbau von Differenzdruck, beachtet werden, dass es Zeit braucht bis sich ein Gleichgewicht im Wasserhaushalt der CCM eingestellt hat und somit die Stromdichte konstant ist.

Bei der Berechnung von Spannungen und Dehnungen in der Elektrolysezelle muss der Schwelldruck zwingend berücksichtigt werden. Die Spannungen in der Zelle können vom Schwelldruck der CCM dominiert werden, da die CCM trocken in die Zelle eingebaut wird und der Schwelldruck zusätzlich zum Anpressdruck wirkt. Der Schwelldruck ist allerdings abhängig von der Einbausituation der CCM und kann sich somit für unterschiedliche Zelltypen voneinander unterscheiden. Ohne die CCM in der Zelle zu fixieren

8 Diskussion

sind geringe Schwelldrücke von 1 - 1,3 MPa zu erwarten. Wird die CCM jedoch an einer Bewegung in horizontaler Richtung gehindert, so sind Schwelldrücke von bis zu 5 MPa möglich. Solche Drücke liegen deutlich im plastischen Verformungsbereich der CCM, sodass viskoplastische Effekte beschleunigt werden. Eine Möglichkeit dies zu vermeiden ist es, die CCM bereits nass in die Zelle einzubauen, was jedoch Probleme bei der Gewährleistung der Dichtigkeit auslösen kann. Durch die Verwendung von Schrauben in Kombination mit Federn kann ein zusätzliches Einbringen von Kräften durch Schwellen der Membran verhindert werden, da so die Anpresskraft und nicht der Anpressweg konstant gehalten wird. Wird trotzdem die klassische Variante einer konstanten Kompression gewählt, muss der Anfangsdruck der Zelle, der beim Verschrauben der Zelle aufgebracht wird, geringer sein als der optimale Anpressdruck, da zusätzlicher Druck durch Temperaturdehnung und Schwellung eingebracht wird. Der Druckanstieg aufgrund von Temperaturdehnung beim Standard Design liegt bei 1,1 MPa und beim Streckmetall Design bei 1,5 MPa. Da der reine Schwelldruck bei etwa 1 MPa liegt folgt daraus, dass auch der Anfangsdruck für das Standard Design bei circa 1 MPa liegen sollte. Für das Streckmetall Design sollte die Zelle zu Beginn nicht mit Drücken höher 0,5 MPa komprimiert werden. Bei der hier verwendeten Kompressionszelle ist der Schwelldruck mit etwa 1 MPa jedoch verhältnismäßig gering. Abhängig von der Einbausituation der CCM kann dieser in einem höheren Bereich liegen und zu Anpressdrücken von weit über 3 MPa führen, was die Zelleistung negativ beeinflusst. Dies zeigt wieder, dass der Einsatz von Schrauben mit Federelementen für Elektrolyseure sinnvoll ist. Besonders bei Zellen mit Massentransporthemmungen ist der Anpressdruck variabel. Durch eine Erhöhung der Stromdichte von 0 A/cm² auf 1,13 A/cm² reduziert sich der Anpressdruck um 0,7 MPa, da das zur Reaktion benötigte Wasser aus der CCM gezogen wird und der Schwelldruck sinkt. Um Schwankungen im Schwelldruck und somit im Anpressdruck zu vermeiden muss eine ausreichende Wasserversorgung der CCM sichergestellt werden, beispielsweise durch Flow Fields in der Verteilerplatte oder durch ausreichend grobe Streckmetall-Strukturen.

Sowohl Nafion[®] als auch CCMs zeigen bei 80 °C bereits bei Drücken von 1,2 MPa ein viskoelastisches Verhalten. Die Viskosität von CCMs ist zwar im Vergleich zu Nafion[®] um 38 % reduziert, jedoch kann auch für CCMs bei 80 °C ein zeitabhängiges Verhalten selbst bei kleinen Drücken nicht verhindert werden. Deshalb sollte bei der Simulation von viskosen Vorgängen in der Elektrolysezelle unbedingt auf experimentelle Daten von CCMs und nicht von reinem Nafion[®] zurückgegriffen werden. Durch geringere Betriebstemperaturen kann die Viskosität um durchschnittlich 1,58 MPa*s/°C reduziert werden, sodass aus mechanischer Sicht eine Betriebstemperatur der Zelle von 60 °C zu bevorzugen ist. Eine geringere Betriebstemperatur reduziert jedoch die Reaktionskinetik und somit die Zelleffizienz. Alternativ kann die

Fließfähigkeit der CCM durch eine Verstärkung von Nafion® mit einem Gewebe reduziert werden ([119] S.21).

Aufgrund des viskoelastischen Verhaltens der CCMs treten, je nachdem ob die Elektrolysezelle unter konstantem Druck oder konstanter Kompression betrieben wird, Spannungsrelaxation oder Kriechen auf. Testzellen werden üblicherweise mit handelsüblichen Schrauben verschraubt. Bei konstanter Kompression zeigen sowohl das Standard Design als auch das Streckmetall Design aufgrund von Spannungsrelaxation der CCM eine Abnahme des Anpressdrucks über die Zeit. Für das Standard Design wurde eine Relaxation von 1,15 MPa ermittelt, wobei die Relaxation für das Streckmetall Design erhöht ist. Dies liegt daran, dass die CCM in das Streckmetall eindringen kann. Der Verlust von Anpressdruck durch Spannungsrelaxation führt zu einer reduzierten Zellperformance. Durch manuelle Erhöhung des Anpressdrucks konnte ein Teil des Verlustes ausgeglichen werden. Der Anteil der mechanischen Degradation an der Gesamtdegradation für das Standard Design liegt bei 21 %. Somit kann ein direkter Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften der CCM und der Zelleistung hergestellt werden. Um den optimalen Anpressdruck und somit die Stromdichte konstant zu halten, muss eine Spannungsrelaxation vermieden werden. Dies kann wieder durch die Verwendung von Schrauben mit Federelement erreicht werden. Außerdem zeigte sich in den ex-situ Versuchen, dass der Druck konstant bleibt, wenn die CCM in horizontaler Richtung an einer Bewegung gehindert wird. In der Elektrolysezelle kann dies durch einen äußeren Rahmen oder die Fixierung der CCM durch Dichtungen realisiert werden. Auch die Nutzung von PTL-Strukturen mit Porenweiten $< 0,15$ mm ermöglicht es, die Spannungsrelaxation gering zu halten.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten machen deutlich, dass der optimale Anpressdruck von 2,5 MPa konstant gehalten werden sollte. Durch den Betrieb mit optimalem Anpressdruck kann die Zelleistung signifikant gesteigert werden, da sowohl die elektrisch ohmschen Verluste als auch die protonisch ohmschen Verluste vom Anpressdruck abhängen. Allerdings macht es die viskoelastische Struktur der CCM schwierig, diesen optimalen Anpressdruck über die Zeit zu halten. Durch Schwellung, verzögerte Änderung des Wassergehalts nach einem Druckwechsel oder Spannungsrelaxation ändert sich der Anpressdruck in der Zelle. Je nach Einbausituation der CCM und je nach Betriebsbedingung muss somit die Zeit berücksichtigt werden, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Der Zusammenhang zwischen ohmschen Verlusten und Anpressdruck bei verschiedenen mechanischen Betriebsbedingungen kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit mathematisch beschrieben werden, um mechanische Effekte zukünftig in Simulationen berücksichtigen zu können sowie Gleichgewichtskonstanten vorherzusagen.

8 Diskussion

Durch Aufbau von Schwelldruck ändert sich der Anpressdruck bei einer seitlich nicht fixierten CCM wie folgt über die Zeit:

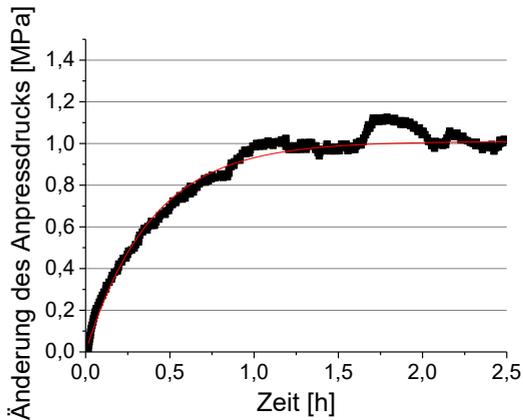


Abbildung 63: Änderung des Anpressdrucks über die Zeit bei Schwellung der CCM

Die Zunahme des Anpressdrucks über die Zeit kann anhand einer Sättigungsfunktion mit den Parametern a_1 und b_1 beschrieben werden:

$$y(t) = a_1 \cdot (1 - e^{(-b_1 \cdot t)}) \quad 8.1$$

Sättigungsfunktionen werden bei einer mathematischen Beschreibung von Sättigungsprozessen herangezogen. Die physikalisch-technische Größe y (hier Anpressdruck P) nähert sich dabei im Laufe der Zeit dem Sättigungswert a_1 an ([120] S.285). Die Kurventangente in $t = 0$ schneidet die Asymptote an der Stelle $t_1 = 1/b_1$. Der Funktionswert an dieser Stelle beträgt rund 63 % des Sättigungswertes a_1 . Eine gute Kurvenanpassung der Schwellkraft über der Zeit kann für $a_1 = 1,01$ MPa und $b_1 = 2,56$ 1/s erreicht werden. Die Fitkurve ist in Abbildung 63 in rot dargestellt. Des Weiteren ist in Tabelle 3 eine Übersicht der Parameter gegeben, die in Gleichung 8.1 verwendet wurden, sowie im Folgenden eingeführt werden.

Tabelle 3: Einheiten der in Kapitel 8 eingeführten Parameter

Parameter	Einheit
a_1	MPa
a_2	$m\Omega \cdot cm^2$
a_3	$m\Omega \cdot cm^2$
b_1	1/s
b_2	MPa
b_3	1/s
P	MPa
R	$m\Omega \cdot cm^2$
t	s

Die Erhöhung des Anpressdrucks führt zu einer Reduktion von elektrisch ohmschen Widerständen. Der Zusammenhang zwischen Anpressdruck und elektrisch ohmschen Widerstand kann durch eine Abklingfunktion beschrieben werden:

$$y(x) = y_0 + a_2 \cdot e^{\left(-\frac{x}{b_2}\right)} \quad 8.2$$

Die Abklingfunktion ist in der Lage Vorgänge zu beschreiben, bei denen eine Größe y (hier die elektrischen Widerstände $R_{\text{elektrisch}}$) im Laufe der Zeit vom Anfangswert a_2 auf den Endwert y_0 abfällt ([120] S.282). $y(b_2)$ beträgt dabei ungefähr $0,37a_2$. Der Parameter b_2 konnte durch die Widerstandsmessungen der drei Zelldesigns (siehe Kapitel 3.4) im Durchschnitt zu $1,61$ MPa bestimmt werden. Für das Standard Design lässt sich die Reduktion der elektrisch ohmschen Widerstände (siehe Abbildung 30) mit zunehmendem Anpressdruck mit $R_0 = 48$ $m\Omega \cdot cm^2$ dem Anfangswiderstand $a_2 = 371$ $m\Omega \cdot cm^2$ und $b_2 = 1,5$ MPa folgendermaßen ausdrücken:

$$R_{\text{elektrisch}}(P) = 48 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 + 371 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 \cdot e^{\left(-\frac{P}{1,5 \text{ MPa}}\right)} \quad 8.3$$

Zusätzlich ändert sich beim Schwellen der Wassergehalt der CCM und somit die protonisch ohmschen Verluste. Die Verluste sind dabei abhängig vom Anpressdruck. Die Abhängigkeit des Anpressdrucks vom Wassergehalt einer gesättigten Nafion[®]-Membran bei 80 °C wurde von Olesen et al. [121] berechnet und ist der Tabelle 4 zu entnehmen. Die Beziehung zwischen Wassergehalt und spezifischer Leitfähigkeit wurde wiederum von Zawodsinski et al. [58] ermittelt und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\sigma = 0,0055 \frac{S}{cm} \cdot \lambda + 0,0033 \frac{S}{cm} \quad 8.4$$

8 Diskussion

Ausgehend von einer Nafion[®]-Dicke von 0,18 mm kann so die Abhängigkeit zwischen Anpressdruck und protonisch ohmschem Widerstand aufgestellt werden. Die Beziehung zwischen diesen beiden Parametern stellt sich als Abklingfunktion mit $R_0 = 289 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, $a_2 = -145 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und $b_2 = 9,7 \text{ MPa}$ dar:

$$R_{\text{protonisch}}(P) = 289 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 - 145 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 \cdot e^{\left(\frac{-P}{9,7 \text{ MPa}}\right)} \quad 8.5$$

In Tabelle 4 sind der Wassergehalt Λ , die Leitfähigkeit und der protonische Widerstand von Nafion[®] bei 80 °C in gesättigtem Zustand in Abhängigkeit verschiedener Anpressdrücke aufgeführt.

Tabelle 4: Wassergehalt, spezifische Leitfähigkeit und protonischer Widerstand für Nafion[®] bei 80 °C und in voll gesättigtem Zustand in Abhängigkeit verschiedener Anpressdrücke

Druck (MPa)	Λ (aus [121])	Spezifische Leitfähigkeit (S/cm)	Widerstand ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$)
0	22	0,1243	144,81
1	20,6	0,1166	154,37
2	18,1	0,1029	175,01
3	17,2	0,0979	183,86
4	16,4	0,0935	192,51
5	15,7	0,0897	200,78
6	15	0,0858	209,79
7	14,5	0,0831	216,74
8	14	0,0803	224,16
9	13,6	0,0781	230,47
10	13,1	0,0754	238,89

Allgemein kann die Abnahme der ohmschen Verluste über die Zeit durch Schwellen einer nicht eingespannten CCM folgendermaßen beschrieben werden:

$$R_{\text{gesamt}}(t) = R_{\text{elektrisch}}(t) + R_{\text{protonisch}}(t) \quad 8.6$$

$R_{\text{elektrisch}}(t)$ erhält man, indem man Gleichung 8.1 in Gleichung 8.2 einsetzt. $R_{\text{protonisch}}$ sinkt ebenfalls mit steigendem Wassergehalt in der CCM ab und kann auch als Abklingfunktion in Abhängigkeit der Zeit beschrieben werden. Es folgt:

$$R_{gesamt}(t) = R_{elektrisch,0} + a_{2,elektrisch} \cdot e^{\left(-\frac{1,01 \text{ MPa} \cdot \left(1 - e^{\left(-2,56 \frac{1}{s} t \right)} \right)}{b_{2,elektrisch}} \right)} + R_{protonisch,0} + a_{2,protonisch} \cdot e^{\left(-\frac{1,01 \text{ MPa} \cdot \left(1 - e^{\left(-2,56 \frac{1}{s} t \right)} \right) + P_0}{b_{2,protonisch}} \right)}$$

8.7

Für das Standard Design gilt wieder $R_{elektrisch,0} = 48 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, der Anfangswiderstand $a_{2,elektrisch} = 371 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und $b_{2,elektrisch} = 1,5 \text{ MPa}$. Für den Fall, dass der Anpressdruck durch das Schwellen von $P_0 = 2 \text{ MPa}$ (Vordruck) auf 3 MPa ansteigt, ändert sich der Widerstand der CCM von etwa $a_{2,protonisch} = 5500 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (kein Wasser in der CCM) auf $R_{protonisch,0} = 184 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Geht man davon aus, dass die protonischen Widerstände sich analog zum Schwellendruck und somit zum Anstieg des Wassergehaltes ändern, erhält man ein $b_{2,protonisch}$ von $0,4 \text{ MPa}$. Die Änderung der ohmschen Verluste durch das Anschwellen der CCM ist in Abbildung 64 zu sehen. Die Gesamtverluste im Gleichgewichtszustand liegen bei $281 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

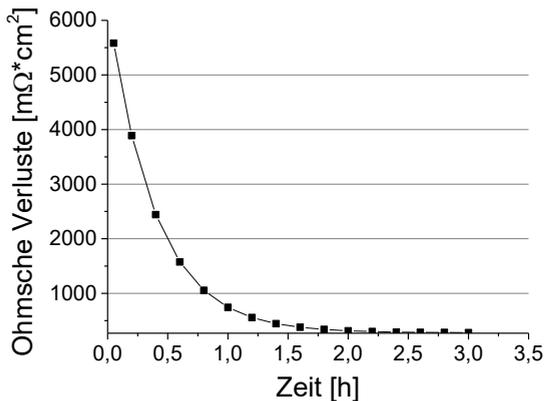


Abbildung 64: Änderung der ohmschen Verluste für das Standard Design durch Schwellen von 2 MPa auf 3 MPa

Ein Gleichgewichtszustand ist nach $2,5 \text{ Stunden}$ erreicht.

Da sich der Wassergehalt nach einem Druckwechsel zeitabhängig ändert, macht es bei einer Elektrolysezelle einen Unterschied, ob die Stromdichte direkt nach einem Druckwechsel bzw. einige Zeit nach einem Druckwechsel gemessen wird. Bei einer Änderung des Anpressdruckes von 1 MPa auf 3 MPa ändert sich der Wassergehalt von $\Lambda = 20,6$ auf $\Lambda = 17,2$ (Tabelle 3). In Abbildung 18 ist jedoch zu sehen,

8 Diskussion

dass sich nur 60 % der Dickenänderung augenblicklich vollzieht. Geht man davon aus, dass sich 60 % des Wassergehaltes bei Druckaufbau ändern, beträgt Λ bei Erreichen von 3 MPa 18,6. Die restliche Änderung des Wassergehaltes (von $\Lambda = 18,6$ auf $\Lambda = 17,2$) vollzieht sich zeitabhängig. Überträgt man den zeitlichen Verlauf der Kompression aus Abbildung 18 auf den Wassergehalt und berechnet dann aus dem Wassergehalt den protonischen Widerstand gemäß Gleichung 8.4, so ergibt sich die in Abbildung 65 dargestellte Änderung des protonischen Widerstandes über die Zeit nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa.

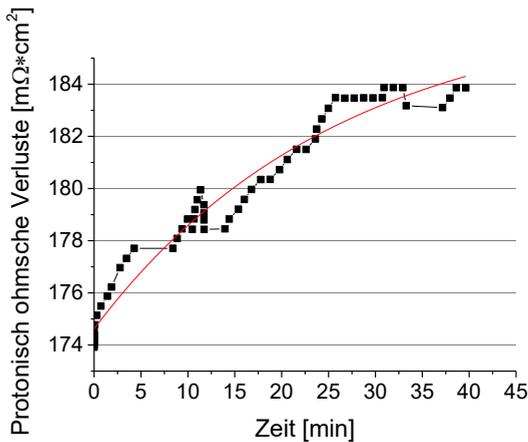


Abbildung 65: Änderung des protonischen Widerstandes über die Zeit nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa

Die rote Linie in Abbildung 65 stellt den besten Fit an die berechneten Daten dar. Da der Verlauf des protonischen Widerstandes sich analog zur Änderung des Wassergehaltes über die Zeit verhält, kann er ebenfalls durch die allgemeine Sättigungsfunktion aus Gleichung 8.1 beschrieben werden:

$$R_{protonisch}(t) = R_{protonisch,0} + a_3 \cdot (1 - e^{(-b_3 \cdot t)}) \quad 8.8$$

Für einen Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa ergibt sich eine guter Fit für $a_3 = 12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und $b_3 = 0,05 \text{ 1/s}$. Die Änderung der protonischen Widerstände ergibt sich aus dem protonischen Widerstand nach Druckwechsel auf 3 MPa ($174 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) sowie der Änderung der Widerstände über die Zeit aus der Sättigungsfunktion:

$$R_{protonisch}(t) = 174 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 + 12 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 \cdot (1 - e^{(-0,05 \frac{1}{s} t)}) \quad 8.9$$

Der gesamte ohmsche Widerstand ergibt sich, je nach elektrischem Widerstand der Zelle, aus:

$$R_{gesamt}(t) = R_{elektrisch} + R_{protonisch,0} + a_3 \cdot (1 - e^{(-b_3 \cdot t)}) \quad 8.10$$

Der elektrische Widerstand des Standard Designs bei 3 MPa beträgt im Mittel $97 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Änderung des Gesamtwiderstandes über die Zeit für das Standard Design bei einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa beträgt deshalb:

$$R_{gesamt} = 97 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 + 174 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 + 12 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 \cdot (1 - e^{(-0,05 \frac{1}{s} t)}) \quad 8.11$$

und ist in Abbildung 66 zu sehen.

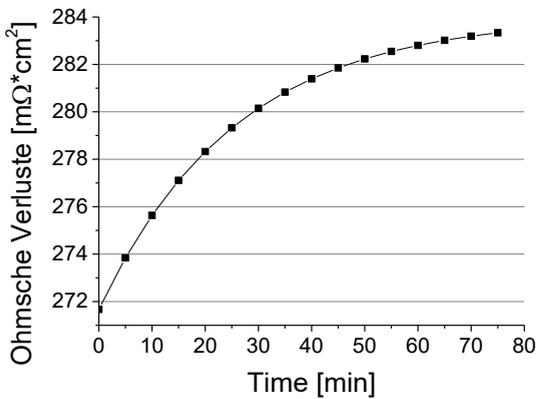


Abbildung 66: Änderung der ohmschen Verluste über die Zeit für das Standard Design nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa

Nach 60 Minuten ändert sich die Stromdichte nur noch um 0,3 % und somit unwesentlich. Somit kann nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa von einem Gleichgewicht nach spätestens 60 Minuten ausgegangen werden.

Auch durch die Spannungsrelaxation der CCM reduziert sich der Anpressdruck über die Zeit. Die Änderung des Drucks durch Spannungsrelaxation wurde bereits in Kapitel 4.4 mathematisch durch ein Feder-Dämpfer Modell beschrieben. Aus der Reduktion des Anpressdrucks über die Zeit ergibt sich die Änderung der elektrisch ohmschen Widerstände über die Zeit aus Gleichung 8.2:

$$R_{elektrisch}(t) = R_0 + a_2 \cdot e^{\left(-\frac{\sigma_{eq} + E_1 \cdot \varepsilon_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\eta}\right)}{E_1 \cdot \varepsilon_0}\right)} \quad 8.12$$

8 Diskussion

Mit den berechneten Parametern aus Tabelle 2 für einen Anfangsdruck von 3,2 MPa, einem Endwiderstand R_0 von $48 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ sowie mit den Parametern a_2 und b_2 für das Standard Design ergibt sich:

$$R_{elektrisch}(t) = 48 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 + 371 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\frac{571 \text{ MPa}\cdot\text{s}}{0,8 \text{ MPa}}} \right)} \cdot e^{\left(\frac{-2,3 \text{ MPa} + 0,8 \text{ MPa}}{1,5 \text{ MPa}} \right)} \quad 8.13$$

Da sich bei Spannungsrelaxation die Dehnung nicht ändert, ist davon auszugehen, dass der Wassergehalt und somit die protonisch ohmschen Verluste über die Zeit konstant sind. Die Gesamtverluste betragen demnach in allgemeiner Form:

$$R(t) = R_{protonisch} + R_{elektrisch,0} + a_2 \cdot e^{\left(\frac{\frac{-t}{\eta}}{b_2} \right)} \cdot e^{\left(\frac{\sigma_{eq} + E_1 \cdot \epsilon_0}{E_1 \cdot \epsilon_0} \right)} \quad 8.14$$

Bei einem Ausgangsdruck von 3,2 MPa betragen die protonisch ohmschen Verluste etwa $183 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Daraus ergibt sich die Änderung der ohmschen Verluste für das Standard Design bei Spannungsrelaxation ab 3,2 MPa nach folgender Gleichung:

$$R_{gesamt}(t) = 183 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 + 48 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 + 371 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\frac{571 \text{ MPa}\cdot\text{s}}{0,8 \text{ MPa}}} \right)} \cdot e^{\left(\frac{-2,3 \text{ MPa} + 0,8 \text{ MPa}}{1,5 \text{ MPa}} \right)} \quad 8.15$$

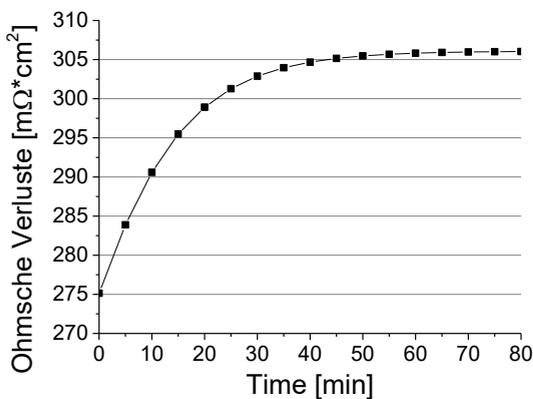


Abbildung 67: Änderung der ohmschen Verluste über die Zeit für das Standard Design nach Spannungsrelaxation von 3,2 MPa auf 2,3 MPa

Die Änderung der ohmschen Verluste über die Zeit für das Standard Design ist in Abbildung 67 dargestellt. Ein Gleichgewicht ist ebenfalls spätestens nach 60 Minuten erreicht.

Durch die allgemeinen Gleichungen 8.7, 8.10 und 8.14 können nun Gleichgewichtszustände für verschiedene Zelldesigns unter Berücksichtigung der Parameter ermittelt werden. Nachdem sich ein konstanter Anpressdruck bzw. eine konstante Stromdichte eingestellt hat, lässt sich der ohmsche Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks mathematisch aus einer Kombination aus Gleichung 8.3 und Gleichung 8.5 ausdrücken:

$$R_{gesamt}(P) = R_{elektrisch,0} + a_2 \cdot e\left(\frac{-P}{b_2}\right) + 288,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 - 145 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 \cdot e\left(\frac{P}{9,7 \text{ MPa}}\right) \quad 8.16$$

Für das Standard Design ergeben sich folgende Parameter: $R_{elektrisch,0} = 478 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, $a_2 = 371 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, $b_2 = 1,5 \text{ MPa}$ und es gilt:

$$R_{gesamt}(P) = 48 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 + 371 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 \cdot e\left(\frac{-P}{1,5 \text{ MPa}}\right) + 288,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 - 145 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 \cdot e\left(\frac{P}{9,7 \text{ MPa}}\right) \quad 8.17$$

In Abbildung 68 sind die berechneten ohmschen Verluste für das Standard Design über dem Anpressdruck aufgetragen. Die Fehlerbalken für das Modell stellen Fehler für das Ablesen aus den Abbildungen der Literatur dar.

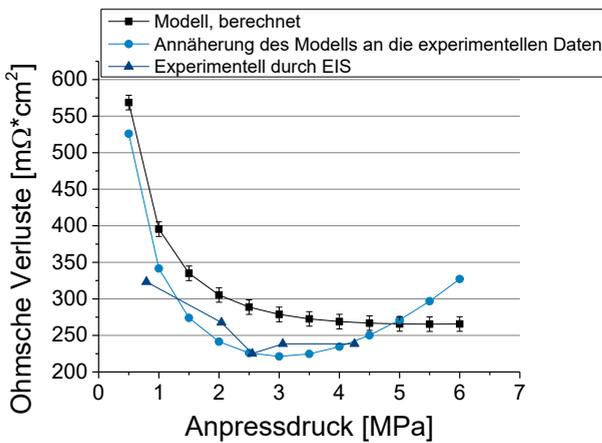


Abbildung 68: Ohmsche Verluste in Abhängigkeit vom Anpressdruck für das Standard Design. Ergebnis aus dem Modell (schwarz) und gemessen mit EIS (blau). Für die hellblaue Kurve wurden die Parameter der Modellfunktion so verändert, dass die Kurve sich den experimentellen Daten annähert

Nach dieser Berechnung sinken die ohmschen Verluste mit höher werdendem Anpressdruck exponentiell und steigen ab einem Anpressdruck von 5 MPa wieder leicht an. Als Vergleich sind in Abbildung 68 ebenfalls die experimentell ermittelten ohmschen Verluste des Standard Designs dargestellt. Die

8 Diskussion

experimentellen Daten zeigen einen Anstieg der ohmschen Verluste ab einem Anpressdruck von 2,5 MPa. Die Erhöhung der protonisch ohmschen Verluste mit steigendem Anpressdruck kann somit durch die Daten von Olesen et al. [121] nicht hinreichend genau beschrieben werden. In der Praxis zeigt die CCM eine stärkere Reduktion des Wassergehalts mit ansteigendem Anpressdruck. Olesen et al. gehen in ihrer Berechnung von einer homogenen Kompression über die gesamte Membran aus. Die Kompression des Standard Design ist jedoch inhomogen, wobei an den Bereichen der Stege der Verteilerplatte ein höherer Anpressdruck wirkt als in den Bereichen der Kanäle. Außerdem zeigt die CCM einen geringeren E-Modul und somit eine höhere Kompression für dieselben Anpressdrücke. Geht man davon aus, dass die höhere Kompression auch zu einem höheren Wasserverlust führt, ist es realistisch, dass sich die protonisch ohmschen Verluste der CCM mit steigendem Anpressdruck stärker reduzieren als bei reinem Nafion[®]. Um eine gute Anpassung an die experimentellen Ergebnisse zu erhalten, müssen sich in dieser Arbeit die protonischen Verluste folgendermaßen mit dem Anpressdruck dar:

$$R_{\text{protonisch}}(P) = 80 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 + 17 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 \cdot e^{\left(\frac{P}{2,6 \text{ MPa}}\right)} \quad 8.18$$

mit $R_0 = 80 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, $a_2 = 17 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und $b_2 = 2,6 \text{ MPa}$. Aus dieser Gleichung geht hervor, dass der Wassergehalt mit steigender Kompression die CCM stärker verlässt als von Olesen et al. [121] ermittelt und die protonischen Verluste für hohe Drücke besonders stark ansteigen. Außerdem sind die protonisch ohmschen Verluste der CCM in diesem Design für einen Anpressdruck von $P = 0$ geringer als von Zawodsinski et al. [58] für Nafion[®] ermittelt. Der Unterschied zwischen den theoretisch und experimentell ermittelten Ergebnissen wird durch Abbildung 69 deutlich.

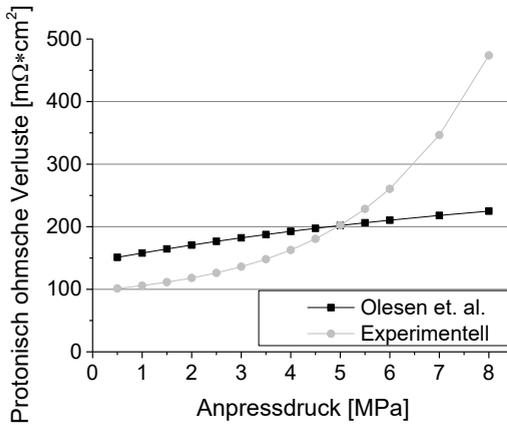


Abbildung 69: Änderung der protonisch ohmschen Verluste mit steigendem Anpressdruck, theoretisch ermittelt von Olesen et al. [121] und experimentell in dieser Arbeit ermittelt

Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit eine Beziehung zwischen protonisch ohmschen Verlusten in Abhängigkeit des Anpressdrucks für CCMs mit Nafion® 117 bei 80 °C und BPPs mit paralleler Flow Field Struktur aufgestellt werden.

Vergleicht man die unterschiedlichen Betriebssituationen miteinander so wird klar, dass das Schwellen der CCM den größten Einfluss auf die ohmschen Verluste darstellt. Dies ist damit zu erklären, dass durch die Aufnahme von Wasser eine extreme Reduktion der protonisch ohmschen Verluste von etwa 5500 mΩ*cm² auf unter 200 mΩ*cm² erreicht wird. Es ist jedoch zu beachten, dass ein zu hoher Druck, welcher sich nach dem Schwellen einstellt, einen negativen Einfluss auf die ohmschen Verluste nimmt. Ausgehen von Gleichung 8.18 können die ohmschen Verluste für das Standard Design über die Zeit für zwei verschiedene Enddrücke in Abbildung 70 dargestellt werden.

8 Diskussion

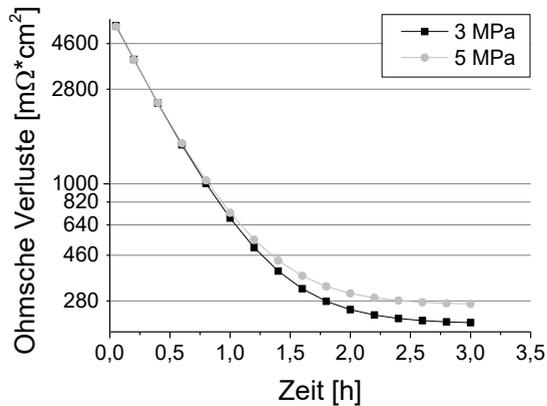


Abbildung 70: Änderung der ohmschen Verluste über die Zeit für das Standard Design durch Schwellen auf 3 MPa bzw. durch Schwellen auf 5 MPa

Wird die Elektrolysezelle zu Beginn nur mit 2 MPa Anpressdruck verschraubt, ergibt sich nach dem Schwellen nach 2,5 Stunden ein Anpressdruck von 3 MPa (Schwelldruck 1 MPa) und ein ohmscher Verlust von 220 mΩ*cm². Ist der Anfangsdruck jedoch höher bzw. ist der Schwelldruck höher z.B. durch eine CCM, die an Relaxation gehindert wird, kann der sich einstellende Druck bis zu 5 MPa betragen. In diesem Falle sind die ohmschen Verluste im Gleichgewichtszustand um 23 % höher, was verdeutlicht wieso eine Überkompression in der Zelle vermieden werden sollte.

Den nächst stärkeren Einfluss auf die ohmschen Verluste stellt die Spannungsrelaxation dar. Bei Spannungsrelaxation von 3,2 MPa auf 2,3 MPa erhöht sich der ohmsche Verlust um 9 % (siehe Abbildung 67). Nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa sinken die ohmschen Verluste zunächst zeitunabhängig. Anschließend ändert sich der protonisch ohmsche Widerstand zeitabhängig um etwa 4,4 %, wie in Abbildung 66 zu sehen. Von den zeitabhängigen Effekten stellt somit die Änderung des Wasserhaushaltes nach einem Druckwechsel den kleinsten Einfluss auf die ohmschen Verluste dar.

Wie bereits mehrmals diskutiert, stellt die Verschraubung von Zellen und Stacks durch Zuganker mit Federelementen eine Möglichkeit dar, den Anpressdruck in der Zelle zu regulieren und so Überkompression und zeitabhängige Zustände zu umgehen. In diesem Falle spielt Kriechen in der Zelle eine Rolle, da ein konstanter Anpressdruck herrscht. Ein Kriechen tritt in der Zelle maßgeblich an zwei Stellen auf: in den Schlitz zwischen PTL und Rahmen und in die Poren der PTL. Bei 80 °C und einem Druck von 3 MPa beträgt der maximale PTL-Porendurchmesser 0,15 mm. Die maximale Spaltbreite beträgt 0,1 mm. Bei höherem Druck in der Zelle müssen PTL-Porendurchmesser und Spalt jedoch kleiner sein.

Drücke weit über 3 MPa können sich in der Zelle durch Differenzdruck zwischen Anode und Kathode ergeben, bei dem die CCM von der Kathodenseite gegen die Anodenseite gedrückt wird. Der Betrieb bei Differenzdrücken bis zu 40 bar weist den geringsten Energiebedarf des Systems im Vergleich zu Gleichdruck- und Atmosphärendruck auf [122]. Durch die Addition von Differenzdruck (40 bar, 4 MPa) und Anpressdruck (2,5 MPa) kann sich somit ein Anpressdruck von 6,5 MPa ergeben. Da der Spalt zwischen PTL und Rahmen kaum zu kontrollieren ist, sollten aus Sicherheitsgründen Konzepte ohne Rahmen entwickelt werden. Bei der Verwendung von Titan-Streckmetallen kommt es aufgrund der vergleichsweise großen Maschenweiten zum Kriechen der CCM in die Streckmetall-Struktur. Ein negativer Einfluss des Kriechens auf die Zelleistung konnte nicht festgestellt werden. Jedoch wurden Risse auf der Katalysatoroberfläche und ein Eindringen der CCM in die Streckmetall-Maschen von $> 200 \mu\text{m}$ festgestellt. Solche Deformationen führen früher oder später zu einem mechanischen Versagen der CCM. Somit muss als oberste PTL-Schicht eine feinmaschigere Komponente gewählt werden. Mögliche Alternativen für die oberste Streckmetall-Lage sind Titan-Fasermaterialien, die Porenweiten von kleiner $40 \mu\text{m}$ ermöglichen.

Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse kann ein mechanisch optimales Zelldesign folgendermaßen beschrieben werden: Die PTL besteht aus mehreren Lagen. Die groben Lagen weisen zur BPP hin und haben Porenweiten $> 2 \text{ mm}$, um einen ausreichenden Massentransport zu ermöglichen. Die feinste Lage weist eine Porenweite $< 0,15 \text{ mm}$ auf und ist zur CCM hin gerichtet. Der Rahmen der PTL ist im besten Falle mit der PTL verbunden, sodass kein Spalt zwischen Rahmen und PTL auftritt. Nur in diesem Falle können auch dünnere CCMs zum Einsatz kommen. Der Elektrolysestack wird mit Schrauben mit Federelementen verschraubt, um den Anpressdruck konstant zu halten. Um ein Kriechen zu verhindern, wird die Fließfähigkeit der CCMs durch eine Verstärkung von Nafion[®] mit einem Gewebe reduziert.

Zusammengefasst zeigt die hier vorliegende Arbeit, dass mechanischen Effekten in der Zelle mehr Beachtung geschenkt werden sollte. Um Spannungen und Dehnung berechnen zu können und somit eine lange Laufzeit der Zellen zu garantieren, konnten mechanische Kennwerte unter Elektrolysebedingungen ermittelt werden. Außerdem wurde gezeigt, dass durch den Betrieb im optimalen Anpressdruck die Leistung signifikant gesteigert wird. Allerdings ermöglicht es die viskoelastische Struktur der CCM nicht, diesen optimalen Anpressdruck über die Zeit zu halten. Deshalb wurden Vorschläge für ein mechanisch optimales Zelldesign unterbreitet. Die vorliegende Arbeit trägt somit nicht nur zu einem besseren Verständnis von mechanischen Vorgängen in der Elektrolysezelle bei, sondern stellt die komplexen Wechselwirkungen von Zellmechanik und Zelleistung gegenüber.

9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein Verständnis über die für die PEM Elektrolyse relevanten mechanischen Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen zu schaffen und die Eigenschaften von reinem Nafion[®] mit CCMs zu vergleichen. So wurde der Grundstein für die mechanische Modellierung und Simulation von Elektrolysestacks gelegt. Durch anschließende Untersuchungen zum Einfluss der mechanischen Eigenschaften von CCMs auf die Zelleistung konnte erstmals eine Verbindung von mechanischen Effekten mit der Zelleistung hergestellt werden. Auf Basis dessen wurden Vorschläge zur Optimierung von PEM Elektrolysezellendesigns im Hinblick auf die Mechanik und Effizienz unterbreitet. Zudem konnten die elektrischen und ionischen Widerstände in Abhängigkeit vom Anpressdruck für verschiedene Betriebsbedingungen mathematisch beschrieben werden, was in Zukunft, als Basis für weiterführende Arbeiten, in simulationsbasierten mechanischen Analysen eines Elektrolysestacks zum Einsatz kommen kann. Die mathematische Beschreibung von mechanischen Effekten bietet zudem die Möglichkeit Gleichgewichtszustände zu ermitteln, welche direkt auf die Betriebsweise von Elektrolyseuren übertragen werden können.

Die im ersten Teil der Arbeit durchgeführten ex-situ Kompressionsversuche, Schwellversuche, Spannungsrelaxationsversuche und Kriechversuche fanden unter Elektrolysebedingungen und unter Druckbelastung statt. Für die in-situ Versuche wurde eine spezielle Testzelle konstruiert, mit der es möglich war Druck über einen Stempel direkt auf die aktive Zellfläche zu übertragen und die Änderung von Zellkompression oder Zelldruck über die Zeit zu messen. Außerdem konnten so verschiedene Zelldesigns getestet und miteinander verglichen werden. Das Standard Design verfügte über eine gesinterte PTL und Verteilerplatten mit Flow Fields. Die gesinterte PTL und das Flow Field wurden im Streckmetall Design durch 3-lagige Streckmetalle ersetzt.

Folgende wesentliche Erkenntnisse konnten erzielt werden:

- Der Elastizitätsmodul von Nafion[®] bei 80 °C unter Kompression beträgt zwischen 76 MPa - 109 MPa bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 0,016 MPa/s. Der Elastizitätsmodul der CCM ist geringer und liegt für dieselben Bedingungen zwischen 66 MPa - 95 MPa. Nach einer Kompression liegen Nafion[®] und CCM versteift vor, was zu einem höheren E-Modul führt.
- Die Viskosität von katalysatorbeschichtetem Nafion[®] ist gegenüber reinem Nafion[®] bei 80 °C um 38 % reduziert. Für die Abbildung von viskosen Effekten sollte daher unbedingt auf Daten basierend auf Versuchen mit CCMs und nicht mit reinem Nafion[®] zurückgegriffen werden.

- Für PEM Elektrolysezellen liegt der optimale Anpressdruck bei circa 2,5 MPa. Ab diesem kritischen Druck nehmen die protonisch ohmschen Verluste stärker zu, als die elektrisch ohmschen Verluste abnehmen.
- Wird Anpressdruck auf die wassergesättigte CCM aufgebracht, ergeben sich eine sofortige und eine zeitabhängige Kompression. Die zeitabhängige Kompression ist damit zu begründen, dass Wasser zeitverzögert aus der Polymermatrix austritt. Dies führt bei einer Anpressdruckerhöhung in der Zelle dazu, dass die Stromdichte zunächst noch hoch ist und erst über die Zeit absinkt.
- Der Schwelldruck in der Elektrolysezelle liegt für CCMs, die nicht an einer Bewegung in horizontaler Richtung gehindert werden, bei 0,7 - 1,15 MPa. Der Schwelldruck ist abhängig von der Einbausituation der CCM und kann deutlich höhere Werte annehmen. Der Anfangsdruck, mit dem die Zelle zusammengeschraubt wird, sollte deshalb nicht über 1 MPa liegen.
- Bei Zellen, deren Wasserversorgung gehemmt ist, ist der Schwelldruck abhängig von der Stromdichte. Mit höherer Stromdichte verliert die CCM an Wasser und der Schwelldruck wird reduziert.
- Die Spannungsrelaxation der CCM in der Zelle liegt bei etwa 1 MPa und führt zu einem Verlust des Anpressdrucks über die Zeit. Mit dem Verlust von Anpressdruck ist der Verlust von Zelleffizienz verbunden. Die Spannungsrelaxation der CCM ist somit ein Degradationseffekt in der Elektrolysezelle. Der Anteil der mechanischen Degradation an der Gesamtdegradation für das Standard Design liegt bei 21 %.
- Um eine hohe Zelleffizienz zu gewährleisten muss ein Anpressdruck von 2,5 MPa in der Zelle gehalten werden. Eine Änderung des Anpressdrucks kann durch das Schwellen, die Spannungsrelaxation und bei Zellen mit Massentransportverlusten auch durch die Stromdichte hervorgerufen werden. Für die Verschraubung von Elektrolyseuren empfiehlt sich daher die Nutzung von Schrauben mit Federelementen. Ein konstanter Anpressdruck wiederum birgt die Gefahr von Kriechen, sodass in diesem Falle auf PTLs mit Poren < 0,15 mm und im besten Falle auf Konstruktionen ohne Rahmen zurückgegriffen werden muss.
- Die Änderung der ohmschen Verluste in Abhängigkeit vom Anpressdruck für Zellen mit CCMs auf Basis von Nafion[®] 117 und BPPs mit paralleler Flow Field Struktur bei 80 °C kann durch die Gleichung:

$$R_{gesamt}(P) = R_{elektrisch,0} + a \cdot \exp\left(-\frac{P}{b}\right) + 80 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 - 17 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 \cdot e^{\left(\frac{P}{2,6 \text{ MPa}}\right)}$$

beschrieben werden.

Literatur

1. Ursua, A., L.M. Gandia, and P. Sanchis, *Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends*. Proceedings of the IEEE, 2012. **100**(2): p. 410-426.
2. Umweltbundesamt. *Erneuerbare Energien in Zahlen*. 2019 [cited 2019 26.06]; Available from: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen#statusquo>.
3. Agency, I.R.E. *Renewable capacity highlights*. 2019 26.06.2019 [cited 2019 05.05.]; Available from: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Mar/RE_capacity_highlights_2019.pdf?la=en&has=h=BA9D38354390B001DC0CC9BE03EEE559C280013F.
4. Mergel, J., B. Emonts, S. Fiechter, and C. Hebling, *Wasserelektrolyse und regenerative Gase als Schlüsselfaktoren für die Energiesystemtransformation in Zusammenarbeit von Forschung und Wirtschaft für erneuerbare Energien und Energieeffizienz*. 2012.
5. Wendt, H. and G.H. Vogel, *Die Bedeutung der Wasserelektrolyse in Zeiten der Energiewende/ The Significance of Water Electrolysis in Times of the German "Energiewende"*. Chemie Ingenieur Technik, 2014. **86**(1-2): p. 144-148.
6. Sterner, M. and I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. 2014, Berlin: Springer Verlag.
7. Saba, S.M., M. Müller, M. Robinius, and D. Stolten, *The investment costs of electrolysis – A comparison of cost studies from the past 30 years*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(3): p. 1209-1223.
8. Babic, U., M. Suermann, F.N. Büchi, L. Gubler, and T.J. Schmidt, *Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(4): p. F387-F399.
9. Shiva Kumar, S. and V. Himabindu, *Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review*. Materials Science for Energy Technologies, 2019. **2**(3): p. 442-454.
10. Moçoteguy, P. and A. Brisse, *A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(36): p. 15887-15902.
11. Schiebahn, S., T. Grube, M. Robinius, V. Tietze, B. Kumar, and D. Stolten, *Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(12): p. 4285-4294.
12. Millet, P., N. Mbemba, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A. Aukaloo, and C. Etiévant, *Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(6): p. 4134-4142.
13. Atkinson, R.W., Y. Garsany, B.D. Gould, K.E. Swider-Lyons, and I.V. Zenyuk, *The Role of Compressive Stress on Gas Diffusion Media Morphology and Fuel Cell Performance*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1**(1): p. 191-201.
14. Kurzweil, P. and P. Scheipers, *Chemie [E-Book] : Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. 8., überarbeitete und erweiterte Auflage. ed. 2010, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden. online resource.
15. Stadler, I. and M. Sterner, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. 2., korrigierte und ergänzte Auflage ed. 2017, Berlin: Springer Vieweg. XXIV, 861 Seiten.
16. Carmo, M., D.L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, *A comprehensive review on PEM water electrolysis*. International journal of hydrogen energy, 2013. **38**(12): p. 4901-4934.

17. Feng, Q., X. Yuan, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, and H. Wang, *A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies*. Journal of Power Sources, 2017. **366**: p. 33-55.
18. Briguglio, N. and V. Antonucci, *Overview of PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*. 2015. p. 1-9.
19. Smolinka, T., E. Ojong, and T. Lickert, *Fundamentals of PEM Water Electrolysis*, in *PEM Electrolysis for Hydrogen Production*. 2015, CRC Press. p. 11-33.
20. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
21. Kusoglu, A., M.H. Santare, and A.M. Karlsson, *Mechanics-based model for non-affine swelling in perfluorosulfonic acid (PFSA) membranes*. Polymer, 2009. **50**(11): p. 2481-2491.
22. Liu, L., W. Chen, and Y. Li, *An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis*. Journal of Membrane Science, 2016. **504**: p. 1-9.
23. Millet, P., D. Dragoe, S. Grigoriev, V. Fateev, and C. Etievant, *GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(11): p. 4974-4982.
24. Sun, L., R. Ran, G. Wang, and Z. Shao, *Fabrication and performance test of a catalyst-coated membrane from direct spray deposition*. Solid State Ionics, 2008. **179**(21): p. 960-965.
25. Tang, H., S. Wang, S.P. Jiang, and M. Pan, *A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **170**(1): p. 140-144.
26. Thanasilp, S. and M. Hunsom, *Effect of Pt: Pd atomic ratio in Pt-Pd/C electrocatalyst-coated membrane on the electrocatalytic activity of ORR in PEM fuel cells*. Renewable Energy, 2011. **36**(6): p. 1795-1801.
27. Song, S., H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R.T. Baker, and B. Yi, *Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(19): p. 4955-4961.
28. Salmang, H. and H. Scholze, *Sintern*, in *Keramik*, H. Salmang, H. Scholze, and R. Telle, Editors. 2007, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 313-380.
29. Schatt, W., K.-P. Wieters, and B. Kieback, *Herstellung von Pulvern*, in *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2007, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 5-48.
30. Bram, M., *Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen [E-Book]*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 171. 2013, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek.
31. Ayers, K.E., E.B. Anderson, C. Capuano, B. Carter, L. Dalton, G. Hanlon, J. Manco, and M. Niedzwiecki, *Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis*. ECS Transactions, 2010. **33**(1): p. 3-15.
32. Feldmann, M. and K. Bollinger, *Atlas moderner Stahlbau : Stahlbau im 21. Jahrhundert*. 2011.
33. Escribano, S., J.-F. Blachot, J. Ethève, A. Morin, and R. Mosdale, *Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties*. Journal of Power Sources, 2006. **156**(1): p. 8-13.
34. Grigoriev, S.A., P. Millet, S.A. Volobuev, and V.N. Fateev, *Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(11): p. 4968-4973.
35. Smolinka, T., M. Günther, and J. Garche, *NOW Studie: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien*. 2010, Fraunhofer ISE, FCBAT: Freiburg. p. 47.
36. Onda, K., T. Kyakuno, K. Hattori, and K. Ito, *Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis*. Journal of Power Sources, 2004. **132**(1): p. 64-70.

Literatur

37. Saeba, D., Y. Patcharavorachot, V. Hacker, S. Assabumrungrat, A. Arpornwichanop, and S. Authayanun, *Analysis of Unbalanced Pressure PEM Electrolyzer for High Pressure Hydrogen Production*. Vol. 57. 2017.
38. Burstein, G.T., *A hundred years of Tafel's Equation: 1905–2005*. Corrosion Science, 2005. **47**(12): p. 2858-2870.
39. Langemann, M., *Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse*, in *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment*. 2016, RWTH Aachen University: Jülich. p. I-III, 189, IV-XVIII pp.
40. Ehrenstein, G.W., *Polymer Werkstoffe Struktur – Eigenschaften – Anwendung*. Vol. 3. Auflage 2011 Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
41. Majsztrik, P.W., *Mechanical and Transport Properties of Nafion for PEM Fuel Cells; Temperature and Hydration Effects in Departement of Chemistry*. 2008, Princeton University.
42. Frick, A., *Einführung in die Kunststoffprüfung : Prüfmethode und Anwendungen*. 2017: München : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. 2017.
43. Rösler, J., *Mechanisches Verhalten der Polymere*, in *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 2008, Vieweg+Teubner: Wiesbaden. p. 257-293.
44. Stommel, M., *FEM zur Berechnung von Kunststoff- und Elastomerbauteilen*. 2018: Ed.: 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. München : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. 2018.
45. Popov, V., *Viskoelastische Eigenschaften von Elastomeren, in Kontaktmechanik und Reibung: Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik*, V.L. Popov, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 235-256.
46. Ranz, T., *Elementare Materialmodelle der Linearen Viskoelastizität im Zeitbereich*. Beiträge zur Materialtheorie, 2007. **5/07**.
47. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie : Eine Einführung*. 2014, Weinheim, GERMANY: John Wiley & Sons, Incorporated.
48. Majsztrik, P.W., A.B. Bocarsly, and J.B. Benziger, *Viscoelastic Response of Nafion. Effects of Temperature and Hydration on Tensile Creep*. Macromolecules, 2008. **41**(24): p. 9849-9862.
49. Bonten, C., *Kunststofftechnik : Einführung und Grundlagen*. 2014, München: Hanser. XIV, 476 S.
50. Findley, W.N., *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials*. Dover Civil and Mechanical Engineering. 2013: Dover Publications.
51. Li, Y. and M. Xu, *Hysteresis loop and energy dissipation of viscoelastic solid models*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2007. **11**(1): p. 1-14.
52. Kusoglu, A., Y. Tang, M. Lugo, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, and W.B. Johnson, *Constitutive response and mechanical properties of PFSA membranes in liquid water*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(2): p. 483-492.
53. Kusoglu, A., B.L. Kienitz, and A.Z. Weber, *Understanding the Effects of Compression and Constraints on Water Uptake of Fuel-Cell Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(12): p. B1504-B1514.
54. Benziger, J., A. Bocarsly, M. Jean Cheah, P. Majsztrik, B. Satterfield, and Q. Zhao, *Mechanical and Transport Properties of Nafion: Effects of Temperature and Water Activity*, in *Fuel Cells and Hydrogen Storage*. 2011, Springer. p. 85-113.
55. Kusoglu, A., A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, and W.B. Johnson, *Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 987-996.
56. Bauer, F., S. Denneler, and M. Willert-Porada, *Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(7): p. 786-795.

57. Majsztrik, P.W., M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, and J.B. Benziger, *Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes*. Journal of Membrane Science, 2007. **301**(1): p. 93-106.
58. Zawodzinski, T.A., C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, and S. Gottesfeld, *Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(4): p. 1041-1047.
59. Goulet, M.-A., S. Arbour, M. Lauritzen, and E. Kjeang, *Water sorption and expansion of an ionomer membrane constrained by fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2015. **274**: p. 94-100.
60. Satterfield, M.B., *Mechanical and Water Sorption Properties of Nafion and Composite Nafion/Titanium Dioxide Membranes for Polymer Electrolyse Membrane Fuel Cells*, in *Departement of Chemical Engineering*. 2007, Princeton University.
61. Escoubes, M., M. Pineri, and E. Robens, *Application of coupled thermal analysis techniques to thermodynamic studies of water interactions with a compressible ionic polymer matrix*. Thermochimica Acta, 1984. **82**(1): p. 149-160.
62. Budinski, M.K. and A. Cook, *Osmotic Pressure of Water in Nafion®*. Tsinghua Science & Technology, 2010. **15**(4): p. 385-390.
63. Goulet, M.-A., R.M.H. Khorasany, C. De Torres, M. Lauritzen, E. Kjeang, G.G. Wang, and N. Rajapakse, *Mechanical properties of catalyst coated membranes for fuel cells*. Journal of Power Sources, 2013. **234**: p. 38-47.
64. Lu, Z., M. Lugo, M.H. Santare, A.M. Karlsson, F.C. Busby, and 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, 2012. **214**(Supplement C): p. 130-136.
65. Tang, Y., A.M. Karlsson, M.H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, and W.B. Johnson, *An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **425**(1-2): p. 297-304.
66. Lu, Z., M.H. Santare, A.M. Karlsson, F.C. Busby, and P. Walsh, *Time-dependent mechanical behavior of proton exchange membrane fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2014. **245**: p. 543-552.
67. Solasi, R., Y. Zou, X. Huang, K. Reifsnider, and 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, 2007. **167**(2): p. 366-377.
68. Satterfield, M.B., P. Majsztrik, H. Ota, and J. Benziger, *Mechanical and water sorption Properties of Nafion and Composite Nafion/Titanium Dioxide Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics 2007. **44**(16): p. 2327-2345.
69. DuPont, *Nafion™ 115, 117, and 1110 Membrane Properties Sheet*. 2019.
70. Bograchev, D., M. Gueguen, J.-C. Grandidier, and S. Martemianov, *Stress and plastic deformation of MEA in running fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(20): p. 5703-5717.
71. Zhou, Y., G. Lin, A.J. Shih, and S.J. Hu, *Assembly pressure and membrane swelling in PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(2): p. 544-551.
72. Firat, A.E., *Mechanical Analysis of PEM Fuel Cell Stack Design*. 2016: Cuvillier Verlag.
73. de la Cruz, J., U. Cano, and T. Romero, *Simulation and in situ measurement of stress distribution in a polymer electrolyte membrane fuel cell stack*. Journal of Power Sources, 2016. **329**: p. 273-280.

Literatur

74. Bates, A., S. Mukherjee, S. Hwang, S.C. Lee, O. Kwon, G.H. Choi, and S. Park, *Simulation and experimental analysis of the clamping pressure distribution in a PEM fuel cell stack*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(15): p. 6481-6493.
75. Serincan, M.F. and U. Pasaogullari, *Effect of gas diffusion layer anisotropy on mechanical stresses in a polymer electrolyte membrane*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(3): p. 1314-1320.
76. Silberstein, M.N. and 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, 2010. **195**(17): p. 5692-5706.
77. Kawano, Y., Y. Wang, R.A. Palmer, and S.R. Aubuchon, *Stress-Strain Curves of Nafion Membranes in Acid and Salt Forms*. Polímeros, 2002. **12**: p. 96-101.
78. Kundu, S., L.C. Simon, M. Fowler, and S. Grot, *Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions*. Polymer, 2005. **46**(25): p. 11707-11715.
79. Solasi, R., X. Huang, and K. Reifsnider, *Creep and stress-rupture of Nafion® membranes under controlled environment*. Mechanics of Materials, 2010. **42**(7): p. 678-685.
80. Sadeghi Alavijeh, A., R.M.H. Khorasany, A. Habisch, G.G. Wang, and E. Kjeang, *Creep properties of catalyst coated membranes for polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2015. **285**: p. 16-28.
81. Shi, S., D. Yu, L. Gao, G. Chen, J. Chen, and X. Chen, *Nonlinear viscoelastic–plastic constitutive description of proton exchange membrane under immersed condition*. Journal of Power Sources, 2012. **213**: p. 40-46.
82. Silberstein, M.N., P.V. Pillai, and M.C. Boyce, *Biaxial elastic–viscoplastic behavior of Nafion membranes*. Polymer, 2011. **52**(2): p. 529-539.
83. Solasi, R., Y. Zou, X. Huang, and K. Reifsnider, *A time and hydration dependent viscoplastic model for polyelectrolyte membranes in fuel cells*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2008. **12**(1): p. 15-30.
84. Kyu, T. and A. Eisenberg, *Underwater stress relaxation studies of nafion (perfluorosulfonate) ionomer membranes*. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1984. **71**(1): p. 203-219.
85. Mason, T.J., J. Millichamp, P.R. Shearing, and D.J.L. Brett, *A study of the effect of compression on the performance of polymer electrolyte fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy and dimensional change analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(18): p. 7414-7422.
86. Park, J.W., K. Jiao, and X. Li, *Numerical investigations on liquid water removal from the porous gas diffusion layer by reactant flow*. Applied Energy, 2010. **87**(7): p. 2180-2186.
87. Cha, D., J.H. Ahn, H.S. Kim, and Y. Kim, *Effects of clamping force on the water transport and performance of a PEM (proton electrolyte membrane) fuel cell with relative humidity and current density*. Energy, 2015. **93**: p. 1338-1344.
88. Colinart, T., J.-C. Perrin, and C. Moyne, *Application of a micro/macro-homogenization procedure to the investigation of the mechanical behavior of ionomer membranes for fuel cells*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014. **52**(22): p. 1496-1509.
89. Yun, S.-H., S.-H. Shin, J.-Y. Lee, S.-J. Seo, S.-H. Oh, Y.-W. Choi, and S.-H. Moon, *Effect of pressure on through-plane proton conductivity of polymer electrolyte membranes*. Journal of Membrane Science, 2012. **417-418**: p. 210-216.
90. Al Shakhshir, S., X. Cui, S. Frensch, and S.K. Kær, *In-situ experimental characterization of the clamping pressure effects on low temperature polymer electrolyte membrane electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(34): p. 21597-21606.
91. Frensch, S., A. Olesen, S. Araya, and S. Kær, *Model-supported characterization of a PEM water electrolysis cell for the effect of compression*. Electrochimica Acta, 2018. **263**: p. 228-236.

92. Selamat, O.F. and M.S. Ergoktas, *Effects of bolt torque and contact resistance on the performance of the polymer electrolyte membrane electrolyzers*. Journal of Power Sources, 2015. **281**: p. 103-113.
93. Verdin, B., F. Fouda-Onana, S. Germe, G. Serre, P.A. Jacques, and P. Millet, *Operando current mapping on PEM water electrolysis cells. Influence of mechanical stress*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(41): p. 25848-25859.
94. Liu, D., M. Hickner, S.W. Case, and J. Lesko, *Relaxation of Proton Conductivity and Stress in Proton Exchange Membranes Under Strain*. Vol. 128. 2006.
95. Giesenberg, L., *Einfluss des Anpressdruckes auf die Leistung von PEM Elektrolysezellen*. 2018, Hochschule Flensburg.
96. Käufer, H., *Arbeiten mit Kunststoffen. Bd. 1.. Aufbau und Eigenschaften*. 1978: Berlin [u.a.] : Springer ; London [u.a.] : Springer, 1978. 2., neubearb. u. erw. Aufl.
97. Irmscher, P., *Mechanische Eigenschaften von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen, in Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen*. 2019, Rwth Aachen: Aachen.
98. Yuan, X., H. Wang, J. Colin Sun, and J. Zhang, *AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(17): p. 4365-4380.
99. Brett, C.M.A. and A.M.O. Brett, *Electrochemistry — Principles, methods and applications*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1994. **98**(10).
100. Höh, M.A., *Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-Wasserelektrolyse*. 2017: Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ; 388
101. Dale, N.V., M.D. Mann, H. Salehfar, A.M. Dhirde, and T. Han, *ac Impedance Study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Under Various Loading Conditions*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2010. **7**(3): p. 031010.
102. Nitta, I., O. Himanen, and M. Mikkola, *Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer of PEM fuel cell*. Electrochemistry Communications, 2008. **10**(1): p. 47-51.
103. Lasia, A., *Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits, in Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, A. Lasia, Editor. 2014, Springer New York: New York, NY. p. 7-66.
104. Schröder, K.-H., J. Weiser, and E. Vinaricky, *Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen : Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren*. 3. Auflage ed. 2016, Berlin: Springer Vieweg. XV, 1054 Seiten.
105. Saravanan, K., *Analysis of the creep behavior of membranes for PEM electrolysis, in Technik und Wirtschaft*. 2018, Hochschule Aalen
106. Reska, M., *Auswirkungen mechanischer Parameter auf die Leistung von PEM-Elektrolysezellen, in Fakultät für Maschinenwesen*. 2019, RWTH Aachen University.
107. Mason, T.J., J. Millichamp, T.P. Neville, A. El-kharouf, B.G. Pollet, and D.J.L. Brett, *Effect of clamping pressure on ohmic resistance and compression of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2012. **219**: p. 52-59.
108. Millet, P., A. Ranjbari, F. de Guglielmo, S.A. Grigoriev, and F. Auprêtre, *Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(22): p. 17478-17487.
109. Lee, W.-k., C.-H. Ho, J.W. Van Zee, and M. Murthy, *The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell*. Journal of Power Sources, 1999. **84**(1): p. 45-51.
110. Qiu, D., H. Janßen, L. Peng, P. Irmscher, X. Lai, and W. Lehnert, *Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression*. Applied Energy, 2018. **231**: p. 127-137.

Literatur

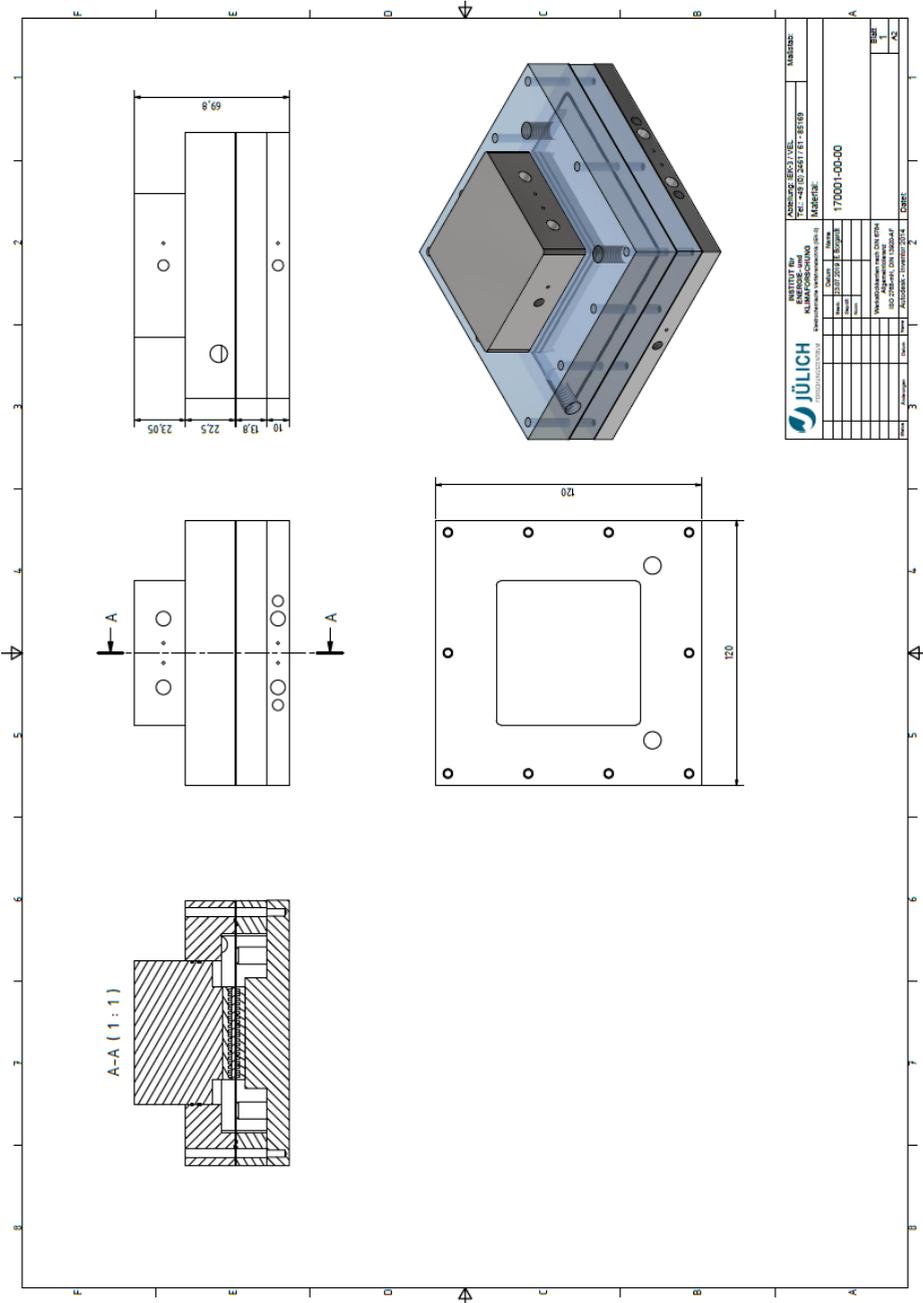
111. Millichamp, J., T.J. Mason, T.P. Neville, N. Rajalakshmi, R. Jervis, P.R. Shearing, and D.J.L. Brett, *Mechanisms and effects of mechanical compression and dimensional change in polymer electrolyte fuel cells – A review*. Journal of Power Sources, 2015. **284**: p. 305-320.
112. Selamet, Ö.F., M.C. Acar, M.D. Mat, and Y. Kaplan, *Effects of operating parameters on the performance of a high-pressure proton exchange membrane electrolyzer*. International Journal of Energy Research, 2013. **37**(5): p. 457-467.
113. Qiu, D., L. Peng, X. Lai, M. Ni, and W. Lehnert, *Mechanical failure and mitigation strategies for the membrane in a proton exchange membrane fuel cell*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **113**: p. 109289.
114. Kalidindi, A.R., R. Taspinar, S. Litster, and E.C. Kumbur, *A two-phase model for studying the role of microporous layer and catalyst layer interface on polymer electrolyte fuel cell performance*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(22): p. 9297-9309.
115. Kundu, S., M.W. Fowler, L.C. Simon, and S. Grot, *Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(2): p. 650-656.
116. Hizir, F.E., S.O. Ural, E.C. Kumbur, and M.M. Mench, *Characterization of interfacial morphology in polymer electrolyte fuel cells: Micro-porous layer and catalyst layer surfaces*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3463-3471.
117. Tsushima, S. and S. Hirai, *An overview of cracks and interfacial voids in membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells*. Vol. 10. 2015. JTST0002-JTST0002.
118. Ito, H., T. Maeda, A. Nakano, C.M. Hwang, M. Ishida, A. Kato, and T. Yoshida, *Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(9): p. 7418-7428.
119. Fang, J., J. Qiao, D. Wilkinson, and J. Zhang, *Electrochemical Polymer Electrolyte Membrane*. 2015, Boca Raton: CRC Press.
120. Papula, L., *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler [E-Book] : Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung*. 6., überarbeitete und erweiterte Auflage. ed. 2011, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden. online resource.
121. Olesen, A.C. and S.K. Kær, *The Effect of PFSA Membrane Compression on the Predicted Performance of a High Pressure PEM Electrolysis Cell*. ECS Transactions, 2015. **68**(3).
122. Bensmann, B., R. Hanke-Rauschenbach, I.K. Peña Arias, and K. Sundmacher, *Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies*. Electrochimica Acta, 2013. **110**: p. 570-580.

Anhang

Anhang

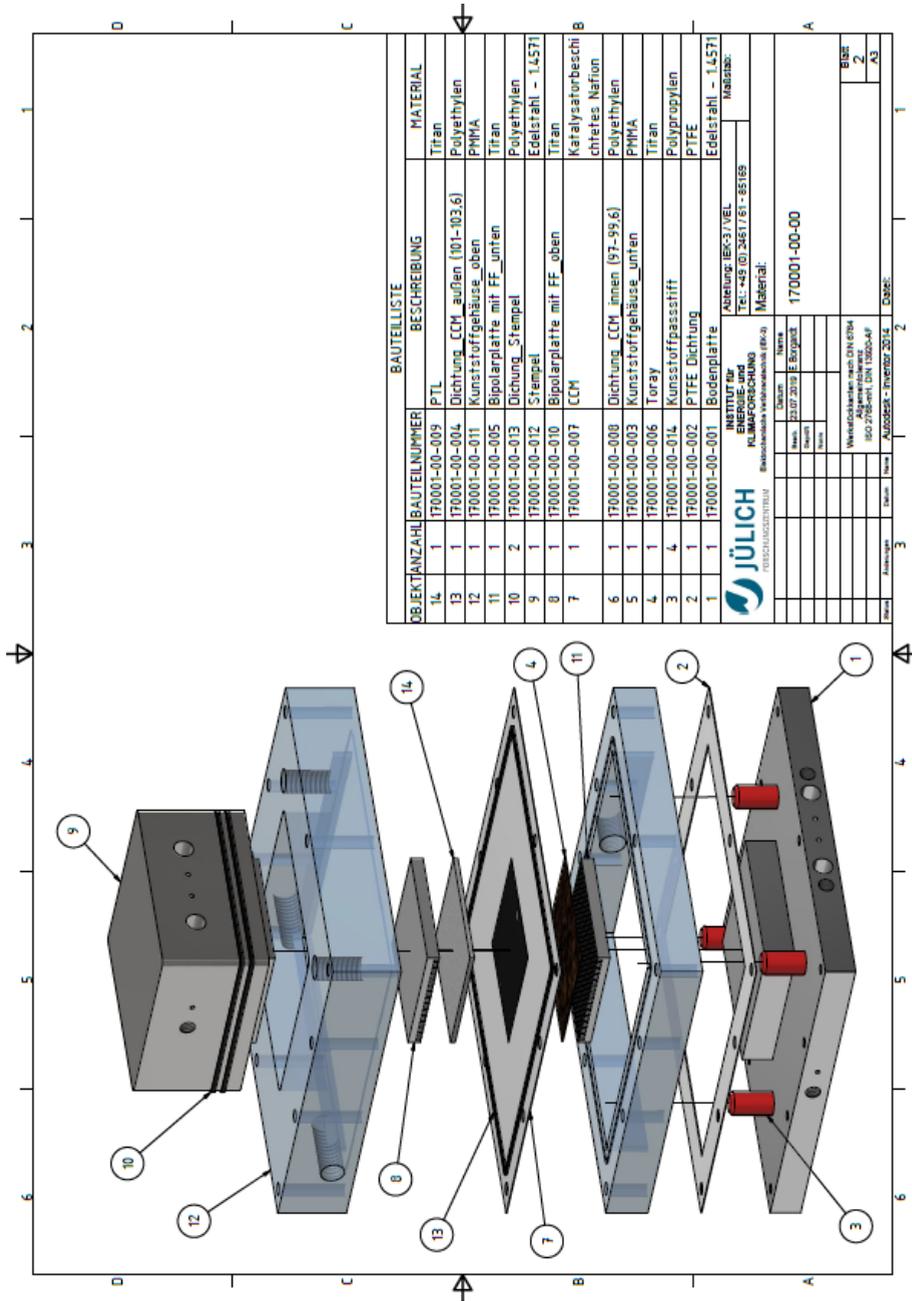
A Anhang zu Kapitel 3

Testzelle



A 1: Offene Anpresszelle

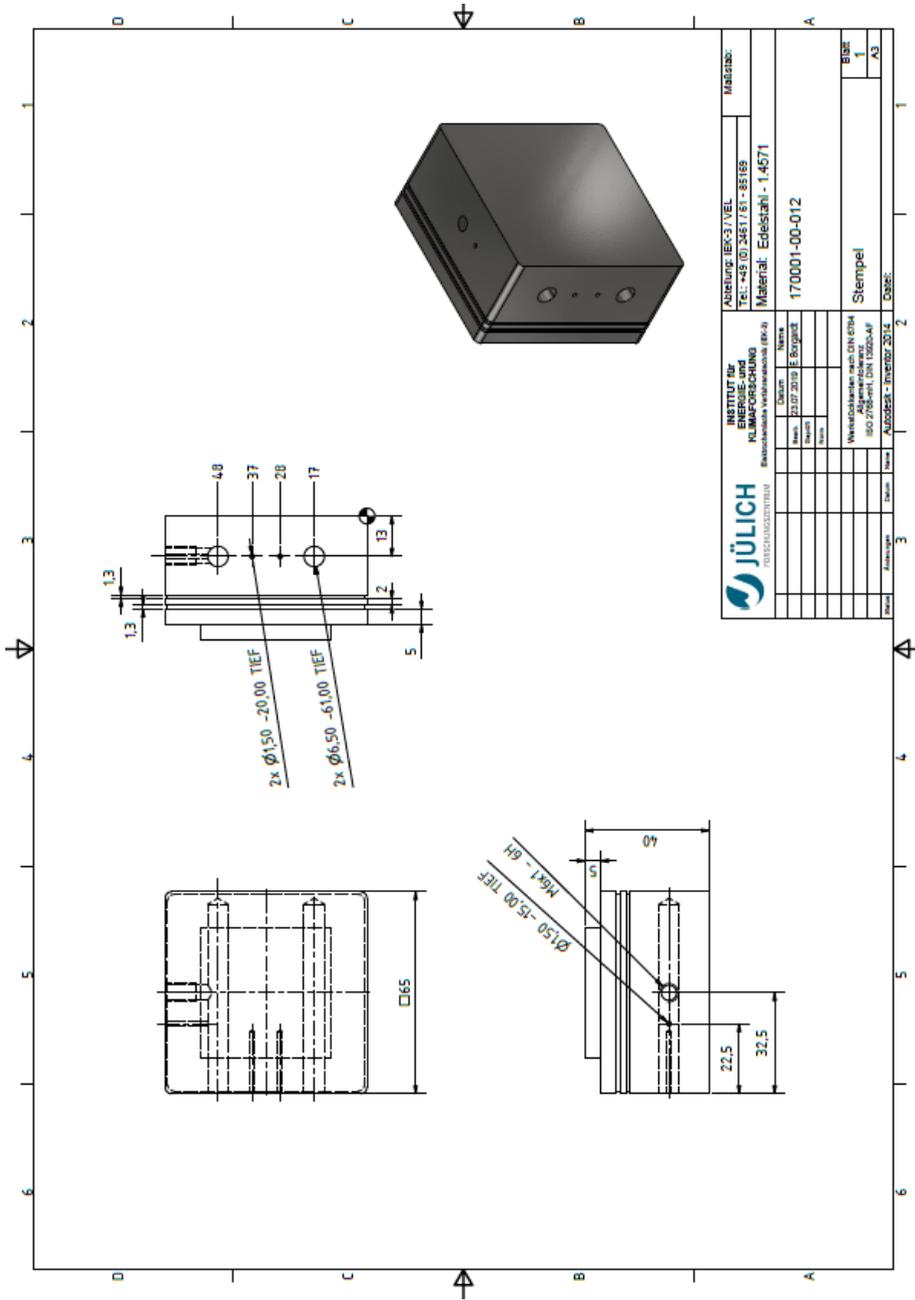
Anhang



OBJEKTNUMMER	BAUTEILNUMMER	BESCHREIBUNG	MATERIAL
14	1	170001-00-009 PTL	Titan
13	1	170001-00-004 Dichtung_CCM außen (101-103,6)	Polyethylen
12	1	170001-00-011 Kunststoffgehäuse_oben	PMMA
11	1	170001-00-005 Bipolarplatte mit FF_unten	Titan
10	2	170001-00-013 Dichtung_Stempel	Polyethylen
9	1	170001-00-012 Stempel	Edelstahl - 1.4571
8	1	170001-00-010 Bipolarplatte mit FF_oben	Titan
7	1	170001-00-007 CCM	Katalysatorbeschi ichtetes Nafion
6	1	170001-00-008 Dichtung_CCM innen (97-99,6)	Polyethylen
5	1	170001-00-003 Kunststoffgehäuse_unten	PMMA
4	1	170001-00-006 Toray	Titan
3	4	170001-00-014 Kunststoffpassstift	Polypropylen
2	1	170001-00-002 PTFE Dichtung	PTFE
1	1	170001-00-001 Bodenplatte	Edelstahl - 1.4571

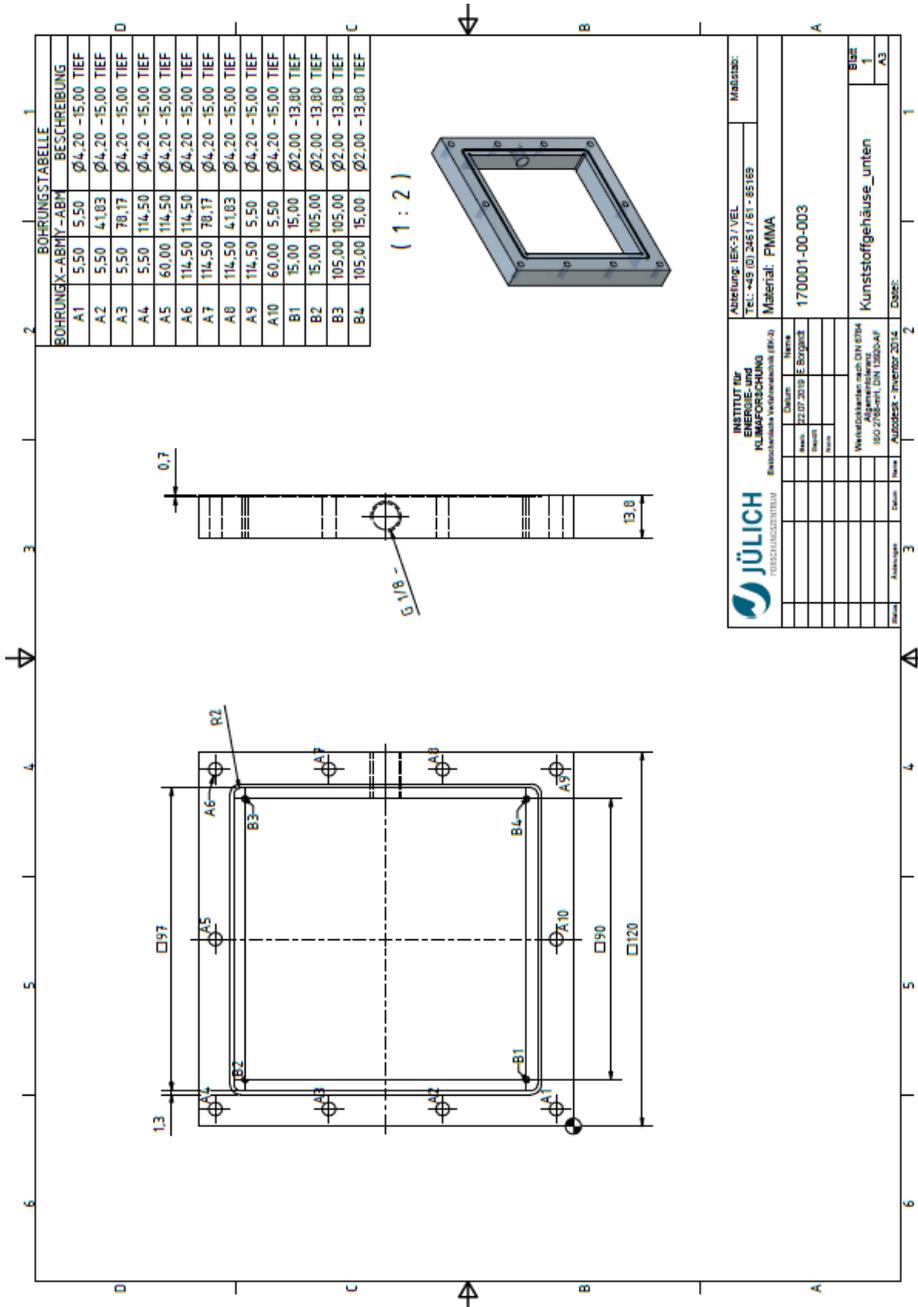
JÜLICH FORSCHUNGSZENTRUM KULMAFORSCHUNG Elektronische Verfahrenstechnik (EVZ)	
Abteilung BEK3/IVEL TEL: +49 (0) 2461 81-85169	
Material: 170001-00-00	
Datum: _____ Name: _____ Bearb.: 22.07.2019 E. Borgatz	Zeichn.: _____ Name: _____ Bearb.: _____
Weiterentwicklung nach DIN EN 94 Aggregat nach DIN EN 10224 ISO 22828-1:2004	
Projekt: _____ Auftraggeber: _____ Bearb.: _____ Datum: _____	Version: _____ Änderungsnummer: _____ DMS#: _____

A 2: Offene Anpresszelle, Explosion



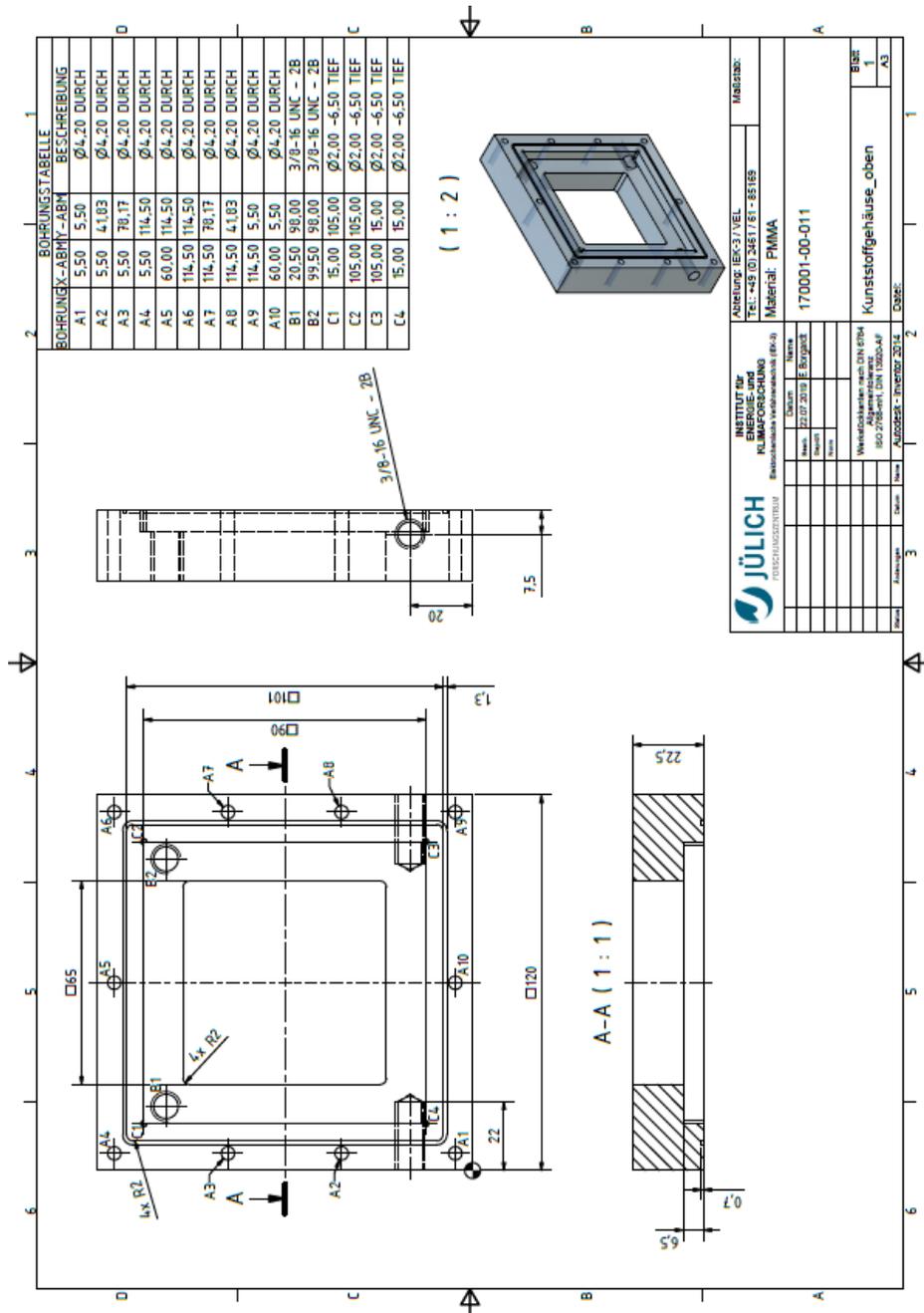
A 3: Stempel

Anhang



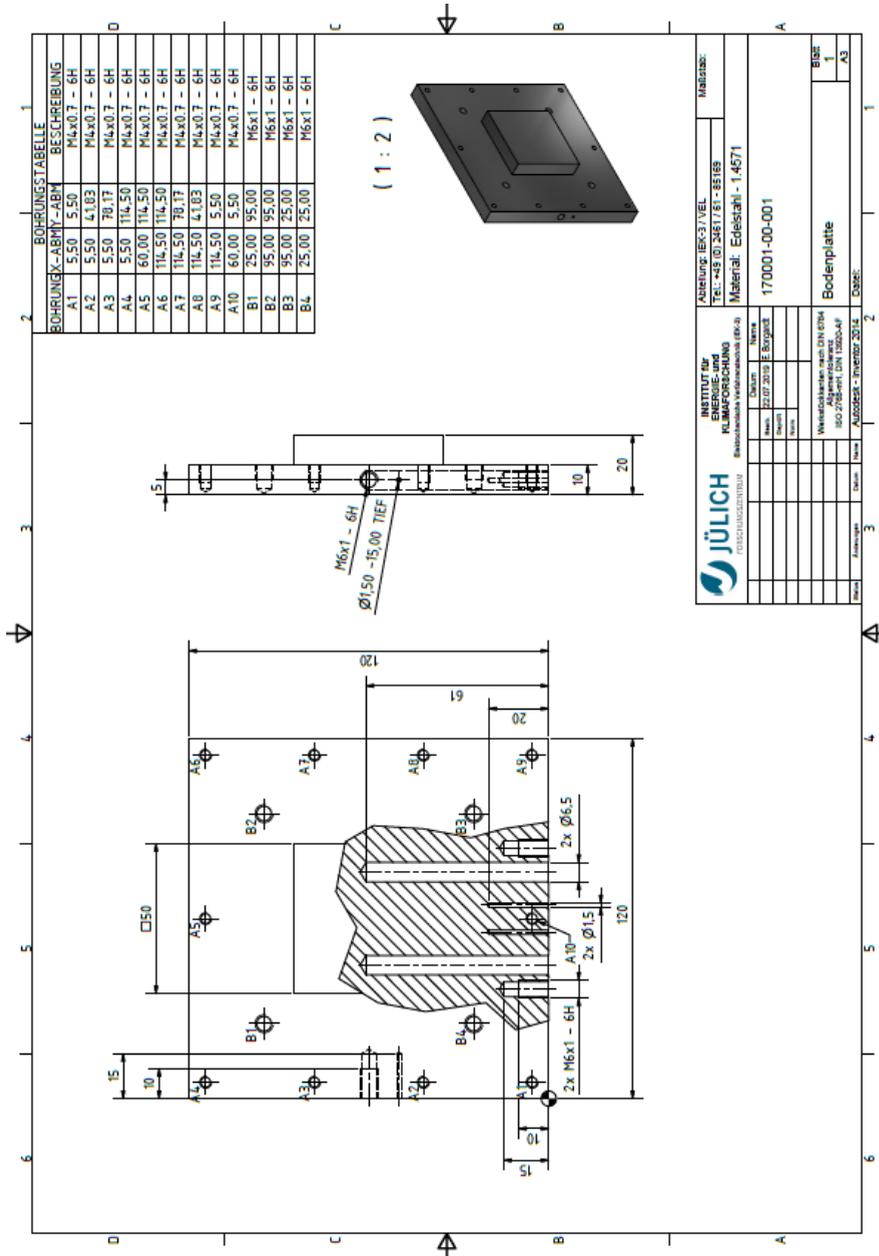
JÜLICH <small>ENERGIE-UND MATERIALFORSCHUNG</small> <small>Elektronische Verfahrenstechnik (EK-2)</small>		Abteilung: EK-3 / VEL		Material: PMMA	
		Tel.: +49 (0) 2451 761 - 85169		170001-00-003	
Name: _____ Datum: _____ Unterschrift: _____		Name: _____ Datum: _____ Unterschrift: _____		Name: _____ Datum: _____ Unterschrift: _____	
Werkstoffkennlinie nach DIN EN 504 ISO 2783-4H1, DIN 13200-4P		Kunststoffgehäuse_unten		Blatt 1 von 1	

A 4: Kunststoffgehäuse unten



A 5: Kunststoffgehäuse oben

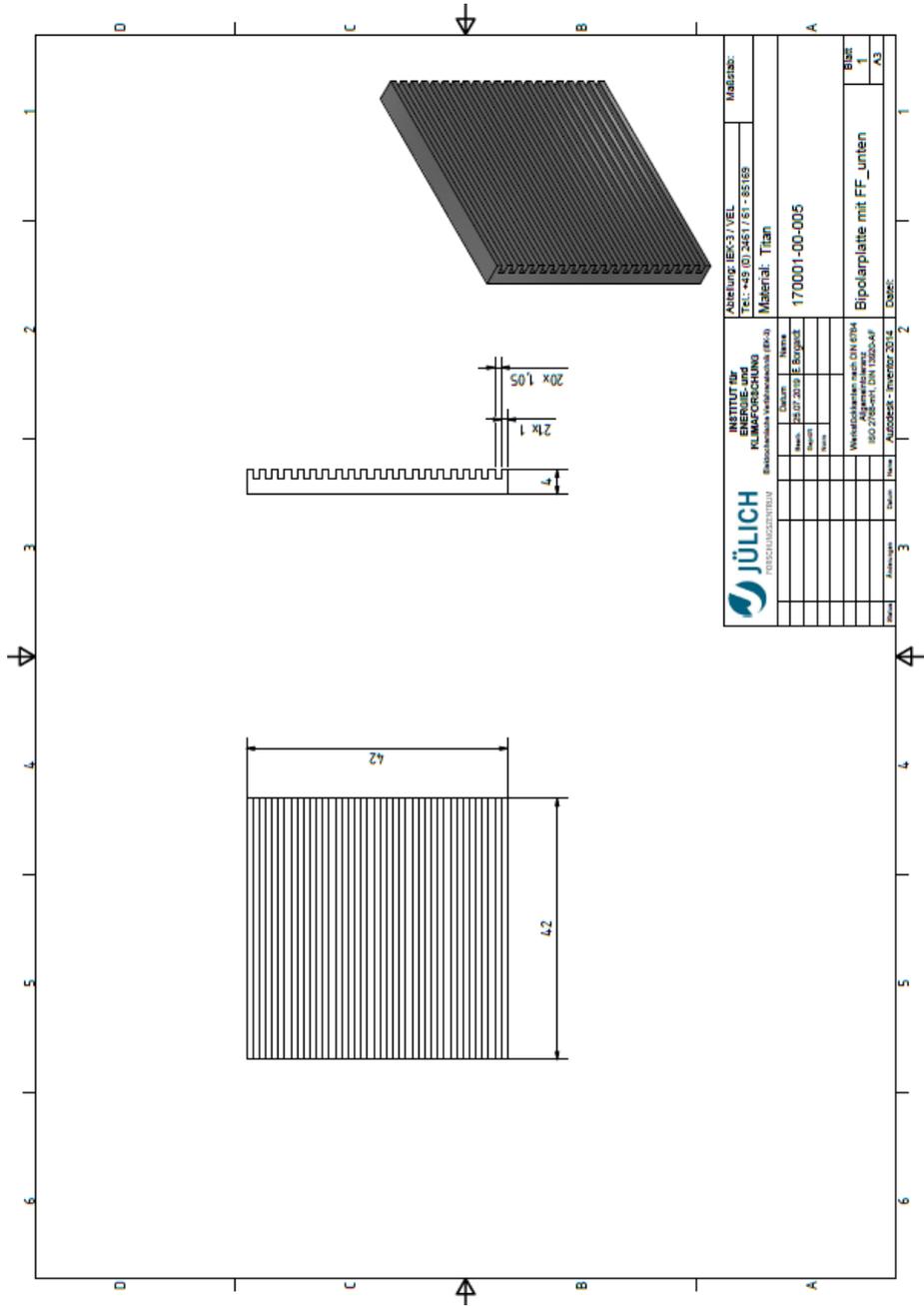
Anhang



BOHRUNGSTABELLE		
BOHRUNG-	ABM-	BESCHREIBUNG
A1	5,50	M4x0,7 - 6H
A2	5,50	M4x0,7 - 6H
A3	5,50	M4x0,7 - 6H
A4	5,50	M4x0,7 - 6H
A5	60,00	M4x0,7 - 6H
A6	114,50	M4x0,7 - 6H
A7	114,50	M4x0,7 - 6H
A8	114,50	M4x0,7 - 6H
A9	114,50	M4x0,7 - 6H
A10	60,00	M4x0,7 - 6H
B1	25,00	95,00 M6x1 - 6H
B2	95,00	95,00 M6x1 - 6H
B3	95,00	25,00 M6x1 - 6H
B4	25,00	25,00 M6x1 - 6H

 INSTITUT für ENERGIE- und KLIMATECHNIK <small>Erkenntnis für nachhaltige Entwicklung</small>		Abteilung IEK-37/VEL TEL.: +49 (0) 2461 7 81 - 85189 Material: Edelstahl - 1.4571 170001-00-001
Datum: 22.07.2019 Name: E. Broyditz	Status: Freigegeben	Maßstab:
Verantwortliche nach DIN EN ISO 9001: Allgemeinlichening und ZfB-Prüfung, DIN EN ISO 9001	Datum: Name: Unterschrift: Unterschrift:	Material: Bodenplatte
Blatt: Anzahl: 3	Blatt: Anzahl: 2	Blatt: Anzahl: 1

A6: Bodenplatte



A 7: Verteilerplatte mit Flow Field

Anhang

Messprogramme zur Durchführung der Polarisationskurven

Zum Einfahren der Elektrolysezellen wird das in A 8 dargestellte Messprogramm durchlaufen. Im ersten Schritt wird die PEM Elektrolysezelle eine Stunde lang mit Wasser geflutet und auf 80 °C aufgeheizt. Danach wird in zwei Stufen die Stromstärke erhöht. Das Messprogramm endet bei konstanter Temperatur und konstanter Wasserversorgung.

A 8: Einfahrprogramm zur Messung von Polarisationskurven

fortlaufende Nr.	Zeitdauer t s	Temperatur Zelle 1 T_Z1 [°C]	Strom Zelle 1 I_Z1 [A]	Spannung Zelle 1 U_Z1 [V]	H ₂ O-Fluss Zelle 1 V_H2O_Z1 [ml/min]
1	1800	80	0,0	0,0	25
2	900	80	3,5	2,2	25
3	900	80	17	2,2	25
4	180	80	0	0	25

Nach dem Einfahren beginnt das Messprogramm zur Durchführung der Polarisationskurven. Das Messprogramm ist in A 9 zu sehen. In 18 Stufen wird die Stromstärke von 0,14 A auf maximal mögliche 45,86 A erhöht. Die Spannung kann jeden beliebigen Wert unter 2,2 V annehmen, um die geforderte Stromstärke zu erreichen. Jede Stromstärke wird 180 Sekunden gehalten.

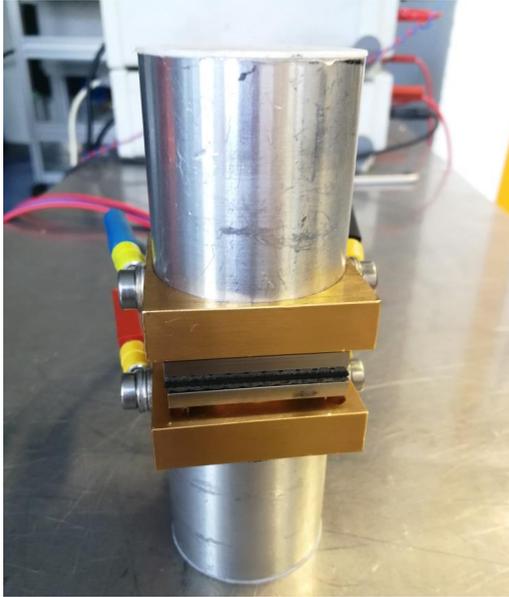
A 9: Messprogramm zur Messung von Polarisationskurven

fortlaufende Nr.	Zeitdauer	Temperatur Zelle 1	Strom Zelle 1	Spannung Zelle 1	H₂O-Fluss Zelle 1
	t	T_Z1	I_Z1	U_Z1	V_H2O_Z1
	s	[°C]	[A]	[V]	[ml/min]
1	180	80	0,14	2,2	25
2	180	80	0,44	2,2	25
3	180	80	0,88	2,2	25
4	180	80	1,31	2,2	25
5	180	80	1,76	2,2	25
6	180	80	3,53	2,2	25
7	180	80	7,06	2,2	25
8	180	80	10,58	2,2	25
9	180	80	14,11	2,2	25
10	180	80	17,64	2,2	25
11	180	80	21,17	2,2	25
12	180	80	24,70	2,2	25
13	180	80	28,22	2,2	25
14	180	80	31,75	2,2	25
15	180	80	35,28	2,2	25
16	180	80	38,81	2,2	25
17	180	80	42,34	2,2	25
18	180	80	45,86	2,2	25
19	60	80	0,00	2,2	25

Anhang

Kontaktwiderstandsmessung

Bei der Kontaktwiderstandsmessung werden die Verteilerplatten und die PTLs des jeweiligen Designs zwischen zwei Goldstempeln platziert.



A 10: Aufbau zur Widerstandsmessung des Streckmetall Designs

Haftreibung des Stempels

Damit der Stempel durch das Plexiglasgehäuse rutscht, ist ein Gewicht von 1,75 kg nötig. Dies wurde experimentell, durch das Auflegen von Gewichten auf den Stempel, ermittelt. Das Eigengewicht des Stempels ist hier mit einbezogen. Anhand des ermittelten Gewichts kann die Haltekraft mit:

$$F = m * g$$

Anhang.1

berechnet werden. Da der Stempel senkrecht in dem Plexiglasrahmen steckt, ist die Beschleunigung g gleich der Erdanziehungskraft ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$). So ergibt sich eine Haltekraft von 17,17 N. In der Tabelle ist die prozentuale Reduktion des Anpressdruckes durch die berechnete Reibung des Stempels dargestellt.

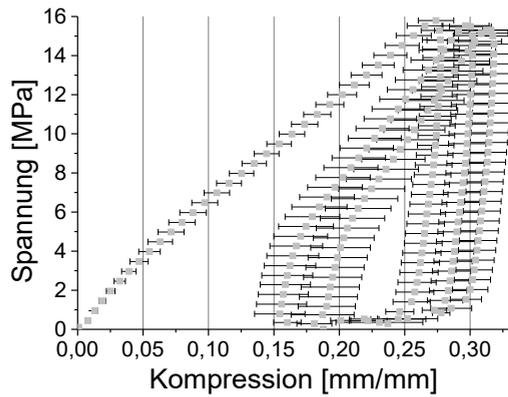
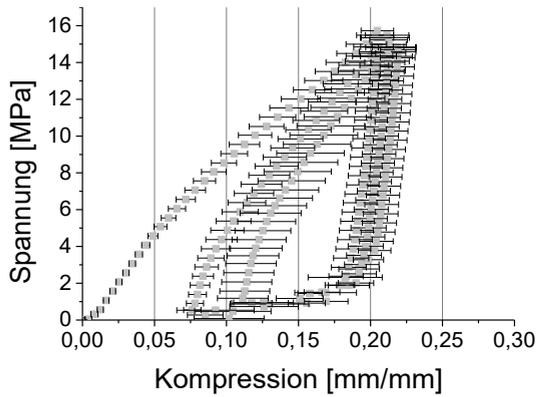
A 11: Berechnung zur prozentualen Reduktion des Anpressdrucks durch die Reibung des Stempels

Benötigtes Gewicht um Haltekraft zu überwinden: 1,75 kg				
Anpresskraft	Anpressdruck	Reduzierter Anpressdruck	Haltekraft	Prozentualer Anteil am Anpressdruck
[N]	[MPa]	[MPa]	[N]	[%]
900	0,51	0,50	17,17	1,91
1400	0,79	0,78	17,17	1,23
1800	1,02	1,01	17,17	0,95
2300	1,30	1,29	17,17	0,75
2700	1,53	1,52	17,17	0,64
3200	1,81	1,80	17,17	0,54
4100	2,04	2,03	17,17	0,48
4500	2,32	2,31	17,17	0,42
5000	2,55	2,54	17,17	0,38
5400	2,83	2,83	17,17	0,34
5900	3,06	3,05	17,17	0,29

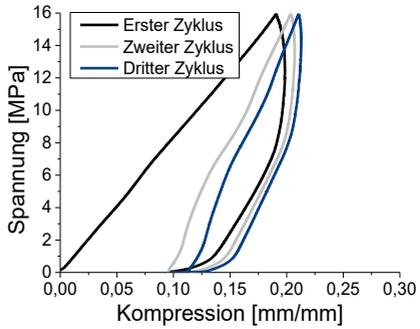
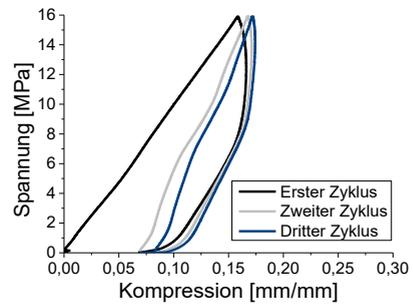
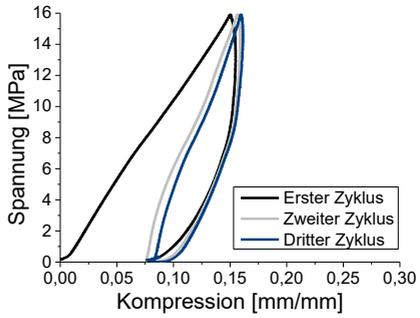
Anhang

B Anhang zu Kapitel 4

Verhalten unter Auf- und Abbau von Druck



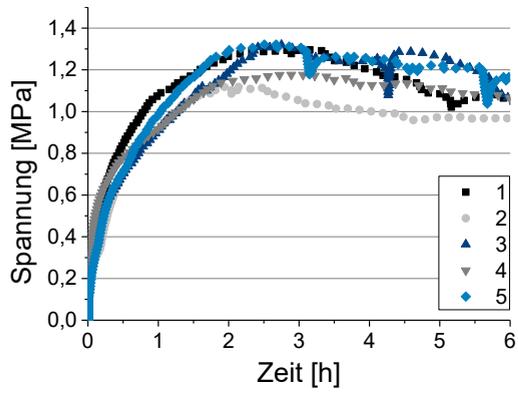
A 12: Kompressionskurven mit Fehlerbalken für Nafion bei 40 °C (oben) und 80 °C (unten). Die Abweichung entspricht der Standardabweichung aus fünf Messungen



A 13: Kompressionskurven für die CCM bei 23 °C (oben links), 40 °C (oben rechts) und 60 °C (unten links)

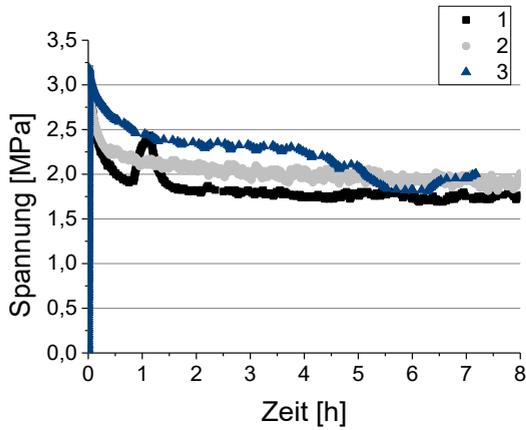
Anhang

Schwellversuche

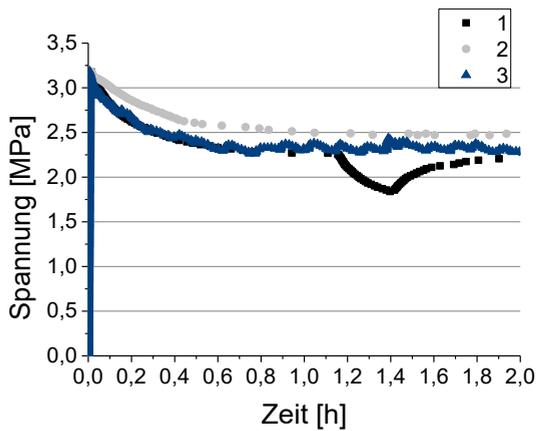


A 14: Reproduzierbarkeit des Schwellversuchs von Nafion® bei 80 °C und einem Vordruck von 0,2 MPa

Spannungsrelaxation



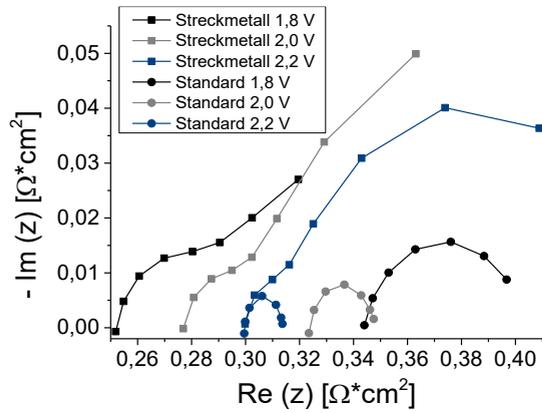
A 15: Reproduzierbarkeit des Spannungsrelaxationsversuchs von Nafion® bei 80 °C



A 16: Reproduzierbarkeit des Spannungsrelaxationsversuchs der CCM bei 80 °C

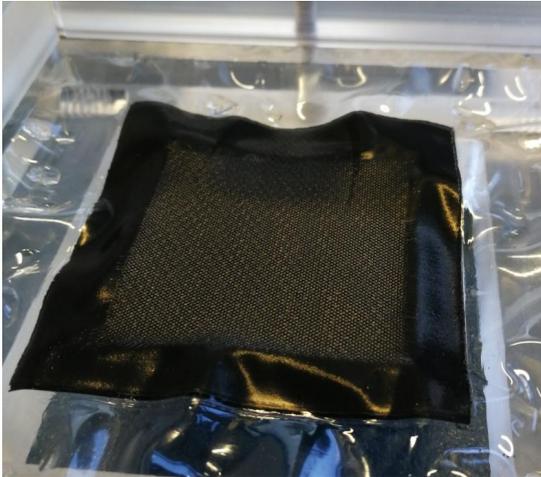
Anhang

C Impedanzspektren

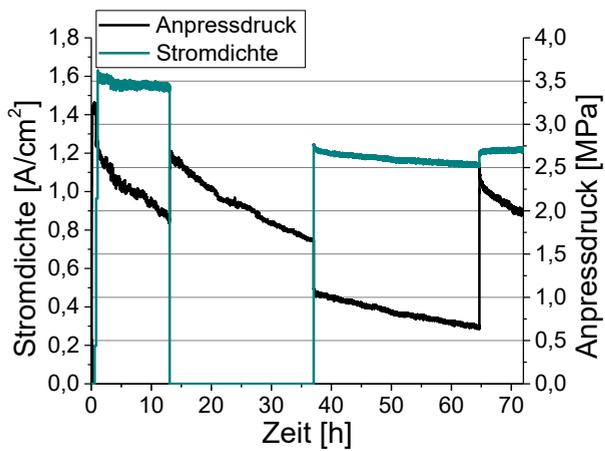


A 17: Vergleich der Impedanzspektren von Streckmetall Design und Standard Design bei verschiedenen Spannungen

D Anhang zu Kapitel 6



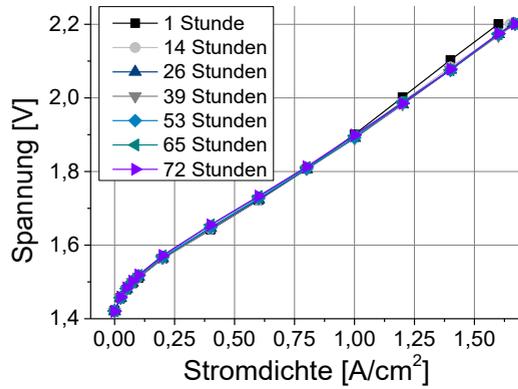
A 18: Abdruck des Streckmetalls auf der Anodenseite der CCM nach dem Relaxationsversuch



A 19: Spannungsrelaxationsversuch für das Freudenberg Design

Anhang

E Anhang zu Kapitel 7



A 20: U-I Kennlinien für den Kriechversuch bei 4,25 MPa

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Typischer Aufbau einer PEM Elektrolysezelle.....	8
Abbildung 2: Strukturformel von Nafion [®] (links) und Cluster- Model für Nafion [®] nach Mauritz et al. [20] (rechts).....	10
Abbildung 3: Anteil der einzelnen Verlust- beziehungsweise Überspannungsanteile am Gesamtverlust einer Elektrolysezelle (adaptiert nach Langemann [39]).....	14
Abbildung 4: Mechanische Vorgänge der CCM (in dunkelgrau) in der Elektrolysezelle. Die Poren der CCM weiten sich durch die Absorption von Wasser aus. Durch konstanten Druck bzw. konstante Dehnung kommt es zu Kriechen in die PTL (Kugeln) bzw. Spannungsrelaxation nach außen (in hellgrau).....	26
Abbildung 5: Element zur Umwandlung von Zugkraft in Druckkraft [97]. Die Proben wurden in die Keramikschaie eingelegt. Mit dem Schlauch wurde während der Messung Wasser mit der gewünschten Temperatur zugegeben.....	34
Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopieaufnahme des Querschnitts einer CCM basierend auf Nafion [®] 117.....	35
Abbildung 7: Aufbau der Druckzelle im ex-situ Kriechversuch (links) und Schlitz- und Lochscheiben im Versuch (rechts).....	37
Abbildung 8: Zelldesigns für die Untersuchungen zum Einfluss von mechanischen Effekten auf die Leistung von PEM Elektrolyseuren: Standard Design (oben), Streckmetall Design (Mitte) und Freudenberg Design (unten)	39
Abbildung 9: 3-lagige Streckmetalle für die Zellversuche (links) und Detailansicht der feinsten Masche (rechts).....	40
Abbildung 10: Versuchsaufbau für den in-situ Spannungsrelaxationsversuch.....	42
Abbildung 11: Nyquist-Darstellung eines Impedanzspektrums (angelehnt an [100])	44
Abbildung 12: Ersatzschaltbild eines Impedanzspektrums mit zwei Halbkreisen	45
Abbildung 13: Zyklische Kompressionsversuche für Nafion [®] -Proben mit einem Durchmesser von D=20 mm. Analysiert wurde der Einfluss der übereinandergestapelten Proben für 8 Membranen (oben links), 10 Membranen (oben rechts), 12 Membranen (unten links) und 14 Membranen (unten rechts).....	50
Abbildung 14: Zyklische Kompressionsversuche für Nafion [®] -Proben bei 23 °C (oben links), 40 °C (oben rechts), 60 °C (unten links) und 80 °C (unten rechts) mit einem Durchmesser von D=20 mm.....	51
Abbildung 15: Vergleich von Nafion [®] (links) und CCMs (rechts) im zyklischen Kompressionsversuch bei 80 °C mit einem Durchmesser von D=20 mm	53
Abbildung 16: Spannungs-Kompressions-Diagramm für Nafion [®] und CCMs bei 80 °C. Der E-Modul wurde aus der Steigung der Geraden ab 0,3 MPa bestimmt (in rot)	54

Abbildung 17: Änderung der Kompression einer trockenen und einer nassen Nafion [®] -Probe Proben mit einem Durchmesser von D=20 mm über die Zeit bei einem konstanten Druck von 2,2MPa und einer Temperatur von 23 °C	55
Abbildung 18: Änderung der Kompression einer nassen Nafion [®] -Probe mit einem Durchmesser von D=20 mm bei 23 °C (links) und 80 °C (rechts) über die Zeit bei zyklischem Druck	56
Abbildung 19: Verlauf des Drucks über die Zeit im Schwellversuch bei 23 °C für in einem Metallring liegende und somit an einer Bewegung in horizontaler Richtung eingeschränkte Proben (links) und nicht eingeschränkte Proben (rechts) mit einem Durchmesser von D=20 mm. Bevor den Proben Wasser zugeführt wurde, wurden sie mit einem Vordruck von 0,2 MPa, 1,2 MPa oder 2,2 MPa belastet und die Kompression für den jeweiligen Druck konstant gehalten	58
Abbildung 20: Verlauf des Drucks über die Zeit im Schwellversuch bei 60 °C für in einem Metallring liegende und somit an einer Bewegung in horizontaler Richtung eingeschränkte Proben (links) und nicht eingeschränkte Proben (rechts) mit einem Durchmesser von D=20 mm	59
Abbildung 21: Verlauf des Drucks über die Zeit im Schwellversuch bei 80 °C für uneingeschränkte Proben Nafion [®] (links) und CCMs (rechts) mit einem Durchmesser von D=20 mm	60
Abbildung 22: Spannungsrelaxation von wassergesättigten Nafion [®] -Proben mit einem Durchmesser von D=20 mm bei verschiedenen Temperaturen. Der Anfangsdruck von 3,2 MPa wurde angefahren und anschließend die Kompression für diesen Druck konstant gehalten.....	61
Abbildung 23: Spannungsrelaxation von wassergesättigten Nafion [®] -Proben (links) und CCMs (rechts) mit einem Durchmesser von D=20 mm bei 80°C und verschiedenen Vordrücken. Der Anfangsdruck von 3,2 MPa, 2,2 MPa oder 1,2 MPa wurde angefahren und anschließend die Kompression für diesen Druck konstant gehalten.....	62
Abbildung 24: Rheologische Darstellung des gewählten Modells zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens von Nafion [®] und CCMs in flüssigem Wasser bei 80 °C	63
Abbildung 25: Spannungsrelaxation Nafion [®] (links) und CCM (rechts) bei 80°C für einen Vordruck von 3,2 MPa. Die rote Linie stellt die Fitkurve dar, die durch die Beschreibung mit dem gewählten Modell erzeugt wurde	64
Abbildung 26: Dehnung von Nafion [®] und CCMs in verschiedene und Lochweiten (oben) und Schlitzweiten (unten). Die Versuche wurden sieben Tage lang bei 80 °C und einem Druck von 3 MPa durchgeführt.....	66
Abbildung 27: Dicke der Streckmetalle an den Messpunkten 1-5	72
Abbildung 28: Druckhomogenität zwischen zwei Streckmetallen, mit und ohne Freudenberg-Vlies, für einen Anpressdruck von 2,5 MPa	72
Abbildung 29: Druckhomogenität für zwei verschiedene Durchschnittdrücke auf der aktiven Zellfläche für das Standard Design (oben), Streckmetall Design (Mitte) und Freudenberg Design (unten)	74
Abbildung 30: Elektrischer Widerstand des Standard Designs bei einer Stromstärke von 4 A im Druckbereich von 0,88 - 5,80 MPa. Der Anpressdruck bezieht sich auf die durchschnittliche Zellfläche von 17,64 cm ²	75

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 31: Elektrischer Widerstand des Streckmetall Designs bei einer Stromstärke von 4 A im Druckbereich von 0,88 - 5,80 MPa. Der Anpressdruck bezieht sich auf die durchschnittliche Zellfläche von 17,64 cm ²	76
Abbildung 32: Elektrischer Widerstand des Freudenberg Designs bei einer Stromstärke von 4 A im Druckbereich von 0,88 - 5,80 MPa. Der Anpressdruck bezieht sich auf die durchschnittliche Zellfläche von 17,64 cm ²	77
Abbildung 33: Kompression der Komponenten des Standard Designs, die während der Widerstandsmessungen aufgezeichnet wurde	78
Abbildung 34: Kompression der Komponenten des Streckmetall Designs, die während der Widerstandsmessungen aufgezeichnet wurde	79
Abbildung 35: Kompression der Komponenten des Freudenberg Designs, die während der Widerstandsmessungen aufgezeichnet wurde	80
Abbildung 36: Änderung des Widerstands und der Zellhöhe für das Standard Design ohne CCM nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa und zurück auf 1 MPa.....	81
Abbildung 37: Zellhöhe und Widerstand des Standard Designs ohne CCM direkt nach Aufbringen des Drucks, nach 10 Minuten und nach 30 Minuten	82
Abbildung 38: Polarisationskurven mit dem Standard Design für verschiedene durchschnittliche Anpressdrücke auf der aktiven Fläche (oben). Die Stromdichten für 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V sind in der Abbildung (unten) nochmal einzeln aufgetragen	83
Abbildung 39: Ohmscher Widerstand des Standard Designs für verschiedene Anpressdrücke	84
Abbildung 40: Polarisationskurven mit dem Streckmetall Design für verschiedene durchschnittliche Anpressdrücke auf der aktiven Fläche (oben). Die Stromdichten für 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V sind in der Abbildung (unten) nochmal einzeln aufgetragen	85
Abbildung 41: Ohmscher Widerstand des Streckmetall Designs für verschiedene Anpressdrücke.....	86
Abbildung 42: Polarisationskurve für das Streckmetall Design bei 3,06 MPa sowie die Gesamthöhe der Zelle bei der jeweiligen Stromdichte	88
Abbildung 43: Polarisationskurven mit dem Freudenberg Design für verschiedene durchschnittliche Anpressdrücke auf der aktiven Fläche (oben). Die Stromdichten für 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V sind in der Abbildung (unten) nochmal einzeln aufgetragen	90
Abbildung 44: Ohmscher Widerstand des Freudenberg Designs für verschiedene Anpressdrücke	91
Abbildung 45: Stromdichte bei einer Spannung von 2,0 V für das Standard Design 10 Minuten nach Erhöhung des Drucks (oben) und Zellhöhe direkt nach Erhöhung des Drucks und 10 Minuten danach (unten)	95
Abbildung 46: Zellhöhe direkt nach Erhöhung des Drucks (in schwarz) und eine Stunde danach (in blau)	96
Abbildung 47: Verlauf der Zellhöhe bei Änderung des Anpressdrucks für das Standard Design (oben) und detaillierte Ansicht des Druckwechsels von 2,04 MPa auf 2,38 MPa (unten links) und von 2,38 MPa auf 2,04 MPa (unten rechts)	97

- Abbildung 48: Oben: Stromdichte bei einer Spannung 2,0 V für das Standard Design nach einem Druckwechsel. Die Stromdichte wurde 10 Minuten nach Erhöhung bzw. Reduktion des Drucks gemessen. Unten: Zellhöhe direkt nach Erhöhung bzw. Reduktion des Drucks und 10 Minuten danach. Die Pfeile stellen die Richtung dar, in die der Druckwechsel stattgefunden hat 99
- Abbildung 49: Änderung des Anpressdrucks durch Temperaturdehnung und Schwelldruck für das Standard Design. Die Zelle wurde mit einem Anfangsdruck von 1 MPa belastet und die Kompression anschließend konstant gehalten. Dann wurde die Zelle auf 80 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der Solltemperatur in Minute 18 wurde die Zelle mit Wasser geflutet. 105
- Abbildung 50: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei 2,0 V für das Standard Design. Die Zelle wurde mit einem Anfangsdruck von 1 MPa belastet und die Kompression konstant gehalten. Anschließend wurde die Zelle aufgeheizt und mit Wasser geflutet. Die Zahlen in der Abbildung stehen für manuelle Änderungen in der Messung, wie in der Tabelle rechts beschrieben 107
- Abbildung 51: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei 2,0 V für das Standard Design mit Druckreduktion. Die Zahlen in der Abbildung stehen für manuelle Änderungen in der Messung, wie in der Tabelle rechts beschrieben 108
- Abbildung 52: Änderung des Anpressdrucks des Standard Designs für verschiedene Zellzusammensetzungen bzw. Druckverlust des Druckaufnehmers über die Zeit bei einem Anfangsdruck von 3 MPa 109
- Abbildung 53: Einfluss der CCM auf den gesamten Druckverlust. Die graue Kurve wurde aus der Differenz zwischen dem Druckverlust des Standard Designs (in schwarz) und dem Druckverlust des Standard Designs ohne CCM (in blau) ermittelt. Der Zeitpunkt, ab dem die Differenzkurve nicht mehr fällt, ist der Zeitpunkt, an dem die CCM keinen Anteil mehr am Druckverlust hat 110
- Abbildung 54: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei 2,0 V für das Streckmetall Design. Die Zelle wurde mit einem Anfangsdruck von 0,5 MPa belastet und die Kompression konstant gehalten. Dann wurde die Zelle aufgeheizt und mit Wasser geflutet. Die Zahlen in der Abbildung stehen für manuelle Änderungen in der Messung, wie in der Tabelle rechts beschrieben 111
- Abbildung 55: Änderung des Anpressdrucks und der Stromdichte bei wechselnder Spannung (2,0 V und 0 V) für das Streckmetall Design 113
- Abbildung 56: Änderung des Anpressdrucks und des ohmschen Widerstands bei wechselnder Stromdichte (1,13 A/cm² und 0 A/cm²) für das Streckmetall Design. Der ohmsche Widerstand wurde durch EIS bestimmt 114
- Abbildung 57: Schematische Darstellung der CCM auf dem Streckmetall in unbealstetem Zustand (oben) und von Kriechen in die Streckmetall Struktur (unten) 117
- Abbildung 58: Änderung der Zellhöhe und Stromdichte über die Zeit bei einem konstanten Anpressdruck von 2,8 MPa. Alle 12 Stunden wurde eine Polarisationskurve aufgenommen 118
- Abbildung 59: Polarisationskurven für den Kriechversuch bei 2,8 MPa 118
- Abbildung 60: Kriechen der CCM in das Streckmetall bei einem Anpressdruck von 2,8 MPa. Struktur des Streckmetalls in der CCM (oben), mikroskopische Aufnahme der Anode (unten links) und Höhenprofil der CCM nach dem Kriechen (unten rechts) 119

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 61: Änderung der Zellhöhe und der ohmschen Verluste über die Zeit bei einem konstanten Anpressdruck von 2,8 MPa. Die ohmschen Verluste wurden durch EIS bestimmt.....	120
Abbildung 62: Änderung der Zellhöhe und Stromdichte über die Zeit bei einem konstanten Anpressdruck von 4,25 MPa. Alle 12 Stunden wurde eine Polarisationskurve aufgenommen	121
Abbildung 63: Änderung des Anpressdrucks über die Zeit bei Schwellung der CCM	127
Abbildung 64: Änderung der ohmschen Verluste für das Standard Design durch Schwellen von 2 MPa auf 3 MPa.....	130
Abbildung 65: Änderung des protonischen Widerstandes über die Zeit nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa	131
Abbildung 66: Änderung der ohmschen Verluste über die Zeit für das Standard Design nach einem Druckwechsel von 1 MPa auf 3 MPa	132
Abbildung 67: Änderung der ohmschen Verluste über die Zeit für das Standard Design nach Spannungsrelaxation von 3,2 MPa auf 2,3 MPa.....	133
Abbildung 68: Ohmsche Verluste in Abhängigkeit vom Anpressdruck für das Standard Design. Ergebnis aus dem Modell (schwarz) und gemessen mit EIS (blau). Für die hellblaue Kurve wurden die Parameter der Modellfunktion so verändert, dass die Kurve sich den experimentellen Daten annähert.....	134
Abbildung 69: Änderung der protonisch ohmschen Verluste mit steigendem Anpressdruck, theoretisch ermittelt von Olesen et al. [121] und experimentell in dieser Arbeit ermittelt.....	136
Abbildung 70: Änderung der ohmschen Verluste über die Zeit für das Standard Design durch Schwellen auf 3 MPa bzw. durch Schwellen auf 5 MPa	137

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messungenauigkeiten der in-situ Versuche	42
Tabelle 2: Modellparameter für die Spannungsrelaxation von Nafion® und CCMs bei 80 °C.....	64
Tabelle 3: Einheiten der in Kapitel 8 eingeführten Parameter	128
Tabelle 4: Wassergehalt, spezifische Leitfähigkeit und protonischer Widerstand für Nafion® bei 80 °C und in voll gesättigtem Zustand in Abhängigkeit verschiedener Anpressdrücke.....	129

Abkürzungsverzeichnis

BPP	Bipolar Platte
Bzw.	Beziehungsweise
CCM	Katalysatorbeschichtete Membran; englisch: catalyst coated membrane
CPE	Konstantes Phasenelement; englisch: constant phase element
E-Modul	Elastizitätsmodul
FF	Flow Field
GDL	Gasdiffusionslage
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung – Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren
IEK-14	Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PTL	Poröse Transportschicht; englisch: porous transport layer
z.B.	Zum Beispiel

Formelzeichen

Griechisch

α	Durchtrittsfaktor
ε	Dehnung
η	Viskosität
Λ	Wassergehalt
σ	Spannung

Lateinisch

A	Fläche
E	Elastizitätsmodul
F	Faraday-Konstante
G	Gibbs-Energie
H	Enthalpie
j	Stromdichte
n	Stoffmenge
p	Partialdruck
R	Gaskonstante
S	Entropie

Formelzeichen

T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
z	Elektrochemische Wertigkeit

Danksagung

Danksagung

Das Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit war in dieser Form erst durch die großartige Unterstützung vieler Menschen möglich, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Ich bedanke mich herzlich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Werner Lehnert, für die Betreuung meiner Arbeit, für die vielen ergiebigen Diskussionen und Anregungen sowie die Unterstützung auf fachlicher und persönlicher Ebene. Herrn Prof. Dr.-Ing. Wessling und Herrn Prof. Dr.-Ing. Flemisch danke ich für die Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Martin Müller, für die Betreuung meiner Arbeit und die jederzeit großartige Unterstützung. Ich bedanke mich außerdem bei Holger Janßen für seine wertvollen Korrekturvorschläge zur Dissertation.

Meinen Kollegen möchte ich herzlich danken für die Unterstützung bei der technischen Umsetzung meiner Ideen. Ein besonderer Dank gebührt Richard Wegner, Nobert Commerscheidt, Walter Zwaygardt, Daniel Holtz, Thomas Pütz, Katja Klafki und Jürgen Giffin. Dank gebührt ebenfalls Klaus Wippermann für die gute Zusammenarbeit und Hilfestellungen im Bereich der Impedanzspektroskopie sowie Manuel Langemann für die Hilfe bei der Konstruktion der Testzelle. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Für die Zuarbeit durch die Abschlussarbeiten von Lennard Giesenberg, Marc Reska und Kaushik Saravanan, möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Ein großer Dank geht an meine Doktorandenkollegen, in besonderer Weise an Philipp Irmscher, für die zahlreichen fachlichen und persönlichen Gespräche und dafür, dass sie diese Zeit am Forschungszentrum Jülich für mich besonders schön gemacht haben.

Schlussendlich danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Begleitung und Unterstützung auf meinem Weg zur Promotion.

Band / Volume 519

Measuring and modelling spatiotemporal changes in hydrological response after partial deforestation

I. Wiekenkamp (2020), xxxvii, 276 pp

ISBN: 978-3-95806-512-3

Band / Volume 520

Characterization of Root System Architectures from Field Root Sampling Methods

S. Morandage (2020), xxii, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-511-6

Band / Volume 521

Generation Lulls from the Future Potential of Wind and Solar Energy in Europe

D. S. Ryberg (2020), xxvii, 398 pp

ISBN: 978-3-95806-513-0

Band / Volume 522

Towards a Generalized Framework for the Analysis of Solar Cell Performance based on the Principle of Detailed Balance

B. J. Blank (2020), iv, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-514-7

Band / Volume 523

A Robust Design of a Renewable European Energy System Encompassing a Hydrogen Infrastructure

D. G. Çağlayan (2020), xxii, 312 pp

ISBN: 978-3-95806-516-1

Band / Volume 524

Control and Optimization of a Lorentz Force Based Actuator System for External Flow

M. F. Seidler (2020), xii, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-518-5

Band / Volume 525

ETV Online Tagung 2020

Industrielle Groß- und Hochtemperaturwärmepumpen im Energiesystem

D. Stolten, G. Markowz (Hrsg.) (2020), ca. 71 pp

ISBN: 978-3-95806-519-2

Band / Volume 526

Atmospheric Trace Gas Measurements Using Chemical Ionisation Time-of-Flight Mass Spectrometry

Y. Li (2020), xi, 110 pp

ISBN: 978-3-95806-520-8

Band / Volume 527

Uranium accumulation in agricultural soils as derived from long-term phosphorus fertilizer applications

Y. Sun (2020), XII, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-521-5

Band / Volume 528

Entwicklung von Schutzschichten für nicht-oxidische Faserverbundwerkstoffe

M. Wolf (2021), VI, 150, 2 pp

ISBN: 978-3-95806-524-6

Band / Volume 529

Mechanical reliability and oxygen permeation of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-FeCo}_2\text{O}_4$ dual phase membranes

F. Zeng (2021), IV, VI, 222 pp

ISBN: 978-3-95806-527-7

Band / Volume 530

Capacitance-Based Methods to Study Charge Transport and Recombination in Organic Solar Cells

I. Zonno (2021), vi, 153 pp

ISBN: 978-3-95806-528-4

Band / Volume 531

Einflüsse von Klimavariabilität und -wandel auf Ausbau und Erzeugung im Europäischen Stromsystem

F. P. Gotzens (2021), XXIII, 231 pp

ISBN: 978-3-95806-530-7

Band / Volume 532

Weltweite Infrastruktur zur Wasserstoffbereitstellung auf Basis erneuerbarer Energien

P.-M. Heuser (2021), VII, 231 pp

ISBN: 978-3-95806-531-4

Band / Volume 533

Mechanische Eigenschaften von katalysatorbeschichteten Membranen für die Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

E. Borgardt (2021), viii, 181 pp

ISBN: 978-3-95806-533-8

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 533
ISBN 978-3-95806-533-8

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

