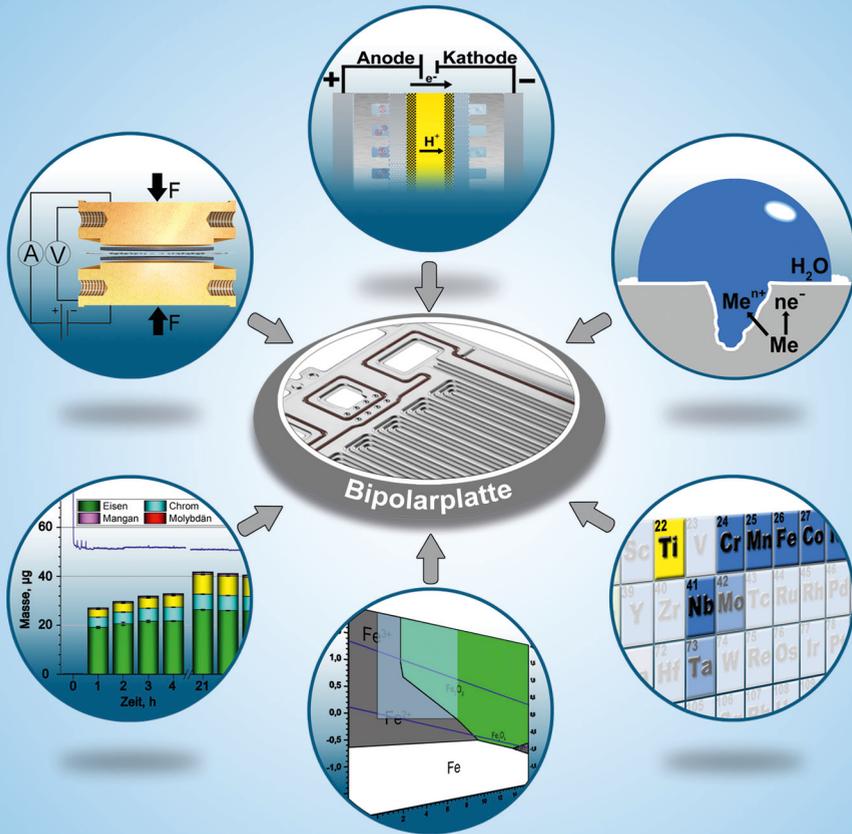


Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

Manuel Langemann



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 348
ISBN 978-3-95806-192-7

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

Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

Manuel Langemann

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

Band / Volume 348

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-192-7

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

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: 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 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 348

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-192-7

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.

Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

von Manuel Langemann

Kurzfassung:

Das Vorhaben den CO₂-Ausstoß Deutschlands langfristig zu senken, wird durch den voranschreitenden Ausbau erneuerbarer Energiequellen, wie beispielsweise der Windkraft, unterstützt. Da die Netzabdeckung solcher Systeme stark von der Wetterlage abhängen und folglich in ihrer Energiebereitstellung fluktuieren, ist es erforderlich, geeignete Speichersysteme zur Überbrückung von Engpässen in der Stromlieferung einzubinden. Eine Speichermöglichkeit bietet sich durch die Erzeugung von Wasserstoff an, die mithilfe der Wasserelektrolyse realisiert werden kann. Aufgrund ihrer dynamischen Betriebsweise ist die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse besonders geeignet, da sie zügig auf variierende Eingangsleistungen reagieren kann. Die Herausforderungen bestehen insbesondere darin, die Investitionskosten des PEM-Elektrolyseurs durch Verwendung kostengünstigerer Alternativmaterialien gezielt zu senken, ohne dass Performance-Verluste der Zelle auftreten.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung kommerziell erhältlicher Materialien, die vor allem hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz als Bipolarplattenmaterial in der PEM-Wasserelektrolyse eingesetzt werden können. Dabei wird das Ziel verfolgt, langzeitstabile Legierungen beziehungsweise Materialkombinationen zu identifizieren, die sich durch eine geringe Korrosion bei guten elektrischen Kontakteigenschaften hervorheben. Die Beurteilung der Korrosionsentwicklung erfolgt über die experimentelle Untersuchungen in Auslagerungs- und Einzellzellversuchen durch Analyse der Metallionen-Emission sowie dem Anstieg des Kontaktwiderstandes, welche als Folge der Belastung durch den Einfluss des Zellpotentials, der Temperatur und den pH-Wert des Betriebswassers auftreten.

Mithilfe elektrischer und elektrochemischer Methoden konnte die Auswahl möglicher Substrat- und Beschichtungsmaterialien auf wenige Metalle innerhalb des PSE eingegrenzt werden. Daran anschließende Dauer- und Langzeitversuche unter realen PEM-Elektrolysebedingungen haben ergeben, dass eine Kombination aus Edelstahlsubstrat und dünner Goldschicht bereits zu deutlich geringeren Metallionen-Emissionen und praktisch keinem Anstieg des Kontaktwiderstandes vergleichsweise zum Benchmark führen.

Bipolar Plates Materials for Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis

by Manuel Langemann

Abstract:

The intention to reduce Germany's CO₂ emissions over the long term will be fostered by the expansion of renewable energy sources, such as wind power. Since the network coverage of such systems is strongly dependent on weather conditions and will therefore entail fluctuation in their energy supply, it will be necessary to integrate suitable storage systems so that potential bottlenecks in the electricity supply may be bridged. One storage option is the generation of hydrogen, which can be conducted by means of using renewable power to drive water electrolysis. Due to its dynamic operation mode, the polymer electrolyte membrane (PEM) electrolysis is particularly suitable, because it can react rapidly to varying input capacities. The challenges in this field of research are, in particular, to selectively reduce the investment costs of PEM electrolyzers by using more cost-effective alternative materials without losing cell performance.

This work investigates of commercially available materials that can primarily be used due to their suitability as bipolar plate material in PEM water electrolysis. The aim is to identify alloys that are stable in the long term, or material combinations that are characterized by low corrosion with good electrical contact properties. An evaluation of the corrosion that develops is carried out by using the experimental investigations in outsourcing corrosion and single cell tests through analysis of the metal ion emission, as well as the increase in contact resistance that results from the strain, influenced by the cell potential, temperature and pH value of the operating water.

Using both analytical electric and electrochemical methods, the selection of possible substrate and coating materials could be limited to a few metals within the PSE. Subsequent continuous and long-term tests under real PEM electrolysis conditions have shown that a combination of stainless steel substrate and a thin gold layer already results in significantly lower metal ion emissions and virtually no increase in contact resistance compared to the benchmark.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziele der Arbeit und Vorgehensweise	2
2	Grundlagen und Stand der Literatur	5
2.1	Aufbau und Funktion der Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse	5
2.1.1	Grundlagen der Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse	5
2.1.2	Aufbau von Zellen und Stacks	9
2.2	Korrosionsvorgänge metallischer Materialien	13
2.2.1	Thermodynamik und Kinetik korrosiver Vorgänge	14
2.2.2	Pourbaix-Diagramme	19
2.2.3	Korrosionsrate	20
2.2.4	Werkstoffe für Bipolarplatten	21
2.3	Alterungserscheinungen in der PEM-Elektrolyse	22
2.3.1	Degradation der Zelleistung durch ohmsche Widerstandsanteile	27
2.4	Konzepte zur Korrosionsprävention durch alternative Substrat- und Beschichtungsmaterialien	29
2.5	Fazit: Zusammenfassung der Literatur	34
3	Experimentelle Untersuchungen	37
3.1	Verwendete Korrosionszelle, Geräte und Versuchsanordnung	37
3.2	Elektrochemische Charakterisierungen der Materialproben	39
3.2.1	Reinigung der Probenoberfläche	39
3.2.2	Messungen mittels der Linear-Sweep-Voltammetrie Messmethode	40
3.2.3	Messungen unter konstantem Potential	41
3.3	Bestimmung des pH-Wertes im Zellbetrieb	42
3.3.1	Verwendete Zelle	42
3.3.2	Zellbetrieb bei 50 °C unter konstanter Stromdichte	43
3.4	Messung im Einzelzellversuch	43
3.4.1	Langzeitteststand	44
3.4.2	Aufbau der Zellen	45
3.4.3	Kontaktwiderstandsmessungen der Zellkomponenten	47

3.4.4	Betriebsverhalten der Einzelzellen	52
3.5	Extraktion von Metallionen aus der Membran-Elektroden-Einheit und dem Ionenaustauschermaterial	54
4	Auswahl und Charakterisierungen verschiedener Materialien.....	57
4.1	Wirtschaftlichkeitsprüfung von Bipolarplattenmaterialien.....	57
4.2	Thermodynamische Betrachtung der relevanten Elemente	61
4.3	Elektrochemische Charakterisierung über Tafel-Kurven	63
4.3.1	Korrosionsstromdichte verschiedener Materialien.....	64
4.3.2	Verhalten der Korrosionsstromdichte in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Wertes	73
4.4	Auswahl geeigneter Beschichtungsmaterialien	76
4.5	Fazit: Vorauswahl geeigneter Materialien	78
5	Dauerversuche in der Korrosionszelle	81
5.1	Ermittlung des pH-Wertes im PEM-Elektrolysebetrieb	81
5.2	Dauerversuche in der Korrosionszelle unter konstantem Potential	89
5.3	Kontaktwiderstandsmessungen	107
5.3.1	Leermessung und Formfaktor der Bipolarplatte	107
5.3.2	Kontaktwiderstände der Proben	112
5.4	Fazit: Ergebnis der Dauerversuche in der Korrosionszelle.....	115
6	Degradation des Bipolarplattenmaterials im PEM-Elektrolysebetrieb.....	119
6.1	Metallionen-Emissionen im Elektrolyse-System	119
6.2	Kontaktwiderstandsberechnung.....	132
6.3	Entwicklung der Zellperformance.....	138
6.4	Fazit: Evaluation verschiedener Bipolarplattenmaterialien im Langzeitversuch	146
7	Diskussion der Ergebnisse.....	149
8	Zusammenfassung	153
9	Literaturverzeichnis	155
10	Anhang.....	165
10.1	Allgemeine Informationen	165
10.1.1	Verwendete Geräte und Chemikalien.....	165

10.1.2 Fehlerrechnung.....	166
10.2 Anhang zu Kapitel 2.....	167
10.2.1 Fertigungsverfahren der MEA und der Bipolarplatte	167
10.3 Anhang zu Kapitel 3.....	168
10.3.1 Sauerstofflöslichkeit in vollentsalztem Wasser	168
10.4 Anhang zu Kapitel 4.....	169
10.4.1 Materialzusammensetzung mittels ICP-OES.....	169
10.4.2 Rechnung der Korrosionsraten.....	169
10.4.3 Rechnung zu λ	172
10.4.4 Dickenmessung aller Zellkomponenten.....	173
10.4.5 Kontaktwiderstandsminimierung durch die Beizreinigung	174
10.4.6 Verschraubungsprozedur der Zelle unter der Presse.....	175
10.5 Anhang zu Kapitel 5.....	175
10.5.1 Betriebsverhalten der pH-Elektroden.....	175
10.5.2 Bipolarplattenfläche	181
10.5.3 Rechnung zum Kontaktwiderstand.....	183
10.6 Anhang zu Kapitel 6.....	188
10.6.1 Entwicklung der Extraktionsprozedur	188
11 Verzeichnisse	IV
11.1 Abkürzungsverzeichnis	IV
11.2 Abbildungsverzeichnis	VI
11.3 Tabellenverzeichnis	XVI

1 Einleitung

Mit dem 2010 erschienenen Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung formulierte die Bundesregierung erstmals ihr Vorhaben, die Energieversorgung bis 2050 durch erneuerbare Energien mit einem Anteil von 80 % zu erzielen [1]. Zugleich wird darin angestrebt, die Treibhausgas-Emissionen im gleichen Zeitraum um mindestens 80 %, bezogen auf 1990, zu reduzieren.

Zur Realisierung dieses Vorhabens ist es erforderlich, dass der elektrische Strom über regenerative Energiesysteme wie Windkraft- oder Photovoltaikanlagen bereitgestellt wird. Allerdings unterliegen diese Energieliefersysteme wetter- beziehungsweise saisonbedingten Schwankungen, sodass eine ausreichende Energieversorgung nicht durchgehend sicher gestellt werden kann [2, S. 65]. Um eintretende Engpässe in der Energielieferung überbrücken zu können, stellen Energiespeichersysteme eine erforderliche Zwischentechnologie dar. Zum Ausgleich kurzfristiger Engpässe gelten Pump- oder Druckluftspeicher als geeignete Maßnahmen. Für eine langfristige beziehungsweise saisonale Überbrückung bietet die stoffliche Wandlung das nötige Potential zur Speicherung größerer Energiemengen [3, S. 90 ff.].

In dieser Hinsicht stellt die Wasserelektrolyse eine Möglichkeit dar, elektrische Überschussenergie in chemische Energie durch Erzeugung von Wasserstoff zu wandeln. Diese kann beispielsweise in Kavernen gespeichert und bei Bedarf genutzt werden [4, S. 149]. Unter diesem Aspekt wurden bereits in Simulationsstudien verschiedene Szenarien betrachtet, in denen der Strom- und Wärmebedarf Deutschlands vollständig durch Nutzung erneuerbarer Energien, inklusive der Wasserstoffnutzung, gedeckt werden können [5, 6, S. 70].

Erste Beobachtungen zum Elektrolyse-Phänomen gehen auf van Troostwijk und Deinman im Jahr 1789 zurück [7]. Zu Beginn wurde das Prinzip der alkalischen Elektrolyse betrachtet und entwickelt, sodass bereits um 1900 weltweit ca. 400 industrielle Elektrolyseure im Einsatz waren. Über die weitere Forschung im Bereich des Zelldesigns, neuartiger Elektrodenmaterialien und neuen System-Konzepten gelang Ende der 1970er Jahren die Wasserstoffgenerierung über die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM, *engl. polymer electrolyte membrane*) Elektrolyse, die bei General Electric entwickelt wurde [8, S. 394 f.]. Beide verfahrenstechnische Konzepte stellen die wesentlichsten Methoden zur Wasserstoffgenerierung dar.

Hinsichtlich der Entwicklung ist die alkalische Elektrolyse das am weitesten fortgeschrittene Verfahren. Dies wird insbesondere durch die hohe Wasserstoffproduktion von bis zu $760 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ verdeutlicht, die einer Leistungsaufnahme von ca. 3,4 MW entspricht. Über einen modularen Aufbau sind zudem größere Anlagen, wie beispielsweise der Druckelektrolyseur in Cuzco (Peru), möglich. Dieser erreicht mit einer Leistungsaufnahme von 22 MW eine

Wasserstoffproduktion von ca. $4.700 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [9, S. 10]. Vergleichsweise dazu, zeigt die PEM-Elektrolyse geringere Leistungsaufnahmen, die nach Angabe konventioneller Hersteller, wie beispielsweise Siemens, eine modulare Leistungsaufnahme von 1,25 MW aufbringen. Dies entspricht einer Wasserstoffproduktion von $225 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [10]. Obwohl die PEM-Elektrolyse hinsichtlich der Leistungsaufnahme geringere Werte vergleichsweise zur alkalischen Elektrolyse erreicht, bestehen ihre Vorteile in der hohen Wasserstoff-Reinheit von bis zu 99,9995 % [11], einer geringen Anlagengröße und einem hohen dynamischen Betriebsverhalten, das auf einen intermittierenden Leistungseintrag zügig reagiert. Seit der Jahrtausendwende ist ein exponentiell verlaufender Anstieg in der Forschung der PEM-Elektrolyse vorzufinden [12]. Die aktuellen Forschungsschwerpunkte betreffen die Stack- und Zellkomponentenentwicklung und sind wie folgt zusammengefasst:

- **Senkung der Stackkosten:** Die Bipolarplatte und der Stromkollektor bestehen aus Titan, das korrosionsstabil und zugleich kostenintensiv ist. In diesem Bereich konzentrieren sich die Forschungen auf die Entwicklung und Charakterisierung kostengünstiger und korrosionsbeständiger Materialien.
- **Reduktion der Katalysatorbeladung:** Das Ziel verschiedener Forschungsgruppen besteht darin, die Kosten von Katalysatormaterialien bei konstanter Leistungsfähigkeit zu senken. Die Vorgehensweise ist im Wesentlichen durch zwei Ansätze geprägt. Zum einen wird die Reduktion der Katalysatorbeladung beziehungsweise die Substitution von Edelmetallkatalysatoren vorgebracht. Zum anderen wird versucht die Katalysatoraktivität durch Verringerung der Katalysatorpartikelgröße zu erhöhen.
- **Verbesserung von Membraneigenschaften:** Eine Steigerung der mechanischen und chemischen Stabilität zur Erhöhung der Langlebigkeit sowie eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit sind angestrebte Ziele.

1.1 Ziele der Arbeit und Vorgehensweise

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt in der Untersuchung metallischer Materialien, die kommerziell erhältlich sind und zur Verwendung als Bipolarplatten- oder Beschichtungsmaterial eingesetzt werden. Dazu werden anfangs verschiedene Materialkandidaten hinsichtlich ihrer Kosten und Korrosionsströme bewertet, um als Vorauswahl für die weiteren Charakterisierungsmethoden eingesetzt zu werden. Die geeignetsten Materialien werden in anschließenden Dauerversuchen auf ihre Beständigkeit unter PEM-Elektrolyse Bedingungen erprobt.

Dabei wird das Ziel verfolgt, langzeitstabile Legierungen beziehungsweise Materialkombinationen zu identifizieren, die sich durch eine geringe Korrosion bei guten elektrischen Kontakteigenschaften hervorheben. Die Korrosion führt zu Korrosionserscheinungen, wie beispielsweise dem Metallioneneintrag in den Elektrolyten sowie der Oxidschichtbildung auf der Bipolarplattenoberfläche, wodurch eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften eintritt. In abschließenden Langzeituntersuchungen erfolgt mithilfe von Einzelzelltests über mehrere hundert Betriebsstunden eine Bewertung der Korrosionsentwicklung unter typischen PEM-Elektrolyse Bedingungen.

Die nachfolgende Gliederung leitet sich aus den zuvor genannten Arbeitsfeldern ab:

- Im 2. Kapitel wird der gegenwärtige Literaturstand der PEM-Elektrolyse, insbesondere die typischen Degradationserscheinungen der Zellkomponenten aufgeführt und diskutiert. Diese Angaben werden zudem durch die Darstellung grundlegender Theorien ergänzt.
- Nachfolgend wird im 3. Kapitel eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Untersuchungen gegeben.
- In Kapitel 4 wird die Auswahl von Bipolarplattenmaterialien unter Berücksichtigung ihrer Materialkosten und Korrosionsströme diskutiert.
- Im 5. Kapitel erfolgt zunächst eine Studie zur pH-Entwicklung im laufenden PEM-Elektrolyse Betrieb. Mit diesen Erkenntnissen werden Dauerversuche gestaltet, in denen die ermittelten Materialien aus Kapitel 4 hinsichtlich ihrer Korrosionsentwicklung untersucht werden.
- Das 6. Kapitel beinhaltet Langzeituntersuchungen unter reale Betriebsbedingungen zur Erfassung von Alterungserscheinungen und zur Evaluierung geeigneter Beschichtungsmaterialien in Einzelzellversuchen.
- In den letzten Kapiteln werden die Ergebnisse der Arbeit diskutiert und zusammengefasst.

2 Grundlagen und Stand der Literatur

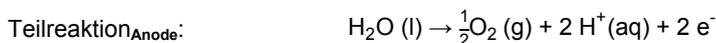
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der PEM-Elektrolyse, insbesondere der Degradationserscheinungen der Bipolarplatte und einer möglichen Substitution von Titan durch geeignete Alternativmaterialien. In Abschnitt 2.1 erfolgt eine Beschreibung des Funktionsprinzips und der theoretischen Grundlagen der PEM-Elektrolyse. Weiterhin wird in diesem Abschnitt die Kostenverteilung der einzelnen Zellkomponenten betrachtet. Im Abschnitt 2.2 werden die korrosiven Prozesse an der Metall/ Elektrolyt-Phasengrenze im Hinblick auf ihre Thermodynamik und Kinetik beschrieben. Ein Überblick zum Stand der Literatur über die Alterungserscheinungen der einzelnen Zellkomponenten und ihre Auswirkung auf den Zellinnenwiderstand erfolgt in Abschnitt 2.3. Im Abschnitt 2.4 werden Konzepte aus der Literatur zur Verringerung der Bipolarplattenkorrosion vorgestellt. Das Kapitel 2 schließt in Abschnitt 2.5 mit einer Zusammenfassung ab.

2.1 Aufbau und Funktion der Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

2.1.1 Grundlagen der Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

Die Zersetzung einer Substanz, welche durch elektrische Energie erfolgt, wird Elektrolyse genannt. Es handelt es sich um einen Energiewandlungsprozess, in dem elektrische in chemische Energie gewandelt wird [13, S. 4 ff.]. Im Falle der Wasserelektrolyse werden die Gase Sauerstoff und Wasserstoff an verschiedenen Elektroden, getrennt durch eine ionendurchlässige Membran, gebildet. Die bereits erwähnten Verfahren zur Wasserstoffgenerierung, sind im Wesentlichen durch die alkalische und PEM-Elektrolyse vertreten, wobei das Konzept der PEM-Elektrolyse im weiteren Verlauf dieser Arbeit betrachtet wird.

Die Gesamt- sowie Teilreaktionsgleichungen zur Zersetzung von Wasser mittels PEM-Elektrolyse sind in Gleichung 2.1 dargestellt.



2.1



Der Stromkreis wird über die von außen angelegte Gleichstromquelle geschlossen. Die aus der Wasserspaltung (anodische Teilreaktion) entstehenden Protonen wandern durch die Membran zur Kathodenseite und rekombinieren mit den über den Leiterkreis bereitgestellten Elektronen zu Wasserstoff. Eine schematische Darstellung der PEM-Elektrolysezelle im Sandwich-Aufbau erfolgt in Abbildung 2.1.

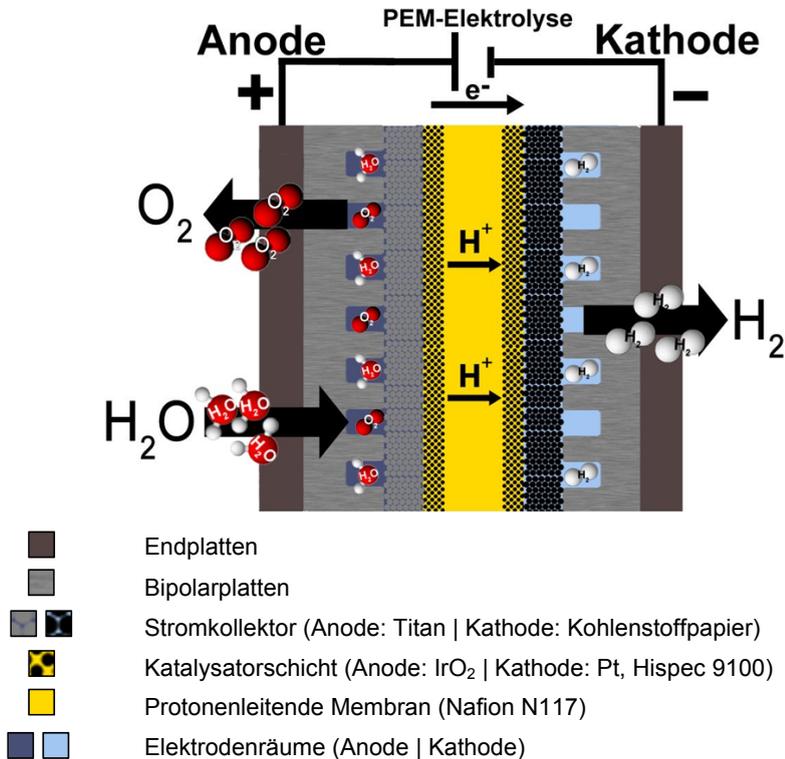


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der PEM-Elektrolysezelle (adaptiert nach [12]).

Die maximale zu verrichtende Arbeit eines thermodynamischen Systems bei konstantem Druck und Temperatur ist für den Fall der Elektrolyse mit der elektrischen Arbeit W_{el} verbunden, siehe Gleichung 2.2. Die freie Standardreaktionsenthalpie kann aus den thermodynamischen Daten für Wasser mithilfe der Gleichung 2.3 berechnet werden. Fließt zwischen den Elektroden kein Strom, kommt die chemische Reaktion zum Stillstand. Dies trifft für den thermodynamischen Gleichgewichtsfall $\Delta_R G^\theta = 0$ zu. Es wird deutlich, dass die maximale (mögliche) Nutzarbeit der Zelle von dem Potential der Elektroden abhängig ist. Der Zusammenhang wird in Gleichung 2.4 verdeutlicht. Unter Berücksichtigung der Faraday'schen Beziehung zwischen Ladung und umgesetzter Stoffmenge ($Q = n \cdot z \cdot F$), kann bei einem Stoffumsatz von einem Mol unter Standardbedingungen der Ausdruck $Q \cdot E$ mit $z \cdot F \cdot E_Z$ substituiert werden [14, S. 63].

$$W_{el} = \Delta_R G \quad (p, T = \text{konstant}) \quad 2.2$$

$$\Delta_R G^\theta = \Delta_R H^\theta - T \Delta_R S^\theta \quad 2.3$$

$$W_{el} = Q \cdot E = z \cdot F \cdot E_Z \quad 2.4$$

- W_{el} : Elektrische Arbeit, $J \cdot mol^{-1}$
 $\Delta_R H^\theta$: Standardreaktionsenthalpie, $J \cdot mol^{-1}$ (Wasser: $285,83 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$) [15]
 $\Delta_R G^\theta$: Freie Standardreaktionsenthalpie, $J \cdot mol^{-1}$ (Wasser: $237,13 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$) [15]
 $\Delta_R S^\theta$: Standardreaktionsentropie, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ (Wasser: $163,25 \text{ J} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) [15]
 T : Absolute Temperatur, K
 Q : Ladung, $C \cdot mol^{-1}$
 E/E_Z : Spannung beziehungsweise Zersetzungsspannung, V
 z : Anzahl umgesetzter Elektronen, dimensionslos
 F : Faraday-Konstante, $96485,34 \text{ C} \cdot mol^{-1}$

Die Zusammenfassung von Gleichung 2.2 und 2.4 verbindet die thermodynamische Größe $\Delta_R G^\theta$ mit der elektrochemischen Größe E_Z und ist in Gleichung 2.5 dargestellt. Die zur Wasserspaltung benötigte Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ kann über elektrische und thermische Energieanteile bereitgestellt werden. Der thermische Anteil erfolgt aus dem Entropieterm $T \Delta_R S$ und entspricht unter Standardbedingungen ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) $48,67 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$. Die Differenz zwischen der Reaktionsenthalpie und dem Entropieterm führt zur freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$, die als elektrische Energie der Elektrolyse-reaktion zugeführt werden muss. Aus thermodynamischer Sicht ist die minimale Zersetzungsspannung E_Z , die zur Spaltung des Wassers unter Standardbedingungen benötigt wird, mit $1,23 \text{ V}$ anzugeben. In dieser Darstellung wird davon ausgegangen, dass der maximale thermische Energieanteil ($48,67 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$) für die Elektrolyse-reaktion zur Verfügung steht. Sofern jedoch der thermische Anteil bei der Elektrolyse-reaktion unberücksichtigt bleibt, muss die Enthalpie über den elektrischen Energieanteil aufgebracht werden und erfordert eine höhere Spannung, die dem Wert $1,48 \text{ V}$ entspricht [8, S. 395]. Diese Spannung wird als thermoneutrale Spannung E_{th} bezeichnet und ist in Gleichung 2.6 dargestellt. Die nachfolgenden Überlegungen in diesem Abschnitt werden unter der Betrachtung der thermoneutralen Zellspannung besprochen.

$$E_Z = \frac{\Delta_R G^\theta}{z \cdot F} = \frac{237,13 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}}{2 \cdot 96485,34 \text{ C} \cdot mol^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad 2.5$$

$$E_{th} = \frac{\Delta_R H^\theta}{z \cdot F} = \frac{285,83 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}}{2 \cdot 96485,34 \text{ C} \cdot mol^{-1}} = 1,48 \text{ V} \quad 2.6$$

- E_Z : Reversible Zell- beziehungsweise Zersetzungsspannung, V
 E_{th} : Thermoneutrale Zellspannung, V
 z : Anzahl umgesetzter Elektronen, dimensionslos
 F : Faraday-Konstante, $96485,34 \text{ C} \cdot mol^{-1}$

Aufgrund von Hemmungen, wie beispielsweise im Ladungsdurchtritt, der Diffusion oder der Reaktion kommt es zu Überspannungen, die kompensiert werden müssen, um die Elektrolyse-Reaktion ablaufen lassen zu können. Diese Überspannungen müssen auf den Betrag der thermoneutralen Zellspannung E_{th} addiert werden [13, S. 157 f.]. Die daraus resultierende Klemmspannung E_{kl} ist über die Endplatten der Elektrolysezelle bereitzustellen. Der Zusammenhang der Klemmspannung ist in Gleichung 2.7 dargestellt, wobei die Gesamtüberspannung durch den Term $i \cdot R_G$ ausgedrückt wird.

$$E_{kl} = E_{th} + i \cdot R_G \quad 2.7$$

- E_{kl} : Klemmspannung, V
- i : Stromdichte, $A \cdot cm^{-2}$
- R_G : Gesamtinnenwiderstand der Zelle, $\Omega \cdot cm^2$

In Abbildung 2.2 werden die einzelnen Verlust- beziehungsweise Überspannungsanteile des gesamten Zellinnenwiderstands aufgeschlüsselt, wobei die schwarze Kurve die Summe aller Anteile darstellt. Das Diagramm entstammt unveröffentlichten Arbeiten um die Autoren Fritz et al., deren Ausführungen und Überlegungen aus [16] herrühren. Dem zugrunde liegen die Arbeit von Marangio et al. [17].

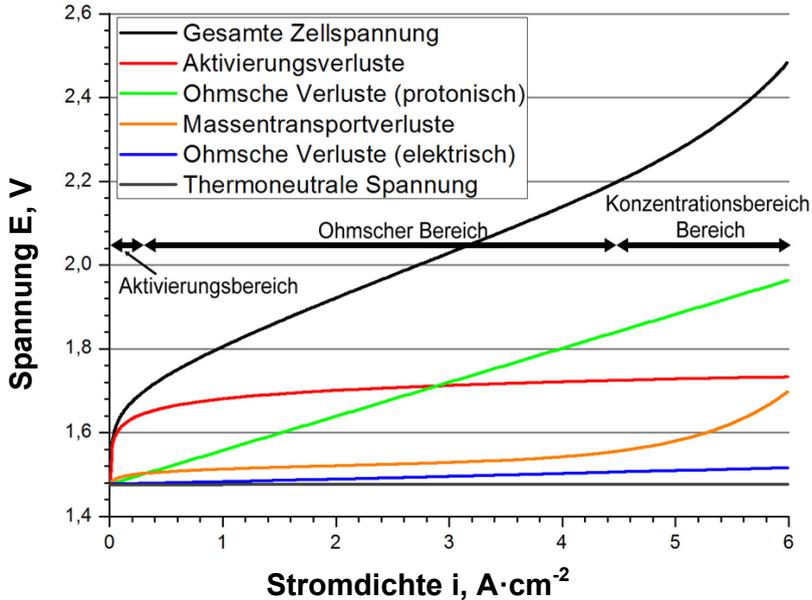


Abbildung 2.2: Aufschlüsselung der einzelnen Verlust- beziehungsweise Überspannungsanteile. Die schwarze Linie entspricht der Gesamtzellspannung und ist eine Summendarstellung aus den einzelnen Anteilen (siehe Legende).

Die graue Gerade repräsentiert die thermoneutrale Zellspannung und verläuft waagrecht bei 1,48 V. Die rote Kurve stellt die zusammengefasste Aktivierungsüberspannung beider Elektroden dar. Sie wird durch Art und Qualität des Katalysatormaterials beeinflusst [12]. Die grüne und blaue Gerade sind den ohmschen Zellverlusten zu zuordnen, wobei der protonisch ohmsche Widerstandsanteil der Membran (grün) betragsmäßig deutlich überwiegt. Dieser resultiert aus dem elektrischen Widerstandsverhalten der Membran. Die elektrisch ohmschen Verluste (blau) entsprechen den ohmschen Widerständen der metallischen Komponenten und den Kontaktwiderständen zwischen ihnen. Davon betroffen sind beispielsweise der Stromkollektor und die Bipolarplatte.

Die Überspannung des gehemmten Stofftransports erhält eine besondere Gewichtung im hohen Stromdichtebereich. Die Begründung findet sich in der erhöhten Sauerstoffentwicklung der Anodenseite und der damit verbundenen Störung beim Gasabtransport durch die Porenkanäle des Stromkollektors. Diese resultieren aus kritischen Gasschichtdicken, die den Zugang des Wassers zum Katalysator verhindern [16].

2.1.2 Aufbau von Zellen und Stacks

Die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellte Einzelzelle führt in wiederholter Anordnung (ohne Endplatten) zu einem Zellstapel, dem Stack. Die Leistungsaufnahme des Stacks steigt dabei in Abhängigkeit mit der Zellanzahl (Zellspannung) und der aktiven Zellfläche (Zellstrom). Die Herausforderung der Stackentwicklung besteht in der Steigerung der Leistungsaufnahme. Dabei sind negative Skalierungseffekte, wie beispielsweise einem ungleichmäßigen Temperaturverlauf innerhalb des Stacks, zu vermeiden.

Die zentrale Einheit der Elektrolysezelle ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA, *engl. membrane electrode assembly*). Sie besteht aus elektroden-spezifischen Katalysatorschichten und der Membran. Standardgemäß wird als Membranmaterial das protonenleitende Nafion verwendet. Eine hohe protonische Leitfähigkeit wird erreicht, wenn das Material voll befeuchtet ist. Bei Nafion N117 ergibt sich bei voller Befeuchtung eine Protonenleitfähigkeit von $190 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Die Struktur von Nafion besteht aus einem Polytetrafluorethylen-Grundgerüst an dem sulfonierte Seitenketten angebracht sind. In Abbildung 2.3 (links) ist die Strukturformel von Nafion gezeigt, wobei rechts eine schematische Darstellung ihrer Mikrostruktur im Cluster-Netzwerk-Verbund zu sehen ist. Die angedeuteten Zacken symbolisieren dabei das verzweigte CF-Gerüst.

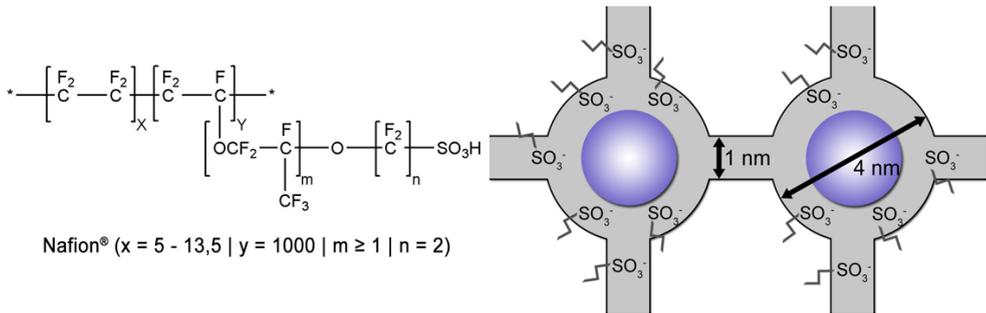


Abbildung 2.3: Links: Die Strukturformel einer Nafion-Membran (adaptiert von [19]).

Rechts: Schematische Darstellung einer Mikrostruktur des Nafion-Netzwerks (adaptiert von [20, S. 233]).

Durch verschiedene Untersuchungen mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie ist bekannt, dass beim Quellvorgang kugelartige ionische Cluster entstehen, die miteinander verbunden sind. Die Innenoberfläche der Cluster wird durch die endständigen Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3^-$) des Nafions gebildet. Der dargestellte Aufenthaltsort der $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen begrenzt die Reichweite der elektrostatischen Kräfte, wodurch Anionen diesen Bereich nur schwer passieren können. Allerdings wird die Hydrathülle der Kationen mit durch die Membran transportiert [13, S. 411]. Die gute Leitfähigkeit resultiert aus der vollständigen Dissoziation der Sulfonsäure-Gruppen und führt bei Wasserkontakt folglich zu einer erhöhten Protonenkonzentration innerhalb der Nafion-Struktur. Protonen gelten dabei als schnell bewegliche Ladungsträger [13, S. 30]. Nafion wird nicht nur als Membranmaterial, sondern auch zur Fertigung der MEA in Form eines Ionomers eingesetzt, um als Bindemittel zwischen dem Katalysator und der Membran zu fungieren. Dabei gilt Nafion, aufgrund des geringen $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wertes von -6 [21], als stark protonierende Säure, wodurch die Korrosionsentwicklung metallischer Materialien beeinflusst wird. Das hohe Potential der Anodenseite ($\sim 1,8 \text{ V}_{\text{SHE}}$ bei $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [22]) wirkt sich zusätzlich korrosionsfördernd auf die metallischen Komponenten aus. Der Potentialwert wird zur Normal-Wasserstoffelektrode (SHE, engl. *standard hydrogen electrode*) referiert, die definitionsgemäß dem Wert 0 V entspricht. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Werte anderer Bezugs Elektroden umgerechnet. Beispielsweise erfolgt die Umrechnung einer gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE, engl. *saturated calomel electrode*) zur Normal-Wasserstoffelektrode, indem 254 mV vom SCE-Wert subtrahiert werden [23]. Angrenzende Zellkomponenten, wie beispielsweise Stromkollektoren oder Bipolarplatten, sind im Hinblick der Umgebungseinflüsse einer erhöhten Korrosionsgefahr ausgesetzt [24, 25]. Beispielsweise zeigt sich die Korrosion von Titan in Form anwachsender Passivierungsschichten, die den Kontaktwiderstand erhöhen.

Das Elektrodenmaterial der MEA wird aus einem dispergierten Medium, bestehend aus Katalysatormaterial (Pulver) und bindendem Ionomer, hergestellt und anschließend mit dem Membranmaterial kontaktiert. Ausführlichere Angaben zum Herstellungsprozess der MEA finden sich im Anhang unter 10.2.1. Für das Katalysatormaterial der Anodenseite wird standardgemäß Iridiumoxid verwendet und auf der Kathodenseite kommt auf Kohlenstoff getragertes Platin zum Einsatz [12].

Im Zell- beziehungsweise Stackaufbau stellen die Endplatten die äußersten Komponenten dar. Die Aufgabe der Endplatten besteht darin, die mechanische Kompression auf die Zelle beziehungsweise Stack zu übertragen, um die Zellkomponenten in engem Kontakt zu halten. Zudem sind an den Endplatten die Anschlüsse für die Wasser- beziehungsweise Spannungsversorgung enthalten. Das für die Zellreaktion benötigte Wasser wird über die Anschlüsse der Endplatte in die Strömungsstruktur (*engl. Flowfield*) der Bipolarplatte geleitet. Über die poröse Struktur des benachbarten Stromkollektors gelangt das Wasser an die aktive Zellfläche der MEA. Das Material des Stromkollektors muss elektrisch leitend sein, um den Strom an den Reaktionsort (Katalysatoroberfläche) zu leiten. Die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen der anodischen und kathodischen Elektrodenseiten erfordern den Einsatz verschiedener Materialien als Stromkollektor. Aufgrund des hohen Potentials der Anodenseite eignet sich Titan als überwiegend korrosionsstabiles Material. Das geringe Halbzellenpotential der Kathodenseite ($\sim -0,1 V_{\text{SHE}}$ bei $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [22]) ermöglicht die Nutzung von Kohlenstoffpapier. Im direkten Kontakt zu den Stromkollektoren stehen die Bipolarplatten, deren Aufgabe darin bestehen, den Stofftransport von Edukt- bzw. Produktfluiden innerhalb der PEM-Elektrolysezelle zu bewerkstelligen. Das aktuell verwendete Standardmaterial für Bipolarplatten der PEM-Elektrolyse ist Titan [12, 26]. Das darin eingebrachte Flowfield wird gefräst, was einen kostenintensiven Verarbeitungsschritt darstellt [27, 28].

Aufgrund der benötigten mechanischen Stabilität werden Alternativmaterialien mit hohem Elastizitätsmodul benötigt. Analog zum Stromkollektor sind elektrisch leitende Materialien einzusetzen, um den Stromkreis innerhalb der Zelle nicht zu unterbrechen. Die geforderten Eigenschaften werden besonders durch metallische Materialien erfüllt. In Tabelle 2.1 ist ein Auszug der Betriebsparameter der PEM-Elektrolyse zu sehen, die sich an die Anforderung des Bipolarplattenmaterials richtet. Neben den PEM Betriebsparametern ist die Tabelle um die Angabe des Elastizitätsmoduls erweitert, wobei sich der Wert an das Standardmaterial Titan orientiert. Die elektrische Leitfähigkeit entspricht einem typischen Wert der Brennstoffzellen Literatur.

Tabelle 2.1: Betriebsparameter der PEM-Elektrolyse und weitere Anforderungen an das Bipolarplattenmaterial [9, S. 31].

Eigenschaften	Typische Werte
Zellspannung	1,8 - 2,2 V
Temperaturbereich	50 - 80 °C
pH-Wert	~ 2 [12]
Lebensdauer (Stack)	> 20.000 h
Elastizitätsmodul (Titan)	> 116 GPa [29]
Elektrische Leitfähigkeit (PEM-FC)	> 100 S·cm ⁻¹ [30]

Neben den funktionalen Anforderungen steht bei der Auswahl des Bipolarplattenmaterials der wirtschaftliche Aspekt im Vordergrund. Folglich sind für die Verwendung kostengünstige Materialien einzusetzen. Ein Kostenaufteilungs-Schlüssel der relevanten Zell- und Systemkomponenten ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Die Kostenaufteilung wurde auf einen Stack, bestehend aus drei Zellen, und dem dazugehörigen System der Firma Proton Energy Systems mit einer H₂-Produktionskapazität von 13 kg·d⁻¹ bezogen [31].

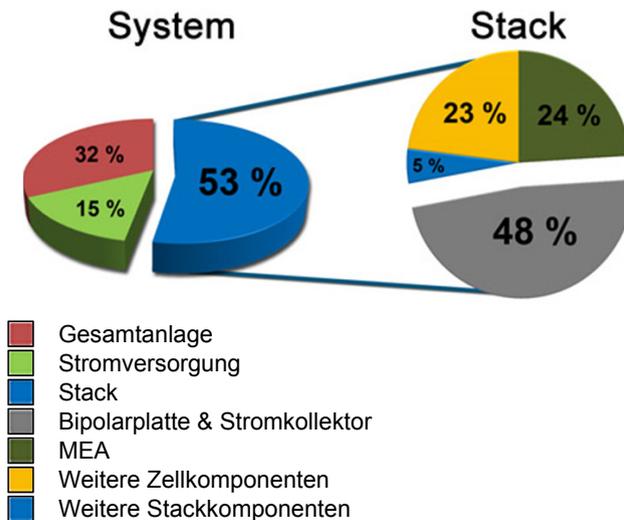


Abbildung 2.4: Zusammenstellung der Investitionskosten für Stack- und Systemkomponenten (adaptiert nach [31]). Nahezu die Hälfte der Stackkosten fällt auf die Bipolarplatte und den Stromkollektor ab.

Der Kostenanteil für die Bipolarplatte und den Stromkollektor sind stackseitig mit 48 % und bezogen auf das Gesamtsystem mit etwa 25 % angegeben. Daraus wird deutlich, dass die Kosten für Bipolarplatte und Stromkollektor, neben den Kosten der Anlagen-Peripherie, zu den zweit höchsten der Gesamtkosten zählen. Begründet sind die hohen Investitionskosten

der Bipolarplatte durch die Verwendung hochlegierten Titans und der Einarbeitung des Flowfields durch den Fräseprozess. Die Substitution des Bipolarplattenmaterials durch kostengünstigere Materialien birgt ein hohes Einsparungspotential der Investitionskosten. Darüber hinaus kann die Weiterverarbeitung zum Flowfield beispielsweise über das Hydroforming-Verfahren realisiert werden, wodurch die Verarbeitungskosten gesenkt werden können. Das Flowfield wird dabei über ein Werkzeugpressling per hydraulischem Tiefziehen in die Metallfolie eingeprägt [32]. Ergänzende Informationen zum Hydroforming-Verfahren sind im Anhang unter 10.2.1 enthalten.

In bereits durchgeführten Studien wurden weitere Einflussgrößen auf die Wasserstoff-Gestehungskosten untersucht [9, 33], welche dabei im Wesentlichen vom Systemwirkungsgrad, den Investitionskosten sowie dem Abschreibungszeitraum der Anlage abhängen. Eine Alterung des Stacks beziehungsweise einzelner Zellkomponenten wirkt sich negativ auf alle genannten Einflussgrößen zugleich aus. Wenn beispielsweise der Kontaktwiderstand der Bipolarplatte während des Zellbetriebs als Folge der Alterung ansteigt, sinkt die Stromdichte der Zelle, sofern der Wert der Zellspannung konstant gehalten wird. Um die Stromdichte und die damit verbundene Wasserstoffproduktion wieder anzupassen, ist eine Erhöhung der Zellspannung erforderlich, wobei die Zelldegradation letztlich beschleunigt wird. Durch eine schneller voranschreitende Alterung verkürzt sich der Abschreibungszeitraum des Stacks, sodass sich die Investitionskosten deutlicher auf die Wasserstoff-Gestehungskosten niederschlagen.

2.2 Korrosionsvorgänge metallischer Materialien

Der Begriff Korrosion ist vom lateinischen Wort „corrodere“ abgeleitet, was sinngemäß „zernagen oder „zerfressen“ bedeutet. Die Korrosion metallischer Materialien ist ein freiwillig ablaufender Prozess, indem das Werkstück mit seiner Umgebung in Wechselwirkung steht. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Grundlagen zur Entstehung von Korrosion beschrieben, wobei die thermodynamischen und kinetischen Aspekte vertieft werden. Mithilfe von standardisierten Methoden, wie beispielsweise dem Pourbaix-Diagramm oder der Korrosionsratenbestimmung, können mögliche Korrosionsentwicklungen identifiziert beziehungsweise die Auswirkung dergleichen in Form eines Materialabtrags erfasst werden.

2.2.1 Thermodynamik und Kinetik korrosiver Vorgänge

Thermodynamik der elektrochemischen Korrosion

Die elektrochemische Korrosion findet in wässrigen Medien im Niedertemperaturbereich ($< 300\text{ °C}$) an der Phasengrenze zwischen der Metalloberfläche und dem Medium statt. Im Allgemeinen führt die Korrosion beim Metall zu einer Erhöhung der Oxidationsstufe. Bei unedlen Metallen, wie beispielsweise Eisen, läuft die Reaktion bereits unter atmosphärischen Bedingungen freiwillig ab, da sie thermodynamisch begünstigt ist. Verdeutlicht wird das Verhalten durch den Energiegewinn in Form der freien Enthalpie ($\Delta G < 0$). Dies ist schematisch in Abbildung 2.5 (links) dargestellt [34, S. 61]. Es gilt grundsätzlich, dass die Triebkraft des Korrosionsvorgangs größer wird, je höher der gewonnene Energiebetrag ausfällt. Die elektrochemische Korrosion kommt nur zu Stande, wenn ein geschlossener Stromkreislauf zwischen Metall und wässrigen Medium besteht. Dieser wird durch den Ionenstrom im Medium und den Elektronenstrom im Metall gewährleistet. Hierzu wandern Elektronen aus anodischen Metallbereichen in kathodische Bezirke, an deren Phasengrenzen oxidierbare Spezies, wie beispielsweise Sauerstoff oder Protonen, im Medium reduziert werden. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität diffundieren positiv geladene Metallionen aus dem Gitterverband des Bulkmaterials in das Medium. Dies entspricht einem positiven Teilchenstrom und stellt den eigentlichen Korrosionsvorgang des Metalls dar. Durch Folgereaktionen können Feststoffe (Oxide) entstehen [34, S. 18f.]. Der gesamte Korrosionsvorgang ist in Abbildung 2.5 (rechts) schematisch gezeigt.

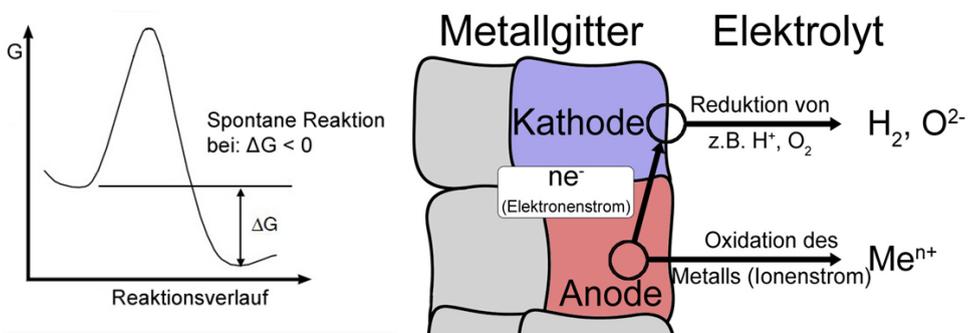
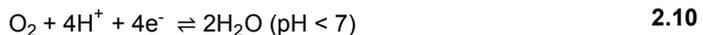


Abbildung 2.5: Links: Energiegewinn bei einer spontan ablaufenden Reaktion [34, S. 61]. Rechts: Darstellung eines Korrosionssystems (adaptiert nach [35, S. 10]). Durch den Elektronenstrom im Bulkmaterial und den Ionenstrom im Elektrolyten liegt ein geschlossener Stromkreislauf vor, welcher als Voraussetzung für die elektrochemische Korrosion gilt.

Sofern die Elektronen nicht durch kathodische Teilreaktionen verbraucht werden, siehe Gleichung 2.9 und 2.10, kommt die anodische Teilreaktion (Metallauflösung) der Gleichung 2.8 zum Erliegen. Erklärt wird dieser Zustand durch eine entstehende elektrische Doppelschicht, die sich aus den an der Metalloberfläche befindlichen Elektronen und einer positiv geladenen Metallionenwolke seitens des Mediums zusammensetzt. Es stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ein, wobei die Rate der Metallauflösung der Rate der Metallabscheidung entspricht (Nernst'sches Gleichgewicht). In Abhängigkeit der reduzierbaren Spezies findet bei einem pH-Wert < 7 entweder die Säure- oder die Sauerstoffkorrosion statt.

Das Potential, welches sich am Nernst'schen Gleichgewicht einstellt, wird auch als Korrosionspotential oder Ruhepotential (OCV, *engl. open circuit voltage*) bezeichnet. Am Ruhepotential fließt kein messbarer Strom. Die Erfassung des Ruhepotentials verschiedener Metalle unter Standardbedingungen (25 °C, 1 bar, $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) führt zur Auflistung ihrer Redoxpaar-Potentiale innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe [36].



- M/ M^{n+} : Metall/ Metallion
 n: Anzahl der Elektronen, dimensionslos
 e⁻: Elektronen

Die Redoxpaar-Potentiale geben an, unter welchem Potentialwert die Elektronen bereitwillig aufgenommen beziehungsweise abgegeben werden. Bezogen auf ihre Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe kann der Reaktionsverlauf zweier kontaktierender Metalle abgeschätzt werden. In der Theorie folgt daraus, dass das unedlere Metall (mit negativem Vorzeichen) das edlere Metall (mit positivem Vorzeichen) reduziert und dabei selbst oxidiert wird. Allerdings zeigen die Redoxpaare ein Potential am Gleichgewicht auf und können für Korrosionsvorhersagen, die unter realen Bedingungen stattfinden, nur eingeschränkt in Betracht gezogen werden. Begründet wird dies damit, dass Metalle im Korrosionsfall als stromdurchflossene Elektroden gelten, die vom Gleichgewichtspotential abweichen [35, S. 23]. Zudem werden in der elektrochemischen Spannungsreihe keine kinetischen Aspekte, wie beispielsweise der gehemmte Stofftransport von Metallionen durch eine ausgebildete Passivierungsschicht, berücksichtigt. Zu diesem Zweck ist in der Literatur das Aufstellen von praktischen beziehungsweise technischen Spannungsreihen bekannt, in denen die Elektrodenpotentiale in realen Elektrolytlösungen erfasst werden. Dabei wird jedoch kritisiert, dass die

ermittelten Potentialwerte stark streuen, je nachdem, welche weiteren Umgebungsparameter variiert werden. Einflussreiche Parameter sind der pH-Wert, Temperatur, Additive im Elektrolyten, Art und Zusammensetzung der untersuchten Legierungen [37, S. 220 f.].

Eine Möglichkeit zur Korrosionsvoraussage von Metall-Wasser-Systemen wird durch Pourbaix-Diagramme geboten, wobei jedoch die Korrosionsvoraussage nur anhand thermodynamischer Daten in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Potentials erfolgt. Näheres dazu wird unter Kapitel 2.2.2 beschrieben.

Kinetik korrosiver Vorgänge

Eine Metalloberfläche, die sich im Korrosionszustand befindet, entspricht einer stromdurchflossenen Elektrode, dessen Arbeitspotential vom Gleichgewichtspotential abweicht. Die Differenz beider Potentiale wird als Überspannung η bezeichnet und ist die Summe aus Reaktions- und Transporthemmungen. Der Zusammenhang ist in Gleichung 2.11 gegeben. Ein wesentlicher Teil der Gesamtüberspannung wird durch den Betrag der Durchtrittsüberspannung beigesteuert. Die Durchtrittsüberspannung wird dabei durch die Geschwindigkeit der Ladung beim Übergang zwischen der Metallelektrode und dem Elektrolyten an der Phasengrenze beeinflusst, wobei die Durchtrittsgeschwindigkeit ihrerseits von der Metallart, der an der Reaktion beteiligten Spezies (Metallion, Elektron) und dem Elektrolyten abhängt [35, S. 26].

$$\eta = E_i - E^* \quad 2.11$$

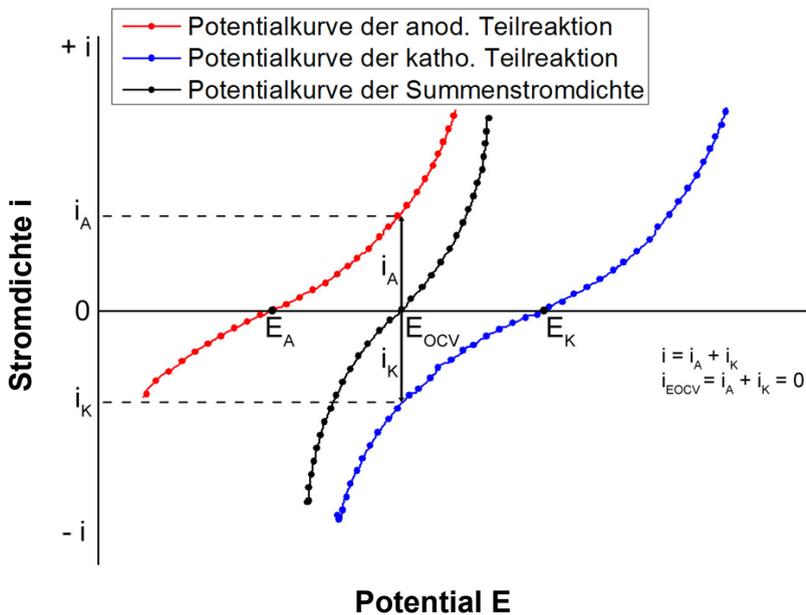
η : Überspannung, V

E_i : Arbeitspotential, V

E^* : Gleichgewichtspotential, V

Zusätzlich zur Durchtrittsüberspannung liegt die Diffusionsüberspannung vor, die aus einem langsamen Stofftransport resultiert. Beispielsweise führt eine vorhandene Passivierungsschicht zu einer Verringerung des Stofftransportes, wobei die Diffusionsüberspannung erhöht wird. Wie bereits beschrieben, sind beim Korrosionsprozess einer Metalloberfläche mindestens zwei Teilreaktionen beteiligt. Die anodische Teilreaktion entspricht der Bildung von Metallionen, wobei die kathodische Teilreaktion beispielsweise die Reduktion von Protonen beinhalten kann. Bei der Ermittlung von Polarisationskurven (Strom-Spannungskurven) liegen beide Teilreaktionen überlagert als Summenstromdichte vor, wobei der schematische Verlauf einer Summenstrom-Spannungskurve einer Mischelektrode in Abbildung 2.6 gezeigt ist. Die roten und blauen Kurven stellen je die anodische oder kathodische Teilreaktion dar, welche

kombiniert als gemessene Summenstromdichte-Kurve (schwarz) zu sehen ist. Die Schnittpunkte mit der X-Achse entsprechen den Gleichgewichtspotentialen der einzelnen Teilreaktion und führen bei homogenen Elektrodenprozessen zum Ruhepotential E_{OCV} . Durch die Polarisation einer Metallelektrode kommt es zum Stromfluss, wodurch eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand eintritt. Die Polarisation des Materials kann in kathodischer oder anodischer Richtung erfolgen, sodass ein negativer beziehungsweise positiver Stromfluss überwiegt. Übertragen auf die PEM-Elektrolyse folgt daraus, dass das am Pluspol vorliegende positive Potential nicht nur für die beabsichtigte Reaktion der Wasserspaltung sorgt, sondern auch eine parallel ablaufende Oxidation der Bipolarplatte oder des Stromkollektors begünstigt. Diese Reaktion ist unerwünscht und führt zur Metallauflösung der Bipolarplatte.

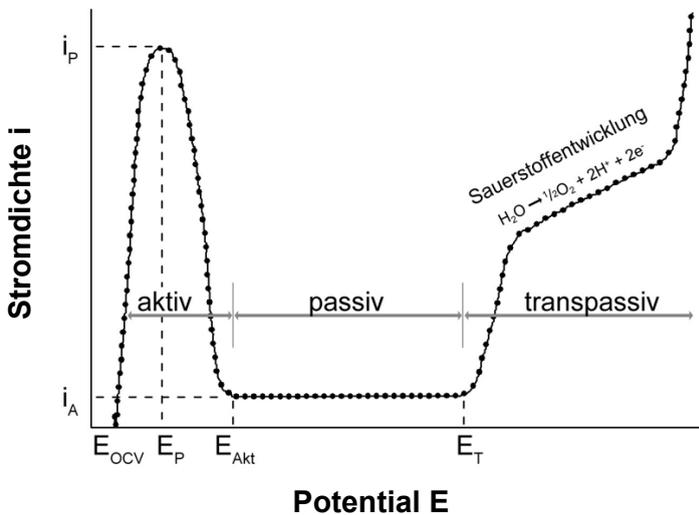


$E_{A,K}$: Gleichgewichtspotential der anodischen/ kathodischen Teilreaktion, V
 E_{OCV} : Ruhepotential, V

Abbildung 2.6: Überlagerung von Strom-Spannungskurven beider Teilreaktionen an einer homogenen Mischelektrode (adaptiert nach [35, S. 29]).

Wie bereits beschrieben, hängt der Korrosionsverlauf von der Korrosionsgeschwindigkeit ab, welche ihrerseits von Transportprozessen an der Phasengrenze beeinflusst wird. Durch Ausbildung einer passiven Deckschicht wird beispielsweise der Durchtritt der Metallionen gehemmt und minimiert die Korrosionsentwicklung. Einige Metalle, wie beispielsweise Titan oder Chrom, sind in der Lage eine Passivierungsschicht unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen auszubilden, die wenige Nanometer (2 bis 10 nm) dick sind [35, S. 42]. In Abbildung 2.7 ist ein typischer Verlauf einer Stromdichte-Spannungskurve eines passivierba-

ren Materials in anodischer Polarisierungsrichtung zu sehen. Beginnend am Ruhepotential E_{OCV} steigt der Kurvenverlauf mit zunehmender Polarisierung nahezu linear an. Mit Erreichen des Passivierungspotential E_P , auch Flade-Potential genannt, fällt die Stromdichte auf i_A , was das Ende des aktiven Korrosionsbereiches darstellt. Diese Entwicklung wird mit dem Anwachsen der Passivierungsschicht und dem daraus korrespondierenden niedrigem Stoffaustausch erklärt. Ab dem Aktivierungspotential E_{Akt} bleibt die Stromdichte auf niedrigem Niveau, da die Passivierungsschicht im Passivbereich stabilisiert wird. Mit Überschreiten des transpassiven Durchbruchpotentials E_T steigt die Stromdichte erneut an, was mit der parallel ablaufenden Sauerstoffentstehungsreaktion (OER, *engl. oxygen evolution reaction*) oberhalb von $1,23 V_{SHE}$ erklärt wird.



- E_P : Passivierungspotential, V
- E_{Akt} : Aktivierungspotential, V
- E_T : Transpassives Durchbruchpotential, V
- i_A : Passive Auflösungsstromdichte, $A \cdot cm^{-2}$
- i_P : Passivierungsstromdichte, $A \cdot cm^{-2}$

Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf einer Strom-Spannungskurve passivierbarer Materialien in anodische Polarisationsrichtung (adaptiert nach [35, S. 42]).

Die im transpassiven Bereich erfasste Stromdichte ist dem Korrosionsprozess nicht mehr eindeutig zu zuordnen, da die Teilstromdichte der OER die Korrosionsstromdichte überlagert. Der gezeigte Kurvenverlauf ist schematisch und variiert in Abhängigkeit des eingesetzten Elektrolyten und Probenmaterials [38].

2.2.2 Pourbaix-Diagramme

Aus thermodynamischen Daten können mithilfe der Nernst-Gleichung Redoxpotentiale für verschiedene Elemente errechnet und gegen den pH-Wert aufgetragen werden. In diesen sogenannten Pourbaix-Diagrammen lassen sich thermodynamische Dominanzbereiche anschaulich darstellen, wobei zwischen der aktiven Korrosion, Passivität oder der Immunisierung des Metalls zu unterscheiden ist [39]. Das Pourbaix-Diagramm zeigt den Umfang der möglichen Reaktionen, wobei jedoch kinetische Zusammenhänge unberücksichtigt bleiben. Die Darstellung erfolgt in der Regel bei 25 °C und ist bezogen auf eine Elementkonzentration in der Lösung von $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Abbildung 2.8 zeigt ein typisches Pourbaix-Diagramm von Titan. Die unterschiedlichen Dominanzbereiche werden durch waagerechte, senkrechte und diagonale Linien voneinander abgegrenzt. Waagerechte Linien trennen Spezies voneinander, die potential-abhängig sind, wobei der Einfluss des pH-Wertes in diesen Bereichen nebensächlich ist. Dagegen trennen die vertikalen Linien Spezies voneinander, die sich im Säure-Base-Gleichgewicht befinden und potential-unabhängig gebildet werden. Durch die diagonalen Linien werden Speziesbereiche voneinander getrennt, die durch beide Parameter beeinflusst werden [40].

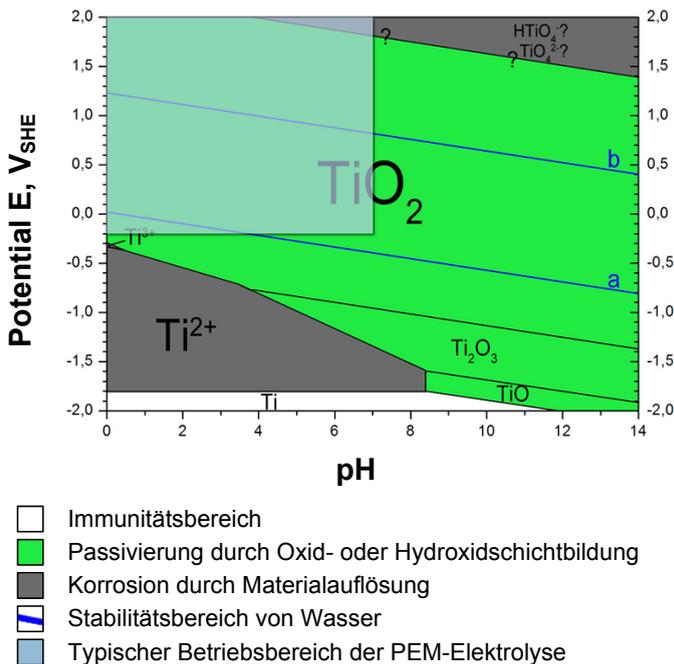


Abbildung 2.8: Darstellung des Pourbaix-Diagramms für das Titan-Wasser-System bei 25 °C (adaptiert von [39, S. 76 ff.]).

Die beiden quer verlaufenden blauen Linien grenzen den Stabilitätsbereich von Wasser ein. Unterhalb der Grenzlinie a ist Wasserstoff als reduzierte Form des Wassers stabil, wohingegen oberhalb der Grenzlinie b der Sauerstoff thermodynamisch begünstigt ist. Das azurblaue Rechteck zeigt den typischen Betriebsbereich der PEM-Elektrolyse an und fokussiert dabei den relevanten Bereich für die thermodynamische Stabilitätsbetrachtung. Im Allgemeinen ist im höheren Potentialbereich die Oxidation des Metalls dominant und führt zu Bildung von Metallionen oder Metallkomplexen. Zudem stabilisieren sich die Oxide durch Bildung höherer Oxidationszustände. Dementgegen führt eine Potentialerniedrigung zur Stabilisierung des Metalls. Weiterhin liegen im höheren pH-Bereich Metalloxide oder -hydroxide bevorzugt vor.

2.2.3 Korrosionsrate

Der Korrosionsprozess metallischer Körper beinhaltet einen Austausch von Ladung und Masse an der Phasengrenze zum Elektrolyten. Faraday konnte mithilfe seiner Gesetze den Zusammenhang zwischen der ausgetauschten Ladung Q und der abgeschiedenen Masse m herstellen. Nach Faraday verhält sich die durch den Elektrolyten transportierte Ladung proportional zur abgeschiedenen Masse, was in Gleichung 2.12 dargestellt ist. Bei einem konstanten Strom I gilt über den Zeitraum t für eine Ladung Q die Beziehung aus Gleichung 2.13.

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad 2.12$$

$$Q = I \cdot t \quad 2.13$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M \cdot i \cdot A}{z \cdot F} \Rightarrow \Delta m(i, t) = \frac{M \cdot i \cdot A \cdot t}{z \cdot F} \quad 2.14$$

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad 2.15$$

- m: Masse des abgeschiedenen/ aufgelösten Metalls, g
- M: Molare Masse, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Q: Ladung, C
- z: Anzahl der Elektronen, dimensionslos
- F: Faraday-Konstante, $96485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- I: Strom, A
- t: Zeit, s
- d: Schichtdicke, mm
- ρ : Dichte, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- A: Fläche, cm^2

Durch die Kombination beider Gleichungen kann der Stoffumsatz der Korrosionsreaktion ermittelt werden. Dabei wird deutlich, dass die Korrosionsgeschwindigkeit $\frac{dm}{dt}$ proportional zur Stromdichte i ist, wobei der Zusammenhang in Gleichung 2.14 gezeigt ist. Über Gleichung 2.15 kann der Abtrag der Material-Schichtdicke über die Dichte ermittelt werden.

Mithilfe des Faraday'schen Gesetzes kann eine Korrosionsabschätzung erfolgen, die in Form eines Materialabtrags dargestellt wird [34, S. 23 f.]. Für die Stromdichte i können die ermittelten Korrosionsstromdichten i_{corr} aus den Tafelplots, siehe Kapitel 4.3, eingesetzt werden. Die Versuchsbedingungen, unter denen die Korrosionsstromdichten in der Korrosionszelle ermittelt werden, sind den Betriebsbedingungen der PEM-Elektrolyse nachzuempfinden, da die Korrosionsgeschwindigkeit durch Faktoren, wie beispielsweise der Temperatur oder Zusammensetzung des Elektrolyten, beeinflusst werden [41, S. 70]. Der Materialabtrag wird für gewöhnlich auf ein Jahr bezogen und wird mit der Einheit $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ angegeben. Zur besseren Übersicht werden vereinzelte Ergebnisse in $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ dargestellt.

2.2.4 Werkstoffe für Bipolarplatten

Eine für die Bipolarplatten infrage kommende Werkstoffgruppe wird durch die Edelstähle repräsentiert. Ihre Korrosionsbeständigkeit wird in erster Linie durch das Legierungselement Chrom erzielt, das mit mindestens 10 % vorhanden ist. Höhere Chrom- oder Molybdänanteile können zudem die Korrosionsbeständigkeit weiter verbessern [42, 43]. Zusätzlich liegen weitere Elemente als Legierungsbestandteile vor, dessen genaue Zusammensetzung über die Gefügestruktur des Edelstahl entscheidet. Die Gefügestruktur übt einen dominierenden Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften aus [44, S. 937]. Dabei entspricht das Gefüge einer Aneinanderreihung kleinster Kristallite auch Körner genannt, die in ihrer Zusammensetzung und räumlichen Orientierung homogen sind und den Werkstoff insgesamt definieren. In der Tabelle 2.2 sind einige Materialien mit ihren typischen Zusammensetzungen dargestellt. Ferritische nichtrostende Stähle besitzen einen Chromanteil zwischen 10 und 30 % und werden aufgrund der unteren Grenze bevorzugt in Anwendungsbereichen mit geringer Korrosionsbeständigkeit (z.B: Bauwesen) eingesetzt. Martensitische Werkstoffe werden bei Anwendung eingesetzt, die eine erhöhte Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit erfordern. Die wichtigsten Legierungselemente austenitischer Edelstähle besitzen einen hohen Chrom- (16-30%), Nickel- (7-32 %), Molybdän- (bis 7 %) und Stickstoffanteil (bis 0,5 %) [44, S. 937 ff.]. Austenitische Edelstähle haben eine hohe Korrosionsbeständigkeit und finden im Alltag am häufigsten Verwendung. Bekannte Vertreter dieser Gruppe sind die Edelstähle 1.4301 und 1.4404. Austenitisch-ferritische Edelstähle werden auch als Duplexstahl bezeichnet und bestehen zur Hälfte aus austenitischen und ferritischen Bereichen.

Tabelle 2.2: Darstellung der typischen Zusammensetzung verschiedener Werkstoffe und Werkstoffbezeichnungen nach nationaler und internationaler Nomenklatur [45].

Werkstoff-Bezeichnungen		Typische Zusammensetzungen					
Deutschland	International	Fe wt-%	Cr wt-%	Ni wt-%	Mn wt-%	Mo wt-%	Si wt-%
1.4301	AISI 304	66-74	18-20	8-10,5	0-2	-	0-1
1.4404	AISI 316 L	60-72	17-21	9-13	0-1,5	2-3	0-1,5
DS 1.4462	UNS S31803	64-72	21-23	4,5-6,5	0-2	2,5-3,5	0-1
NAS 74N	UNS S32750	59-67	24-26	6-8	0-1,2	3-5	0-0,8
NAS 254N	UNS S32053	42-49	22-24	24-26	0-1	5-6	0-1
2.4856	Alloy 625	0-5	20-23	58-69	0-0,5	8-10	0-0,5

Der bekannteste Vertreter ist der 1.4462. Er übertrifft mit seiner hohen Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit standard-austenitische Edelstähle und wird bevorzugt in Offshore Anwendungen eingesetzt. An diesem Punkt ist anzumerken, dass sich die genannten Werkstoffgruppen in der alltäglichen Verwendung unter anwendungsspezifischen Umgebungsbedingungen (beispielsweise marine Atmosphäre im Offshore-Bereich) behaupten konnten. Allerdings stellt die PEM-Elektrolyse aufgrund des angelegten Potentials eine zusätzliche Materialbelastung dar, dessen Auswirkungen zu überprüfen ist. Dies erfolgt im weiteren Verlauf der Arbeit.

2.3 Alterungserscheinungen in der PEM-Elektrolyse

Der Leistungsverlust der Zelle ist, neben weiteren Alterungsformen der PEM-Elektrolyse, auf den Anstieg ohmscher Widerstandsanteile verschiedener Komponenten zurückzuführen. Zur Erklärung der nachfolgenden Alterungsformen der PEM-Elektrolyse wird teilweise auf die Literatur der PEM-Brennstoffzelle verwiesen, da einige Degradationsphänomene, wie beispielsweise die Absorption von Metallionen in der Membran, bereits in der Literatur der PEM-Brennstoffzelle erforscht und diskutiert wurden. Stellenweise ist der Bezug zur Brennstoffzellen Literatur nur eingeschränkt möglich, da erhebliche Unterschiede, wie beispielsweise dem hohen anodischen Potential, bestehen.

Degradation der Membran-Elektroden-Einheit durch Metallionen

In der Membran der MEA liegt Nafion in extrudierter Form und in der Elektrode als bindendes Ionomer vor. Bereits aus der PEM-Brennstoffzellen Literatur ist bekannt, dass die Protonen der Sulfonsäuregruppen des Nafions aufgrund einer höheren Affinität zu metallischen Kationen substituiert werden können [46]. Die Metallionen entstammen dabei insbesondere dem Bipolarplattenmaterial. Kelly et al. [47] konnten mithilfe von Impedanzmessungen über eine Mikroelektrode auf die Leitfähigkeit lokaler Membranstellen schließen. Dazu wurde Nafion N117 in Lösungen mit verschiedenen Metallionenkonzentrationen und Ionenarten (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ und Ni^{2+}) getränkt. Mit steigender Metallionenkonzentration und steigender Valenzstufe konnte eine Abnahme der Membranleitfähigkeit festgestellt werden. Bei einer Verunreinigung von 100 ppm wurde im Fall von Eisen ein Leitfähigkeitswert von etwa $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ermittelt, wohingegen bei Natrium der gleichen Konzentration ein Wert von $0,035 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ festgestellt wurde. Vergleichsweise dazu liegen die Werte für beide Ionenarten bei einer Metallionenkonzentration von 1 ppm bei etwa $0,07 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Okada et al. [48] konnten negative Auswirkungen auf das Transport- und Gleichgewichtsverhalten von Nafion durch Kontamination metallischer Kationen feststellen. Dabei wurden Nafionstücke in unterschiedlichen $\text{HCl}/\text{X}^y\text{Cl}_y$ ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) Lösungen und verschiedenen Konzentrationen für einen Monat eingelegt und anschließend anhand der Leitfähigkeit, dem Wassergehalt und der Ionenbeweglichkeit innerhalb der Membran bewertet. Es wurde festgestellt, dass höher valente Kationen mit kleineren Hydrathüllen bevorzugt von der Membran aufgenommen werden. Die Affinitätsskala ist mit $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ anzugeben. Korrespondierend zu der Metallionen-Affinität sinkt der Wassergehalt innerhalb der Membran, was durch die geringe Hydrophilie der Kationen erklärt wird. Entsprechend werden weniger Wassermoleküle in die Membran transportiert, wobei der Wassergehalt in der Membran mit der Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ abnimmt. Des Weiteren verhält sich die Beweglichkeit der Metallionen antiproportional zu der Substitutions-Affinität, was bedeutet, dass die Mobilität innerhalb der Membran umso geringer ausfällt, je höher die Bindung zur Sulfonsäure-Gruppe ist. Folglich besitzen Eisen-Ionen die geringste Beweglichkeit und können bereits in geringen Konzentrationen die Beweglichkeit der Protonen stark beeinträchtigen. Mit diesem Effekt ist ebenfalls eine Abnahme der Wasser-Permeabilität verbunden [48].

Sun et al. [49] führen die Alterung eines 9-Zellen PEM-Elektrolyseurs auf die Metallionenvergiftung durch Ca^{2+} -, Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in der Membran und dem Ionomer innerhalb einer Versuchslaufzeit von 7800 h zurück. Die Degradation der Zelleistung konnte durch den kontinuierlichen Anstieg der Zell- beziehungsweise Stackspannung verdeutlicht werden. Dabei wurde der Ausgangszustand (BOL, *engl. begin of life*) mit dem Endzustand (EOL, *engl. end of life*) verglichen. Durch eine Querschnittsuntersuchung der Katalysator beschichteten

Membran (CCM, engl. *catalyst coated membrane*) konnte die Metallverteilung aufgezeigt werden, wobei die gealterte CCM eine deutliche Metallionenbelastung in der Anodenschicht (Ionomer) und der Membran verglichen zum Ausgangszustand zeigt. Durch eine Messung des anodischen Potentials konnte ein Anstieg von $1,44 V_{\text{BOL}}$ zu $1,68 V_{\text{EOL}}$ festgestellt werden, was die Autoren mit der Vergiftung des Katalysators begründen. Zudem berichten die Autoren, dass durch die Aufbereitung in 0,5 molarer Schwefelsäure der Ausgangszustand der CCM durch Auswaschen der Metallionen nahezu wieder erreicht werden kann.

Zusammengefasst wirkt sich eine Metallionen-Kontamination, wie folgt auf die Eigenschaften der Membran aus:

- Reduktion der ionischen Leitfähigkeit
- Reduktion des Wassergehalts innerhalb der Membran
- Minimierung der Anzahl protonierter Sulfonsäuregruppen
- Reduktion der Wasserpermeabilität
- Verschlechterung der Katalysatoraktivität durch Vergiftung des Nafion-Ionomers

Eine Verschlechterung der Membran- oder Ionomerqualität führt, bezogen auf den Zellbetrieb, zu einem Anstieg des ohmschen Widerstands der MEA und drückt sich im galvanostatischen Betrieb durch den Anstieg der Zell- beziehungsweise Stackspannung aus [12]. Trotz der oben beschriebenen Degradationsmechanismen, die durch chemische Ursachen induziert werden, konnten Stucki et al. [50] in Einzelzellversuchen der PEM-Elektrolyse feststellen, dass die Nafion N117 Membran eine Lebenserwartung von mindestens 20.000 h bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufweist, da in diesem Zeitraum keine Degradationserscheinungen festzustellen waren.

Alterungsprozesse der Bipolarplatte und des Stromkollektors

Im Bereich der Bipolarplatte wird der Anstieg des Kontaktwiderstandes und die Versprödung von Titan durch Wasserstoffaufnahme als Degradationserscheinungen diskutiert [51, 52, 53]. Die Titanversprödung, die durch Aufnahme von Wasserstoff induziert wird, ist bevorzugt auf der Kathodenseite aufgrund der Wasserstoff-Atmosphäre vorzufinden, wohingegen das Wachstum der Oxidschichten auf beiden Elektrodenseiten vorkommen kann.

Die Zunahme des Kontaktwiderstandes von Bipolarplatten aus Titan erfolgt über das Wachstum von Passivierungsschichten an der Metalloberfläche. Zur Erklärung kann das Pourbaix-Diagramm für Titan, siehe Abbildung 2.8, herangezogen werden. Es beschreibt aus thermo-

dynamischer Sicht das Aufkommen stabiler Oxidationsstufen des Titans abhängig vom herrschenden Potential und pH-Wert. Bei einem Potential von $2,0 V_{SHE}$, dem typischen anodischen Potential im PEM-Elektrolysebetrieb, ist Titan im gesamten pH-Bereich als Titandioxid thermodynamisch stabil, sodass in diesem Bereich das Wachstum der TiO_2 -Schicht favorisiert ist. Weiterhin kann bis zu einem negativen Potentials von $-0,5 V$ und einem pH-Wert von 1 eine analoge Entwicklung auf der Kathodenseite auftreten.

Dahingehend konnten Jung et al. [51] in ihrer Arbeit um reversiblen Brennstoffzellen Systeme (URFC, engl. *unitized regenerative fuel cell*) zeigen, dass eine Reduzierung des Zellwiderstandes von $0,4 \Omega$ auf $0,18 \Omega$ durch das Auftragen einer $1 \mu m$ dicken Gold-Schicht auf Bipolarplatten aus Titan möglich ist. Die Autoren begründen ihre Beobachtung durch ein vermindertes Wachstum von Oxidschichten.

Die kathodenseitige Wasserstoffentwicklung führt zur Versprödung des Titanmaterials, was durch die Aufnahme von Wasserstoff [52, 53] beschrieben wird. Der Wasserstoff wird dabei in den oktaedrischen und tetraedrischen Lücken des Titans eingelagert, wodurch interstitielle Metallverbindungen entstehen. Es bildet sich eine binäre nicht-stöchiometrische Titanhydrid-Spezies (TiH_x) aus [54] [55, S. 282]. Dies führt zu haarriss-ähnlichen Beschädigungen, die letztlich zum Bruch des Bauteils führen. Bei einer Wasserstoffaufnahme von etwa 8000 ppmw wird Titan bereits brüchig [56, S. 235]. Untersuchungen von Schumerth et al. [57] haben dagegen gezeigt, dass die Wasserstoffaufnahme von Titan von der relativen Luftfeuchtigkeit (RH, engl. *relative humidity*) der umgebenden Atmosphäre abhängt. Nach Angaben der Autoren wird die Wasserstoffaufnahme von etwa 4.480 ppmw bei 0 % RH auf etwa 7 ppmw bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 2 % innerhalb einer Versuchszeit von 96 h reduziert. Allerdings beziehen sich die Angaben auf Untersuchungen von Titanmaterialien von Oberflächenkondensatoren im Kraftwerksbetrieb, die bei erhöhten Temperaturen (ca. $316 \text{ }^\circ\text{C}$) und Druckverhältnissen (ca. 55 bar) betrieben werden. In der Arbeit der Autoren bleibt dabei jedoch ungeklärt, inwieweit sich die erhöhten Druck- und Temperaturverhältnisse auf die reduzierte Wasserstoffaufnahme auswirken, noch auf welche Fläche die Wasserstoffaufnahme bezogen wird. Unter PEM-Elektrolyse Bedingungen kann die Titanversprödung der kathodischen Bipolarplatte mithilfe von Beschichtung reduziert werden, wie es bereits bei Herstellern konventioneller PEM-Elektrolyseure erfolgt [58]. Untersuchungen der Firma Giner haben ergeben, dass Bipolarplatten aus Titan, die durch geeignete Beschichtungen geschützt sind, eine geringere Wasserstoffaufnahme aufzeigen. Die mit Graphit beschichteten Bipolarplatten (290 cm^2) führten nach einer Betriebszeit von 5430 h zu einer moderaten Wasserstoffaufnahme von etwa 104 ppmw. Demgegenüber wurde bei unbeschichteten Bipolarplatten aus Titan (160 cm^2) bereits nach 500 h eine Wasserstoffaufnahme von etwa 1105 ppmw festgestellt. Trotz der geringeren Fläche der unbeschichteten Bipolarplatte konnte eine mehr als 10-fach höhere Wasserstoffaufnahme in etwa einem Zehntel der Be-

triebszeit, vergleichsweise zur beschichteten Probe, dargestellt werden. Die Resistenzen einiger Materialien gegenüber der Wasserstoffaufnahme sind bereits bekannt und können in der folgenden Reihenfolge angegeben werden: Graphite > Zr = einige Edelmetalle > Nb > Ti = Ta [56, 59], wobei Graphit den höchsten Aufnahmewiderstand zeigt.

Der Stromkollektor aus Titan ist, aufgrund der Nähe zur anodischen Bipolarplatte, den gleichen Umgebungsbedingungen im Hinblick auf Potential, Temperatur und Sauerstoffkonzentration ausgesetzt [12]. Bedingt durch das gleiche Material (Titan) werden analoge Alterungserscheinungen hinsichtlich der Kontaktwiderstandszunahme erwartet. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden insbesondere die Alterung der Bipolarplatte und die damit einhergehenden Folgen für die Zelleistung betrachtet. In der Abbildung 2.9 sind die zuvor besprochenen Degradationserscheinungen zusammenfassend dargestellt.

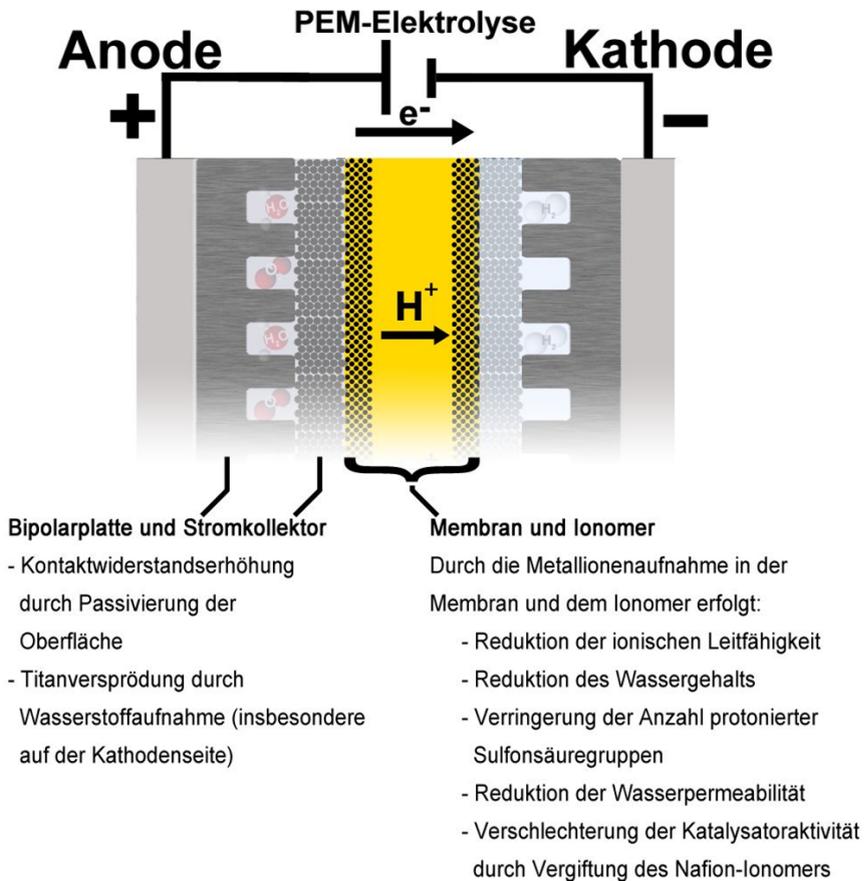


Abbildung 2.9: Darstellung bekannter Degradationsformen einzelner Zellkomponenten der PEM-Elektrolyse. Wesentlich wird die Kontaktwiderstandserhöhung von Bipolarplatte und Stromkollektor betrachtet. Zudem sind die Auswirkungen einer Metallionen-Kontamination auf die MEA dargestellt.

2.3.1 Degradation der Zelleistung durch ohmsche Widerstandsanteile

Die Gesamtzellspannung E_{KL} setzt sich zusammen aus der reversible Zellspannung E_Z , den Anteilen der Aktivierungsüberspannung für die Anoden- und Kathodenreaktion $E_{\eta(A,K)}$, dem Anteil E_T , welcher aus einem gehemmten Stofftransport zur Elektrode hervorgeht und den ohmschen Widerstandsanteilen E_{Ω} . Der Zusammenhang der einzelnen Anteile wird durch Gleichung 2.16 wiedergegeben.

$$E_{KL} = E_Z + E_{\eta(A,K)} + E_{\Omega} + E_T \quad 2.16$$

- E_{KL} : Klemmspannung oder Gesamtzellspannung, V
- E_Z : Zersetzungsspannung oder reversible Zellspannung, V
- $E_{\eta(A,K)}$: Aktivierungsüberspannung der Anode und Kathode, V
- E_{Ω} : Verlustspannung durch ohmschen Anteil des Zellwiderstands, V
- E_T : Transportüberspannung aufgrund von Diffusionshemmungen, V

Die ohmsche Verlustspannung E_{Ω} setzt sich aus den Widerstandsanteilen der Bipolarplatte, Stromkollektor und der Membran zusammen, dessen Zusammenhang in Gleichung 2.17 dargestellt ist. Der Membranwiderstand gilt dabei als der betragsmäßig größte Anteil an den ohmschen Verlusten [60] und lässt sich nur durch dünnere Varianten des selben Materials reduzieren, sofern keine verbesserten Membranmaterialien entwickelt werden.

$$E_{\Omega} = iA \cdot (R_{BPP} + R_S + R_M) \quad 2.17$$

- E_{Ω} : Verlustspannung durch ohmschen Anteil des Zellwiderstands, V
- i : Stromdichte, $A \cdot cm^{-2}$
- A : Aktive Zellfläche, cm^2
- R_{BPP} : Widerstand der Bipolarplatte, $\Omega \cdot cm^2$
- R_S : Widerstand des Stromkollektors, $\Omega \cdot cm^2$
- R_M : Membranwiderstand, $\Omega \cdot cm^2$

Han et al. [60] trennen die ohmschen Verlustspannungen in weitere Widerstandsanteile auf. Dies erfolgte unter der vereinfachten Betrachtung, dass die Elektrode ein zusammengesetztes Bauteil aus Katalysator- und porösen Stromkollektor entspricht. Hinzu kommt, dass jede Elektrodenseite separat betrachtet wird. Der Zusammenhang ist in Gleichung 2.18 dargestellt. Mithilfe der beschriebenen Beziehung, kann ein Widerstandsnetzwerk der gesamten Elektrolysezelle aufgestellt werden, was die Autoren in ihrer Arbeit durchgeführt und publiziert haben. Allerdings wurden die Kontaktwiderstände der Stromkollektoren nicht mitberücksichtigt, sodass die Darstellung der Autoren entsprechend erweitert wurde.

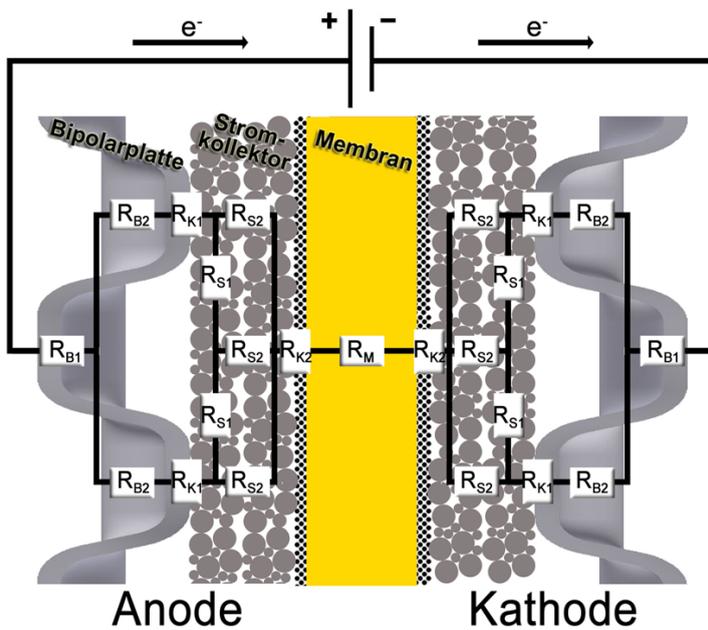
$$E_{\Omega} = E_{\Omega,A} + E_{\Omega,K} + E_{\Omega,M}$$

2.18

$$E_{\Omega} = iA \cdot \left((R_{B,A} + R_{E,A} + R_{K,A}) + (R_{B,K} + R_{E,K} + R_{K,K}) + R_M \right)$$

- E_{Ω} : Verlustspannung durch ohmschen Anteil des Zellwiderstands, V
- i : Stromdichte, $A \cdot cm^{-2}$
- A : Aktive Zellfläche, cm^2
- $E_{\Omega,A/K/M}$: Ohmsche Verlustspannung der Membran, Anoden- und Kathodenseite, V
- $R_{B,A/K}$: Widerstand der anodischen und kathodischen Bipolarplatte, Ω
- $R_{E,A/K}$: Widerstand der anodischen und kathodischen porösen Elektrode, Ω
- $R_{K,A/K}$: Kontaktwiderstand zwischen der porösen Elektrode und der Membran, Ω
- R_M : Widerstand der Membran, Ω

In der neuen Betrachtung werden die Widerstandsanteile des Stromkollektors und Katalysatorschicht nicht mehr als ein Bauteil (poröse Elektrode), sondern separat betrachtet, was in Abbildung 2.10 gezeigt ist.



- $R_{B1,B2}$: Materialwiderstand der Bipolarplatte, $\Omega \cdot cm^2$
- R_{K1} : Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und Stromkollektor, $\Omega \cdot cm^2$
- R_{S1} : Materialwiderstand des Stromkollektors (in-plane), $\Omega \cdot cm^2$
- R_{S2} : Materialwiderstand des Stromkollektors (through-plane), $\Omega \cdot cm^2$
- R_{K2} : Kontaktwiderstand zwischen Stromkollektor und Katalysatorschicht, $\Omega \cdot cm^2$
- R_M : Membranwiderstand, $\Omega \cdot cm^2$

Abbildung 2.10: Überarbeitetes Widerstandsmodell einer PEM-Elektrolyse Zelle (adaptiert und erweitert von [60]).

Diese Erweiterung stimmt mit den Ausführungen von Millet et al. [20, S. 236] insofern überein, als dass hier kein Titanabstandsgitter, sondern eine Bipolarplatte mit Flowfield verwendet wurde. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass innerhalb der Elektrolysezelle eine Vielzahl von Teilwiderständen zum Gesamtwiderstand beitragen. Die Widerstände $R_{B1,2}$ entsprechen den Materialwiderständen der Bipolarplatte. Ebenso beziehen sich die Widerstände $R_{S1,2}$ auf den Materialwiderstand des Stromkollektors, wobei R_{S1} einen Widerstand in in-plane und R_{S2} in through-plane Richtung darstellen. Die Widerstände $R_{K1,2}$ geben jeweils die Kontaktwiderstände zwischen Bipolarplatte und Stromkollektor sowie zwischen Stromkollektor und Katalysatorschicht an. Der Kontaktwiderstand der metallischen Komponenten (Bipolarplatte, Stromkollektor) ist im Vergleich zum Materialwiderstand um ein Vielfaches höher, sodass der Materialwiderstand vernachlässigt werden kann [61, S. 275]. Folglich weist eine Widerstandserhöhung der Komponenten ausschließlich auf eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes hin.

2.4 Konzepte zur Korrosionsprävention durch alternative Substrat- und Beschichtungsmaterialien

Zur Reduzierung oder Vermeidung von Korrosionsprozessen metallischer Materialien sind verschiedene Konzepte bereits aus der Literatur bekannt. Die Abbildung 2.11 zeigt einen Auszug gängiger Schutzmethoden metallischer Werkstoffe.

Bezogen auf die PEM-Elektrolyse stellen die rot markierten Routen ungeeignete Schutzmethoden dar, da ihre Anwendung die Funktion der PEM-Elektrolyse einschränken würde. Beispielsweise sieht das Prinzip der Opferanode die Einführung einer unedleren metallischen Komponente innerhalb der Zelle vor, die anstelle der Bipolarplatte elektrochemisch „verzehrt“ würde. Neben der konstruktiven Herausforderung führt die Auflösung der Opferanode zu erhöhter Metallionen-Emission und gleichermaßen unerwünschter Vergiftung der MEA.

Eine viel versprechende Vorgehensweise wird durch die blauen Maßnahmen der Abbildung 2.11 hervorgehoben, wobei der Schutz durch metallische oder nichtmetallische Beschichtungen erfolgen kann. Eine besondere Stellung nehmen keramische Beschichtungen ein, da sie im Allgemeinen als sehr korrosionsbeständig und leitfähig gelten. Ein bekannter Vertreter ist das Titannitrid (TiN), welches aufgrund der Härte und Korrosionsbeständigkeit eingesetzt wird und zudem sehr leitfähig ist [62, 63].

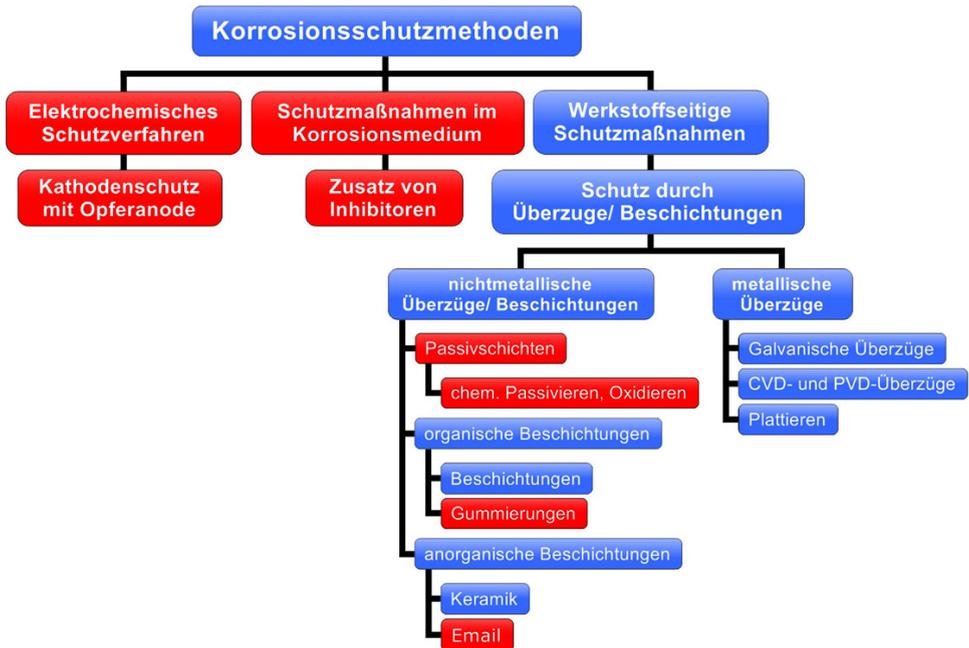


Abbildung 2.11: Überblick über die gebräuchlichsten Korrosionsschutzmethoden metallischer Materialien (Auszug adaptiert aus [44, S. 15]).

Aus der PEM-Brennstoffzellen und PEM-Elektrolyse Literatur sind bereits Konzepte hinsichtlich verschiedener Bipolarplatten- und Beschichtungsmaterialien bekannt und diskutiert worden. In Abbildung 2.12 sind die verschiedenen Materialkonzepte anschaulich zusammengefasst. Erneut zeigen die blau markierten Maßnahmen aussichtsreiche Methoden zur Korrosionsminimierung auf. Eine Beschreibung der einzelnen Maßnahmen wird nachfolgend gegeben. Die Verwendung graphitischer Materialien als Bipolarplattenmaterial in der PEM-Brennstoffzelle ist weitverbreitet [64, 65]. Dabei zeigt Kohlenstoff jedoch hohe Korrosionsströme, die aufgrund der dickeren Materialstärke von ca. 3 mm [65] eine untergeordnete Rolle spielen. Der Vorteil graphitischer Bipolarplatten liegt in der Entwicklung geringer Kontaktwiderstände. Die Nachteile umfassen ihre Brüchigkeit, Gaspermeabilität und die Herstellungskosten. Da der Aufbau und die Komponentenauswahl der PEM-Elektrolyse, dem der PEM-Brennstoffzelle sehr ähnlich ist, könnte die Verwendung graphitischer Beschichtungen oder Bipolarplattenmaterialien auf den ersten Blick eine denkbare Alternative zum Titan darstellen. Allerdings sind bedingt durch das hohe Potential der Anodenseite ($> 1,8 V_{SHE}$ [22]) kohlenstoffhaltige Materialien nicht einsetzbar, da Kohlenstoff bei diesen Potentialen schnell korrodiert. Die Kohlenstoff Korrosion erfolgt bereits oberhalb eines positiven Potentials von etwa $0,2 V_{SHE}$ und wurde bereits in der Brennstoffzelle, insbesondere in der reversiblen Brennstoffzelle (URFC) nachgewiesen [66, 67, 68].

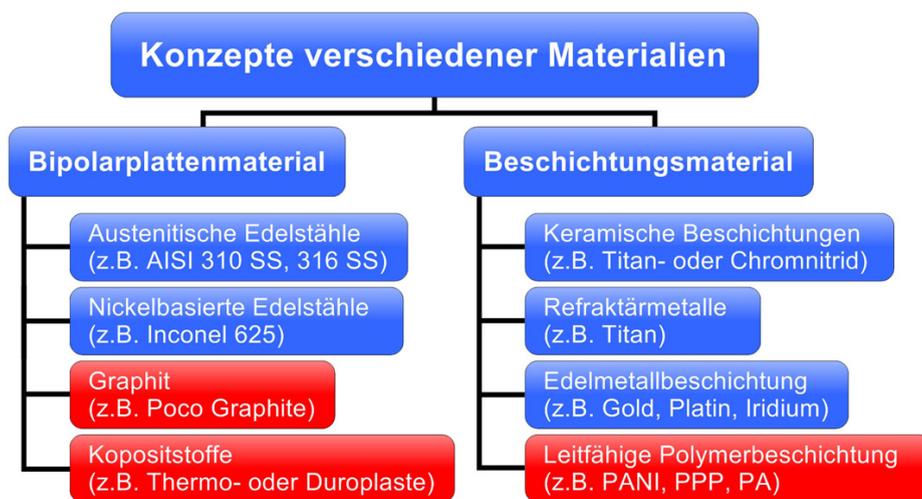


Abbildung 2.12: Zusammenfassung verschiedener Bipolarplatten- und Beschichtungs-konzepte aus der PEM-Brennstoffzellen und -Elektrolyse Literatur.

Ein mögliches Substitutionsmaterial zu Titan, welches bereits in der Literatur der PEM-Brennstoffzelle graphitische Bipolarplatten ersetzt, könnte Edelstahl sein [69]. In der Brennstoffzellen Literatur wird in dem Zusammenhang das Problem der Materialkorrosion durch Metallionen-Emission diskutiert [70, 71, 72], was erwartungsgemäß unter PEM-Elektrolyse Bedingungen, aufgrund des hohen anodischen Potentials, verstärkt auftreten könnte.

Davies et al. [73] konnten zeigen, dass verschiedene austenitische Edelstähle (AISI 310, 316, 904L) für den Langzeitbetrieb von mehr als 3000 h in der PEM-Brennstoffzelle geeignet sind. Dabei wurden Einzelzellversuche bei 50 °C und einer Zellspannung von etwa 0,6 V betrieben. In dem Zeitraum ließ sich keine Korrosion in Form von emittierten Metallionen feststellen, sodass eine Vergiftung der Membran nicht zu befürchten wäre. Jedoch ist aufgrund des höheren anodischen Potentials in der PEM-Elektrolyse Anwendung zu erwarten, dass innerhalb des gleichen Zeitraums eine erhöhte Metallionen Belastung zu beobachten ist. Entsprechende Versuche wurden jedoch bislang nicht durchgeführt.

Hermann et al. [74] betrachten verschiedene Konzepte infrage kommender Bipolarplattenmaterialien in der PEM-Brennstoffzellen Technik. Alternativ zu graphitischen Bipolarplatten werden metallische und kompositische Materialien diskutiert. Dabei wird bei den kompositischen Materialien der Fokus auf Thermoplaste und Duroplaste, speziell Polyethylen oder Polypropylen aus der Gruppe der Polyolefine, gelegt. Diese Materialien weisen geringe spezifische Materialleitfähigkeiten auf und werden zur Leitfähigkeitssteigerung mit kohlenstoffhaltigen Füllstoffen dotiert. Die Leitfähigkeit der Kompositmaterialien hängt vom Massenanteil der Füllstoffe ab [75, 76, 77]. Wie bereits bei dem graphitischen Bipolarplattenmaterial beschrieben, ist diese Kohlenstoff-basierende Materialklasse zur Nutzung auf der Anoden-

seite ungeeignet. Aufgrund des geringen Potentials der Kathodenseite ist dort der Einsatz prinzipiell möglich. Weiterhin stellen die Autoren um Hermann verschiedenen Schutzmöglichkeiten für metallische Bipolarplatten in der PEM-Brennstoffzelle vor, die ebenfalls für die PEM-Elektrolyse geeignet sein könnten. Dabei handelt es sich um metallische und keramische Beschichtungen. Fokussiert werden dabei Edelmetall- und keramische Nitrid-Beschichtungen, die geringere Kontaktwiderstände und eine erhöhte Korrosionsbeständigkeiten bei moderaten Zellspannungen von 0,84 V aufweisen [72, 78, 79].

In den Jahren 2010 bis 2012 wurde ein von der Europäischen Union gefördertes Projekt zur Entwicklung neuer PEM-Elektrolyseure für nachhaltige Wasserstoffproduktion mit dem Titel „Next Generation PEM Electrolyser for Sustainable Hydrogen Production“ (NEXPEL) durchgeführt [80]. Ein Arbeitspaket befasste sich mit der Substitution des Titanmaterials bei den Bipolarplatten und Stromkollektoren. In einem vom Projektkonsortium veröffentlichten Review-Report [81] wird der Stand der Literatur metallbasierender Bipolarplatten diskutiert, wobei der Hauptteil der Informationen aus der PEM-Brennstoffzellen Literatur stammt. Neben den Anforderungen an das Material werden mögliche Kostenzielen des U.S. Energieministeriums (DOE, *engl. Department of Energy*) angeführt [82, S. 29 f.], die jedoch vom Bipolarplattenmaterial der PEM-Brennstoffzelle abgeleitet sind. Diese entsprechen etwa $3 \$ \cdot \text{kW}^{-1}$ und sind auf eine Leistungsdichte von $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Stackproduktion von 500.000 Stück pro Jahr bezogen. Die angestrebte Laufzeit wird dabei mit ca. 60.000 h angegeben. Auf der Suche nach geeigneten Alternativmaterialien für die Bipolarplatte wurde bereits die Notwendigkeit von Beschichtungen erkannt und folglich zwischen Substrat- und Beschichtungsmaterialien differenziert. Bei den Substratmaterialien werden verschiedene Metallgruppen und Legierungen auf Eisen- und Nickelbasis fokussiert. Im Bereich der Beschichtungen werden Edelmetall-Beschichtungen auf Basis von Gold, Platin und Iridium diskutiert. Ebenso werden keramische Beschichtungen, die sich in der Brennstoffzellen-Literatur bewähren konnten, als mögliche Schutzschichten angeführt. Bekannte Vertreter sind Nitrid- und Carbid-Keramiken. Zudem ist im Bereich der Substrat- und Beschichtungsmaterialien die Nutzung der sogenannten Refraktärmetalle in Betracht gezogen worden, die allgemein als hochschmelzend und sehr korrosionsbeständig gelten. Die betreffenden Metalle sind in der 4. bis 6. Hauptgruppe einzuordnen und sind beispielsweise namentlich mit Zirkonium, Hafnium, Niob, Tantal und Wolfram zu nennen. Die Diskussion über mögliche Materialkorrosion erfolgte anhand elektrochemischer Hilfsmittel, wie dem Pourbaix-Diagrammen sowie den Auswertungen von Polarisationskurven. Neben den in der Literatur bekannten Ergebnissen wurden hier keine neuen Erkenntnisse veröffentlicht.

In der Arbeit von Gago et al. [28] wurde der Versuch unternommen, Titan als etabliertes Bipolarplattenmaterial aus der PEM-Elektrolyse beizubehalten, während die Kosten für die einzelne Bipolarplatte durch Materialeinsparung minimiert werden. Diesbezüglich wurde Titan als Beschichtung auf einem Edelstahlsubstraten mittels thermischem Spritzverfahren aufgetragen. Nach Angabe der Autoren sind die Kosten des thermischen Spritzenverfahrens bei einer Schichtdicke von 100 μm mit etwa $0,22 \text{ Cent}_{\text{cm}^2}$ anzugeben, wobei dieser Wert auf eine Fläche von 1024 cm^2 und einer Mindeststückzahl von 25 Bipolarplatten bezogen wurde. In einem sechsstündigen Dauerversuch unter simulierten PEM-Elektrolyse Bedingungen ($2,0 V_{\text{SHE}}$ in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$) konnte der Korrosionsschutz des Edelstahlsubstraten nachgewiesen werden. Querschnittsaufnahmen der gelaufenen Proben haben unter dem REM (Rasterelektronenmikroskop) gezeigt, dass das Substratmaterial (Edelstahl) keine Loch- beziehungsweise Kraterbildung aufwies. Die Titanschicht hatte eine durchschnittliche Schichtdicke von etwa $30,8 \mu\text{m}$. Zusätzlich konnte durch Messung der Strom-Spannungskurve der aus dem Korrosionsversuch stammenden Probe kein erhöhtes Stromdichte-Signal nachgewiesen werden, wodurch die Korrosion des Edelstahlsubstraten auszuschließen ist. Um die Oberflächenleitfähigkeit durch Minimierung des Kontaktwiderstandes zu verbessern, wurde zusätzlich eine Goldbeschichtung galvanisch aufgetragen, die sich jedoch innerhalb der Versuchszeit auflöste. Die Autoren begründen den Ablösevorgang durch die Bildung instabiler Goldoxidschichten und dem parallelen Wachstum der Titanoxidschicht, welche bevorzugt in diesem Potential- und pH-Bereich vorkommen. Nach Ansicht der Autoren stellen leitfähige Keramiken eine mögliche Alternative zur Reduktion des Kontaktwiderstandes dar.

Leitfähige keramische Beschichtungsmaterialien, insbesondere Titanitrid, wurden von Topos et al. [83] auf ihre Tauglichkeit im PEM-Elektrolyse Betrieb getestet. Im Hinblick auf die Zelleistung und Korrosionsbeständigkeit wurden verschieden präparierte Bipolarplatten aus Titan (unbeschichtet, plasma- und thermisch nitriert) im Einzelzelltest untersucht und miteinander verglichen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen, dass die Titanitrid beschichteten Bipolarplatten untereinander ein ähnliches U_i -Verhalten aufweisen und eine um ca. $0,2 - 0,3 \text{ V}$ (bei $1,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) geringere Zellspannung vergleichsweise zur unbeschichteten Titan-Bipolarplatte zeigen. Die geringen Spannungswerte der nitrierten Proben bei konstanter Stromdichte sind gleichbedeutend mit einer höheren Zelleistung, die zur Produktion einer bestimmten Menge Wasserstoff einen reduzierten Energiebedarf erfordert. Die Autoren führen die Zelleistung auf die gute Leitfähigkeit und den geringen Kontaktwiderstand von Titanitrid zurück. Die durchgeführten Langzeitversuche wurden galvanostatisch bei $1,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 500 h betrieben und zeigten bei allen drei Proben einen geringen Anstieg der Zellspannung an, was als Alterung der Zelle zu verstehen ist. Beispielsweise erhöht sich die Zellspannung

der unbeschichteten Titanprobe von $2,42 V_{\text{BOL}}$ auf $2,46 V_{500\text{h}}$, wohingegen das thermisch nitrierte Titan einen Anstieg von $2,35 V_{\text{BOL}}$ auf $2,37 V_{500\text{h}}$ verzeichnete. Die Autoren begründen den Anstieg mit der Bildung von TiO_2 -Schichten, die aufgrund des hohen anodischen Potentials bevorzugt gebildet werden und bereits in der Literatur bekannt sind [62].

Einige der hier dargestellten Arbeiten entstammen der Brennstoffzellen Literatur und sind unter entsprechend „milderen“ Versuchsbedingungen, wie beispielsweise einem Potential von $0,9 V_{\text{SHE}}$ durchgeführt worden, wohingegen in der PEM-Elektrolyse anodische Potentiale oberhalb von $1,8 V_{\text{SHE}}$ typisch sind. Da die Zellspannung und somit das anodisch herrschende Potential die Metallauflösung maßgeblich beeinflusst, sind die Ergebnisse der Brennstoffzellen Literatur nur als Orientierung zur Korrosionsbeständigkeit einzelner Materialien zu betrachten. Hinzu kommt die Tatsache, dass die Ergebnisse der Autoren nur schwer miteinander vergleichbar sind, da die Testbedingungen der Korrosionsversuche nicht einheitlich, sondern beispielsweise durch variierende Elektrolytzusammensetzung oder -konzentrationen voneinander abweichen. Dies wird besonders durch die Variation der Protonenkonzentration innerhalb der Elektrolytlösung deutlich, wobei die Korrosionsstromdichten mit sinkendem pH-Wert ansteigen. Die Konzentrationsangabe verschiedener Elektrolytlösungen umfassen einen Bereich von $0,001$ bis $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und werden in den Übersichtsartikeln von Tawfik et al. [69] und Antunes et al. [30] vorgestellt. Beispielsweise wurden in der Arbeit von Wang et al. [84] die Korrosionsstromdichte verschiedener Edelmessing in einer $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung + 2 ppm F^- gemessen. Als Elektrolyt wurde Schwefelsäure ausgewählt, da eine vorherige Konditionierung der MEA in selbiger durchgeführt wurde. Die hohe Konzentration wurde gewählt, da sie nach Ansichten der Autoren den direkten Kontakt zur hoch aciden Polymer-elektrolytmembran simuliert. Die geringe Beimischung von Fluorid-Ionen resultiert aus Wasseranalysen laufender Brennstoffzellensysteme. Verschiedene Korrosionsuntersuchungen basieren auf Messungen unter diesen Versuchsbedingungen [85, 86, 87]. Diesbezüglich gibt es unter den einzelnen Forschungsgruppen keinen Konsens und die Wahl der Elektrolytkonzentration erfolgt stets unter eigenen Ansichten und Begründungen.

2.5 Fazit: Zusammenfassung der Literatur

Die aus der Literatur erhaltenen Informationen verdeutlichen, dass die Zellumgebung der PEM-Elektrolyse hohe Anforderungen an das Material der Bipolarplatte, insbesondere an das Beschichtungsmaterial, stellt. Das hohe anodische Potential und der niedrige pH-Wert von etwa 2 an der MEA-Grenzschicht stellen innerhalb der Zelle eine erhöhte Korrosionsgefahr für die Materialien dar. Die Folgen der Korrosion zeigen sich durch das Wachstum von

Oxidschichten an der Metalloberfläche sowie durch die Emission von Metallionen aus dem Bulkmaterial. Beides vergrößert die ohmschen Widerstandsanteile der Zelle, wobei die Oxidschicht den Kontaktwiderstand der Bipolarplatte oder Stromkollektor erhöht. Dagegen reduzieren emittierte Metallionen die ionische Leitfähigkeit, die Wasserpermeabilität und die Anzahl protonierter Sulfonsäuregruppen innerhalb der Membran. Dabei werden die Protonen der endständigen Sulfonsäuregruppen durch die Metallionen verdrängt und folglich steigt der protonisch ohmsche Widerstand der Membran an. Um die Korrosion der Bipolarplatte zu reduzieren, sind Beschichtungen erforderlich, wobei verschiedene Konzepte bereits für die PEM-Brennstoffzelle entwickelt wurden. Ein vielversprechender Ansatz ist durch die Nutzung von Edelmetall-, Refraktärmetall- oder keramischen Nitridbeschichtungen geboten.

3 Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Ermittlung geeigneter Materialien für die Bipolarplatte der PEM-Elektrolyse vorgestellt. Es folgt zunächst eine Beschreibung der benötigten Geräte und Komponenten. Anschließend werden die Versuchsanordnungen dargestellt und beschrieben.

3.1 Verwendete Korrosionszelle, Geräte und Versuchsanordnung

Die elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen wurden mit einem Autolab Potentiostaten (Seriennummer AUT84742) der Firma Metrohm durchgeführt, bei dem die Datenerfassung und -auswertung über die firmeneigene Software Nova 10.1 an einem Standard PC erfolgte. Für die elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen wurde die in Abbildung 3.1 dargestellte Glaszelle (nachfolgend als Korrosionszelle bezeichnet) entwickelt und zur Messung eingesetzt. Die Probe wurde über den Potentiostaten als Arbeitselektrode (WE) geschaltet und mit dem Elektrolytraum in ionischen Kontakt gebracht, indem sie über die Probenhalterung (s. Abbildung 3.1, links) an der linken Seite der Messzelle über eine Stempelvorrichtung gespannt wurde. Über die vorhandenen Öffnungen des Glaskörpers wurden die Referenzelektrode (RE) und das Platinnetz, welches als Gegenelektrode (CE) fungiert, in den Elektrolyten eingebracht.

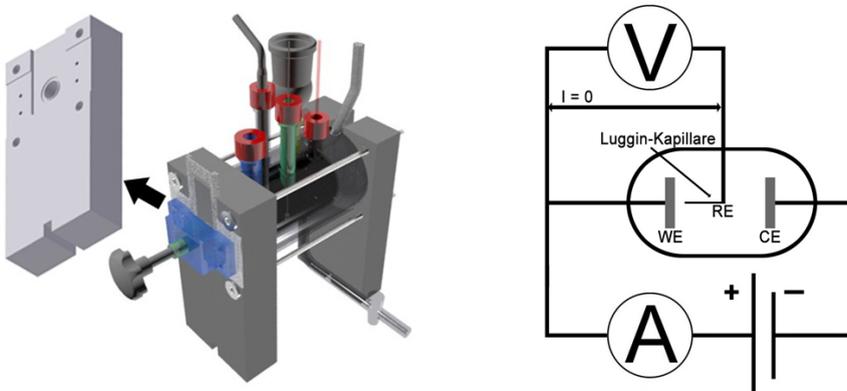


Abbildung 3.1: Links: Korrosionszelle zur elektrochemischen Materialcharakterisierung mit Detailansicht der Probenhalterung aus PTFE. Die Öffnung in der Probenhalterung entspricht einer Fläche von $2,54 \text{ cm}^2$. Rechts: Schematischer Aufbau der Dreielektrodenmessung (adaptiert aus [13, S. 159]).

Dabei führte der Zugang der Referenzelektrode in den Elektrolytraum über eine Luggin-Kapillare unmittelbar vor die Probenoberfläche, um den IR-Verlust (IR-Drop) zu reduzieren [88]. Als Referenzelektrode wurde die HydroFlex®, eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) der Firma Gaskatel GmbH verwendet [89]. Die Referenzelektrode misst in verschiedenen Elektrolytlösungen bis 210°C in einem pH-Bereich von - 2 bis 16, wobei kein Umrechnen der gemessenen Potentiale erforderlich ist. Mit dem in Abbildung 3.1 (rechts) dargestellten Messaufbau konnten die elektrochemischen Messmethoden Lineare Voltammetrie (LSV, engl. *linear sweep voltammetry*) und die potentiostatisch geführten Dauerversuche, welche nach der bewährten Dreielektrodenanordnung aufgebaut sind, durchgeführt werden [90]. Dabei fließt der Strom über den äußeren Leiterkreis zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode und wird mit einem in Reihe geschalteten Amperemeter gemessen. Die Arbeitselektrode steht über ein hochohmiges Voltmeter mit der Referenzelektrode in Kontakt. Das Potential der Arbeitselektrode wird im niedrigen Potentialbereich bis zu 2 V_{RHE} gewählt und ist dabei als hochohmig gemessene Spannungsdifferenz zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode zu verstehen. Eine Darstellung des realen Dreielektrodenaufbaus mit den dazugehörigen Peripheriegeräten (Kühlerkolben, Thermostat und Magnetrührer) ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

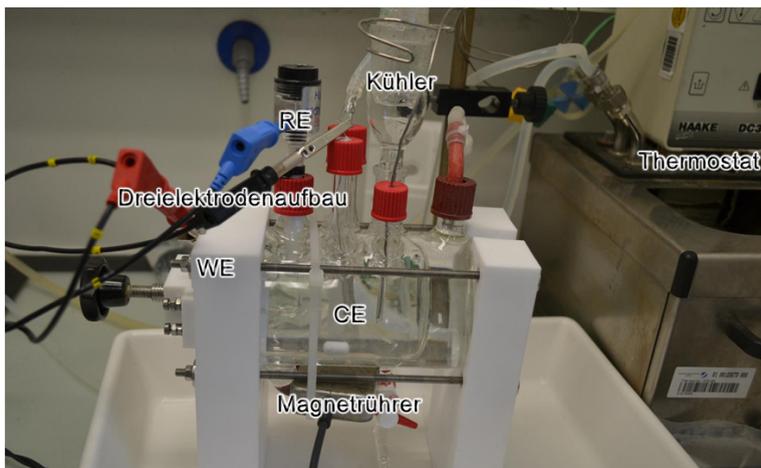


Abbildung 3.2: Dreielektrodenaufbau innerhalb der Korrosionszelle mit dazugehörigen Peripheriegeräten nach Weissbecker et al. [91].

Für die elektrochemischen Messungen wurden Probenmaterialien mit und ohne Strömungsstrukturen (Flowfield) untersucht. Eine Darstellung zu den Flowfield Proben ist in Abbildung 3.3 (links) gezeigt. Rechts sind Flächenbemaßungen, wie beispielsweise der aktive Zellbereich (rot) und der gesamte exponierte Innenbereich (blau) dargestellt.



Abbildung 3.3: Links: Auswahl an verschiedenen Proben im Rundzellenbipolarplatten-Design. Rechts: Darstellung der Flächenbemaßungen.

3.2 Elektrochemische Charakterisierungen der Materialproben

Zur Charakterisierung des Bipolarplattenmaterials wurden zuerst Versuche in der Korrosionszelle mithilfe der LSV-Methode durchgeführt. Dies erfolgte bei konstanter Temperatur und Protonenkonzentrationen der eingesetzten Schwefelsäure. Dabei wurden materialspezifische Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen. Im zweiten Schritt wurden Dauerversuche in der Korrosionszelle unter selbigen Bedingungen durchgeführt, um den Einfluss des Potentials über Zeit darzustellen. Die Legierungsmetalle Fe, Ni und Cr bilden bevorzugt Oxidschichten aus, die in Abhängigkeit der Lagerungszeit unterschiedliche Schichtdicken aufweisen [92, 93]. Der Verlauf der U_i -Kurven wird durch die Passivschichtdicke beeinflusst. Dieses Verhalten wird im späteren Verlauf der Arbeit unter Abbildung 4.8 gezeigt. Um Reproduzierbarkeit sicher zu stellen, wurden die Proben immer auf gleiche Art gereinigt, siehe Kapitel 3.2.1. Durch die Reinigung wurde die Passivierungsschicht der Edelstahlproben als ideal entfernt betrachtet.

3.2.1 Reinigung der Probenoberfläche

Um die Probenoberfläche vor den Untersuchungen stets auf konstante Ausgangsbedingungen zu bringen, wurde die Oberfläche der Metallproben mit einer Aluminiumoxid-Mikropolitur der Firma Buehler (Alpha Micropolish Alumina 1 und Gamma Micropolish Alumina 2) mit den Partikelgrößen 5 und $0,05 \mu\text{m}$ für je 1 min, beginnend mit der grobkörnigen, poliert. Anschließend wurde die Reinigungspolitur im Ultraschallbad in einem Wasser-Isopropanol-Gemisch (1:1) bei 50°C innerhalb von 10 Minuten restlos entfernt. Nach dem Ultraschallbad sind die Proben mit Reinstwasser mit geringem Ionengehalt ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25°C) gespült

und an die Korrosionszelle verspannt worden. Nach Fixierung der Probe wurde die Korrosionszelle mit bereits temperierter Elektrolytlösung befüllt. Um die anodischen Umgebungsbedingungen der PEM-Elektrolysezelle zu simulieren, wurde der Elektrolyt unter Rühren für 10 Minuten mit Sauerstoff begast. Da bei 50 °C nur ca. 6 mg Sauerstoff zur Sättigung erforderlich sind, wird angenommen, dass die Sättigung der Elektrolytlösung innerhalb der Zeitspanne eingetreten ist (Sauerstoffsättigung: etwa $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 50 °C, siehe Tabelle 10.1). Zum vollständigen Abschluss der Reinigungsprozedur, wurde das Probenmaterial innerhalb der Korrosionszelle einem elektrochemischen Reinigungsschritt unterzogen, um die Passivierungsschicht der Probenoberfläche vor der Messung zu reduzieren beziehungsweise zu entfernen. Dazu wurde die Probe zykovoltammetrisch in einem Potentialbereich zwischen $-0,3$ und $+1,5 V_{\text{RHE}}$ und einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ in zehn Zyklen behandelt. Anschließend wurde ein negatives Potential von $-0,3 V_{\text{RHE}}$ für 10 s gehalten. Eine analoge Reinigungsprozedur wurde von Weissbecker et al. [91] zur Probenvorbehandlung durchgeführt. Aufgrund der identischen Vorbehandlungsprozeduren ließen sich alle Proben miteinander vergleichen. Um Messfehler zu vermeiden wurde jede Probenmessung stets in frischem Elektrolyten durchgeführt.

3.2.2 Messungen mittels der Linear-Sweep-Voltammetrie Messmethode

Nach dem elektrochemischen Reinigungsschritt wurde direkt im Anschluss die LSV-Messung durchgeführt. Mithilfe dieser Messmethode sind materialspezifische Strom-Spannungskurven verschiedener Material-Elektrolyt-Kombinationen messbar. Aufgrund des hohen Spannungsbereichs, in dem PEM-Elektrolysezellen betrieben werden, ist es erforderlich, die Materialproben in einem ähnlichen Potentialbereich zu untersuchen. Folglich wurde als obere Potentialgrenze $+2,0 V_{\text{RHE}}$ gewählt, was auch der maximalen Spannung in der Elektrolysezelle entspricht. Als untere Grenze wurde $-0,3 V_{\text{RHE}}$ beziehungsweise $-0,5 V_{\text{RHE}}$ für Niob und Tantal festgesetzt, da zur Ermittlung des Korrosionsstromes ein Teil des kathodischen Stromdichtebereiches (Wasserstoffentwicklung) benötigt wird. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde mit $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ hoch gewählt, um die Materialauflösung in höheren Potentialbereichen zeitlich zu begrenzen, wobei der Elektrolyt nur durch einen geringen Metallionen-Eintrag belastet und der Kurvenverlauf nicht verfälscht wird. Während der Versuchsdurchführung wurde die Elektrolytlösung ebenfalls mit Sauerstoff begast und stetig gerührt, um eine homogene Elektrolytzusammensetzung zu gewährleisten. Die Versuche sind in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 50 °C durchgeführt worden. Die Elektrolyt-Temperatur wurde über einen Pt100 Thermofühler innerhalb der Glaszelle erfasst. Da während des Messvorgangs die Temperatur um bis zu $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ schwankte, wurde dieser Wert als Fehlerwert gewählt. Die untersuchten Materialien

und ihre Zusammensetzung sowie die Elektrolyt-Temperaturen unter denen gemessen wurde, sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Elektrolyt-Temperatur der untersuchten Materialien der LSV-Messungen. Die Legierungen und Reinetalle wurden mittels ICP-OES ermittelt und sind in Gewichts-% dargestellt. Die Beschichtungen TiN und TiCN wurden theoretisch ermittelt. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Messungen aus den Abbildung 4.5 und 4.12.

Material	Zusammensetzung [wt-%]	Temperatur [°C]
Titan	Reinheit: 99,96	50,6 ± 0,2
Duplex-Stahl 1.4462	Fe67Cr23Ni5Mo3	50,4 ± 0,2
NAS 74N (S32750)	Fe63Cr26Ni6Mo3	50,4 ± 0,2
NAS 254N (S32053)	Fe46Cr23Ni24Mo5	50,1 ± 0,2
1.4301	Fe70Cr18Ni9Mn1	50,7 ± 0,2
1.4404	Fe67Cr17Ni10Mn2Mo2	50,9 ± 0,2
2.4856	Fe5Cr21Ni62Mn9Nb3	50,7 ± 0,2
Niob [94]	Reinheit: 99,97	50,2 ± 0,2
Tantal [94]	Reinheit: 99,95	50,4 ± 0,2
1.4404_TiN	Ti77,4N22,6 (theoretisch)	50,1 ± 0,2
1.4404_TiCN	Ti64,8C16,3N18,9 (theoretisch)	50,2 ± 0,2

3.2.3 Messungen unter konstantem Potential

Um den Einfluss der Potentialeinwirkung auf das Probenmaterial zu ermitteln, wurde die Probe für eine Zeitdauer von 24 h unter einem konstanten Potential von 2,00 V_{RHE} bei 50 °C betrieben. Es wurden für die Untersuchungen Materialproben mit Flowfield eingesetzt, die eine geometrische Fläche von etwa 18,9 cm² besaßen. Für die Untersuchungen wurden Konzentrationen von 0,15 mmol·L⁻¹ Schwefelsäure-Lösung verwendet. Es wurden die unbeschichteten Materialien 1.4301, 14404, 2.4856 und Titan untersucht. Weiterhin wurden Proben des Edelstahl 1.4404, die mit Titanitrid (PVD), Gold (PVD) und Gold (neuartig und konventionell galvanisch) beschichtet sind, untersucht.

3.3 Bestimmung des pH-Wertes im Zellbetrieb

Der pH-Wert beschreibt die Protonenkonzentration der für die Messung verwendeten Lösungen, wobei die Protonenkonzentration die Korrosion metallischer Materialien maßgeblich beeinflusst. Um das Korrosionsverhalten zu verstehen, ist es notwendig den pH-Wert kontinuierlich zu messen und mit dem Korrosionsverhalten zu korrelieren. Dazu wurde der pH-Wert des anodischen und kathodischen Wasserkreislaufs im zeitlichen Verlauf bei einer konstanten Stromdichte über 50 h erfasst.

3.3.1 Verwendete Zelle

In der Testzelle wurden Bipolarplatten aus Titan eingesetzt, die je nach Elektrodenseite unterschiedlich beschichtet wurden. Die Flowfields beider Elektrodenseiten wurden mit Platin beschichtet, wobei auf der Kathodenseite zusätzlich noch Gold aufgetragen wurde. Die Platinbeschichtungen verhindern das Anwachsen von Titanoxidschichten, während die Goldbeschichtung die H_2 -Aufnahme, die zur Titanversprödung führen kann, behindert. Eine Darstellung der verwendeten Zelle und der Bipolarplattengeometrie ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

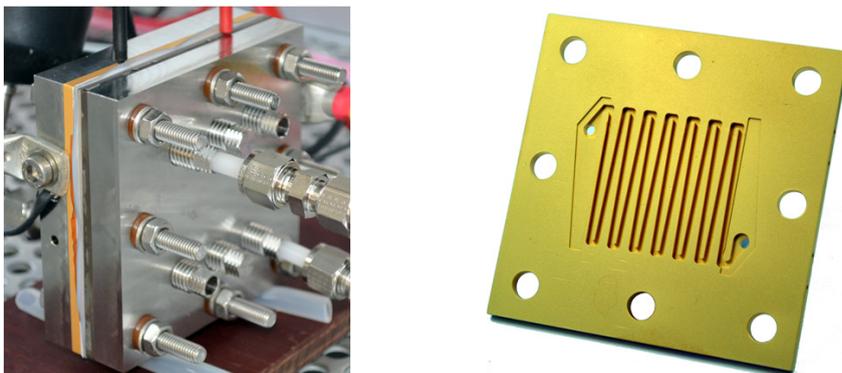


Abbildung 3.4: Links: Darstellung der verwendeten Zelle für den pH-Versuch. Rechts ist die goldbeschichtete Bipolarplatte der Kathodenseite gezeigt.

In dieser Versuchsdurchführung wurde auf Edelstahl-Bipolarplatten verzichtet, um störende Nebenreaktionen, wie beispielsweise die Korrosion von Eisen zu vermeiden. Als Stromkollektor wurde anodisch Titan (Typ: T3P) der Firma GKN und kathodisch ein Kohlenstoffpapier (Typ: TPGH120) der Firma Toray verbaut. Die aktive Zellfläche betrug $17,64 \text{ cm}^2$. Die MEA wurde institutsintern mittels Dekalverfahren gefertigt. Das Membranmaterial ist Nafion N117 der Firma DuPont. Die dabei verwendeten Katalysatormassen sind anodisch

2,2 mg·cm⁻² IrO₂ und kathodisch 0,8 mg·cm⁻² Pt₉₁₀₀. Das Fertigungsverfahren der MEA ist im Anhang unter 10.2.1 beschrieben. Zur Abdichtung der Zelle wurden PTFE- und Silikonfolien in unterschiedlichen Schichtdicken eingesetzt. Die acht Schrauben der Zelle wurden mithilfe eines Drehmomentschlüssels zuerst bei 2 Nm und letztlich bei 4 Nm über Kreuz verspannt.

3.3.2 Zellbetrieb bei 50 °C unter konstanter Stromdichte

Für die Vortemperierung beider Wasserkreisläufe wurde ein Thermostat der Firma Haake (Typ: DC30) eingesetzt, welcher die Außenummantelung der Glasbehälter beheizte. Die Zelle wurde durch Heizpatronen in den Endplatten bei 50 °C temperiert. Ein Netzteil der Firma TDK Lambda (Typ: GEN 20-76) stellte die Gleichspannung bereit. Zirkuliert wurden beide Wasserkreisläufe mithilfe einer Schlaupumpe (Typ: Reglo Digital) der Firma Ismatec. Für die Schlauchverbindungen wurde inertes PTFE-Material benutzt. Die Wassertanks wurden aus doppelwandigem Duranglas mit verschiedenen Anschlüssen und Öffnungen gefertigt. Zwei Anschlüsse dienten als Ein- und Ausgang für das zirkulierende Wasser. Auf dem Behälterkopf wurde eine Normhülse (NS 14/23) zum Anschluss des Intensivkühlers angebracht. Zum einen wurde durch den Kühler der Verdampfungsverlust des Vorratswassers minimiert und zum anderen konnten die entstehenden Produktgase über die Öffnung abgeführt werden. Mit einem Rührfisch wurde das Wasser in beiden Behältern bei 600 min⁻¹ gerührt, um es zu homogenisieren. Die für die pH-Wert-Messung verwendeten online pH-Elektroden (Typ: In-Pro3250i/SG/225) stammten von Mettler Toledo. Anders als konventionelle pH-Elektroden sind diese, laut Herstellerangabe [95] für den Dauereinsatz in gering protonierten Lösungen, unter anderem Reinstwasser geeignet, ohne dass Messabweichungen auftreten. Dieses Verhalten konnte bestätigt werden und ist im Anhang unter 10.5.1 in der Abbildung 10.2 gezeigt. Vor Beginn der Versuchsdurchführung wurden beide Elektroden mithilfe definierter pH-Lösungen des Herstellers kalibriert. Als Volumenstrom des Wassers wurde ein Wert von 15 mL·min⁻¹ eingestellt. Dies ergibt bei einer konstanten Stromdichte von 0,5 A·cm⁻² eine Verbrauchszahl von $\lambda = 300$, siehe Gleichung 10.10.

3.4 Messung im Einzelzellversuch

Zur quantitativen Beurteilung des Korrosionsverhaltens des Bipolarplattenmaterials innerhalb der PEM-Elektrolysezelle, wurden entsprechend reale Betriebstests durchgeführt. Für die Evaluierung wurde das Design der Rundzelligeometrie verwendet. Um Langzeittests durchführen zu können, war neben der Systemperipherie, siehe 3.4.1, eine geeignete Zelle

notwendig, in welche die Bipolarplatten eingepasst werden konnten. Die Darstellung der Zelle und ihrer Komponenten ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

3.4.1 Langzeitteststand

In Abbildung 3.5 ist der Aufbau des verwendeten Teststandes zu sehen, der es ermöglichte fünf Zellen simultan zu betreiben. Die Wasserversorgung der Zellen wurde durch Schlauchpumpen (Typ: Reglo Digital) der Firma Ismatec umgesetzt und Netzteile (Typ: GEN 20-76) der Firma TDK-Lambda haben die Zellspannung bereitgestellt. Das Beheizen der Zellen erfolgte über Heizpatronen, angeschlossen an ein digitales Heizelement. Alle Leitungen wurden aus inertem PTFE-Material aufgebaut, um ungewollten Metallionen-Eintrag aus Edelstahl-Leitungen zu vermeiden [20, S. 229]. Jede der fünf Zellen konnte autonom und individuell mit Spannung und Wasser versorgt werden. Die eingesetzte Steuerungssoftware wurde auf Basis von LabVIEW programmiert und ermöglichte verschiedene Betriebsmodi des Teststandes. Dabei konnten Langzeitversuche unter konstanter Betriebsspannung durchgeführt, sowie Ui-Kennlinien erfasst werden. Zudem wurden über einen Keithley-Datenlogger (Typ: 2701), neben der Zelltemperatur auch interne Spannungen zwischen einzelnen Zellkomponenten über den gesamten Messzeitraums erfasst.

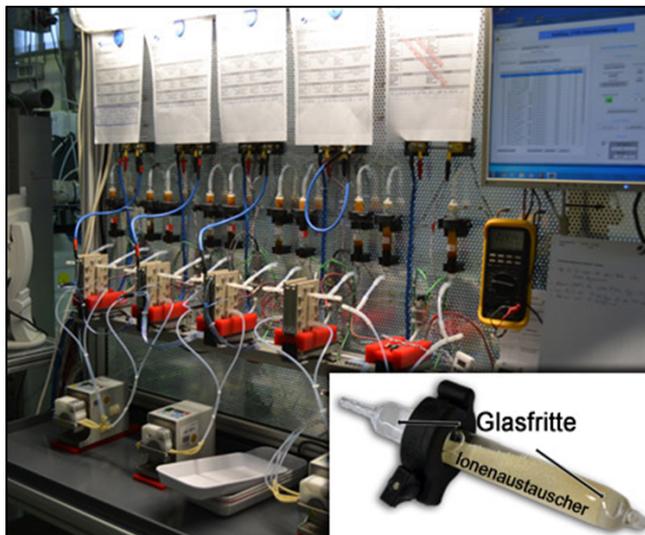


Abbildung 3.5: Darstellung des Langzeitteststandes mit autonomer Wasser- und Spannungsversorgung zur simultanen Messungen mehrerer Zellen. Unten rechts ist ein mit Lewatit® TP 207 befülltes Quarzglasröhrchen zu sehen.

Als Ionenaustauschermaterial, nachfolgend mit IAM abgekürzt, wurde der Lewatit® TP 207 der Firma Lanxess [96] eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein kugelförmiges Kationenaustauscherharz, dessen funktionelle Gruppe aus chelatisierender Iminodiessigsäure besteht und bevorzugt zweiwertige Metallionen selektiv bindet. Aufgrund seiner Metallionenselektivität, insbesondere für Fe^{2+} - und Ni^{2+} -Kationen wurde er ausgewählt. Die angegebenen Metallionen bilden in reduzierter Form, zusammen mit Chrom, den Hauptbestandteil der Edelstahllegierung 1.4404 (ca. 94 %, siehe Abbildung 4.4). Ein dafür eigens gefertigtes Quarzglasröhrchen wurde für die Aufbewahrung des IAMs verwendet, um während des Zellbetriebs im Gegenstrom des anodischen Wasserkreislaufes eingesetzt zu werden. Das verwendete Quarzglas besteht zu 99,95 % aus Siliziumdioxid und beinhaltet nahezu keine Metallverunreinigungen (< 1 ppm [97]) die als Fremdionen vom IAM aufgenommen werden können. Am Ein- und Ausgang wurden poröse Glasfritten eingearbeitet, um das IAM innerhalb des Röhrchens zu halten. Die Darstellung des befüllten Quarzglasröhrchens ist in der Abbildung 3.5 rechts unten zu erkennen.

3.4.2 Aufbau der Zellen

Der Zellaufbau erfolgte gemäß der Beschreibung im Kapitel 2.1. Als Endplattenmaterial wurde Edelstahl eingesetzt, welches mit Aussparungen für die Wasserversorgung, Temperaturmessung und -steuerung, sowie den Gewindebohrungen zur Kontaktierung der Netzversorgung ausgestattet wurden. Zudem befand sich im Zentrum der Endplatte eine kreisrunde 0,6 mm tiefe Absenkung, um die Bipolarplatte dort einzupassen. Für die Einzelzellmessung wurde das Rundzellenbipolarplatten-Design verwendet, welches ein mäanderförmiges Strömungsfeld aufweist und ein Steg zu Kanalverhältnis von 2,5 besitzt. Der Rahmen besteht aus Polyetheretherketon (PEEK) und enthält mittig eine Aussparung mit einem Durchmesser von 36 mm, in welche der Stromkollektor aus Titan eingelegt wurde. Zudem sind eine Dichtungsnut und die Kanäle für Zu- beziehungsweise Ablauf der Wasserversorgung eingefräst. Dieser Rahmenaufbau wurde ebenfalls auf der Kathodenseite eingesetzt, da die Rahmendicke aufgrund des nötigen Versorgungskanals nicht weiter minimiert werden konnte, sodass anstelle des dünnen Kohlenstoffpapiers (Schichtdicke < 200 μm) ebenfalls eine metallische Gasdiffusionschicht aus Titan verwendet wurde. In den Rahmen wurde der Titan-Stromkollektor eingelegt, dessen Schichtdicke im Mittel mit $1,61 \pm 0,04$ mm gemessen wurde. Die Dickenangaben der weiteren Komponenten sind im Anhang unter 10.4.4 in der Tabelle 10.8 aufgeführt.

Zwischen beiden Rahmen wurde die MEA eingeführt, die institutsintern gefertigt wurde. Dabei wurde als Membranmaterial Nafion N117 verwendet, wobei als Anodenkatalysator Iridi-

umoxid mit einer flächenbezogenen Iridium-Masse von mehr als $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ verwendet wurde. Auf der Kathodenseite wurde Platin Black (Hispec 9100) als Katalysatormaterial mit etwa $0,8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ genutzt. Die Herstellungsprozedur der MEA ist im Anhang unter 10.2.1 beschrieben. Die Wasseranschlüsse wurden aus Polyamid (PA) gefertigt. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Zelle selbst frei von unerwünschten Metallkomponenten ist. Zur Abdichtung der Zelle wurden Dichtungsringe aus Fluorkarbon-Kautschuk (FKM) der Firma Ralicks GmbH mit unterschiedlichen Durchmessern genutzt (für Bipolarplatte, PEEK-Rahmen und PA-Wasseranschluss). Alle Zellkomponenten sind in der Abbildung 3.6, rechts zusammengestellt, wobei die zusammengebaute Zelle links zu sehen ist.

Aufgrund der sensiblen Bestimmung der Metallionenkonzentration mittels ICP-MS der unterschiedlichen Proben (Anoden- und Kathodenwasser, Extraktion von IAM und MEA) war eine sorgfältige Vorbereitung erforderlich um den Grad möglicher Verunreinigung zu minimieren. Vor jeder Versuchsdurchführung wurden die Komponenten unter Verwendung von Seifenlauge mechanisch zur groben Schmutzbeseitigung abgebürstet. Anschließend wurden die Rahmen, Dichtungsringe und Wasseranschlüsse in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch (1:1) für 10 Minuten im Ultraschallbad bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gereinigt. Letztlich wurden alle Komponenten mit Reinstwasser abgespült. Die Bipolarplatte wurden wie unter Kapitel 3.2.1 beschrieben, jedoch ohne den elektrochemischen Reinigungsschritt, vorbehandelt.

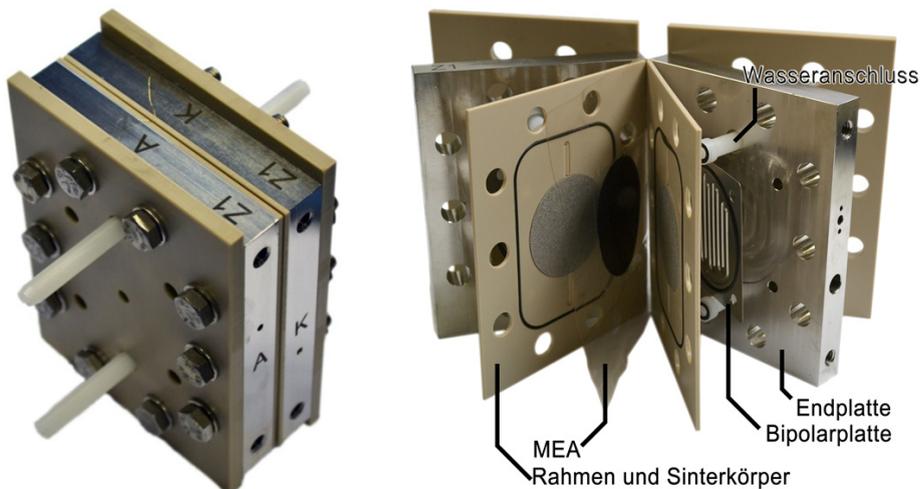


Abbildung 3.6: Links: Verwendete Zelle für die Langzeitmessungen. Rechts: Darstellung der Zellkomponenten im aufgefächerten Zustand.

Die Stromkollektoren wurden stets vor der Verwendung gebeizt, um den negativen Einfluss des anwachsenden Kontaktwiderstands, als Folge der Degradation aus der vorherigen Versuchsreihe, zu reduzieren. Zur Entfernung der Oxidschicht, erfolgte eine Behandlung der

Stromkollektor in der Beizerei. Dazu wurden die Stromkollektoren zuerst in Ethanol entfettet. Anschließend erfolgte der Beizvorgang in einem 20 % Salpeterflußsäuregemisch für 3 bis 7 min. Zuletzt wurden die Stromkollektoren in VE-Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die Trocknung erfolgte im Trockenschrank bei 65 °C. Mit einer Vorher-/ Nachhermessung des Stromkollektors konnte eine Oxidschichtreduzierung durch den Beizvorgang nachgewiesen werden, wobei sich der Kontaktwiderstand um 80 % reduzieren ließ. Dargestellt ist der Effekt im Anhang unter 10.4.5 in der Abbildung 10.1. Nach der Beizprozedur wurden die Stromkollektoren eine Stunde in Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt. Dadurch wurde sichergestellt, dass keinerlei Rückstände des Beizelektrolyten mit in die Zelle eingeschleppt wurden. Die MEA wurde maßgerecht (70 x 50 mm) geschnitten und trocken verbaut. Alle Komponenten wurden zusammengelegt und unter der Presse bei $3,0 \pm 0,1$ kN zusammengedrückt. Vor- tests haben ergeben, dass eine höhere Anpresskraft zur Verbiegung der Stege führt, sodass die 3 kN stets als maximale Anpresskraft gewählt wurden. Mithilfe eines Drehmomentschlüssels wurden die Schrauben der Zelle bei 1,0 Nm über Kreuz im gepressten Zustand verspannt. Die genaue Verschraubungs-Prozedur ist im Anhang unter 10.4.6 beschrieben.

3.4.3 Kontaktwiderstandsmessungen der Zellkomponenten

Der elektrische Strom wird über die Kontaktpunkte zweier elektrisch leitender Körper übertragen. Eine hohe Anzahl an Kontaktstellen fördert die elektrische Weiterleitung und minimiert den elektrischen Widerstand. Folglich ist die Qualität einer Kontaktstelle von der Topographie der Kontaktflächen abhängig. Trotz optisch glattem Erscheinungsbild unterliegen metallische Oberflächen einer gewissen Rauigkeit mit variierendem Höhenprofil [98, S. 2 ff.]. Für das Verständnis der elektrischen Kontaktpunkte wird das Ellipsenmodell nach Holm herangezogen [99]. Dabei wird angenommen, dass die Kontaktfläche einer Kreisfläche mit dem Radius a_i entspricht. Berühren sich zwei Kontaktpunkte, steht nicht die gesamte Fläche im elektrischen Kontakt. Dabei gibt es Anteile einer scheinbaren Kontaktfläche (A_S), der mechanisch tragenden Kontaktfläche (A_T) und der wirksamen Kontaktfläche (A_W), durch die der Strom fließt. Unter der scheinbaren Kontaktfläche ist der makroskopische Kontakt zweier angrenzender Oberflächen zu verstehen. Zwischen diesen Oberflächen berühren sich nur die Mikrospitzen beider Körper, wobei diese in Summe die mechanische Kompression der Körper aufnehmen und die tragende Kontaktfläche darstellen. Innerhalb dieser mechanisch komprimierten Flächen stehen noch kleinere Flächenbereiche als elektrische Kontaktfläche zur Verfügung. Zwischen beiden Körpern fließt nur durch diese wirksamen Kontaktflächen der Strom. Der Zusammenhang der einzelnen Flächenbereiche ist in Abbildung 3.7 (links) zu sehen. Die Flächenwerte nehmen in der Reihenfolge $A_S > A_T > A_W$ ab. Innerhalb der

wirksamen Kontaktfläche wird der Stromfluss eingengt, sodass ein erhöhter elektrischer Widerstand, der sogenannte Engewiderstand R_E , vorliegt. Die Verengung der Kontaktfläche ist schematisch in Abbildung 3.7 (rechts) veranschaulicht.

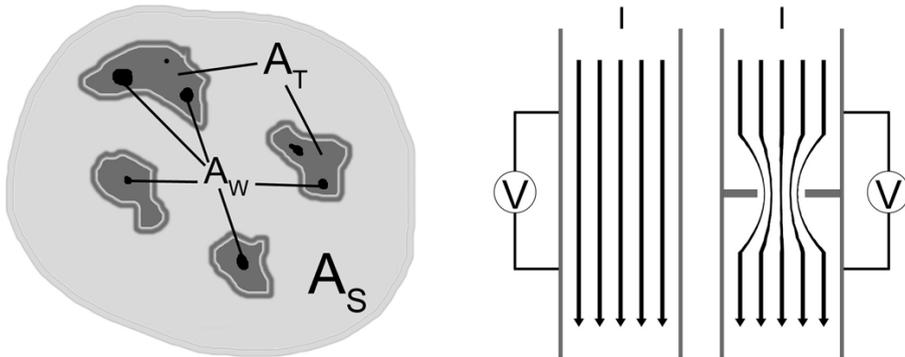


Abbildung 3.7: Links: Schematische Darstellung der scheinbaren, tragenden und wirksamen Kontaktflächen. Rechts: Darstellung von stromdurchflossenen Körpern mit und ohne Verengung (adaptiert nach [98, S. 2 ff.]). Mit scheinbarer (A_S), mechanisch tragender (A_T) und wirksamer (A_W) Kontaktfläche.

Durch Erhöhung der Kontaktkraft steigt als Folge der plastischen Verformung beider Körper der mechanisch tragende Flächenanteil A_T an. Folglich wächst auch der wirksame Flächenanteil A_W , sodass der Engewiderstand R_E sinkt. Die Beziehung zwischen der Kontaktkraft F_K und dem Engewiderstand R_E ist durch Abhängigkeit in Gleichung 3.1 gegeben und unter [98, S. 15 ff.] hergeleitet. In Bereichen höherer Kontaktkraft gilt aufgrund der plastischen Verformung für den empirischen Exponenten n näherungsweise der Wert 0,5. Der wirksame Kontaktbereich nimmt proportional mit $F_K^{0,5}$ zu.

$$R_E \sim F_K^{-n} \quad 3.1$$

- R_E : Engewiderstand, $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- F_K : Kontaktkraft, N
- n : empirischer Exponent, dimensionslos

Bei bekannter Kraft und Kontaktfläche kann die Flächenpressung ermittelt werden, auf die sich der gemessene Kontaktwiderstand bezieht. Der Kontaktwiderstand R_{Kon} zweier Körper setzt sich aus den Anteilen des Engewiderstands R_E und dem Fremdschichtwiderstand R_F zusammen. Die Beziehung ist in Gleichung 3.2 dargestellt.

$$R_{\text{Kon}} = R_E + R_F$$

3.2

R_{Kon} : Kontaktwiderstand, $\Omega \cdot \text{cm}^2$

R_E : Engewiderstand, $\Omega \cdot \text{cm}^2$

R_F : Fremdschichtwiderstand, $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Eine Fremdschicht kann aus isolierenden oder halbleitenden Schichtmaterialien bestehen, welche die wirksamen Kontaktflächen bedecken. Als halbleitenden Schichten gelten beispielsweise Oxidschichten, die bei Korrosionsprozessen entstehen. Bei kleinen Kontaktkräften trägt der Fremdschichtwiderstand maßgeblich zum Kontaktwiderstand bei. Im Falle höherer Kontaktkräfte kann die Fremdschicht beschädigt und eingedrückt werden, sodass eine Kontaktierung mit dem freigelegten Metall gegeben ist.

Zur Messung des Kontaktwiderstandes der Bipolarplatte wurden Kontaktwiderstandsplatten gefertigt, die ausschließlich den aktiven Bereich der Bipolarplatte erfassten. Dabei wurden die Proben in der klassischen Vierpunktanordnung nach Wang [84] vermessen. Die geometrische Fläche des Messbereichs wurde durch die Fläche des Sinterköpers begrenzt, wobei diese mit $10,18 \text{ cm}^2$ ($\varnothing 36 \text{ mm}$) anzugeben ist. Die vergoldeten Kontaktplatten sind in Abbildung 3.8, links zu erkennen. Zur Arretierung wurden vier nichtleitende Kunststoffstifte (rot) an den vier Plattenecken eingesetzt. Dadurch ließ sich die Bipolarplatte stets in gleicher Weise ausrichten, sodass nur der exponierte aktive Bereich der Bipolarplatte, vermessen wurde. So ließen sich Messungenauigkeiten, die über Randeffekte einfließen können, minimieren. Der Kontaktwiderstand der Bipolarplatte wurde stets vor und nach dem Einzelzellversuch vermessen, um die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit, bezogen auf die Versuchsbelastung, zu erfassen. Durch das stets gleiche Messverfahren ließen sich verschiedene Probenoberflächen miteinander vergleichen. Die gewünschte Anpresskraft konnte über eine digitalisierte Presse (Typ: PWV 200ES-Servo) der Firma P/O/Weber erreicht werden, wobei sich der Abstand in $1 \mu\text{m}$ -Schritten über einen Handregler reduzieren ließ. Ein Ausschnitt der Presse ist in Abbildung 3.8, rechts dargestellt.

Die Messung erfolgte, indem die Bipolarplattenprobe innerhalb der Kontaktplatten zwischen zwei Gasdiffusionsschichten (GDL, Typ: H2315) der Firma Freudenberg gelegt und vermessen wurden. Das GDL-Material diente zur optimalen Flächenkontaktierung der Probenoberfläche und musste letztlich, ebenso wie der gesamte Systemwiderstand, durch eine Leermessung ohne Probe ermittelt und von der Probenmessung subtrahiert werden. Bedingt durch die Steg- und Kanalgeometrie der Bipolarplatte werden über die geometrische Fläche der Kontaktierungsplatten ($10,18 \text{ cm}^2$) auf der exponierten Seiten (Oberseite) $4,40 \pm 0,18 \text{ cm}^2$ und auf der Unterseite $2,28 \pm 0,06 \text{ cm}^2$ der elektrischen Fläche der Bipolar-

platte kontaktiert. Dies ist im Anhang unter Abbildung 10.8 anschaulich dargestellt. Die Widerstandswerte wurden erfasst, indem mithilfe eines Netzteils zwischen den Kontaktierungsplatten ein Strom von 1 A eingestellt wurde. Über einen Keithley-Datenlogger (Typ: 2701) wurde die Verlustspannung zwischen den Kontaktplatten erfasst, welche sich direkt als Widerstandswert in Ω aufgrund von $I = 1$ A notieren ließ. Eine anschließende Multiplikation mit der Bezugsfläche erbrachte den Wert des Kontaktwiderstandes.

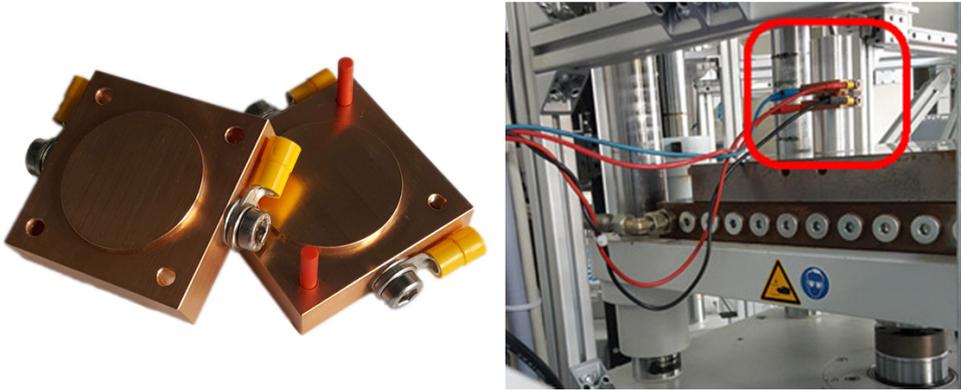


Abbildung 3.8: Links: Kontaktierungsplatten aus vergoldetem Kupfer mit einer mittleren Fläche-Erhebung von $10,18 \text{ cm}^2$. Rechts: Kontaktwiderstandsmessung unter einer digitalgesteuerten Presse.

Anschaulich sind der Querschnitt der Messkomponenten und die allgemeine Darstellung zum Messprinzip in der Abbildung 3.9 dargestellt. In der Ausschnittsvergrößerung ist die Verteilung der Kräfteinwirkung auf die Bipolarplatte zu sehen. Die Anpressfläche der Bipolarplatte ergibt sich aus der Addition der oberen und unteren Stegfläche dividiert durch das Flächenverhältnis von Ober- zu Unterseite (ca. 1,93). Für die Anpressfläche ergibt sich ein Wert von $3,34 \pm 0,12 \text{ cm}^2$. Dieser Wert ist zur Ermittlung der Anpresskraft grundlegend.

Um nur den Kontaktwiderstand einer Probenseite bestimmen zu können, werden die Kontaktwiderstände der Edelstahlprobe 1.4404 von beiden Seiten einzeln gemessen. Dazu wird anstelle einer Gasdiffusionsschicht eine elektrisch isolierende PTFE-Folie zwischen der Probe und der Kontaktplatten gelegt. In Abbildung 3.10 ist eine schematische Darstellung des Messaufbaus zu sehen. Über die bereits ermittelten Stegflächen, siehe im Anhang unter 10.5.2, kann mit den erfassten Widerstandswerten der Kontaktwiderstand einseitig beziehungsweise beidseitig errechnet werden. Dies erfolgt über die Gleichung 5.4.

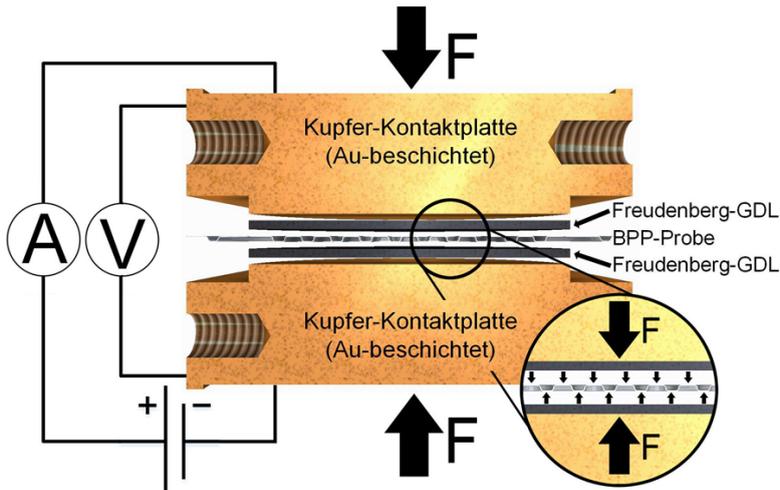


Abbildung 3.9: Grundlegendes Messprinzip zur Ermittlung des Kontaktwiderstandes (adaptiert nach [84]). Zur beidseitigen Kontaktwiderstandsmessung fließt der Strom über beide Kontaktierungsplatten. Zur optimalen Kontaktierung der Probe werden zwei Gasdiffusionsschichten benötigt.

Die Kontaktwiderstände der Untersuchungen aus Kapitel 5 wurden nur einseitig (Bipolarplatten-Unterseite) nach Abbildung 3.10 gemessen. Dabei konnte der ermittelte Wert, ohne Subtraktion des Kontaktwiderstandwertes der Oberseite, verwendet werden.

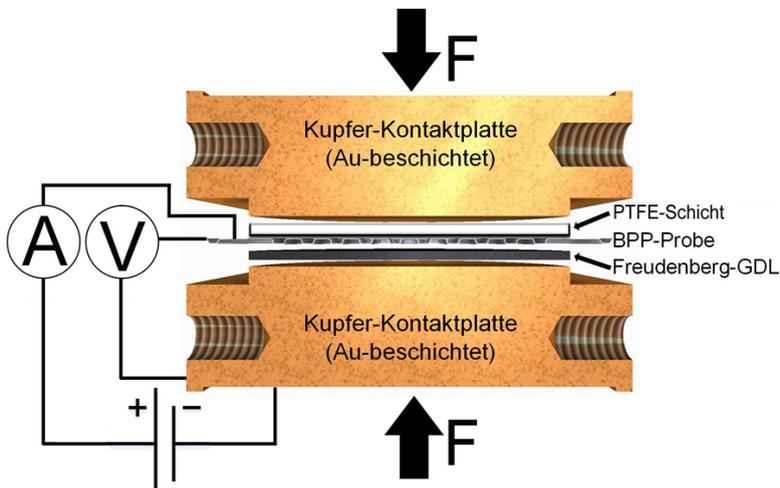


Abbildung 3.10: Messaufbau zur einseitigen Kontaktwiderstandsmessung. Der Strom fließt über die Bipolarplatte, wobei sie einseitig durch eine PTFE-Folie elektrisch isoliert wird. Dabei wird der Anteil der isolierten Kontaktfläche nicht berücksichtigt.

Für die Proben aus Kapitel 6 wurden die Proben von beiden Seiten gleichzeitig gemessen, wobei der Kontaktwiderstand der Proben-Unterseite vom Gesamtkontaktwiderstand entfernt werden musste. Folglich wurde der unterseitige Kontaktwiderstandswert der unbeschichteten Edelstahlprobe 1.4404 abgezogen. Daraus folgt, dass jede gemessene Änderung zur Ausgangsmessung ($t = 0$) der Stegfläche (Oberseite) zu zuschreiben ist. Der Gesamtwiderstand des Messsystems setzt sich gemäß Gleichung 3.3 zusammen.

$$R_{\text{Sys}} = 2 \cdot R_{\text{KP}} + 2 \cdot R_{\text{GDL}} + R_{\text{Rück}} \quad \mathbf{3.3}$$

- R_{Sys} : Gesamtwiderstand des Messsystems, $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- R_{KP} : Widerstandsanteil der Kontaktplatten, $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- R_{GDL} : Widerstandsanteil der Gasdiffusionsschicht, $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- $R_{\text{Rück}}$: Widerstandsanteil der Probenrückseite, $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Durch Subtraktion des Systemwiderstandes R_{Sys} von dem Gesamtwiderstand aus der Probenmessung R_P ist der Kontaktwiderstand R_{Kon} mit Gleichung 3.4 ermittelbar.

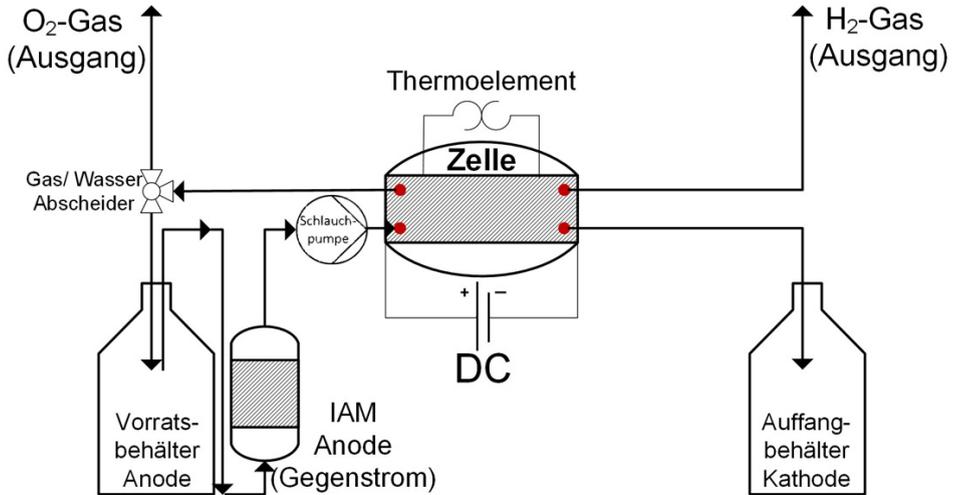
$$R_{\text{Kon}} = R_P - R_{\text{Sys}} \quad \mathbf{3.4}$$

- R_{Kon} : Kontaktwiderstand der exponierten Seite, $\Omega \cdot \text{cm}^2$
- R_P : Gesamtwiderstand aus der Probenmessung, $\Omega \cdot \text{cm}^2$

3.4.4 Betriebsverhalten der Einzelzellen

Die Zellen wurden bei konstanten Zellspannungen potentiostatisch und variierenden Betriebszeiten geführt. Dabei unterschieden sich die Versuche in der Auswahl der eingesetzten Bipolarplattenproben. Die gewählte Zellspannung von 2,0 V wurde für die Versuche als maximale Belastungsgrenze, unter der die Bipolarplatte operiert, festgelegt. Der schematische Aufbau der Versuchsreihe ist im Fließbild der Abbildung 3.11 dargestellt.

Der Messstand konnte in zwei Wasserversorgungs-Modi betrieben werden. In dem offenen Modus konnte eine dauerhafte Frischwasserversorgung mit VE-Wasser ermöglicht werden. Dazu wurde permanent frisches VE-Wasser aus der Leitung entnommen, für die Zellreaktion bereitgestellt und letztlich dem Abfluss zugeführt. In diesem Modus ist gewährleistet, dass das Feed-Wasser stets konstante Qualität besitzt. Im zweiten Modus wurde ein Wasservorrat vorgelegt, wobei das Wasser in einem abgeschlossenen Kreislauf zirkulieren konnte. Beim zweiten Modus ist davon auszugehen, dass alle emittierten Metallionen der Bipolarplatte aufgrund des abgeschlossenen Wasserkreislaufes nahezu vollständig im IAM oder der MEA gebunden werden.



Anodenraum Kathodenraum

Abbildung 3.11: Fließschema des Elektrolyse-Systems zur geschlossenen Betriebsweise für die Ermittlung der Bipolarplattenkorrosion.

Das Fließschema aus Abbildung 3.11 stellt den zweiten Modus dar. Dabei wird das Wasser aus dem Vorratsbehälter mittels Schlauchpumpe angesaugt und im Gegenstrom durch das Ionenauscherröhrchen, welches mit Lewatit® TP 207 befüllt wurde, geführt. Die Masse des eingewogenen IAMs ist mit 7 g (feucht) anzugeben. Der eingestellte Volumenstrom entsprach $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, was aufgrund von variierenden Stromdichten zu variierenden Verbrauchszahlen λ führte. Im Anhang unter 10.4.3 in Tabelle 10.7 sind die gängigsten Verbrauchszahlen in Abhängigkeit der Stromdichte gezeigt. Bei Betrachtung von Tabelle 10.7 wird deutlich, dass im offenen Wasserversorgungs-Modus, beispielsweise bei $I = 5 \text{ A}$, eine erhebliche Wassermenge (180-fache Wassermenge) im Abfluss verloren ginge. Unter der Betrachtung, dass das Wasser als „Träger“ der Metallionen fungiert, können bei dieser Betriebsweise erhebliche Mengen an Metallionen verloren gehen, die aufgrund möglicher Hemmungen beim Absorptionsvorgang durch das IAM noch im Wasser zurück bleiben. Somit ist der zweite Betriebsmodus dem ersten vorzuziehen. Das aus dem Zellausgang der Anodenseite stammende Fluidgemisch trennt sich am T-Verbindungsstück in der aufsteigenden Gasphase aus Sauerstoff und dem zurückfließenden Wasser. Auf der Kathodenseite erfolgte die Trennung des Fluidgemisches bereits innerhalb der Zelle, wobei der entstehende Wasserstoff am oberen Zellausgang entwich. Das auf der Kathodenseite aufgefangene Wasser ist ausschließlich dem elektroosmotischen Druck der Anodenseite zu zuschreiben, da dort keine autonome Wasserversorgung vorlag.

Während des Zellbetriebes wurden Wasserproben (5 mL) aus dem Anoden- und Kathodenbehälter entnommen. Zudem wurde das Gewicht der Behälter zum Entnahmezeitpunkt gewogen, sodass abzüglich des Behälter-Eigengewichts die Masse des darin befindlichen Wassers ermittelt werden konnte. Mithilfe der Konzentrationsbestimmungen der ICP-MS-Messung konnte so auf die absoluten Metallmassen des Anoden- und Kathodenraumes geschlossen werden.

3.5 Extraktion von Metallionen aus der Membran-Elektroden-Einheit und dem Ionenaustauschermaterial

Zur Ermittlung der emittierten Metallionen aus dem Bipolarplattenmaterial wurden neben den Wasseranalysen, das IAM und die MEA untersucht. Dazu wurden beide „Ionenfänger“ unter geeigneten Extraktionsbedingungen behandelt, um so die absorbierten Metallionen zu erhalten.

Nach Beendigung des Einzelzellversuchs wurde das IAM aus dem Röhrchen entnommen und über einen Büchnertrichter mit Saugflasche und Filterpapier vom Wasser getrennt. Mithilfe eines PTFE-Spatel wurde das IAM in ein Quarzglasgefäß gegeben, um mit 15 mL einer 12% Salpetersäure versetzt, für 2 h bei RT und 200 min^{-1} gerührt zu werden. Nachfolgend wurden 10 mL der Lösung entnommen und für die ICP-MS-Messung bereitgestellt. Letztlich wurde die verbliebene Säure-Lösung wiederum abgetrennt und das IAM im Büchnertrichter mit Reinstwasser mehrfach gespült. Insgesamt wurde dieser Extraktionsschritt nach der beschriebenen Prozedur dreimal durchgeführt, wobei der letzte Extraktionsschritt in einer Dauer von 24 h erfolgte. Durch das mehrmalige extrahieren konnte gewährleistet werden, dass die Metallionen nahezu vollständig aus dem Ionenaustauscher extrahiert wurden.

Analog zum Extraktionsprozess des Ionenaustauschers wurde nach Beendigung des Versuches die MEA für die Post-Mortem-Analyse entnommen und für den Extraktionsvorgang vorbereitet. Dazu wurde der aktive Bereich aus der 35 cm^2 ($70 \times 50 \text{ mm}$) großen MEA mithilfe einer Glasschere ausgeschnitten. Um den gesamten aktiven Bereich, inklusive des Randbereiches zu erfassen, wurde die Schnittfläche auf $12,57 \text{ cm}^2$ erweitert, was einer Fläche von 40 mm im Durchmesser entspricht. Der aktive MEA-Bereich wurde in einen Quarzglasbehälter eingebracht und mit 25 mL einer halbkonzentrierten Salpetersäure-Lösung (32,5 %) versetzt. Die Lösung wurde für 24 h bei RT und 200 min^{-1} gerührt. Nach dem Extraktionsvorgang wurden 10 mL der Lösung entnommen und für die ICP-MS-Messung bereitgestellt. Die MEA-Stücke wurden mit Reinstwasser abgespült und in den zuvor gereinigten Quarzglasbe-

hälter erneut eingebracht. Anschließend wurden 25 mL der halbkonzentrierten Salpetersäure-Lösung für den zweiten Extraktionsschritt in das Gefäß eingegeben. Die zweite Extraktion erfolgte analog zum ersten Extraktionsschritt.

4 Auswahl und Charakterisierungen verschiedener Materialien

Im nachfolgenden Kapitel werden die Methoden zur Vorauswahl geeigneter Materialien für die Bipolarplatte der PEM-Elektrolyse vorgestellt. Die Auswahl erfolgt in Abschnitt 4.1 mit Schwerpunkt einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, um kosteneffiziente Elemente beziehungsweise Materialien zu identifizieren. Dazu werden die Rohstoffpreise als Bewertungsgrundlage herangezogen. Mithilfe von Pourbaix-Diagrammen werden die Elemente anhand ihrer thermodynamischen Stabilität in Abschnitt 4.2 betrachtet. Über die nachfolgenden elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wird die Materialauswahl anhand ihrer Korrosionsentwicklung innerhalb einer simulierten PEM-Elektrolyse Umgebung bewertet. Dies erfolgt in Abschnitt 4.3 und 4.4. Eine ausführliche Untersuchung der Materialien unter PEM-Elektrolyse Betriebsbedingungen erfolgt in den Kapiteln 5 und 6. Die allgemeine Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 4.1 gezeigt.



Abbildung 4.1: Vorgehensweise zur Identifizierung geeigneter Bipolarplattenmaterialien.

4.1 Wirtschaftlichkeitsprüfung von Bipolarplattenmaterialien

Um die Vielzahl möglicher Materialkandidaten einzugrenzen, wurde das Periodensystem der Elemente (PSE) mithilfe des abgeleiteten Anforderungsprofils für Bipolarplattenmaterialien aus Tabelle 2.1 bewertet. Zusätzlich wurde die Erkenntnis zum Stand der Literatur herangezogen, sodass folgerichtig metallische Materialien die nötigen Anforderungen für das Bipolarplattenmaterial der PEM-Elektrolyse erfüllen. Eine Übersicht der infrage kommenden Elemente ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

1																	2				
H																	He				
3	4															5	6	7	8	9	10
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
11	12															13	14	15	16	17	18
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	56	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	88	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118					
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl	Lv							

Abbildung 4.2: Übersicht infrage kommender Elemente aus dem Periodensystem der Elemente.

Die verbliebenen Elemente werden anhand ihrer Rohstoffpreise bewertet, wobei die erforderlichen Daten aus verschiedenen Preisinformationssystemen [94, 100, 101] entnommen wurden und in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Dabei beziehen sich die Preise auf die angegebene Bezugsform und Reinheitsgrad. Die aus [94] ermittelte Werte sind als Endpreise zu verstehen, da sie vom Feinchemikalien-Lieferanten Alfa Aeser® stammen. Die hohen Preise setzen sich aus dem Materialwert und der Abnahme in Kleinstmengen zusammen. Titan ist als Standardmaterial gelb markiert.

Die weiteren dargestellten Werte enthalten keine Kostenanteile, wie Personal-, Vertriebs- oder die Weiterverarbeitungskosten zu Halbzeugen, da sie Studien entnommen wurden, deren Grundlage der Rohstoffpreis ist. Folglich wird an dieser Stelle darauf verzichtet, die oben erwähnten Kostenanteile miteinzubeziehen, da der Rohstoffpreis ohnehin die Kerngröße der Kostenzusammenstellung ausmacht. Die Einheit des Kilopreises wurde in der Literatur zu meist mit $\$/\text{kg}^{-1}$ angegeben und musste für die Zusammenstellung umgerechnet werden. Dabei wurde ein aktueller Währungskurs von $1 \text{ US\$} = 0,9384 \text{ €}$ (Stand: 24.11.2015 [102]) genutzt. Im oberen Teil der Tabelle sind Elemente gezeigt, die hauptsächlich als Legierungsbestandteil in Edelstählen verwendet werden. Sie sind kostengünstig und können bevorzugt als Bipolarplattenmaterial eingesetzt werden. Im unteren Teil der Tabelle sind die kostenintensiven Edelmetalle in hoher Reinheit aufgeführt. Aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit kommen sie als Beschichtungsmaterialien infrage. Soweit nicht anders genannt, stammen die Preiseangaben von der Deutschen Rohstoffagentur (DERA) in Form von durchschnittlichen Monatspreisen mit Stand Oktober 2015 [100].

Die unter Titan angegebene Form ‚Titanschwamm‘ ist das Produkt, welches aus der Reaktion von Titan tetrachlorid mit Magnesium beim sogenannten Kroll-Prozess anfällt [55, S. 1521]. Um aus dem Titanschwamm verschiedene Halbzeuge zu erhalten, wird er zu Schmelzblöcken weiterverarbeitet und kann anschließend umgeformt werden [103].

Tabelle 4.1: Preisangaben pro Kilogramm der ausgewählten Elemente.

Element	Bezugsform	Preisjahr	Preis [€·kg ⁻¹]	
Eisen	Erz (62 % Fe)	2015	0,05	Substratmaterial
Mangan	Metall	2015	1,5	
Chrom	Metall (99 %)	2015	8,0	
Molybdän	Erz (70 % Mo)	2015	8,5	
Nickel	Metall (99,8 %)	2015	9,7	
Vanadium	Erz (80 % V)	2015	10,3	
Bismut	Metall (99,99 %)	2015	10,3	
Titan [101]	Titanschwamm	2013	10,9	
Zinn	Metall (99,85 %)	2015	14,8	
Wolfram	Erz (75 % W)	2015	16,0	
Kobalt	Metall (99,8 %)	2015	26,4	Beschichtungsmaterial
Niob	Metall (99,5 %)	2015	24	
Gallium	Metall (99,99 %)	2015	124	
Tantal	Metall (99,5 %)	2015	196	
Indium	Metall (99,97 %)	2015	257	
Silber	Metall (99,5 %)	2015	474	
Zirkonium	Pulver (99,95 %)	2015	2.271	
Hafnium	Metall	2015	5.152	
Palladium	Metall (99,95 %)	2015	20.787	
Rhodium	Metall (99,9 %)	2015	23.171	
Rhenium [94]	Pulver (99,99 %)	2015	27.626	
Platin	Metall (99,95 %)	2015	29.446	
Gold	Metall (99,9 %)	2015	34.907	
Ruthenium [94]	Pulver (99,95 %)	2015	67.565	
Iridium [94]	Pulver (99,9 %)	2015	96.655	
Osmium [94]	Pulver (99,95 %)	2015	103.036	

Die Tabelle 4.2 zeigt eine Auswahl korrosionsbeständiger Legierungsmaterialien, die im Industrierhandel als standardisierte Edelstahlmaterialien zur Verfügung stehen. Dabei handelt es sich um Legierungen mit definierten Legierungszusätzen aus Chrom, Nickel oder Molybdän, die allgemein als sehr korrosionsbeständig gelten. Die dargestellte Zusammensetzung der Materialien wurde über die Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry) in der Zentralabteilung für chemische Analysen ermittelt. Die gezeigten Legierungen sind nach aufsteigender

Wirksomme (PREN, engl. *Pitting Resistance Equivalent Number*) sortiert, die entweder aus der Literatur entnommen oder berechnet wurde. Die PREN gibt die Korrosionsresistenz von Edelstählen in Form eines Zahlenwertes an, wobei die Resistenz mit steigendem Zahlenwert zunimmt [104, S. 1513]. Der Zahlenwert steigt bei höheren Chrom-, Molybdän- und Stickstoffanteilen der Edelstahllegierung. Durch die Zusätze ist eine höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber wässrigen Halogenid-Lösungen im niedrigen pH-Bereich gegeben, die bevorzugt zu Loch- und Spaltkorrosion führen.

Die angegebenen Preise stellen berechnete Werte dar, die sich auf die Zusammensetzung des jeweiligen Edelstahls und den Preisangaben aus Tabelle 4.1 beziehen. Die errechneten Preise werden dabei als gute Näherung an reale Kostenverhältnisse betrachtet, da davon ausgegangen wird, dass die Herstellungsprozeduren zu ähnlichen Unkosten (siehe oben) führen und ein Unterschied letztlich nur in der Materialzusammensetzung besteht. Zudem können reale Preise aufgrund der Angebots- und Nachfragesituation temporär zu intensiven Schwankungen führen, die auf kurze oder lange Sicht nicht berücksichtigt werden können.

Tabelle 4.2: Für die Untersuchung bestehende Auswahl an korrosionsbeständigen und industrie-erwerblichen Edelstählen.

Material	Zusammensetzung	Typischer PREN-Bereich	Preis
	[wt-%]		[€·kg ⁻¹]
Edelstahl 1.4301	Fe70Cr18Ni9Mn1	17,5 – 21,1 [105]	2,31 ± 0,07
Edelstahl 1.4404	Fe67Cr17Ni10Mn2Mo2	23,1 - 28,5 [106]	2,47 ± 0,07
Duplex-Stahl 1.4462	Fe67Cr23Ni5Mo3	30,9 - 38 [107]	2,50 ± 0,01
NAS 74N (S32750)	Fe63Cr26Ni6Mo3	37,7 – 47,6 [errechnet aus 108]	2,88 ± 0,03
NAS 254N (S32053)	Fe46Cr23Ni24Mo5	41,2 – 47,3 [errechnet aus 109]	4,53 ± 0,07
2.4856 (alloy 625)	Fe5Cr21Ni62Mn9Nb3	55 - 57 [110]	8,93 ± 0,27
Titan	Reinheit: 99,96	---	10,88 ± 0,33

Aus Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass die PREN mit dem Kilopreis der Legierungen korreliert. Konkret bedeutet dies, dass die Legierung umso kostenintensiver ist, je höher der PREN-Wert ausfällt. Zurückzuführen ist diese Beziehung auf die höheren Legierungszusätze des Edelstahls, wodurch eine höhere Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Unter Betrachtung des wirtschaftlichen Aspektes sind die Edelstähle 1.4301 und 1.4404 für die weiteren Untersuchungen zu bevorzugen, da beide etwa ein Viertel des Kilopreises von Titan ausmachen, sodass eine kosteneffektive Substitution von Titan durch 1.4301 oder 1.4404 hinreichend erfüllt wird.

4.2 Thermodynamische Betrachtung der relevanten Elemente

Die in Abbildung 4.3 gezeigten Potential-pH-Diagramme sind den vereinfachten Darstellungen von Pourbaix aus dem „Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions“ [39, S. 76 ff.] nachempfunden. Sie beziehen sich auf das Element-Wasser System bei 25 °C.

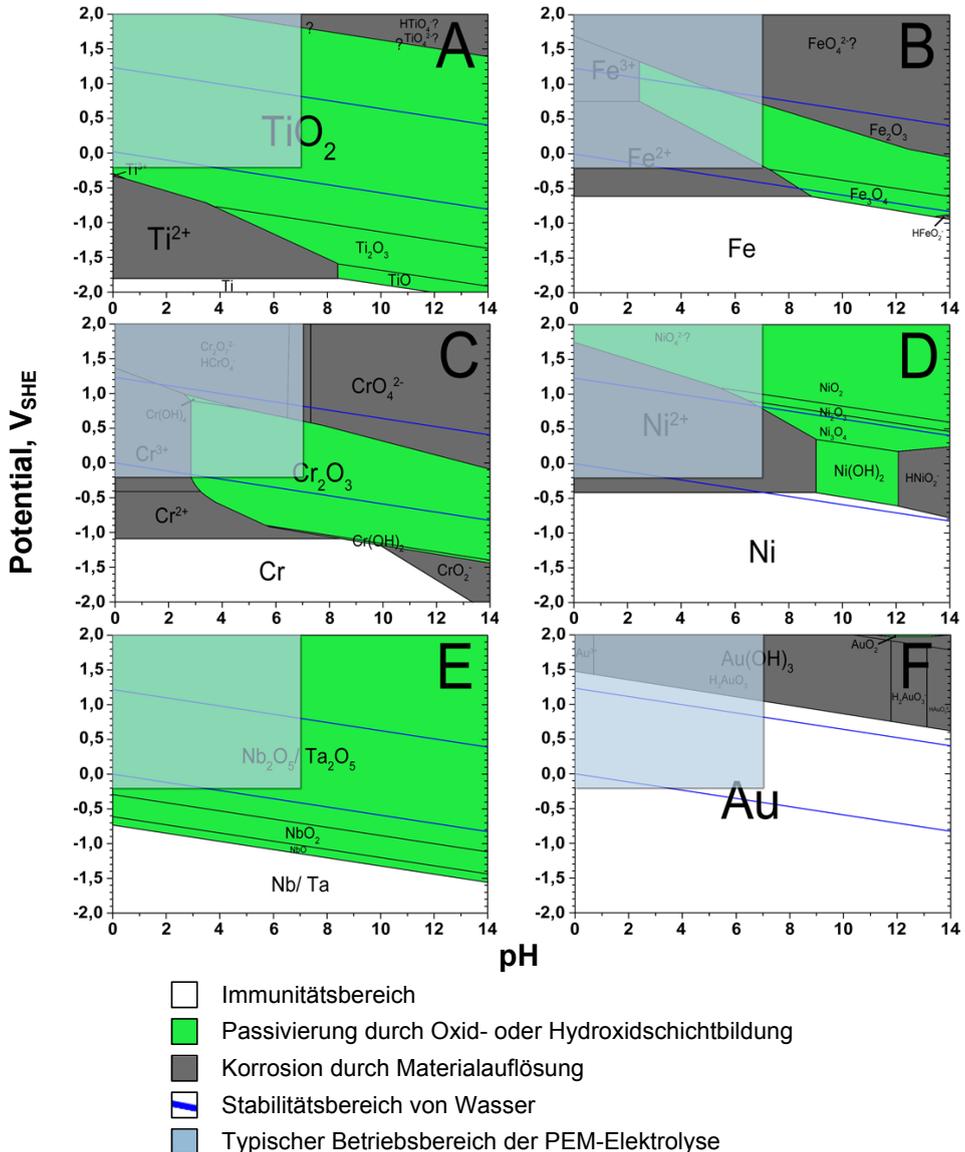
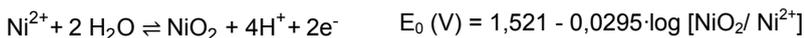
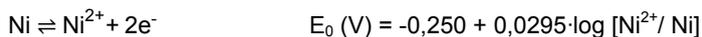
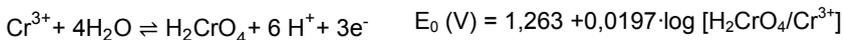
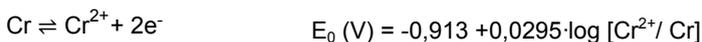
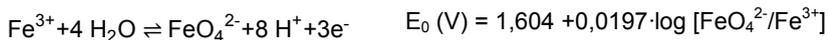
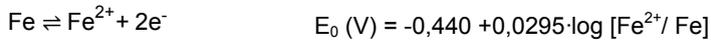


Abbildung 4.3: Vereinfachte Pourbaix-Diagramme zu verschiedenen Element-Wasser-Systemen bei 25 °C. [A = Titan, B = Eisen, C = Chrom, D = Nickel, E = Niob/ Tantal, F = Gold] (adaptiert aus [39, S. 76 ff.]

Pourbaix zeigte mithilfe dieser Diagramme die immunisierten, passivierten und korrodierten Bereiche der Metalle in Abhängigkeit des Potentials und des pH-Wertes auf. Weiterhin wurden aus den nachfolgenden Ausführungen Pourbaixs zusätzliche Informationen zu den vorherrschenden Ionensorten der einzelnen Elemente entnommen und den Diagrammen der Abbildung 4.3 hinzugefügt. Das Pourbaix-Diagramm von Titan wurde unter Berücksichtigung der alleinigen Anwesenheit von Ti_2O_3 und TiO_2 erstellt. Die eingetragenen Spezies entstammen den Ausführungen aus [39, S. 217]. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass Titan innerhalb des typischen Betriebsbereichs der PEM-Elektrolyse aus thermodynamischer Sicht in passivierter Form als Titanoxid vorliegt. Oberhalb von $pH = 4$ und bei einem Potential von 2 V könnte die Bildung der Titansäure $HTiO_4^-$ begünstigt werden.

In der Abbildung 4.3 B, C und D sind die Pourbaix-Diagramme der Edelstahlbestandteile Eisen, Chrom und Nickel gezeigt. Die Pourbaix-Diagramme wurden unter Berücksichtigung der alleinigen Anwesenheit ihrer Oxide erstellt, wobei die eingetragenen Spezies der entsprechenden Elemente aus den Ausführungen für Eisen [39, S. 312], Chrom [39, S. 263] und Nickel [39, S. 333] entstammen. Aus den Diagrammen ist zu entnehmen, dass die Elemente im typischen PEM-Elektrolysebereich, das heißt in niedrigem pH-Bereich und bei hohem Potential zur Metallauflösung neigen. Die dazugehörigen Redoxgleichungen für Eisen (Gleichung 4.1), Nickel (Gleichung 4.2) und Chrom (Gleichung 4.3) bei $pH = 0,61$ sind nachfolgend aufgeführt:



Aus den Gleichungen ist ersichtlich, dass die Metalle mit steigendem Potential hohe Oxidationsstufen von Me^{2+} und Me^{3+} erreichen und in Lösung gehen. Die Metalle Niob und Tantal, siehe Abbildung 4.3 E, sind im gesamten Bereich des Pourbaix-Diagramms entweder in metallischer oder passivierter Form als Niob(V)-Oxid beziehungsweise Tantal(V)-Oxid stabil. Einzig Niob zeigt zudem im niedrigen Potentialbereich eine bevorzugte Bildung von Suboxiden, wie NbO und NbO_2 auf. Gold, siehe Abbildung 4.3 F, behält unter thermodynamischer Betrachtung über weite Bereiche seine metallische Form bei. Oberhalb von etwa 1,5 V bilden sich bevorzugt Gold (III) Metallionen aus, die bei steigendem pH-Wert zur Bildung von Goldhydroxid führen.

4.3 Elektrochemische Charakterisierung über Tafel-Kurven

In Abbildung 4.4 ist die prozentuale Elementzusammensetzung einiger untersuchter Materialien zu sehen. Die Massenverteilung wurde über die ICP-OES ermittelt, da für die weiteren Untersuchungen verlässliche Angaben der Materialzusammensetzung erforderlich sind. Die Angaben aus Datenblättern weisen teilweise große Toleranzbereiche auf, siehe Tabelle 2.2.

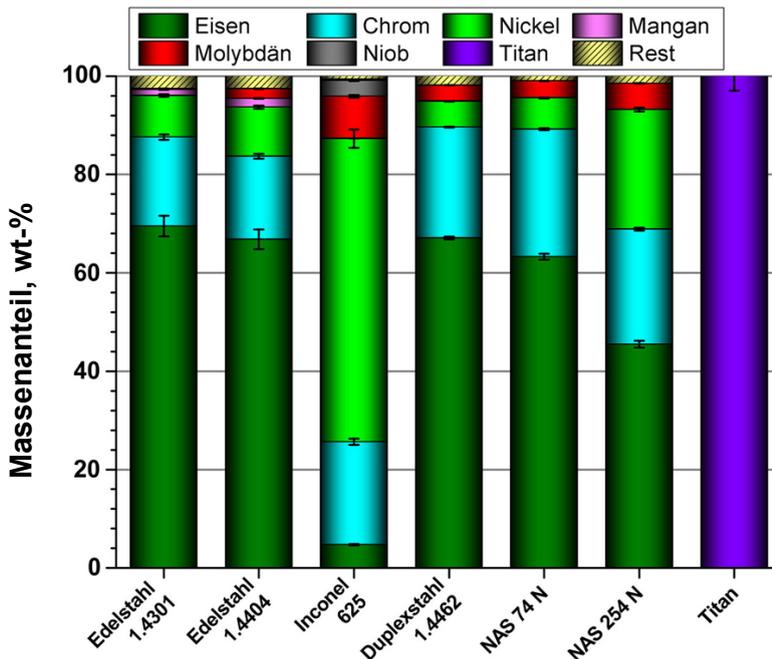


Abbildung 4.4: Zusammensetzung der untersuchten Materialproben, die mittels ICP-OES ermittelt wurden. Aufgeführt sind Titan, die Nickelbasis-Legierung 2.4856 und auf Eisen basierende Edelstähle.

Die Daten des Diagramms befinden sich im Anhang in der Tabelle 10.2. Bei Betrachtung der Abbildung 4.4 wird deutlich, dass mit Ausnahme von Inconel 625 und Titan, alle weiteren untersuchten Materialien Eisen als Hauptlegierungselement aufweisen. Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, sind die Edelstähle 1.4301 und 1.4404 den austenitischen Edelstählen zu zuordnen. Der NAS 254 N wird als sogenannter Superaustenit bezeichnet und unterscheidet sich vom „normalen“ Austenit durch höhere Chrom-, Nickel- und Molybdänanteile. Dadurch kann er als austenitischer Werkstoff in Bereichen eingesetzt werden, in denen sonst nur Nickelbasis-Legierungen beständig sind. Der NAS 74 N wird als Super Duplexstahl bezeichnet und übertrifft, aufgrund erhöhter Chrom- und Nickelanteile, den Duplexstahl 1.4462 hinsichtlich seiner Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit

4.3.1 Korrosionsstromdichte verschiedener Materialien

Das Korrosionsverhalten metallischer Materialien kann durch Nutzung von Korrosionstabellen, Informationen aus der Literatur sowie durch Erkenntnisse aus empirischen Untersuchungen nachvollzogen werden. Die Durchführung der Korrosionsversuche des Bipolarplattenmaterials kann nicht durch verallgemeinerte Versuche erfolgen, sondern muss den Umgebungsbedingungen der Bipolarplatte angepasst werden, um nicht Gefahr zu laufen, abweichende Korrosionsprozesse zu beobachten [44, S. 3373].

Im Verlauf dieses Abschnitts wird für die Korrosionsuntersuchungen eine 0,5 molare Schwefelsäure-Lösung verwendet, die nach Auffassung einiger Autoren [30, 111] die Acidität der Polymer-Elektrolyt-Membran nachempfunden. Dabei stellt sich ein pH-Wert von etwa $0,61 \pm 0,02$ ein, der für die Materialuntersuchung eine Worst-Case Belastung darstellt. Auf zusätzliche Additive, wie beispielsweise der Zugabe von Halogeniden, wurde verzichtet. Allerdings wurde die Korrosionslösung mit Sauerstoff begast, um die Sauerstoffentwicklung der Anodenseite aus dem Realbetrieb zu simulieren. In Abbildung 4.5 sind Polarisationskurven verschiedener Materialien zu sehen, die unter den beschriebenen Bedingungen bei 50 °C gemessen wurden. Zuvor wurde das Probenmaterial, wie unter Kapitel 3.2.1 dargestellt, gereinigt. Die Polarisationskurven wurden mittels LSV-Methode in einem Bereich von $-0,3$ bis $2,0 V_{RHE}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 V \cdot s^{-1}$ gemessen. Die Abbildung zeigt den materialspezifischen Stromdichte-Verlauf zum vorherrschenden Arbeitspotential an. Die gelbe Fläche des Diagramms markiert den Bereich der aktiven Sauerstoffentwicklung oberhalb von $1,23 V_{RHE}$. Weiterhin stellt die grüne Fläche den typischen Spannungsbereich der PEM-Elektrolyse ab 1,8 V dar. Zu den untersuchten Materialien zählen die austenitischen Edelstähle (1.4301 und 1.4404), die Duplex-Edelstähle (1.4462, NAS 74N und NAS 254N), die Nickelbasis-Legierung (2.4856) sowie dem Standardmaterial Titan. In Abbildung 4.5 ist

zu erkennen, dass mit Beginn der Polarisation bei $-0,3 V_{RHE}$ bis zum Ende bei $2,0 V_{RHE}$ die Stromdichten aller Proben, über den gesamten anodischen Polarisationsvorgang betrachtet, ansteigen. Diese Aussage wirkt auf den ersten Blick unzutreffend, da der Abschnitt zwischen $-0,3 V_{RHE}$ und dem Umschlagspunkt am OCV ein Absinken der Stromdichte anzeigt. Allerdings sind die Verläufe das Resultat der halblogarithmischen Darstellung, zu dessen Erstellung der Betrag der Stromdichte verwendet wurde.

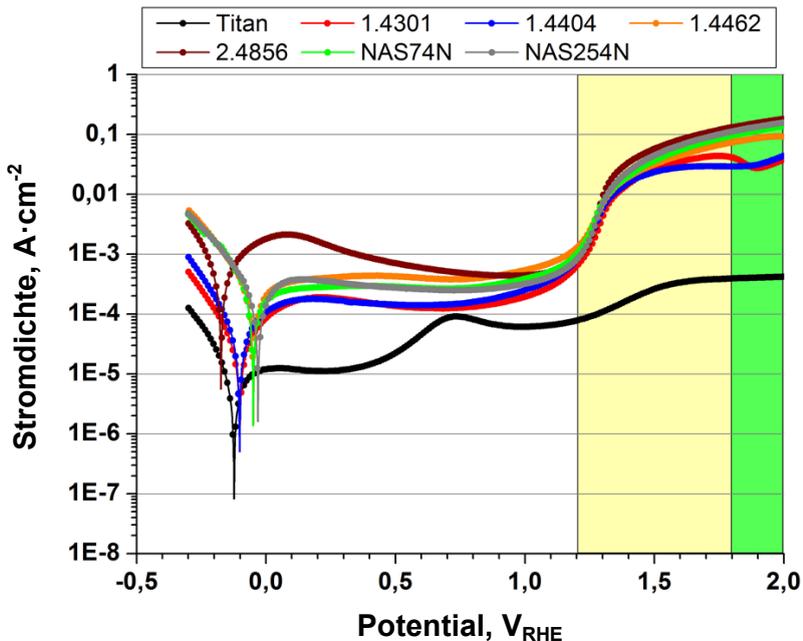


Abbildung 4.5: Polarisationskurven von verschiedenen Bipolarplattenmaterialien in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (O_2 -begast) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Polarisation erfolgte zwischen $-0,3$ bis $2,0 V_{RHE}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.

Im Abschnitt ab etwa 150 mV_{RHE} ist ein Absinken der Stromdichte-Verläufe, insbesondere bei den Eisen-basierenden Edelstählen, festzustellen. Zwischenzeitlich verlaufen die Stromdichten konstant, was den Passivbereich markiert. Die schwarze Kurve stellt die Polarisationskurve des Standardmaterials Titan innerhalb des untersuchten Potentialbereichs dar. Der Verlauf der Stromdichte von Titan liegt verglichen mit den übrigen Materialien deutlich niedriger und unterscheidet sich um mehr als eine Potenz, was beispielsweise im Potentialbereich zwischen $0,1$ bis $0,4 V_{RHE}$ zu sehen ist. In diesem Bereich liegt die Stromdichte etwa bei $11,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Brauer et al. [112] berichten unter leicht abweichenden Versuchsbedingungen von wesentlich niedrigeren Stromdichten, die etwa bei $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ liegen. Eine mögliche Erklärung der Abweichung ist in der Variation der Versuchsparameter begründet. Für die Untersuchungen wurde von den Autoren eine 3 molare Schwefelsäure-Lösung verwendet, die

erwartungsgemäß eine höhere Stromdichte zur Folge hat. Allerdings haben die Autoren die Polarisation in einem negativeren Potentialbereich bei etwa $-1,05 V_{SHE}$ durchgeführt. In diesem Potentialbereich beschreiben sie verschiedene parallel ablaufende Reaktionen, die auf der Titanoberfläche stattfinden. Es werden Reaktionsgleichungen vorgestellt, die den Beginn und das Anwachsen der Passivierungsschicht beschreiben. Eine dickere Passivierungsschicht kann zum Beispiel für die Diskrepanz zwischen den ermittelten und den Literaturwerten verantwortlich sein.

Die auf Eisen-basierenden Materialien zeigen im Potentialbereich von etwa 0 bis $1,0 V_{RHE}$ einen nahezu waagerechten Verlauf der Stromdichte. Dieser Bereich entspricht dem Passivbereich, in dem Elemente, wie Chrom, eine stabile Passivierungsschicht aufbauen. Diese Darstellung trifft ebenfalls auf die Nickelbasis-Legierung 2.4856 (braune Kurve) zu. Ab einem Potential von etwa $95 mV_{RHE}$ fällt ihre Stromdichte kontinuierlich ab. Mit Voranschreiten im Passivbereich wächst die Passivierungsschicht stetig an, was mit Erreichen von etwa $1,0 V$ beendet ist. An diesem Potential liegen die Stromdichten der Nickelbasis-Legierung und der weiteren Materialien in einem Bereich zwischen 194 bis $541 \mu A \cdot cm^{-2}$. Vergleichsweise dazu, entspricht die Stromdichte von Titan einem Wert von $61 \mu A \cdot cm^{-2}$. Im Abschnitt der Sauerstoffentwicklung (gelbe Fläche) steigen die Stromdichten der Materialien mit Ausnahme von Titan sprunghaft an, was durch die Überlagerung der Stromdichte der OER hervorgerufen wird. Die Überlagerung der OER verhindert, dass die erfasste Stromdichte einzig dem Korrosionsstrom zugeordnet werden kann. Unter diesem Aspekt kann mithilfe der LSV-Methode keine eindeutige Korrosionsstromdichte im typischen Betriebsbereich der PEM-Elektrolyse oberhalb von $1,8 V$ zugeordnet werden. Folglich kann nicht ermittelt werden, welche Größenordnung die Korrosionsentwicklung der verschiedenen Materialien einnimmt, da die Intensität der Sauerstoffentwicklung nicht einheitlich erfolgt, sondern von der Art des Materials und seiner Morphologie abhängen [113].

Titan zählt neben weiteren Metallen, wie beispielsweise Aluminium, Hafnium, Tantal, Niob und Zirkonium zu den sogenannten Ventilmaterialien. Sie bilden auf der Oberfläche homogene und geschlossene Passivierungsschichten aus und entwickeln im transpassiven Bereich keinen Sauerstoff, da die Passivierungsschicht einem Halbleitermaterial mit großem Bandabstand entspricht [112, 114]. Die elektrochemische Oxidation erweitert die Dicke der nativen Oxidschicht auf maximal $1 \mu m$ [115]. Aus der Kurvenschar der Abbildung 4.5 ist festzuhalten, dass die Stromdichte von Titan bei einem Potential von $2 V_{RHE}$ mit ca. $419 \mu A \cdot cm^{-2}$ erheblich geringer ist, als die der weiteren Materialien, die in einem Bereich zwischen etwa 38.000 bis $181.000 \mu A \cdot cm^{-2}$ liegen. Ein geeignetes Potential zur Ermittlung der Korrosionsstromdichte stellt die Extrapolation der Korrosionsstromdichte am Ruhepotential dar, welche nicht dem verfälschenden Einfluss der OER unterliegt. Exemplarisch ist in Abbildung 4.6 die Methode zur Ermittlung der Korrosionsstromdichte von Tantal zu sehen. Die Korrosionsstromdichte

entspricht dabei einem extrapolierten Wert, der über die Tafel-Methode durch Anlegen zweier Extrapolationsgeraden erfolgt. Die Verlängerung des anodischen und kathodischen Polarisationsastes mithilfe der Geraden führt zu dem Schnittpunkt, an dem der Korrosionsstrom i_{corr} und das Korrosionspotential E_{corr} bestimmt werden können. Die Korrosionsstromdichten am OCV aller untersuchten Materialien sind mithilfe dieser Methode ermittelt worden. Der ermittelte Wert entspricht der Korrosionsentwicklung, die nur durch Interaktion mit dem Elektrolyten erfolgt, wobei die Korrosionsentwicklung durch die Temperatur und den pH-Wert der Lösung beeinflusst wird, was im weiteren Verlauf des Kapitels gezeigt wird. Die weiteren Stromdichten, wurden unter Potentialeinfluss bei 0,5 und 1,0 V_{RHE} erfasst. Beide Potentialwerte befinden sich unterhalb der OER.

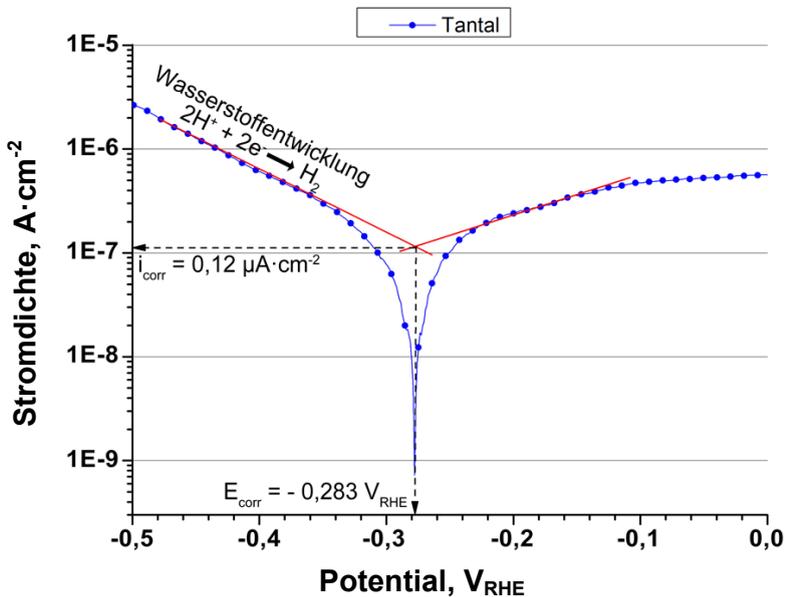


Abbildung 4.6: Exemplarische Korrosionsstromermittlung im OCV von Tantal über die Tafel-Methode. Die Messung erfolgt in 0,5 mol·L⁻¹ H₂SO₄-Lösung (O₂-begast) bei 50 °C.

Die Zusammenstellung der Korrosionsströme zu den unterschiedlichen Potentialen OCV, 0,5 V_{RHE} und 1,0 V_{RHE} erfolgt in Tabelle 4.3. Aus den Werten wird deutlich, dass die Korrosionsstromdichten unter Einfluss des Potentials deutlich ansteigen, verglichen mit den Korrosionsstromdichten am OCV. Unter der Annahme, dass die Probenoberfläche einer gleichmäßigen Flächenkorrosion unterliegt, kann der einheitliche Abtrag des Materials in Form der Korrosionsrate wiedergegeben werden. Die Korrosionsrate kann aus den Korrosionsströmen der Materialien bestimmt werden, wobei der Materialabtrag auf den zeitlichen Verlauf eines Jahres extrapoliert wird. Dabei werden die Korrosionsraten mithilfe der Gleichung 10.7 be-

rechnet. Die mittlere molare Masse der Materialien wurde anhand der Zusammensetzung der einzelnen Legierungsbestandteile ermittelt.

Tabelle 4.3: Korrosionsströme verschiedener Materialien in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (O_2 -begast) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ am OCV, bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ und bei $1,0 V_{\text{RHE}}$. Die Werte entstammen den Polarisationskurven aus Abbildung 4.5.

Material	Korrosionspotential	Korrosionsstromdichten		
	E_{corr} [mV _{RHE}]	i_{corr} bei OCV [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	i_{corr} bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	i_{corr} bei $1,0 V_{\text{RHE}}$ [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Titan	$-117,0 \pm 4,4$	$6,5 \pm 0,9$	$22,3 \pm 0,3$	$61,33 \pm 0,02$
DS 1.4462	$-40,6 \pm 1,8$	$199,1 \pm 7,4$	$424,7 \pm 0,4$	$536,3 \pm 4,5$
NAS 74N	$-44,2 \pm 3,4$	$174,6 \pm 8,0$	$287,4 \pm 0,5$	$385,7 \pm 0,7$
NAS 254N	$-26,0 \pm 1,4$	$199,1 \pm 7,3$	$274,9 \pm 0,5$	$318,9 \pm 1,8$
1.4301	$-115,2 \pm 2,3$	$35,4 \pm 1,2$	$136,0 \pm 0,6$	$194,2 \pm 0,5$
1.4404	$-105,8 \pm 2,6$	$31,3 \pm 1,6$	$143,3 \pm 0,1$	$250,7 \pm 1,5$
2.4856	$-173,0 \pm 2,7$	$387,5 \pm 16,8$	$704,0 \pm 1,6$	$442,1 \pm 0,4$

Die Dichte der Materialien wurde, sofern bekannt, aus der Literatur entnommen. Alternativ wurde in guter Näherung die mittlere Dichte der Materialien berechnet. Die Werte für z ergeben sich aus der bevorzugten Oxidationsstufe der Elemente in Abhängigkeit des vorherrschenden Potentials. Sie wurden den Pourbaix-Diagrammen bei einem pH-Wert von 0,6 entnommen. Alle Berechnungen und Tabellen sind im Anhang unter 10.4.2 zusammengefasst. Die Darstellung der Korrosionsraten verschiedener Materialien bei gleichen Untersuchungsbedingungen erfolgte für die Potentiale am OCV, bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ und bei $1,0 V_{\text{RHE}}$ und ist in Abbildung 4.7 zusammengefasst. Die gestrichelten Verbindungslinien zwischen den einzelnen Punkten dienen lediglich der besseren Übersicht und geben keinen Verlauf der Korrosionsrate über den Potentialbereich wieder. Die Umrechnung der Korrosionsstromdichte zur Korrosionsrate stellt eine Normierung durch die Materialeigenschaften dar, wobei insbesondere der bevorzugte Oxidationszustand der einzelnen Elemente berücksichtigt wird, der in den Zahlenwert von z einfließt. In Abbildung 4.7 ist zu erkennen, dass die Korrosionsrate der austenitischen Edelmetalle 1.4301 und 1.4404 an den drei Potentialen die geringsten Werte neben Titan als Standardmaterial aufzeigen. Unter dem Potentialeinfluss von $1,0 V_{\text{RHE}}$ reduziert sich die Materialsubstanz von 1.4301 und 1.4404 in dem extrapolierten Zeitraum von einem Jahr um $16,1 \mu\text{m}$ beziehungsweise um $20,9 \mu\text{m}$, wohingegen beispielsweise 2.4856 im gleichen Zeitraum einen doppelten Materialverlust erleidet. Dagegen zeigt Titan nur geringe Veränderung der Korrosionsraten an den Potentialen $0,5 V_{\text{RHE}}$ und $1,0 V_{\text{RHE}}$. Der Materialabtrag erhöht sich von $1,9 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ auf $5,3 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$. Die Begründung liegt in dem reduzierten

Stoffaustausch zwischen Metall und Elektrolyt aufgrund der stabilen TiO_2 -Schicht, die trotz einer Potentialerhöhung um 0,5 V nur minimale Korrosionsstromdichten zeigt.

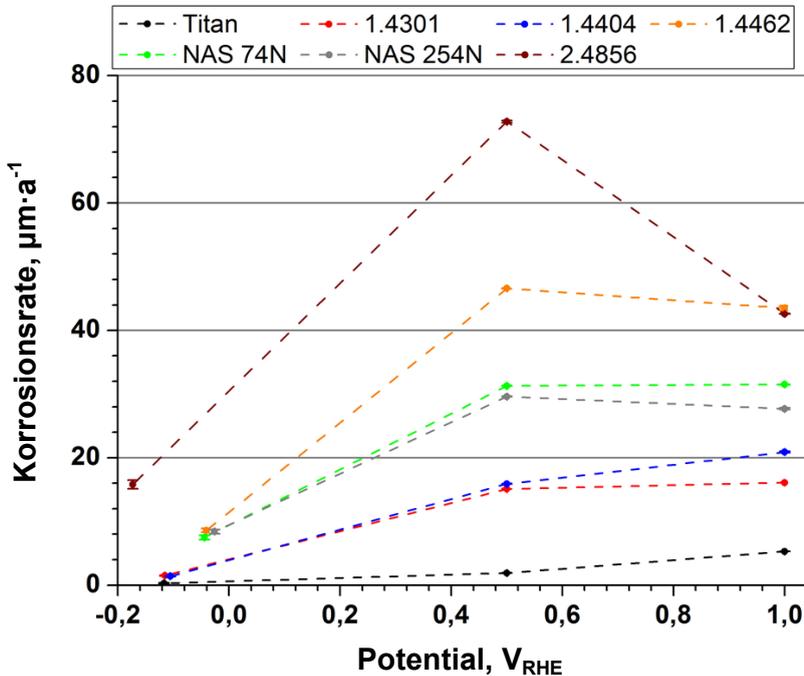


Abbildung 4.7: Berechnete Korrosionsraten verschiedener Substratmaterialien in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (O_2 -begast) und bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Berechnung erfolgte für das OCV, bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ und bei $1,0 V_{\text{RHE}}$.

An dieser Stelle ist zu beachten, dass es sich bei den ermittelten Korrosionsraten um berechnete Werte handelt, deren Grundlage die ermittelten Korrosionsstromdichten in der verschärften 0,5 molaren Schwefelsäure-Lösung darstellt. Zudem erfolgt die Berechnung mit einer konstanten Korrosionsstromdichte, wobei in dieser Betrachtung das voranschreitende Wachstum der Passivierungsschicht und eine damit korrespondierende Verringerung der Korrosionsstromdichte unberücksichtigt bleiben. Die Folgen einer anwachsenden Passivierungsschicht auf den Korrosionsstrom sind in Abbildung 4.8 verdeutlicht. In der Abbildung ist eine Schar aus Polarisationskurven des Edelstahl 1.4301 in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ zu sehen, wobei mit jeder Polarisation durch den Passivbereich ($+0,1$ bis $+0,6 V_{\text{RHE}}$) die Intensität der Stromdichte am Flade-Potential abschwächt. Zurückzuführen ist diese Entwicklung auf das sukzessive Anwachsen der Passivschicht. In dem Zusammenhang ist die ermittelte Korrosionsrate bei $1 V_{\text{RHE}}$ als Momentaufnahme zu verstehen und stellt einen Worst-Case Materialabtrag innerhalb eines Jahres dar.

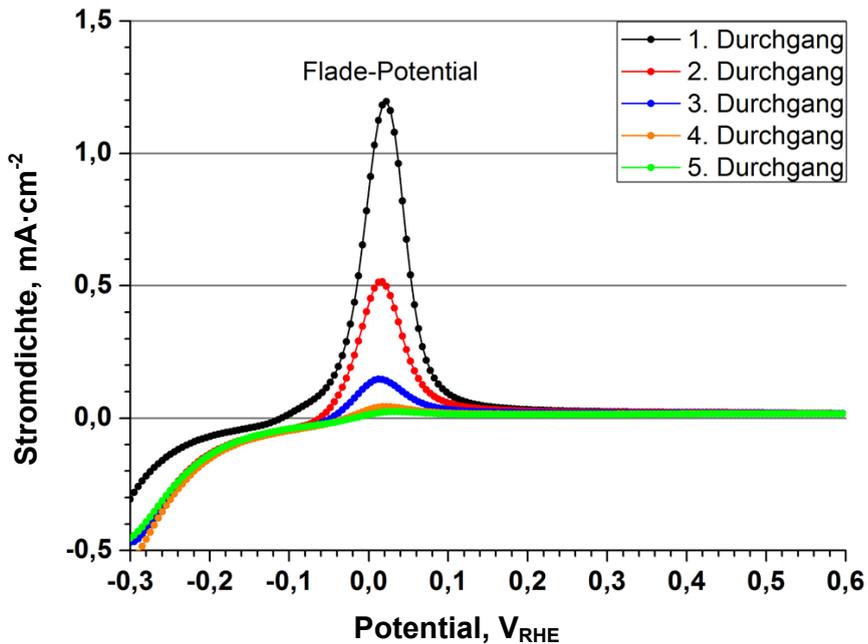


Abbildung 4.8: Einfluss der Passivierungsschicht auf den Verlauf der Stromdichte von Ui-Kurven. Die Untersuchung wurde am Edelstahl 1.4301 in 0,5 molarer Schwefelsäure-Lösung bei 50 °C durchgeführt.

In dem Bestreben realitätsnahe Korrosionsraten für den Arbeitsbereich der PEM-Elektrolyse (> 1,8 V) zu extrapolieren, bleibt jedoch ungewiss, inwieweit die bislang ermittelten Korrosionsraten auf diesen Spannungsbereich übertragbar sind. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass der Zustand der Passivierungsschicht im transpassiven Potentialbereich nicht erhalten bleibt, sondern brüchig wird, wodurch ein erhöhter Stofftransport an der Phasengrenze Metall/ Passivierungsschicht erfolgt. Dies kann sich in einer erhöhten Korrosionsrate ausdrücken.

In diesem Sinne dienen die ermittelten Korrosionsraten beim OCV und bei 1,0 V_{RHE}, neben den Materialkosten aus Tabelle 4.2 als Kriterium für die Auswahl des Bipolarplattenmaterials für die weiteren Langzeituntersuchungen. In Abbildung 4.9 ist dazu eine Gegenüberstellung zwischen den Korrosionsraten und dem Materialpreis zu sehen. Zusätzlich ist der PREN-Wert der Materialien gezeigt. Die linke Ordinate im oberen Abschnitt der Abbildung 4.9 zeigt die Korrosionsrate der untersuchten Materialien bei OCV (rot) und bei 1,0 V_{RHE} (gelb). Auf der rechten Ordinate ist die PREN der Materialien dargestellt, die im Diagramm durch die blaue Kurve repräsentiert wird. Demgegenüber ist im unteren Abschnitt der Materialpreis (cyan) in €·kg⁻¹ gezeigt. In der Gegenüberstellung werden die Vor- und Nachteile von Titan als Standardmaterial deutlich. Es sticht durch eine niedrige Korrosionsrate und zugleich hohen Materialkosten hervor.

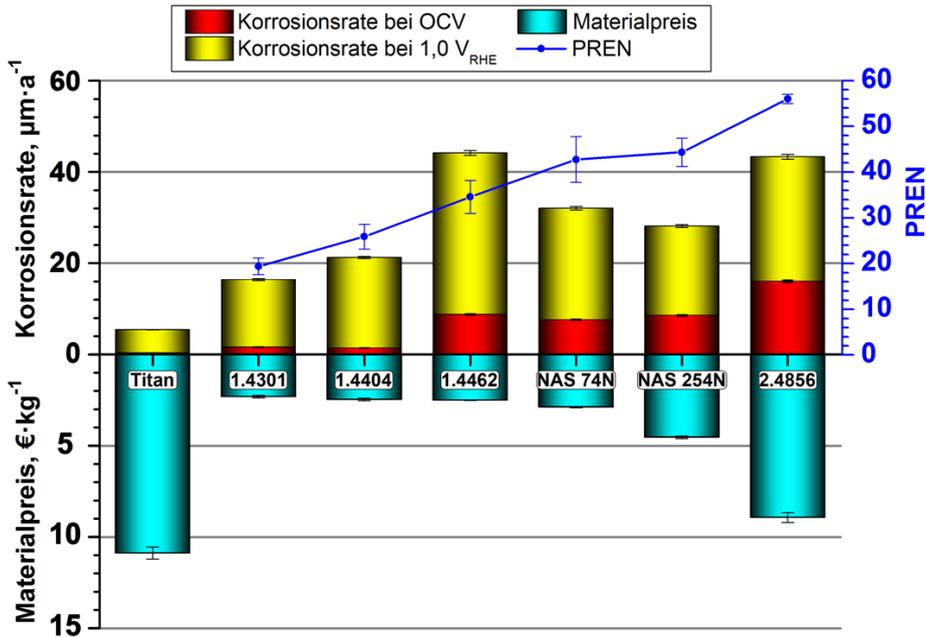


Abbildung 4.9: Korrelation zwischen dem Materialpreis und der Korrosionsrate beim OCV und bei 1 V_{RHE} in 0,5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ bei 50 °C. Die Korrosionsrate ist in μm·a⁻¹ angegeben.

Vergleichsweise dazu, zeigen alle weiteren untersuchten Materialien ein entgegengesetztes Verhalten. Sie sind einerseits kostengünstiger und andererseits aufgrund der erhöhten Korrosionsrate elektrochemisch unbeständiger. Die PREN nimmt von links nach rechts zu. Jedoch ist in dem Zusammenhang keine Übereinstimmung zwischen der Korrosionsrate und der PREN festzustellen. Entgegen der Erwartung, dass Materialien mit hoher PREN eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem nachempfundenen PEM-Elektrolysebetrieb aufweisen, zeigt die Nickelbasis-Legierung 2.4856, neben dem Duplexstahl 1.4462, die höchste Korrosionsrate mit ca. 42,6 μm·a⁻¹ (bei 1 V_{RHE}) und ist mit 8,93 €·kg⁻¹ zugleich das teuerste Material der betrachteten Auswahl. Die Duplex-Edelstähle sowie die Nickelbasis-Legierung 2.4856 zeigen bereits ohne anodische Materialpolarisierung hohe Korrosionsraten einzig durch den Elektrolyteinfluss auf. Folglich ist die Angabe der PREN zur Eingruppierung der Korrosionsbeständigkeit für stromdurchflossene Materialien unzutreffend und dient lediglich nur als Angabe für den Korrosionsschutz in wässrigen Halogenid-Lösungen. Als mögliche Substitutionsmaterialien gehen die Edelstähle 1.4301 und 1.4404 einen guten Kompromiss zwischen dem Materialpreis und der Korrosionsrate ein, wobei der Edelstahl 1.4301 das bessere Korrosion- zu Kostenverhältnis aufweist, sofern die Korrosionsrate bei 1,0 V_{RHE} betrachtet wird. Da unter wirtschaftlicher Betrachtung beide Materialien nahe beieinander liegen, ist die Korrosionsrate das entscheidende Auswahlkriterium. Allerdings ist der Edel-

stahl 1.4404 trotz der gezeigten höheren Korrosionsrate zu bevorzugen, was nachfolgend erläutert wird.

Die Korrosionsraten der Edelstähle 1.4301 und 1.4404 am OCV lassen eine nur minimal geringere Korrosionsrate des 1.4404 erkennen, wobei jedoch kein signifikanter Unterschied besteht, da beide Werte innerhalb ihrer Fehlergrenze beieinander liegen. Anders wird der Vergleich in der bereits bekannten Literatur geschildert. Aus Korrosionsuntersuchungen nickelhaltiger Legierungen [116, S. 10] ist zu entnehmen, dass der Edelstahl 1.4404 (SS 316) deutlich beständiger ist als der Edelstahl 1.4301 (SS 304). Dieser Sachverhalt wurde in schwefelsäurehaltigen Lösungen anhand unterschiedlicher Schwefelsäure Massenanteilen und verschiedenen Temperaturen demonstriert. Es wurde überprüft unter welcher Wert-Konstellation ein Materialabtrag von ca. $0,11 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ erzielt wird. Dieser Wert ist aus einer international bekannteren Größe, dem Milli-Zoll pro Jahr (*mpy*, engl. *milli-inch per year*) umgerechnet, welche 4,46 mpy entspricht. Der Edelstahl 1.4301 konnte diesen Abtragswert bereits bei einem Schwefelsäure Anteil von etwa 5 wt-% und einer Elektrolyttemperatur von 20 °C erreichen, wohingegen der Abtrag beim Edelstahl 1.4404 erst bei ca. 62 °C erfolgte. Dies spricht für eine höhere Beständigkeit des Edelstahls 1.4404, da bereits eine Temperaturerhöhung um 10 °C den Anstieg der Korrosionsrate um das 2- bis 20-fache zur Folge hat [116, S. 10]. Zum Vergleich, die Stoffmenge einer 0,5 molaren Schwefelsäure-Lösung entspricht einem Schwefelsäure Massenanteil von 5,2 wt-%. Obwohl die PREN mit der Korrosionsbeständigkeit stromdurchflossener Materialien nicht korreliert, ist ein höherer PREN-Wert zur Auswahl des Bipolarplattenmaterials zwischen dem 1.4301 und 1.4404 vorteilhaft. Der 1.4404 ist aufgrund der höheren PREN gegenüber der chloridinduzierten Korrosion beständiger. Die Anwesenheit von Chlorid-Ionen führt zu einer erhöhten Korrosionsentwicklung passivierbarer Metalle, wobei sie die Oxidschicht durchwandern und direkt mit der Metalloberfläche reagieren [34, S. 232]. Für die Herstellung der Platinkatalysatorpartikel werden im Syntheseprozess chloridhaltige Edukte eingesetzt [117, 118]. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass Chloride in das Feed-Wasser gelangen und die Korrosion des Bipolarplattenmaterials beschleunigt wird [119]. Nach Auffassung von Hornung et al. [120], benötigen Eisenbasierende Materialien zur Nutzung als Bipolarplattenmaterial einen PREN-Wert größer als 25, um nicht an einer durch Chlorid-Ionen induzierte Lochkorrosion zu leiden. Der Edelstahl 1.4404 besitzt eine PREN zwischen 23,1 und 28,5.

In Anbetracht der dargelegten Begründung wird im weiteren Verlauf der Arbeit der Edelstahl 1.4404 als bevorzugtes Material eingesetzt und näher untersucht. Dies erfolgt insbesondere für die Dauerversuche in der Korrosionszelle sowie den Versuchen unter realen PEM-Elektrolyse Bedingungen.

4.3.2 Verhalten der Korrosionsstromdichte in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Wertes

Im nachfolgenden Abschnitt wird der Einfluss der Elektrolytparameter im Hinblick auf die Korrosionsrate des Edeltstahl 1.4404 betrachtet. Die Untersuchung erfolgte unter Variation des pH-Wertes und der Elektrolyttemperatur, wodurch weitere Erkenntnisse zur Korrosionsentwicklung im PEM-Elektrolyse Betrieb zugänglich sind. Wie zuvor berichtet, erfolgt die Korrosionsermittlung in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, um die Acidität der Membran nachzuempfinden. Sofern jedoch im laufenden Betrieb der PEM-Elektrolyse der pH-Wert schwankt, ändert sich folgerichtig auch die Korrosionsrate. In Abbildung 4.10 A ist eine Polarisationskurvenschar von 1.4404 mit variierender Temperatur bei einem konstanten pH-Wert von etwa 0,61 zu sehen. Das Diagramm B zeigt eine Kurvenschar, die in Abhängigkeit des pH-Wertes bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erstellt wurde. In beiden Diagrammen stellen die rote (Teilabbildung A) und die graue Kurve (Teilabbildung B) einen identischen Kurvenverlauf dar, der bei einem pH-Wert von 0,61 und $51,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt wurde.

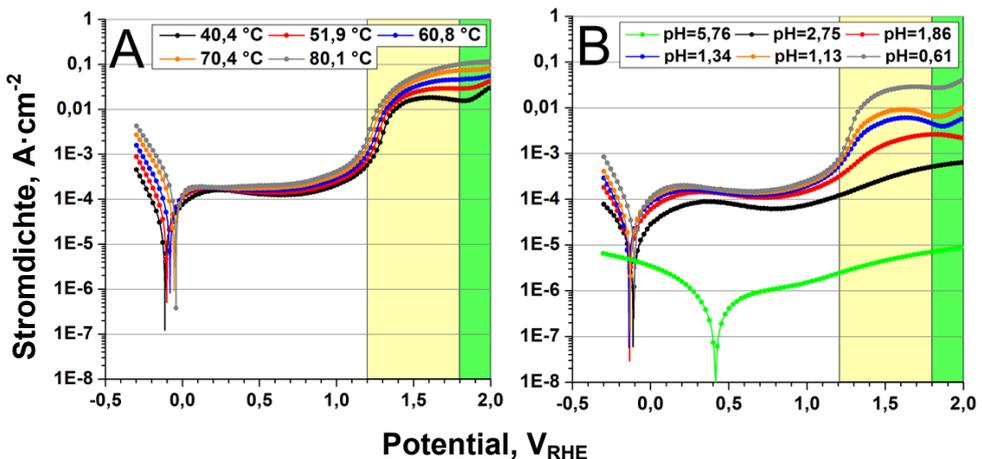


Abbildung 4.10: Polarisationskurvenschar von Edeltahl 1.4404 zu variierenden Temperaturen (A) und pH-Werten des Elektrolyten (B). Der Temperatureinfluss wurde in $0,5$ molarer Schwefelsäure-Lösung ($\text{pH} = 0,61$) untersucht. Der Einfluss des pH-Wertes wurde bei etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Weitere Angaben sind in den Tabelle 4.4 und 4.5 enthalten. Die grüne Kurve aus B zeigt den Stromdichte-Verlauf in VE-Wasser an.

Hinsichtlich beider Parameter zeigt der Vergleich, dass eine Änderung des pH-Wertes der Elektrolytlösung zu einer deutlichen Variation des Stromdichte-Verlaufs führt. Beispielsweise zeigt die Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration von $0,001$ auf $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (von

pH = 2,75 auf pH = 1,13) bei $2 V_{RHE}$ einen Anstieg von 0,64 auf $10,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ an. Dies entspricht einer Zunahme um den Faktor 16,6. Dagegen führt die Erhöhung der Temperatur von 50°C auf 80°C bei $2 V_{RHE}$ zu einem Anstieg von 44,1 auf $117 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, was einem Zuwachs um den Faktor 2,7 entspricht. Die U_i -Kurven aus Abbildung A zeigen vergleichsweise zur Abbildung B einen einheitlichen Verlauf. Mit Erhöhung der Temperatur erfolgt ein Trend ansteigender Werte des kathodischen Polarisationsastes. Der Verlauf lässt sich durch eine erhöhte Wasserstoffentwicklung erklären, die aufgrund der gesteigerten Aktivität (Temperaturerhöhung) an der Metalloberfläche stattfindet. Die U_i -Kurve zeigt im Passivbereich bei $40,4^\circ\text{C}$ den niedrigsten Stromdichte-Verlauf und bei $80,1^\circ\text{C}$ den höchsten Verlauf an. Dies führt zur Annahme, dass die ausgebildete Passivierungsschicht mit steigender Temperatur an Substanz verliert, wodurch das darunter liegende Bulkmaterial aufgrund des Elektrolytkontaktes korrodiert und zu höheren Verläufen der Stromdichte führt. Der Zusammenhang zwischen dem Abbau der Passivierungsschicht bei steigender Temperatur und ohne Stromfluss konnte bereits bei Weissbecker et al. [91] gezeigt werden.

Die U_i -Kurven aus Abbildung B wurden bei etwa 50°C aufgenommen. Mit wachsendem pH-Wert zeigen alle Polarisationskurven unterhalb der grauen Kurve eine niedrigere Stromdichte an, insbesondere im Bereich der Sauerstoffentwicklung. Dieser Trend ist vor allem an dem Polarisationsverhalten von 1.4404 bei $\text{pH} \approx 2,75$ (schwarze Kurve) erkennbar. Zur Deutung dieser Entwicklung können die Pourbaix-Diagramme von Chrom und Eisen aus Abbildung 4.3 herangezogen werden. Bei einem pH-Wert von 2,75 werden bei dem Polarisationsvorgang Bereiche durchlaufen, in denen die Oxidschichten Cr_2O_3 und Fe_3O_4 noch thermodynamisch stabil sind. Die Bildung von Chromoxid tritt bereits zu Beginn der Polarisation bei $0,3 V_{RHE}$ ein und ist bis etwa $0,9 V_{RHE}$ aktiv. Oberhalb von etwa $0,5 V_{RHE}$ ist ein erneutes Absinken der Stromdichte zu erkennen, wobei in diesem Potentialbereich die Bildung von Fe_3O_4 bis etwa $1,3 V_{RHE}$ begünstigt ist. Folgerichtig tritt ein gehemmter Stoffaustausch in Form niedriger Korrosionsraten auf. Die Korrosionsstromdichten sind in der Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Korrosionsstromdichten von Edelstahl 1.4404 zu unterschiedlichen Temperaturen am OCV und bei $1 V_{RHE}$ in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäurelösung.

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	pH (gemessen)	E_{corr} [mV $_{RHE}$]	i_{corr} bei OCV [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	i_{corr} bei $1,0 V_{RHE}$ [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
$40,4 \pm 0,2$	$0,61 \pm 0,02$	$-115,0 \pm 4,0$	$23,4 \pm 0,5$	$209,8 \pm 1,1$
$51,9 \pm 0,2$	$0,61 \pm 0,02$	$-106,0 \pm 2,6$	$31,3 \pm 1,6$	$250,7 \pm 1,5$
$60,8 \pm 0,2$	$0,61 \pm 0,02$	$-81,0 \pm 3,7$	$48,4 \pm 1,0$	$298,0 \pm 1,3$
$70,4 \pm 0,2$	$0,61 \pm 0,02$	$-55,0 \pm 1,3$	$71,3 \pm 1,3$	$348,7 \pm 1,1$
$80,1 \pm 0,2$	$0,61 \pm 0,02$	$-42,0 \pm 1,1$	$110,0 \pm 3,6$	$414,7 \pm 1,8$

Tabelle 4.5: Korrosionsströme von Edelstahl 1.4404 mit variierenden pH-Werten am OCV und bei 1 V_{RHE} bei etwa 50°C.

pH (gemessen)	Temperatur [°C]	E _{corr} [mV _{RHE}]	i _{corr} bei OCV [μA·cm ⁻²]	i _{corr} bei 1,0 V _{RHE} [μA·cm ⁻²]
5,76 (VE-H ₂ O)	50,2 ± 0,2	415,0 ± 3,5	0,56 ± 0,02	1,52 ± 0,01
2,75 ± 0,02	50,5 ± 0,2	- 112,0 ± 2,1	5,8 ± 0,5	75,8 ± 0,2
1,86 ± 0,02	50,7 ± 0,2	- 134,0 ± 1,6	19,5 ± 0,6	152,0 ± 0,5
1,34 ± 0,02	50,4 ± 0,2	- 139,0 ± 4,3	22,6 ± 0,5	197,5 ± 0,4
1,13 ± 0,02	50,9 ± 0,2	- 130,0 ± 3,0	26,9 ± 0,8	214,5 ± 0,8
0,61 ± 0,02	51,9 ± 0,2	-106,0 ± 2,6	31,3 ± 1,6	250,7 ± 1,5

Die berechneten Korrosionsraten sind im Anhang unter Tabelle 10.6 zusammengefasst und in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Abbildung 4.11 zeigt die gemeinsame Darstellung von Korrosionsraten aus der Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur, wobei auf der Ordinate die Korrosionsrate in μm·a⁻¹ aufgetragen ist. Die untere Abszisse zeigt die Abhängigkeit zur Temperatur und bezieht sich auf die schwarz gefitteten Kurven.

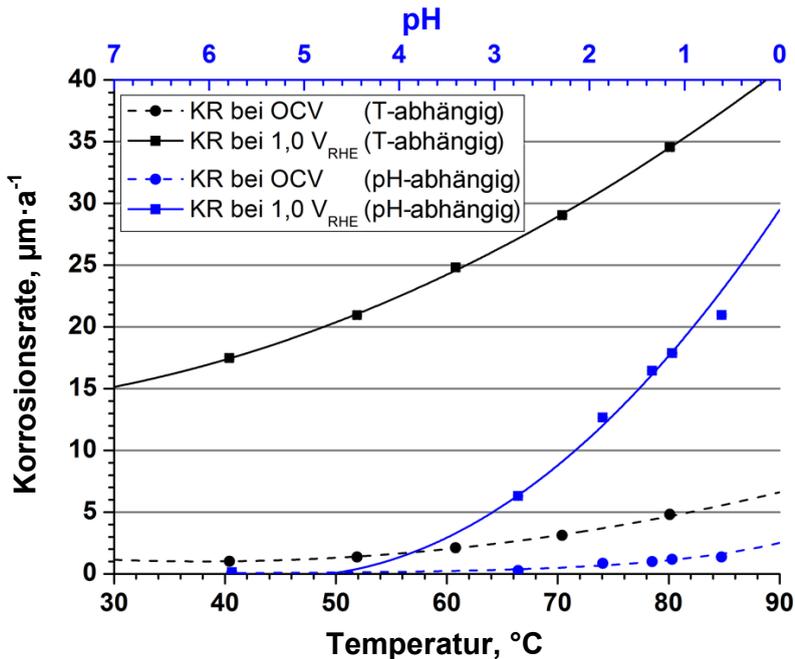


Abbildung 4.11: Entwicklung der Korrosionsrate in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Wertes. Die schwarzen Kurven stellen die Temperatur- und die blauen die pH-Abhängigkeit dar. Die Korrosionsrate ist in μm·a⁻¹ angegeben.

Die obere Abszisse stellt die Abhängigkeit zum pH-Wert dar und wird durch die blau gefit-ten Kurven repräsentiert. Insbesondere weisen die gestrichelten Linien jeweils auf die Korro-sionsrate am OCV hin, wobei die durchgezogenen Linien die Korrosionsrate bei $1,0 V_{RHE}$ veranschaulichen. Mithilfe einer Kurvenanpassung kann über eine Funktion zweiter Ordnung die Beziehung der Korrosionsrate in Abhängigkeit von Temperatur und Protonenkonzentri-ation des Elektrolyten beschrieben werden. Dadurch können Korrosionsraten extrapoliert wer-den, die über den gemessenen Bereich hinausgehen. Bei Betrachtung der Kurven wird deut-lich, dass eine Erhöhung der Temperatur einen deutlichen Materialabtrag zur Folge hat. Dies-er liegt ebenfalls höher, als der Verlauf, der durch Steigung der Protonenkonzentration, er-reicht werden kann. Diese Beobachtung ist sowohl für die Korrosionsrate bei OCV als auch bei $1 V_{RHE}$ zutreffend. Zudem wird noch einmal deutlich, dass die Polarisierung zu erhöhten Materialabtrag führt und alle anderen Mechanismen dominiert.

4.4 Auswahl geeigneter Beschichtungsmaterialien

Die bislang untersuchten Edelmaterialien auf Basis von Eisen oder Nickel zeigten erhöhte Korro-sionsströme unter dem Einfluss der Polarisierung im Vergleich zu Titan. Das Beschichten mit-tels korrosionsstabiler Beschichtungen stellt eine Möglichkeit dar, die Korrosionsströme zu reduzieren. Dabei fungiert der Edelstahl als Substratmaterial und wird durch das Beschich-tungsmaterial geschützt. Zu diesem Zweck wurden mögliche Beschichtungsmaterialien analo-g zum Bipolarplattenmaterial im weiteren Verlauf mithilfe der LSV-Methode hinsichtlich ih-res elektrochemischen Verhaltens bewertet. Die Charakterisierung erfolgte ebenfalls in 0,5 molarer Schwefelsäure-Lösung bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zu den metallischen Materialien zählen Niob, Tantal und Gold. Des Weiteren wurden die keramischen Beschichtungen Titanitrid und Ti-tancarbonsitrid untersucht, da sie sich in industriellen Anwendungen durch besondere Härte und Korrosionsbeständigkeit behaupten konnten. Zur Untersuchung der keramischen Be-schichtungen wurden beschichtete Edelstahlproben (1.4404) verwendet. Die Metalle Gold, Niob und Tantal wurden in Form metallischer Folien in höchster Reinheit untersucht. In Ab-bildung 4.12 sind die Polarisationskurven der Beschichtungsmaterialien zu sehen. Zum Ver-gleich ist die Polarisationskurve von Titan hinzugefügt. In Abbildung 4.5 konnte bereits fest-gestellt werden, dass die Polarisationskurven der untersuchten Edelmaterialien hohe Stromdich-ten aufweisen und sich oberhalb der i_c -Kurve von Titan befinden. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 4.12 zu sehen, dass der Verlauf der i_c -Kurven der Beschichtungsmaterialien ent-weder nahe dem des Titans liegt oder deutlich darunter verläuft. Zu den aussichtsreichsten Kandidaten zählen Niob, Tantal, Gold und Titanitrid, sofern die Stromdichten bei $1,0 V_{RHE}$ betrachtet werden.

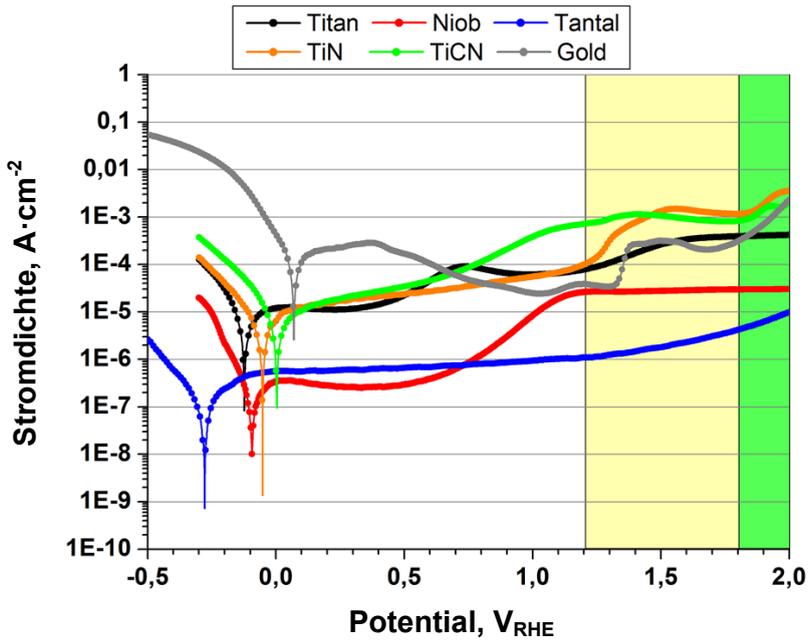


Abbildung 4.12: Polarisationkurven möglicher Beschichtungsmaterialien, die in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (O_2 -begast) und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurden. Die Polarisation erfolgte zwischen $-0,5$ beziehungsweise $-0,3$ bis $2,0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Korrosionsstromdichten sind dabei mit $0,9$ bis $55,4 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ angegeben und Titan liefert vergleichsweise dazu einen Wert von $61,3 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Weitere Werte zu den Korrosionsstromdichten sind in Tabelle 4.6 gezeigt. Die Stromdichte von Titannitrid steigt stetig bis ca. $1,2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ an.

Tabelle 4.6: Korrosionsströme verschiedener Beschichtungsmaterialien in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (O_2 -begast) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ am OCV und bei $1,0 \text{ V}_{\text{RHE}}$.

Temperatur	E_{corr} [mV _{RHE}]	i_{corr} bei OCV [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	i_{corr} bei $1,0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Titan	$-117,0 \pm 4,4$	$6,5 \pm 0,9$	$61,33 \pm 0,02$
Niob	$-92,6 \pm 2,2$	$0,17 \pm 0,01$	$8,4 \pm 0,4$
Tantal	$-283,4 \pm 3,1$	$0,12 \pm 0,01$	$0,930 \pm 0,002$
Titannitrid	$-55,2 \pm 4,6$	$5,4 \pm 0,6$	$55,4 \pm 0,2$
Titancarbonnitrid	$23,6 \pm 4,4$	$10,6 \pm 0,3$	$383,6 \pm 3,5$
Gold	$69,8 \pm 2,7$	$56,0 \pm 2,1$	$24,9 \pm 0,3$

Dabei nimmt sie einen ähnlichen Verlauf zur U_i -Kurve von Titan ein, wobei beide nicht übereinstimmend sind. In diesem pH-Bereich bleibt TiN bis zu einem Potential von etwa $1,2 V_{SHE}$ stabil und oxidiert oberhalb dieses Wertes zu Titandioxid [121] oder Titanhydroxid [62]. Diese Erkenntnis scheint mit dem beobachteten Verlauf übereinzustimmen, da die Stromdichte oberhalb von $1,2 V_{RHE}$ ansteigt, was mit der Oxidation von TiN korreliert. Einen analogen Verlauf zu Titanitrid zeigt Titancarbonitrid bis etwa $0,3 V_{RHE}$, wobei es anschließend in höhere Stromdichten übergeht. Titancarbonitrid entspricht einem Mischkristall im Natriumchlorid-Typ, was bedeutet, dass jedes Titanatom wahlweise von sechs Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen umgeben ist. Mithilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, *engl. physical vapour deposition*) lassen sich unterschiedliche Summenverhältnisse über die Zusammensetzung der Gasatmosphäre (Stickstoff-/ Methangehalt) herstellen. Da Kohlenstoff unter anodischer Polarisation bereits ab $0,207 V_{SHE}$ korrodiert, kann der Anstieg der Polarisationskurve von TiCN als Beginn einer möglichen Kohlenstoffkorrosion betrachtet werden. Ab etwa $1,4 V_{RHE}$ laufen die Polarisationskurven von TiN und TiCN nahezu parallel zusammen. Die Polarisationskurven von Tantal und Niob weisen, vergleichsweise zu Titan, sehr niedrige Stromdichten auf, da sie ebenfalls zu den Ventilmaterialien zugehörig sind. Im transpassiven Bereich entwickelt sich auf ihrer Oberfläche kein Sauerstoff. Verdeutlicht wird dies durch das Ausbleiben eines sprunghaften Anstiegs der Stromdichte. Der minimale Anstieg der Stromdichte im transpassiven Bereich ist dem Wachstum der Passivierungsschicht zu zuschreiben.

4.5 Fazit: Vorauswahl geeigneter Materialien

Das vorangegangene Kapitel befasste sich mit der Identifizierung alternativer Materialien, die zur Substitution von Titan als Standard-Bipolarplattenmaterial in der PEM-Elektrolyse geeignet sind. Mithilfe von Kriterien, die unter anderem an das Anforderungsprofil der Bipolarplatte orientiert sind, wurden etwa 77 % ungeeigneter Elemente aus dem PSE für die Verwendung als Bipolarplattenmaterial ausgeschlossen. Über eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der verbliebenen Elemente, wurde im Kern der Rohstoffpreis gegenüber gestellt. Dabei wurde ermittelt, dass die Metalle Eisen, Chrom, Mangan, Molybdän und Nickel zu den kostengünstigen Elementen für die Nutzung als Bipolarplattenmaterial gehören. Anhand realer Materialzusammensetzungen verschiedener eisen- und nickelbasierter Materialien wurden fiktive Kilopreise berechnet, die als Grundlage der Kostenbetrachtung dieser Materialien dienen. Mithilfe thermodynamischer Daten wurde über die Visualisierung von Pourbaix-Diagrammen festgestellt, dass die erwähnten Elemente, trotz ihrer Fähigkeit schützende Passivierungsschichten auszubilden, bereits bei Raumtemperatur eine deutliche Tendenz zur Metallauflösung im typischen Arbeitsbereich der PEM-Elektrolyse aufzeigen. Lediglich die Metalle Tan-

tal und Niob, die als mögliche Beschichtungsmaterialien infrage kommen, bilden stabile Oxidschichten über den gesamten Betriebsbereich der PEM-Elektrolyse aus. Die elektrochemische Bewertung der Bipolarplattenmaterialien erfolgte unter Ermittlung der Korrosionsrate in 0,5 molarer Schwefelsäure-Lösung, die aufgrund ihrer Acidität als Worst-Case Belastung für das Material betrachtet wurde. Sie wurde bei einem Potential von $1 V_{\text{RHE}}$ ermittelt, um nicht dem fälschlichen Einfluss der parallel ablaufenden OER im transpassiven Polarisationsbereich zu unterliegen.

Die in diesem Kapitel ermittelten Erkenntnisse stellen den Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen dar. Nachfolgend sind die relevanten Ergebnisse zusammengefasst:

- Die Korrosionsrate stromdurchflossener Materialien ist stark potentialabhängig, aber auch abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert des eingesetzten Elektrolyten. Die Korrosionsraten bei $1 V_{\text{RHE}}$ der verschiedenen Materialien aus Abbildung 4.7 wurden als Bewertungsgröße zur Vorauswahl geeigneter Materialien verwendet. Die Messung erfolgte im Passivierungsbereich und stellt einen extrapolierten Materialabtrag unter konstanter Stromdichte dar. Daraus ergeben sich zwei Beschränkungen. Zum einen sind die ermittelten Werte nicht auf ein Potential von 2 V übertragbar, wodurch realistische Abschätzungen zur Korrosionsentwicklung im typischen PEM-Elektrolyse Betriebsbereich ausgeschlossen sind. Zum anderen wird von einer konstanten Beschaffenheit der Passivierungsschicht ausgegangen. Folglich bleiben in der Extrapolation ein möglicher Abbau oder Anwachsen der Passivierungsschicht im transpassiven Bereich unberücksichtigt und müssen in Dauerversuchen unter konstantem Potential ermittelt werden.
- Unter den untersuchten Materialien zeigten die Edelstähle 1.4301 und 1.4404 ein effizientes Kosten- zu Korrosionsverhältnis auf, wobei letztlich der Edelstahl 1.4404 für die weiteren Untersuchungen bevorzugt verwendet wird. Die Nickelbasis-Legierung 2.4856 erwies sich für die Nutzung als Bipolarplattenmaterial trotz seiner bekannten Korrosionsbeständigkeit als ungeeignet. Verantwortlich dafür sind der hohe Materialpreis und die hohen Korrosionsströme unter Polarisierungseinfluss.
- Die Ermittlung der Korrosionsrate edlerer Materialien führte zu geringen Stromdichten. Aufgrund der Tatsache, dass elektrochemische Korrosionsprozesse lediglich an der Materialoberfläche stattfinden, kann die Bipolarplatte bereits durch dünne Edelmetall-Schichten vor erhöhter Korrosion geschützt werden, sodass niedrige Korrosionsstromdichten erzielt werden. Zu den vielversprechendsten Beschichtungen zählen Gold, Titanitrid, Niob und Tantal. Auch hier sind im weiteren Verlauf der Arbeit Dauerversuche für eine exaktere Abschätzung des Korrosionsverhaltens unabdingbar.

5 Dauerversuche in der Korrosionszelle

Zu Beginn des Kapitels wird im Abschnitt 5.1 der pH-Wert im realen PEM-Elektrolysebetrieb ermittelt, um eine geeignete Elektrolytlösung für darauffolgende Dauertests in der Korrosionszelle nachzubilden. Dazu wird die pH-Entwicklung des Betriebswassers auf der Anoden- und Kathodenseite mit Hilfe zweier online pH-Elektroden über einen Zeitraum von 50 h beobachtet. Im weiteren Verlauf wird die Erkenntnis aus Abschnitt 5.1 genutzt, um das Korrosionsverhalten der Materialauswahl aus Kapitel 4 in Dauerversuchen über einen Zeitraum von 24 h zu untersuchen, siehe Abschnitt 5.2. In Abschnitt 5.3 wird die Änderung der Probenoberfläche über Messungen des Kontaktwiderstandes und der atomaren Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie diskutiert.

5.1 Ermittlung des pH-Wertes im PEM-Elektrolysebetrieb

Wie bereits aus den vorherigen Abschnitten bekannt, nimmt der pH-Wert des Elektrolyten, neben dem Potential, einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionsentwicklung metallischer Materialien ein. Im Verlauf dieses Abschnitts wird der pH-Wert im laufenden Betrieb der PEM-Elektrolyse beobachtet und diskutiert.

Der pH-Wert ist ein Maß für die Acidität beziehungsweise Basizität von wässrigen Lösungen. Er ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität. Diese Beziehung ist in Gleichung 5.1 gezeigt.

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \quad 5.1$$

pH: 0 (sauer) bis 14 (alkalisch), dimensionslos
 $a(\text{H}^+)$: Protonenaktivität, dimensionslos

Nach Definition bezieht sich der pH-Wert auf die Protonenaktivität, die in der Praxis zur Berechnung von pH-Werten selten verwendet wird. Stattdessen wird die Stoffmengenkonzentration der Protonen genutzt, die in guter Näherung für verdünnte Lösungen gilt. Der pH-Wert entspricht einer dimensionslosen Zahl, die zwischen 0 bis 14 liegt. Dabei zeigt ein pH-Wert < 7 den sauren und ein pH-Wert > 7 den basischen Bereich an. Neutral ist die wässrige Lösung bei einem Wert von 7.

Die Messung erfolgt über die potentiometrische Methode, die auf einer elektrochemischen Messung basiert, in der die elektromotorische Kraft über eine Bezugselektrode bestimmt wird. Dazu wird die Messelektrode, die an der messempfindlichen Stelle zumeist aus einer Glasmembran besteht, in die Lösung getaucht. Über die Protonendifferenz zwischen der

innen befindlichen Pufferlösung und der Lösung außerhalb der Glasmembran stellt sich eine Spannung ein, die gemessen werden kann.

In der Versuchsdurchführung wurden die pH-Elektroden innerhalb eines Glasrohrs in den Wasserkreisläufen beider Elektrodenseiten positioniert. Dies erfolgte aufgrund stark schwankender pH-Werte während der pH-Erfassung in den Vorratsbehältern, die durch die Rührbewegung des Wassers beeinflusst wurden. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 10.3 dargestellt. Das Fließschema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

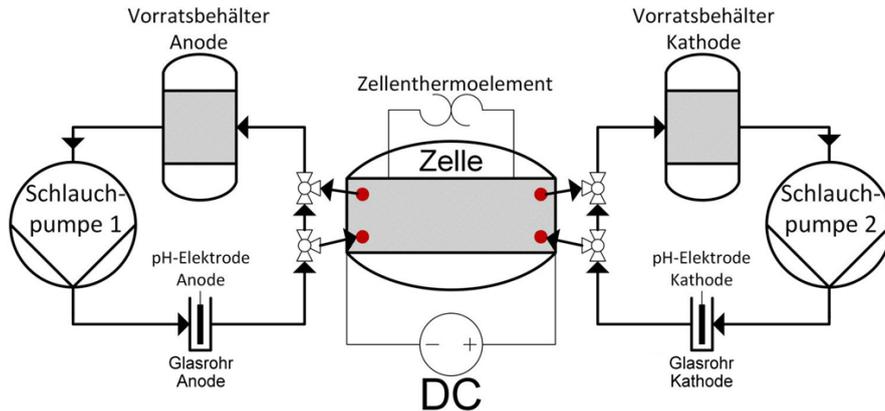


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau zur Messung des pH-Wertes im PEM Elektrolysebetrieb.

Zu Beginn des Versuches wurde das Wasser im Kreislauf geführt, ohne dass die Zelle selbst durchströmt wurde. Dieser Versuchsmodus diente zur Anpassung der pH-Elektroden an die wässrige Umgebung, ohne dass die Zellreaktion beteiligt ist. Der anodische Wassertank wurde zu Beginn mit einem Liter befüllt, da nicht nur die Elektrolysereaktion selbst, sondern auch der elektroosmotischen Druck (*engl. waterdrag*) das anodische Wasservolumen reduzieren. Demnach wurde die kathodische Seite nur zu einem Viertel (250 mL) befüllt, um die permeierende Wassermenge während der Versuchsführung aufnehmen zu können. Durch die beidseitige pH-Messung konnte die pH-Entwicklung des gesamten Bilanzraums der Zelle (Anoden- und Kathodenraum) erfasst werden. In Abbildung 5.2 ist der pH-Verlauf der Elektroden bis zur Einstellung konstanter pH-Werte zu sehen. Diese pH-Entwicklung wurde unmittelbar vor der eigentlichen Messung ohne Zellkontakt durchgeführt.

Obwohl das verwendete Wasser beider Elektrodenseiten aus derselben Quelle stammt, beginnt die Datenerfassung jedoch bei leicht unterschiedlichen pH-Werten. Auf der Anodenseite ist ein pH-Wert von etwa 7,5 und auf der Kathodenseite von etwa 7,2 festzustellen. Nach ca. 45 min haben sich beide Elektroden auf einen pH-Wert von etwa 5,65 eingestellt. Dieser

Wert stimmt mit den Werten der regelmäßigen Überprüfungen des Reinstwassers, die in einem pH-Bereich zwischen 5,60 und 5,80 liegen, überein. Die anfangs gemessenen hohen pH-Werte resultieren aus einer anfänglich vorhandenen Messträgheit, die durch längere Lagerungszeit in Kaliumchlorid begründet ist.

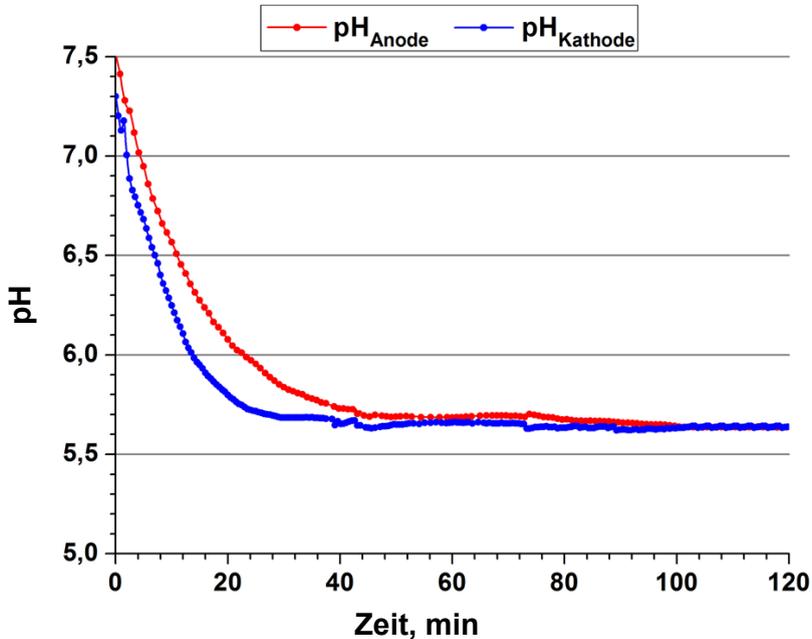


Abbildung 5.2: Anpassungsphase der pH-Elektroden an die wässrige Umgebung vor dem Zellversuch.

Direkt im Anschluss an die Einlaufphase wurden die Dreiwege-Hähne geöffnet und die Gleichspannungsquelle eingeschaltet, sodass die Zelle in Betrieb genommen wurde. Mit Beginn der Zellaktivität wurde die pH-Erfassung gestartet. Der Zellbetrieb erfolgte galvanostatisch bei einer konstanten Stromdichte von $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Entwicklung des pH-Wertes während des Elektrolysebetriebs ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

Der Verlauf des anodischen und kathodischen pH-Wertes im ersten Durchgang beginnt bei ca. 5,6 und bleibt in den ersten 20 min stabil. Anschließend sinken die pH-Werte beider Elektrodenseiten innerhalb von 10 min, um etwa 0,4 auf der Kathodenseite und um ca. 0,1 auf der Anodenseite ab. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass durch das Zuschalten der Zelle Protonen in den Wasserkreislauf gelangt sind. Das Erreichen unterschiedlicher pH-Werte korreliert mit dem Volumenverhältnis von 4 (Anode) zu 1 (Kathode). Dieses Verhalten ist auf die höhere Protonenkonzentration der Kathodenseite, bedingt durch das geringere Wasservolumen, zurückzuführen. Folglich führen kleine Volumina zu schnell spürbaren Änderungen des pH-Wertes.

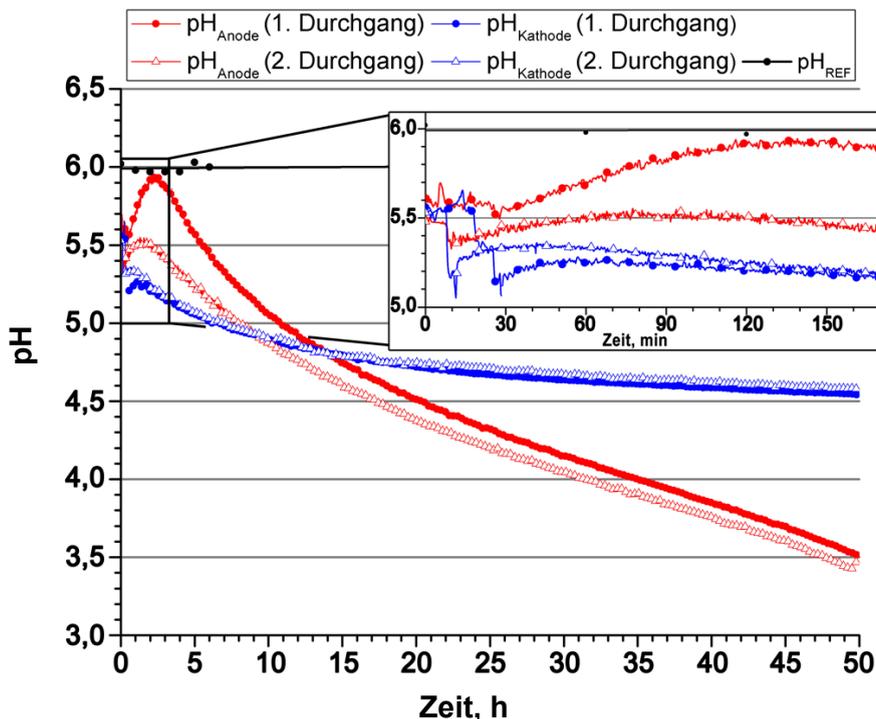


Abbildung 5.3: pH-Entwicklung im PEM-Elektrolyse Betrieb bei $0,5 \cdot \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h. Im Ausschnitt ist die Entwicklung der Anfangsphase zu sehen.

Nach 30 min steigen die pH-Werte beider Elektrodenseiten an, was auf eine Verarmung der Protonenkonzentration hinweist. Hierbei wird der pH-Verlauf erneut durch das vorhandene Volumen beeinflusst. Auf beiden Elektrodenseiten beginnt der pH-Anstieg bei etwa 30 min. Der Scheitelpunkt, an dem der pH-Wert erneut abnimmt, ist auf der Kathodenseite nach etwa 60 min und auf der Anodenseite nach ca. 150 min erreicht. Der Vergleich beider Zahlenverhältnisse deutet wiederum auf das Verhältnis 4:1 hin. Demnach ist die Differenz der pH-Werte in dieser Anfangsphase nicht mit einem unterschiedlichen Protoneneintrag der MEA begründet, sondern wird vielmehr durch das vorhandene Volumen beeinflusst. Entsprechend liegt zu diesem Zeitpunkt die höchste Volumendifferenz beider Vorratsräume vor.

Obwohl die Parameter Temperatur, Zellstrom oder Volumenstrom des Feedwassers nicht verändert wurden, schwankt der pH-Wert in dieser Anfangsphase erheblich, sodass angenommen wird, dass sich die pH-Elektroden zu diesem Zeitpunkt auf die neue Messsituation einstellen. Im weiteren zeitlichen Verlauf des ersten Durchgangs sinken die pH-Werte beider Elektrodenseiten stetig, wobei die pH-Abnahme der Anodenseite steiler verläuft. Diese Entwicklung ist in beiden Durchgängen zu beobachten. Die pH-Entwicklungen der Kathodenseite verlaufen nahezu deckungsgleich, wohingegen der zweite Durchgang der Anodenseite

einen Versatz des pH-Wertes zwischen 0,1 und 0,2 aufweist. In dem betrachteten Zeitraum von 50 h ist der pH-Wert im ersten Durchgang von anfänglich 5,65 auf etwa 3,50 gesunken. Zudem wurde am Versuchsende kein stabiles Plateau erreicht, an dem ein konstanter pH-Wert identifiziert werden konnte. Hinsichtlich der pH-Entwicklung zum Versuchsende, kann bei einer zeitlichen Ausdehnung der Versuchszeit sogar mit weiter abnehmenden pH-Werten beider Elektrodenseiten gerechnet werden. Die Erklärung findet sich in der Konfiguration des Versuchsaufbaus, welcher als geschlossenes System ausgelegt wurde. In dieser Betriebsweise ist die Zufuhr von frischem Feed-Wasser oder die Nutzung von Ionenaustauschern, wie sie im realen Betrieb der PEM-Elektrolyse üblich sind, nicht vorgesehen. Beide Maßnahmen beeinflussen die pH-Entwicklung entscheidend. Entsprechend wurde eine kontinuierliche Protonen-Anreicherung in beiden Vorratsräumen gemessen. Diese Beobachtung wird mithilfe der Darstellung zum Protoneneintrag in Abbildung 5.4 beschrieben.

Mit dieser Versuchsdurchführung wurde die Absicht verfolgt, das betriebliche Verhalten der MEA, hinsichtlich ihres Einflusses auf die pH-Entwicklung des Betriebswassers zu ermitteln, um eine korrosive Belastung der benachbarten Zellkomponenten abschätzen zu können. Diesbezüglich ist festzuhalten, dass die MEA während des Elektrolyseprozesses kontinuierlich Protonen in das Betriebswasser emittiert, wodurch eine pH-Erniedrigung eintritt und zu einer erhöht korrosiven Umgebung des Bipolarplattenmaterials führt. Mögliche Erklärungsversuche zu dieser Beobachtung werden zum Ende des Abschnitts angeführt.

Die unterschiedlichen pH-Entwicklungen beider Elektrodenseiten sind im späteren Verlauf, oberhalb von 6 h, nicht länger auf ihre Volumenunterschiede zurückzuführen, sondern vielmehr auf einen unterschiedlichen Protonenausstrag der MEA. Deutlich wird dieser Sachverhalt durch die Normierung des pH-Wertes mit dem Volumen, wodurch der Protoneneintrag pro Zeit zugänglich wird. Das Volumen beider Vorratstanks wurde jedoch nicht kontinuierlich erfasst, sodass eine Abschätzung zur Volumenentwicklung erforderlich ist. In der Abschätzung wurden die Volumenänderung durch den Verbrauch der Elektrolyse-reaktion, den Waterdrag und den Anteil verdampften Wassers berücksichtigt. Der Verbrauch durch die Elektrolyse-reaktion kann mithilfe der aufgezeichneten Stromdichte, die alle 10 s geloggt wurde, und über das Faraday'sche Gesetz berechnet werden. Der unbekannte Volumenstrom des Waterdrags und das verdampfte Volumen beider Vorratsbehälter können durch Lösen zweier Gleichungssysteme mit zwei Unbekannten ermittelt werden. Obwohl der Betrag des Waterdrags ebenfalls von der Stromdichte abhängig ist, wird der Verlauf des Waterdrags aufgrund der galvanostatischen Betriebsweise als linear betrachtet. Dies trifft ebenfalls für die Volumenänderung durch den Verdampfungsverlust zu. In Gleichung 5.2 ist die Berechnung beider Volumengrößen (Waterdrag, Verdampfungsverlust) dargestellt. Die Berechnung erfolgt exemplarisch für den ersten Durchgang.

$$\text{Gleichung a} = V_{A,A} - V_{A,E} = 1000 - 204 = 796 \text{ mL}$$

$$\text{Gleichung b} = V_{K,E} - V_{K,A} = 856 - 250 = 606 \text{ mL}$$

5.2

$$a = V_{Ei} + V_{WD} + V_{Ver} \Rightarrow a = V_{Ei} + 2V_{WD} - b \Rightarrow V_{WD} = \frac{796 - 148 + 606}{2} = 627 \text{ mL}$$

$$b = V_{WD} - V_{Ver} \Rightarrow V_{Ver} = V_{WD} - b \Rightarrow V_{Ver} = 627 - 606 = 21 \text{ mL}$$

- $V_{A,A} / V_{A,E}$: Anfangs- und Endvolumen der Anodenseite, mL
- $V_{K,A} / V_{K,E}$: Anfangs- und Endvolumen der Kathodenseite, mL
- V_{Ei} : Volumenanteil durch die Elektrolysereaktion, mL
- V_{WD} : Volumenanteil durch den Waterdrag, mL
- V_{Ver} : Volumenanteil durch die Verdampfung, mL

Die ermittelten Werte aus Gleichung 5.2 entsprechen den Volumenverlusten bezogen auf die 50-stündige Versuchszeit. Die Volumenänderung des Waterdrags ist mit 627 mL und die des Verdampfungsverlustes mit 21 mL anzugeben. Durch eine Division mit 18.000 (50 h · 360) können die entsprechenden Volumenwerte für eine Intervallzeit von 10 s berechnet werden. Über ein Tabellenkalkulationsprogramm kann so für den gesamten Zeitraum ein extrapoliertes Volumen ermittelt werden. Mithilfe des Volumens kann die Rechnung aus Gleichung 5.3 zur Ermittlung der Protoneneintrags ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) durchgeführt werden.

$$n(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \cdot V \Rightarrow \text{Protoneneintrag} = \frac{n(\text{H}^+)}{A} \quad \mathbf{5.3}$$

- $n(\text{H}^+)$: Stoffmenge der Protonen, mol
- V : Wasservolumen im Behälter, L
- A : aktive Zellfläche der MEA ($17,64 \text{ cm}^2$), cm^2

In Abbildung 5.4 ist der Verlauf der Protoneneintrag gegenüber der Versuchszeit zu sehen. Aus dieser volumen-normierten Auftragung ist ersichtlich, dass der Protoneneintrag der Anodenseite deutlich höher liegt, als auf der Kathodenseite. Des Weiteren ist hier gezeigt, dass die Protoneneinträge der Kathodenseite deckungsgleich sind. Prinzipiell stellt der zweite Messdurchgang eine Fortsetzung des ersten Durchgangs dar, da lediglich das Wasser („Träger der Protonen“) ausgetauscht wurde. Sofern der Verlauf der zweiten Messung an das Ende des ersten Durchgangs gedanklich geknüpft und die anfängliche Messschwankung unberücksichtigt bleibt (bis etwa der 5 h), ist ein erweiterter Einblick der pH-Entwicklung oberhalb von 50 h möglich. Der Protoneneintrag auf der Kathodenseite würde in gleicher Weise fortgesetzt, da die Steigungen der beiden Verläufe mit $0,027$ und $0,028 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ für den ersten beziehungsweise zweiten Durchgang nahezu identisch sind. Die Geradenan-

passungen erfolgen im Bereich zwischen 10 und 50 h. Anders verhält es sich auf der Anodenseite, wo im ersten Durchgang ein annähernd geradliniger Verlauf vorzufinden ist, der eine durchschnittliche Steigung von $0,088 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufweist. Die Entwicklung des zweiten Durchgangs ist dagegen abweichend, da von Beginn an ein erhöhtes Protonenniveau von etwa $0,165 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ (bei 5h) vergleichsweise zum ersten Durchgang vorliegt. Im weiteren zeitlichen Verlauf steigt die Protoneneintragsrate bis etwa 32 h an und nimmt anschließend wieder ab.

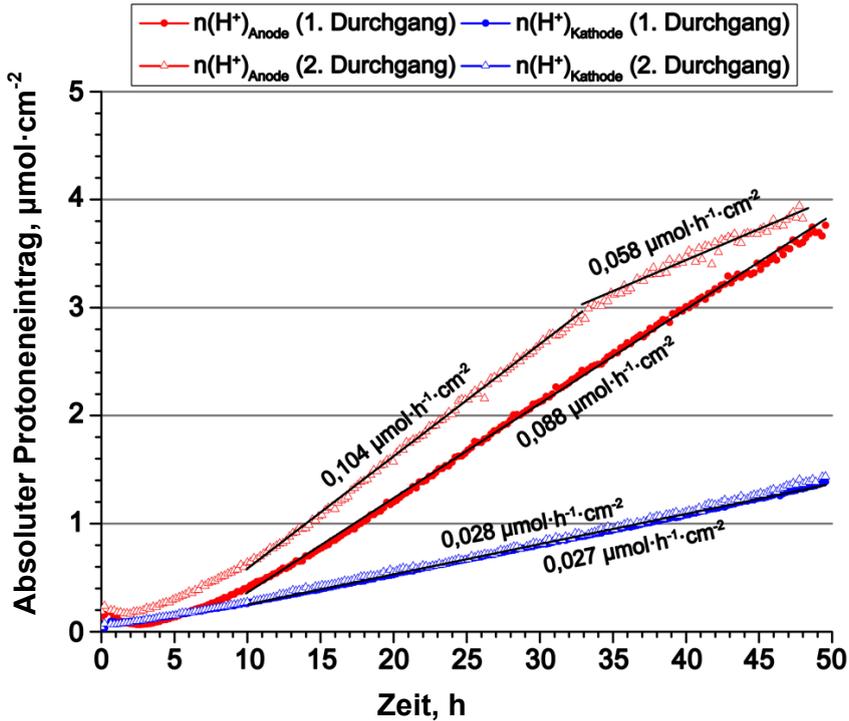


Abbildung 5.4: Verlauf der Protoneneintragsrate bei einem PEM-Elektrolyse Betrieb von $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h. Die gezeigten Verläufe entstammen dem ersten und zweiten Durchgang bei Verwendung der gleichen MEA. Im zweiten Durchgang wurde frisches Wasser zugeführt.

Im Bemessungsbereich zwischen 10 und 32 h liegt eine Rate von $0,104 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ vor. Danach sinkt die Rate auf $0,058 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dahingehend müssen die mögliche Ursachen zur Änderung des Protoneneintrags betrachtet werden. Die Änderung des Protoneneintrags durch eine mögliche Verunreinigung mit der zur Konditionierung verwendeten Schwefelsäure ist praktisch ausgeschlossen, da das Waschwasser der MEA vor Versuchsbeginn bis zur pH-Neutralität gereinigt wurde. Ebenfalls ist eine mögliche Beeinflussung des pH-Wertes durch

Kohlensäure, die aus der Reaktion von CO_2 (~ 0,4 Vol-% der Umgebungsluft) und Wasser gebildet wird, unwahrscheinlich. Die Entwicklung des pH-Wertes eines mit Wasser gefüllten und bei 50 °C temperierten Referenzbehälters wurde in regelmäßigen Abständen überprüft und konnte die Annahme widerlegen, da ein nahezu konstanter pH-Wert von 6 ermittelt werden konnte. Die gemessenen pH-Werte sind in Abbildung 5.3 als schwarze Gerade gezeigt.

Durch die Elektrolysereaktion selbst können keine freien Protonen generiert werden, da jedes durch die Membran wandernde Proton auf der Kathodenseite ein Elektron zur Rekombination aufgrund der Ladungserhaltung erwartet. Es ist nahe-liegend, dass der Protoneneintrag aus verunreinigten Komponenten des Katalysatormaterials stammt, wobei primär die Emission von Chloriden, insbesondere in Form von Salzsäure, zu betrachten ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass Salzsäure entweder als Lösungsmittel zur Präparation von Iridium-Katalysatormaterialien verwendet wird oder es als Nebenprodukt bei der Herstellung von Platinkatalysatoren [117, 122] anfällt. In beiden Fällen kann Salzsäure als Verunreinigung des Katalysatormaterials an das Betriebswasser abgegeben werden. Dahingehend konnte in einem Parallelversuch der Anstieg von Chlorid-Ionen im anodischen Betriebswasser in einem Zeitraum von 32 h ermittelt werden. Der Verlauf ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

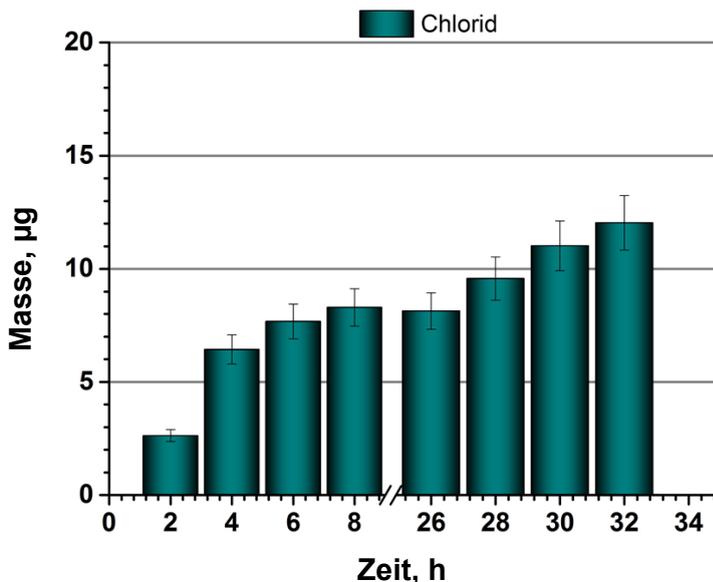


Abbildung 5.5: Anstieg der umgerechneten Chlorid-Masse im Betriebswassers des anodischen Behälters während des Elektrolysebetriebs bei 50 °C und $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Chlorid-Konzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) im Betriebswasser wurde mithilfe der Ionenchromatographie im ZEA-3 ermittelt und auf das vorhandene Wasservolumen bezogen.

Der Parallelversuch wurde unter gleichen Betriebsbedingungen ($0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$) wie die Versuchsreihe aus Abbildung 5.4 durchgeführt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass der Chlorid-Gehalt im Verlauf des Elektrolysebetriebs stetig ansteigt. Wie aus den vorherigen Ausführungen zu entnehmen ist, wird diese Beobachtung der Chlorid-Emission des Katalysatormaterials zugeschrieben.

Im Hinblick auf die weitere Versuchsgestaltung wird der ermittelte pH-Wert von 3,5 als Worst-Case-Wert betrachtet und für die weiteren Untersuchungen, insbesondere für die Elektrolytlösung der nachfolgend durchgeführten Dauerversuche verwendet.

5.2 Dauerversuche in der Korrosionszelle unter konstantem Potential

Mit der Erkenntnis aus der pH-Wert-Ermittlung des Abschnitts 5.1 wurden im weiteren Verlauf Dauerversuche in der Korrosionszelle durchgeführt. Vor Beginn der Dauerversuche wurden Polarisationkurven der Materialien 1.4404, 1.4301, 2.4856 und Titan über der LSV-Methode ermittelt, die in Abbildung 5.6 dargestellt sind.

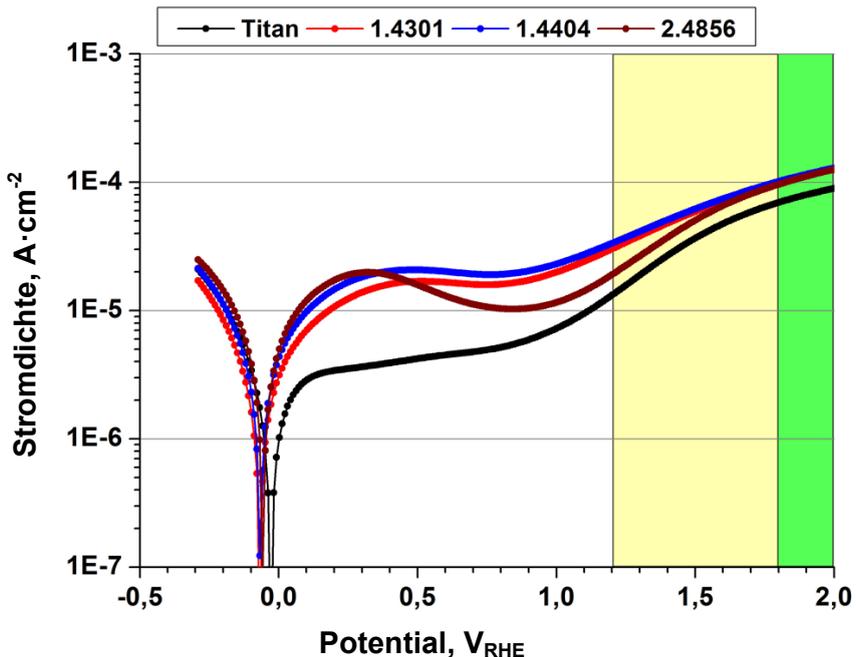


Abbildung 5.6: Polarisationkurven der Materialien 1.4404, 1.4301, 2.4856 und Titan. Die Untersuchung wurde in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3,5$) bei 50°C durchgeführt. Die Polarisation erfolgte zwischen $-0,3$ bis $2,0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.

Die Untersuchungen wurden in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei einem pH-Wert von 3,5 und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erfasst. Die daraus resultierenden Stromdichten beim OCV, bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ und bei $1,0 V_{\text{RHE}}$ sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Aus dem Vergleich dieser Werte mit der Tabelle 4.3 wird deutlich, dass die ermittelten Stromdichten bei $\text{pH} = 3,5$ um ein Vielfaches geringer sind. Beispielsweise ergeben sich bei $1,0 V_{\text{RHE}}$ für die Edelmessing 1.4301 und 1.4404 eine Reduzierung der Stromdichte um die Faktoren 10 beziehungsweise 11. Nach Gleichung 2.15 verringert sich ebenso die Korrosionsrate um die angegebenen Faktoren und betragen für den 1.4301 und 1.4404 etwa $1,7$ und $1,9 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ anstelle von $16,1$ und $20,9 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$, die bei einer Elektrolytlösung mit einem pH-Wert von $0,61$ auftreten. Entsprechend des Ergebnisses aus dem pH-Wert Versuch sind die ermittelten Werte der Korrosionsstromdichte und -raten bei $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3,5$) für eine Abschätzung der Korrosion des Bipolarplattenmaterials unter PEM-Elektrolyse als realistischer zu betrachten als bei $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 0,61$).

Tabelle 5.1: Korrosionsströme der Materialien 1.4404, 1.4301, 2.4856 und Titan in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3,5$) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ am OCV, bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ und bei $1,0 V_{\text{RHE}}$. Die Werte sind den Polarisationskurven der Abbildung 5.6 zu zuordnen.

Material	Korrosionspotential		Korrosionsstromdichten		
	E_{corr} [mV _{RHE}]	i_{corr} bei OCV [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	i_{corr} bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	i_{corr} bei $1,0 V_{\text{RHE}}$ [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	
Titan	$-29,2 \pm 1,6$	$0,7 \pm 0,1$	$4,21 \pm 0,04$	$7,3 \pm 0,2$	
1.4301	$-64,7 \pm 1,9$	$1,06 \pm 0,03$	$16,87 \pm 0,02$	$19,9 \pm 0,2$	
1.4404	$-64,9 \pm 3,6$	$1,4 \pm 0,1$	$20,72 \pm 0,02$	$23,2 \pm 0,4$	
2.4856	$-60,7 \pm 3,0$	$3,1 \pm 0,3$	$15,9 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,2$	

In Abbildung 5.7 A bis D sind die Emissionen der Metallmassen der Materialien 1.4301, 1.4404, Titan und 2.4856 im zeitlichen Verlauf von 24 h in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei konstanten $2 V_{\text{RHE}}$ zu sehen. Die Werte entsprechen absoluten Metallmassen, die über die Bestimmung der Metallionenkonzentrationen, bezogen auf das vorhandene Lösungsvolumen, ermittelt wurden. Die Massenwerte werden durch die linke Ordinate dargestellt. Die rechte Ordinate zeigt die Entwicklung der Stromdichte über die Zeit.

Die beim Stromdichte-Verlauf regelmäßig zu beobachtende Stromspitzen sind die Folge der Wasserproben-Entnahme. Das Probenvolumen wurde mithilfe einer Kolbenpipette aus der Korrosionszelle entnommen, wobei der Elektrolyt zuvor dreimal angesaugt und zurückgespült wurde, um mögliche Fehler durch Verunreinigungen innerhalb der Kolbenpipette zu minimieren. Durch das Zurückspülen wurde in der Korrosionszelle eine erhebliche Strömung verursacht, durch welche die elektrochemische Doppelschicht kurzzeitig beeinträchtigt wur-

de. Da die Störung nur zeitweise auftritt, konnte sich die elektrochemische Doppelschicht wieder neu ausbilden, sodass die Stromdichte zum Ausgangswert zurückkehrt. Die ermittelte Metallmasse zum „Zeitpunkt“ CE entspricht der Metallmenge, die im Laufe der Versuchszeit an der negativ polarisierten Platin-Gegenelektrode (CE) reduziert wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde mithilfe halbkonzentrierter Salzsäure die Metallschicht auf dem Platinnetz oxidiert, in Lösung gebracht und für die ICP-MS Messung bereitgestellt. Der Wert der Gesamtmetallemission zum Versuchsende entspricht der Summe aus den Massenwerten zum Zeitpunkt $t = 24$ h und die durch Salzsäure in Lösung gebrachte Metallmasse der CE.

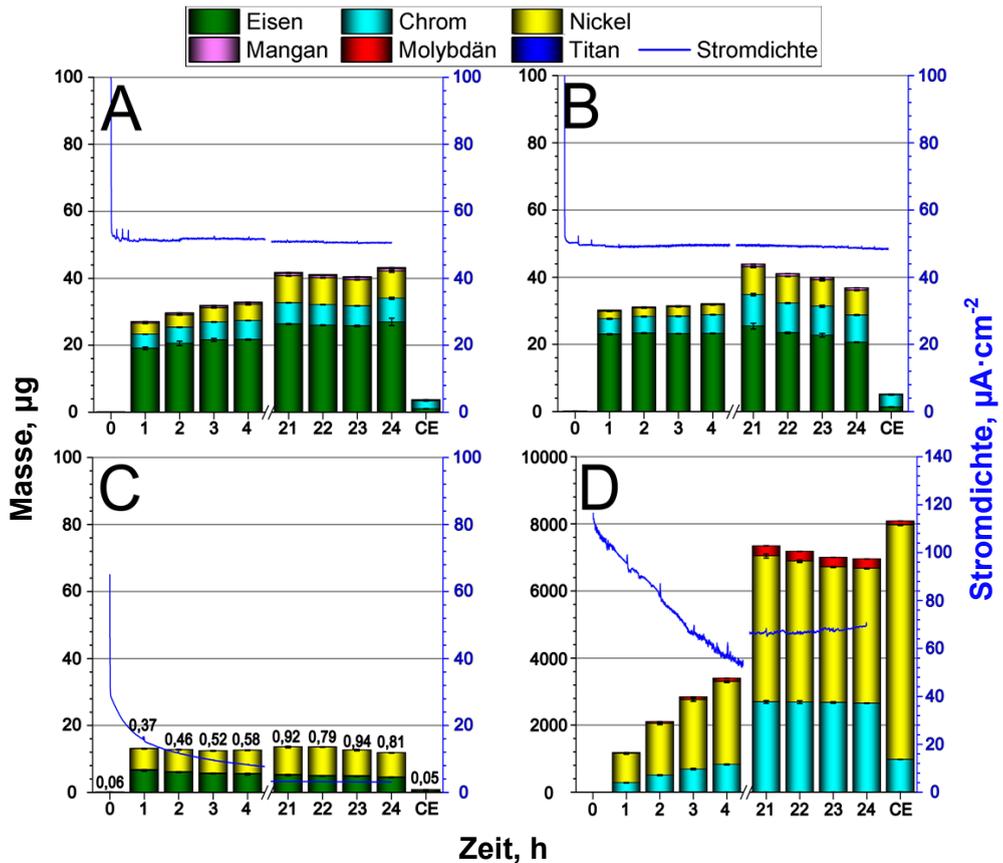


Abbildung 5.7: Dauerversuche verschiedener Bipolarplattenmaterialien bei einem pH-Wert von 3,5 ($0,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) bei 50°C und $2,0 \text{ V}$. Die linke Ordinate zeigt die im Elektrolyten ermittelte Metallmasse, welche aus dem Probenmaterial stammt. Die rechte Ordinate verweist auf den Stromdichte-Verlauf des Dauerversuchs hin. Die Werte in der Teilabbildung C entsprechen den emittierten Titanmassen. In D liegt eine abweichende Skalierung vor. [A: 1.4404 B: 1.4301 C: Titan D: 2.4856]. Beschreibung siehe Text.

Im Verlauf dieses Abschnitts werden die wichtigsten Entwicklungen zu den Dauerversuchen hauptsächlich am Material 1.4404 diskutiert. Dennoch werden Auffälligkeiten der weiteren Materialien eingehend besprochen. Die in diesem Abschnitt ermittelten Kenngrößen der Materialien werden tabellarisch und/ oder graphisch zusammengefasst, um einen Vergleich untereinander zu ermöglichen.

Das Material 1.4404 aus der Teilabbildung A zeigt erhöhte Massenanteile im Elektrolyten hinsichtlich der Hauptbestandteile Eisen, Chrom und Nickel, wobei Eisen den größten Anteil ausmacht. Vergleichsweise dazu zeigt auch der Edelstahl 1.4301 aus Teilabbildung B einen sehr ähnlichen Verlauf seiner Metallmassen-Emission. Aufgrund dieser Analogie wird die Korrosions-Entwicklung vom Edelstahl 1.4301 nachfolgend nicht im Detail besprochen. Beim Edelstahl 1.4404 ist zu beobachten, dass bereits nach einer Stunde etwa 27,3 μg des Edelstahls im Elektrolyten vorliegen. Diese Masse entspricht ca. 58 % der bis zum Versuchsende ermittelten Gesamtmasse. In den folgenden drei Stunden steigt dieser Wert nur minimal auf ca. 70 % an. Nach 24 h ist im Elektrolyten eine Metallmasse von 43,5 μg vorzufinden, die nach Aufbereitung der CE einen Gesamtwert von 47,34 μg erreicht. Dies stellt ca. 0,0026 % der Gesamtmasse der Bipolarplatte dar, was einem Schichtabbau innerhalb der aktiven Fläche von ca. 3,3 nm entspricht. Das rasche Absinken der Stromdichte zu Beginn des Versuchs wird in der Literatur mit dem Bildungsprozess der Passivierungsschicht in Verbindung gebracht. Ein erreichter waagerechter Stromdichte-Verlauf deutet auf eine vollständige Abdeckung des exponierten Bereichs durch die Passivierungsschicht hin [123]. Dies ist im Fall von Edelstahl 1.4404 bereits nach ca. 3,5 min erreicht, was in Abbildung 5.8 gezeigt ist.

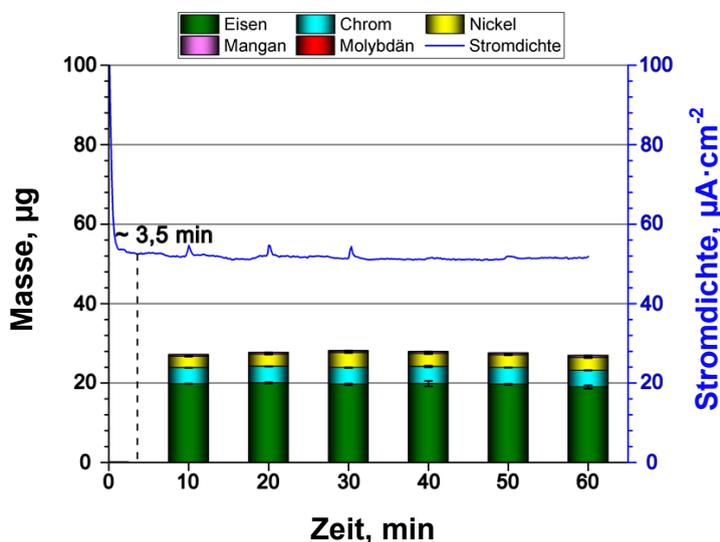


Abbildung 5.8: Dauerversuch von 1.4404 in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $2,0 \text{ V}$ im zeitlichen Verlauf der ersten Stunde.

Demgegenüber steht eine Metallionenkonzentration zum Zeitpunkt von 10 min, die umgerechnet einer Metallmasse von 27,3 μg entspricht und im Verlauf der nächsten 50 min nahezu unverändert bleibt. Der im weiteren Verlauf ausbleibende Massenanstieg legt nahe, dass die gemessene Metallmasse zum Zeitpunkt von 10 min vor der vollständigen Bedeckung durch die Passivierungsschicht in Lösung gegangen sein muss, was innerhalb der ersten 3,5 min erfolgt ist. Dieser Sachverhalt führt zur Schlussfolgerung, dass die Metalloberfläche durch die vorhandene Passivierungsschicht trotz des Potentialeinflusses von $2 V_{\text{RHE}}$ vor erhöhter Metallionen-Emission geschützt wird.

Der Verlauf der Stromdichte des Edelstahl 1.4404 verhält sich über die gesamte Versuchszeit von 24 h stabil und nahezu konstant. Es wird ein Wert von $52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (bei 3 h), siehe Abbildung 5.7 A (blauer Verlauf) erreicht. In der verbliebenen Versuchszeit sinkt die Stromdichte mit einer minimalen Rate von $-0,042 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, wobei dieser Trend ein fortwährendes Anwachsen der Passivierungsschicht aufzeigt. Ermittelt wurde diese Rate über die Gesamtdarstellung zu den Stromdichte-Verläufen aller untersuchten Materialien im späteren Teil dieses Abschnitts, siehe Abbildung 5.21. Die Metallionen-Emission ist dabei nicht gestoppt, aber deutlich reduziert, was durch die minimale Zunahme der Metallmassen der ersten vier Versuchsstunden deutlich wird. Bei allen untersuchten Materialien, mit Ausnahme der Nickelbasis-Legierung 2.4856, sind in den letzten vier Versuchsstunden stabile Passivierungsschichten vorzufinden, welche durch die waagerechten Stromdichte-Verläufe gekennzeichnet sind. Neben dem daraus resultierenden geringen Stoffaustausch an der Phasengrenze, liegt parallel der metallionen-reduzierende Effekt der CE vor. Bestehende Metallionen werden somit aus der Lösung entfernt, ohne dass neue Metallionen durch den Korrosionsprozess in Lösung gebracht werden. Anschaulich wird dies durch den Rückgang vereinzelter Elementmassen gezeigt, welcher vor allem in den letzten vier Versuchsstunden eintritt. Der Massenrückgang liegt bei allen untersuchten Materialien vor und ist unterschiedlich stark ausgeprägt.

Eine weitere Beobachtung, die auf eine Präsenz der Passivierungsschicht hinweist, ist über den Vorher-/ Nachher-Vergleich der U_i -Kurven der Edelstahlprobe zugänglich. Sie wurden mittels LSV-Methode gemessen und sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die schwarze U_i -Kurve repräsentiert den Ausgangszustand der Metalloberfläche vor dem Dauerversuch, wohingegen die blaue Kurve den Zustand nach dem Dauerversuch darstellt. Wie bereits durch die Pfeile angedeutet, verläuft die blaue Kurve innerhalb desselben Potentialbereichs bei deutlich niedrigeren Stromdichten. Dieser Werteunterschied resultiert aus der geringen Leitfähigkeit der Metalloberfläche, die durch die Anwesenheit der Passivierungsschicht herabgesetzt wird. Diese Entwicklung ist im gesamten Potentialbereich zu beobachten und bleibt

selbst im transpassiven Bereich erhalten, sodass bei einem Potential von 2 V_{RHE} ein erheblicher Unterschied der Stromdichten von etwa $54\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ besteht.

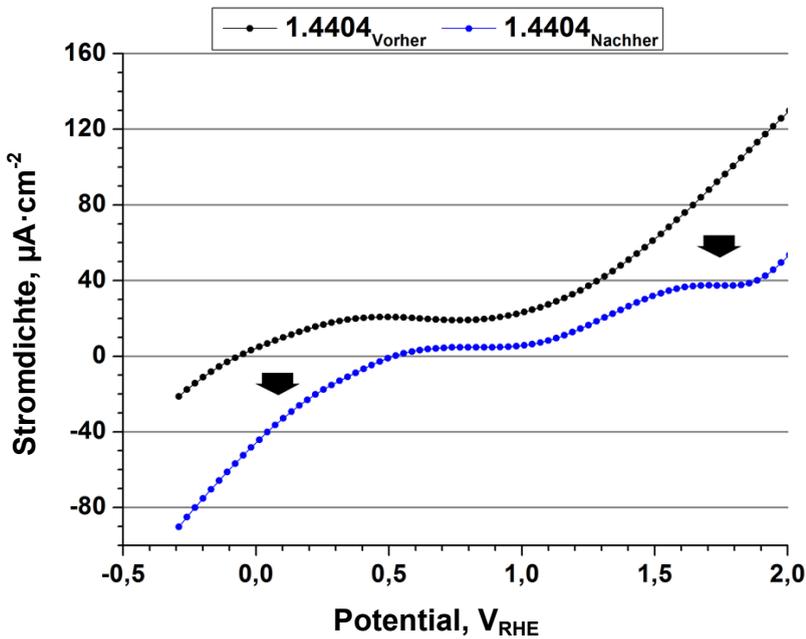


Abbildung 5.9: Vergleich der Polarisationkurven vom Edelstahl 1.4404 vor und nach dem 24-stündigen Dauerversuch in $0,15\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ bei $50\ ^\circ\text{C}$ und $2,0\ \text{V}$. Die Polarisation erfolgte zwischen $-0,3$ bis $2,0\ \text{V}_{\text{RHE}}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

In Abbildung 5.10 sind REM-Aufnahmen der Bipolarplatte des Edelstahls 1.4404 zu sehen. Sie wurden mit dem SE2-Detektor aufgenommen, welcher die oberflächennahe Topographie von Objekten bevorzugt über die Sekundär- und Rückstreustrahlung erfasst. In der Teilabbildung A ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor und in der Teilabbildung B sind der Steg- und Kanalbereich nach dem 24-stündigen Dauerversuch zu sehen. Die unterschiedlichen Oberflächenbereiche wurden zur Ermittlung der atomaren Zusammensetzung mittels energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, *engl. energy dispersive X-ray spectroscopy*) analysiert. Für eine saubere Erfassung der Ausgangszusammensetzung wurde die Materialoberfläche im Randbereich zur Entfernung der Passivierungsschicht angeschliffen und ist dadurch von Kratzspuren geprägt (Teilabbildung A). Mit dem Vorher-/Nachher-Vergleich der atomaren Zusammensetzung wurde die Absicht verfolgt, die Änderung der Oberflächenzusammensetzung durch den Dauerversuch zu erfassen. Es wurde dabei angenommen, dass die Oberflächenzusammensetzung unabhängig der Bipolarplattenform überall homogen ist. Vor der eigentlichen EDX-Messung musste für die Analyse eine

Kalibrierung über Kupfer erfolgen. Dazu wurde für eine Messzeit von 10 min bei einer Spannung von 15 kV auf einem Kupferstreifen optimiert.

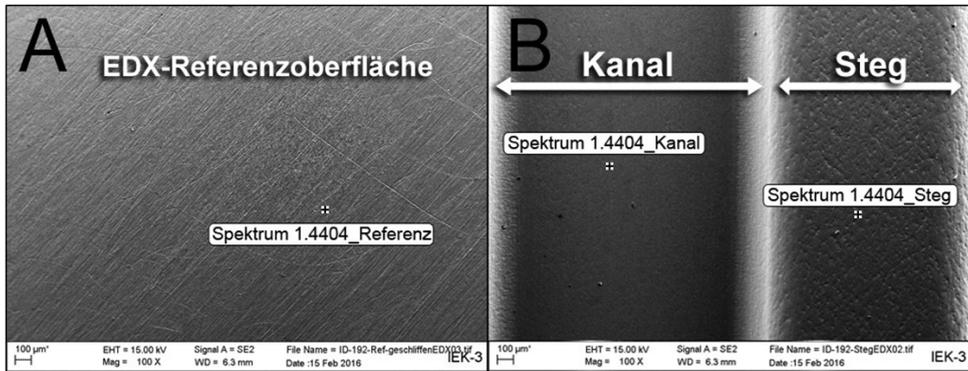


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte des Edelstahl 1.4404. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch.

Das strukturierte Erscheinungsbild des Stegbereiches (Teilabbildung B) ist keine Folge der Korrosion durch den Dauerversuch, sondern die Auswirkung des Hydroforming-Verfahrens. Durch den hohen Druck beim Pressvorgang des Flowfields, vergleiche Anhang 10.2.1, entstehen lokale Materialdeformationen in Form kleiner Krater beziehungsweise Druckstellen. Zusätzlich zeigt der Vergleich zur Kanaloberfläche, dass ihre Oberfläche trotz der Exponierung unter den gleichen korrosiven Einflüssen des Dauerversuchs, glatt und unbeschädigt blieb. Aus den REM-Aufnahmen ist zu entnehmen, dass weder im Kanal- noch auf der Stegfläche auffällige Korrosionsspuren in Form von Löchern, Rissen oder Feststoffablagerungen vorhanden sind. Die vergleichende EDX-Messung der Probenoberfläche im Steg- und Kanalbereich sowie im Randbereich erfolgte nach Beendigung des 24-stündigen Dauerversuchs. Die entsprechenden Stellen sind in den Teilabbildungen A und B markiert und als Ergebnis in Form ihrer atomaren Zusammensetzung in der Abbildung 5.11 dargestellt.

Der Vergleich der EDX-Messung hat ergeben, dass der atomare Sauerstoffanteil nach dem Versuchsende auf den Stegflächen um ca. 3 % und im Kanal um etwa 2,6 % angestiegen ist. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die Elementzusammensetzung der Oberfläche hinsichtlich des Sauerstoffgehalts zugenommen hat, was die Vermutung einer anwachsenden Passivierungsschicht bestätigt. Die Daten zur EDX-Messung sind im Anhang unter Tabelle 10.9 zu finden.

Vergleichsweise zu den Edelstählen zeigt auch Titan in der gesamten Versuchszeit, siehe Abbildung 5.7 C, geringe Eisen- und Nickel-Emissionen, welche als Verunreinigung im Ti-

tanmaterial enthalten sind. Beide Elemente wurden bereits zuvor mithilfe der ICP-OES im Titanmaterial identifiziert. Dabei ist Eisen mit 0,03 wt-% und Nickel mit 0,01 wt-% anzugeben. Die Werte der ICP-OES-Messung sind in der Tabelle 10.2 enthalten.

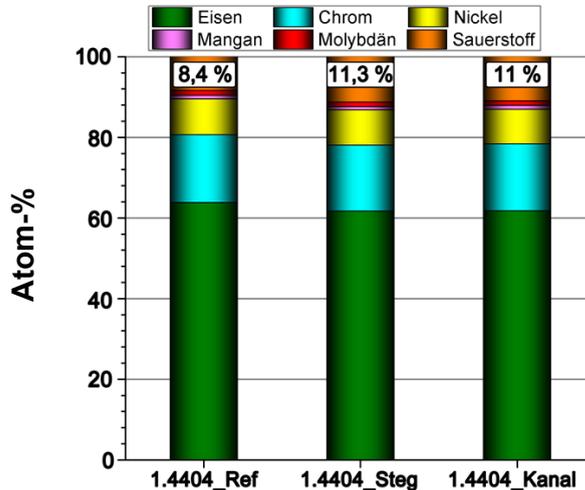


Abbildung 5.11: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche aus dem Edelstahl 1.4404 vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der geschliffene Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder.

Analog zu den Edelstählen ist auch hier bereits nach einer Stunde eine Gesamtmetallmasse in Höhe von 13,5 μg vorhanden, die bis zum Versuchsende praktisch unverändert bleibt. Die dargestellten Zahlenwerte entsprechen den im zeitlichen Verlauf ermittelten Titanmassen. Im Vergleich zu den Werten von Eisen und Nickel sind diese Werte verschwindend gering. Diese Entwicklung ist mit der thermodynamischen Stabilität von Titan in Form von Titandioxid zum vorliegenden Potential von 2,0 V_{RHE} und dem pH-Wert von 3,5 zu begründen. In diesem Parameterbereich ist die Bildung von Titandioxid bevorzugt, was bereits anschaulich in Abbildung 4.3 A dargestellt ist. Durch das stetige Anwachsen der Passivierungsschicht, gehen kaum weitere Eisen- beziehungsweise Nickelverunreinigungen in Lösung. Mithilfe der EDX-Messung der Titanprobe konnte nach der Versuchsdurchführung in der atomaren Zusammensetzung ein erhöhter Sauerstoffgehalt von 42,1 % auf der Stegfläche und 37,8 % im Kanal festgestellt werden. Die entsprechenden Messpunkte sind in der Abbildung 5.12 B zu sehen. Im Randbereich der Bipolarplatte konnte bei der Referenzmessung kein Sauerstoff festgestellt werden, da die Oberfläche zuvor abgeschliffen und jegliche Passivierungsschicht entfernt wurde. Der Vergleich der atomaren Zusammensetzung vom Ausgangs- und Endzu-

stand der Titanprobe ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Die weiteren EDX-Daten sind im Anhang unter Tabelle 10.10 enthalten.

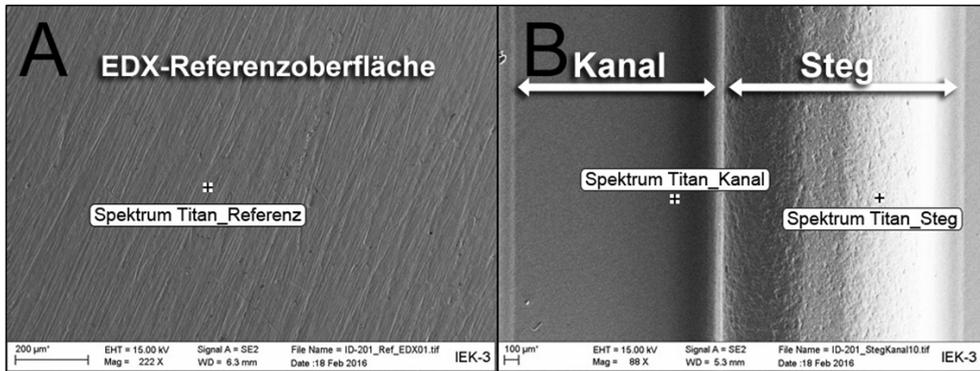


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte aus Titan. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch.

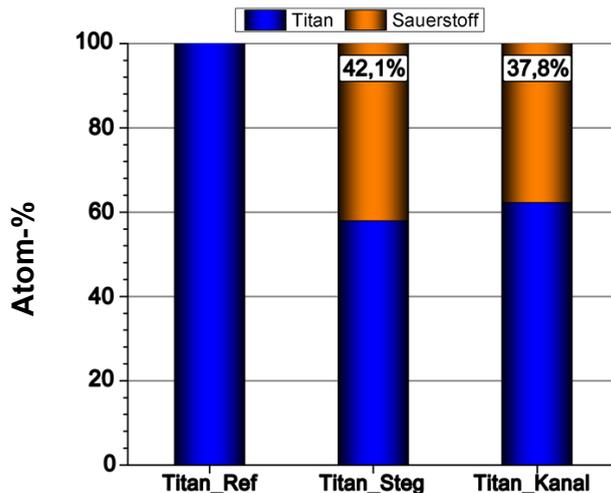


Abbildung 5.13: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche aus Titan vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der geschliffene Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder.

In der Abbildung 5.7 D ist die Entwicklung der Metallemission des Materials 2.4856 zu sehen. Im Vergleich zu den weiteren untersuchten Materialien liegt die Skalierung hier um den

Faktor 100 höher. Dies war erforderlich, da ein erheblicher Metallioneneintrag in die Elektrolytlösung stattgefunden hat. Bereits während des Versuches konnte anhand der farblichen Entwicklung der Lösung eine erhöhte Metallionen-Emission vermutet werden. Der Farbverlauf erfolgte von farblos, über gelblich bis hin zu gelb. Diese Beobachtung korrespondiert mit einer erhöhten Stromdichte, deren Skalierung ebenfalls angepasst wurde, da die Messung bei etwa $123 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ begann. Anhand des Stromdichte-Verlaufs ist davon auszugehen, dass keine stabile Passivierungsschicht aufgebaut wurde, was mit der ermittelten Metallmassen-Emission korreliert. Aufgrund der Zusammensetzung von 2.4856 ist Nickel als Hauptelement in der Lösung nachgewiesen worden. Ein Vergleich dieser Entwicklung mit den Emissions-Verläufen der weiteren Materialien zeigt, dass Nickel als Legierungselement unter den simulierten PEM-Elektrolyse Bedingungen gänzlich unbeständig ist. Diese Unbeständigkeit von Nickel wird im Fall des Edelstahl 1.4404 besonders anschaulich durch die Normierung der Emissionswerte aus Abbildung 5.7 A mit seiner Materialzusammensetzung erzielt und ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

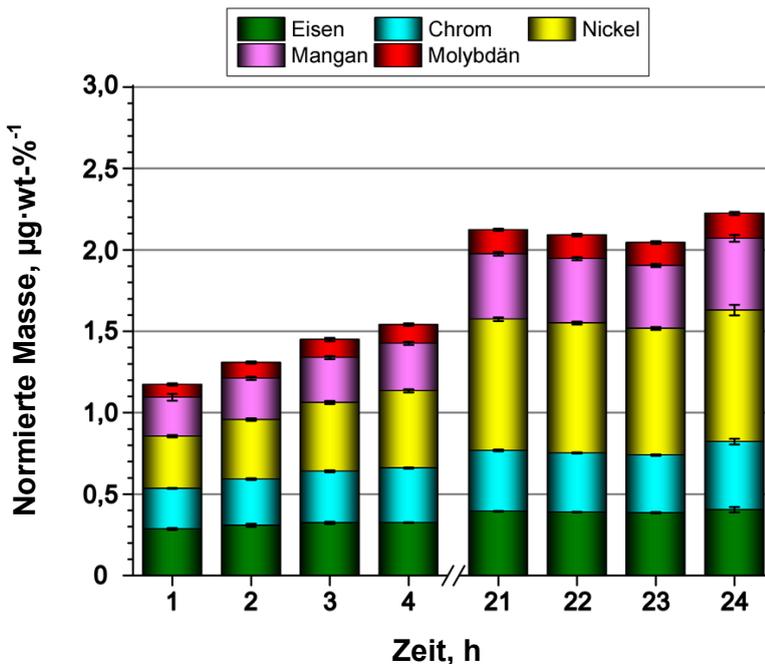


Abbildung 5.14: Normierte Emissionsmassen von Edelstahl 1.4404 aus dem Dauerversuch der Abbildung 5.7 A. Die Normierung erfolgte über die Materialzusammensetzung der Abbildung 4.4.

Die angegebene Einheit ist $\mu\text{g}\cdot\text{wt}\cdot\%^{-1}$ und entspricht der Massen-Emission in μg pro Gewichtsprozent des Elements. Die Darstellung zeigt, dass nicht nur die Elemente Eisen,

Chrom und Mangan unter gleicher Potentialbelastung ein nahezu analoges Emissionsverhalten aufzeigen, sondern dass Nickel unter den gleichen Bedingungen bestrebt ist, in Lösung zu gehen.

In Abbildung 5.15 ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche von 2.4856 nach der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Aufnahme wurde mithilfe des AsB-Detektors erfasst, wodurch Materialkontraste besonders hervorgehoben werden können. Die Abbildung zeigt den Steg (rechts) und Kanalbereich (links) der Bipolarplatte. Mithilfe der Aufnahmen konnten auf der Oberfläche schuppenartige Feststoffablagerungen im gesamten exponierten Bereich der Bipolarplatte festgestellt werden. Dies ist besonders durch die vergrößerte Darstellung (Ausschnitt) an der Kanalflanke zu erkennen. Über den AsB-Detektor werden schwere Elemente (hohe Ordnungszahl) aufgrund der größeren Wahrscheinlichkeit einer Rückstreuung heller dargestellt als leichte Elemente. Bezogen auf die Probe, grenzt sich der Stegbereich durch eine besonders helle Fläche ab, wobei der restliche Bereich der Bipolarplatte dunkel erscheint.

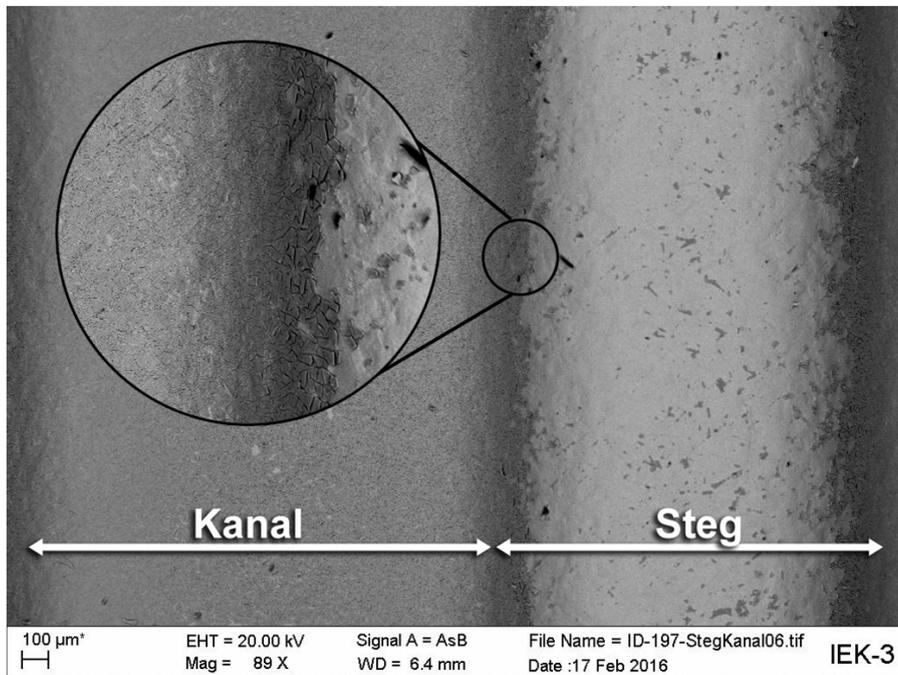


Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen von 2.4856 nach der Versuchsdurchführung. In der Ausschnittsvergrößerung ist der Flankenbereich zwischen Kanal- und Steg dargestellt. Auf der Oberfläche sind schuppenartige Feststoffablagerungen zu erkennen.

Als Begründung wird die zuvor durchgeführte Kontaktwiderstandsmessung, die im Abschnitt 5.3 diskutiert wird, herangezogen. Während dieser Messung wird die Probe zwischen zwei Kohlenstoffliese gelegt und unter Krafteinwirkung vermessen. Dabei wurde die Ablagerung auf dem Stegbereich beschädigt beziehungsweise entfernt. Somit stellt der helle Bereich die blanke Oberfläche der Nickelbasis-Legierung dar. Über eine EDX-Messung von 2.4856 zum Ausgangs- und Endzustand kann Klarheit in dieser Hinsicht gebracht werden. Dazu wurde die Probe an den Markierungen der Abbildung 5.16 A und B gemessen.

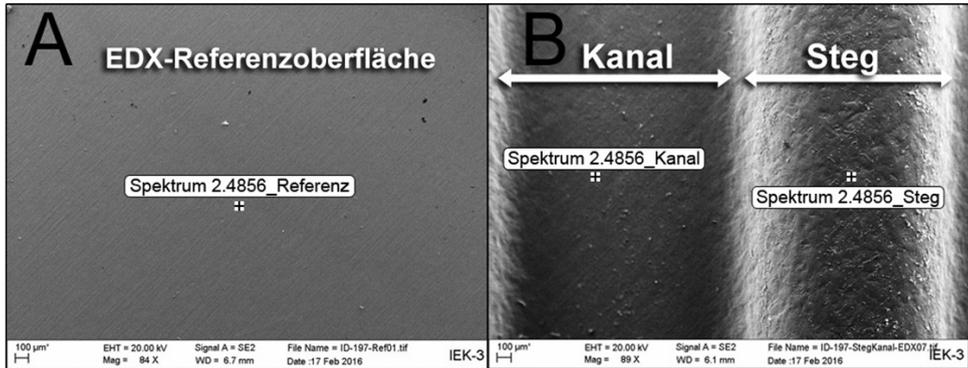


Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte aus 2.4856. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch.

Das Ergebnis der EDX-Messung ist Abbildung 5.17 gezeigt. Die weiteren EDX-Daten sind im Anhang unter Tabelle 10.11 enthalten. Der Vergleich der EDX-Messung zwischen der Referenz und dem Kanalbereich zeigt, dass der atomare Sauerstoffanteil im Kanalbereich zum Versuchsende hin deutlich zugenommen hat. Dabei beträgt der Sauerstoffanteil der Referenz zu Beginn ca. 6,9 %, wohingegen der im Kanal ermittelte Wert nach der Versuchsdurchführung etwa 59,7 % entspricht. Der auf der Referenz gemessene Sauerstoffwert resultiert aus der bereits vorhandenen Passivierungsschicht der Metalloberfläche. Da die vorhandenen Elemente in der Lage sind, native Passivierungsschichten zu entwickeln, kann kein Sauerstoffanteil von 0 ermittelt werden. Weiterhin weist die EDX-Messung der Stegfläche auf eine nahezu identische atomare Zusammensetzung verglichen zur Referenz hin. Demnach ist die Annahme, dass die entstandene Oxidschicht durch die Messprozedur der Kontaktwiderstandsermittlung abgetragen wurde, als erwiesen zu betrachten.

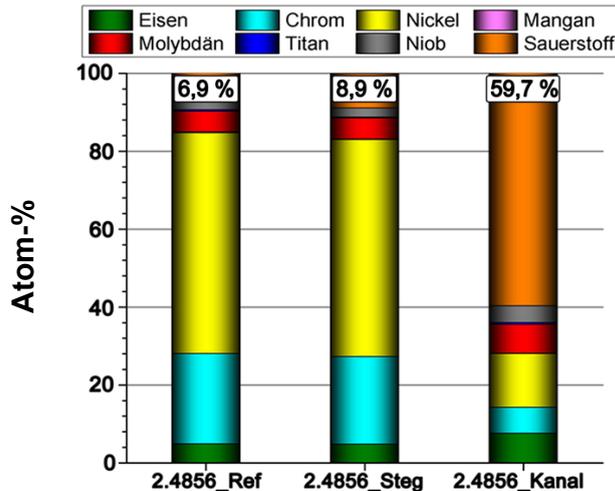


Abbildung 5.17: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche aus 2.4856 vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der geschliffene Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder.

In der Abbildung 5.18 A bis C sind die Metallmassen-Emissionen von beschichteten Edelstahlproben des Typs 1.4404 im zeitlichen Verlauf von 24 h in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei konstanten 2 V zu sehen. Im Vergleich zum Dauerversuch des unbeschichteten Edelstahls 1.4404 aus Abbildung 5.7 sind im Fall der mit Titanitrid (A) und Gold (B) beschichteten Edelstahlproben deutlich geringere Massen-Emissionen der Elemente zu sehen. Dies wird bereits an der niedrigeren Skalierung vergleichsweise zu den unbeschichteten Proben aus Abbildung 5.7 verdeutlicht, die nur noch etwa einem Fünftel entspricht. Die emittierte Gesamtmasse der mit Titanitrid beschichteten Probe ist nach 24 h mit $7,8 \mu\text{g}$ anzugeben und wird mit dem Wert der CE in Summe auf $10,6 \mu\text{g}$ erweitert. Die im Diagramm A dargestellten Werte beziehen sich auf die im zeitlichen Verlauf ermittelten Titanmassen, die in Relation zu den weiteren Massenwerten einen eher unbedeutenden Anteil einnehmen. Abweichend von den bisherigen Entwicklungen der Stromdichten zeigt die mit Titanitrid beschichtete Probe einen ansteigenden Verlauf. Eine Erklärung findet sich in der möglichen Anwesenheit von Defektstellen, die nicht ausreichend mit Titanitrid beschichtet sind. Liegt eine erhöhte Anzahl vor, so ist zu erwarten, dass die Stromdichte einen Wert anstrebt, der dem Verlauf des unbeschichteten Edelstahls 1.4404 nahe kommt. Mit Blick auf die Abbildung 5.21, in der die Stromdichte-Verläufe aller untersuchten Materialien zusammengefasst sind, ist festzustellen, dass die mit Titanitrid beschichtete Probe im Laufe des Versuches ansteigt und bereits nach 23 h einen konstanten Wert erreicht, der dem Edelstahl 1.4301 entspricht. Dieser

Sachverhalt korreliert mit der Analyse der Probenoberfläche nach der Versuchsdurchführung, wobei durch eine erste augenscheinliche Beobachtung festgestellt wurde, dass die Titanitrid-Beschichtung im exponierten Bereich nicht mehr vorhanden war.

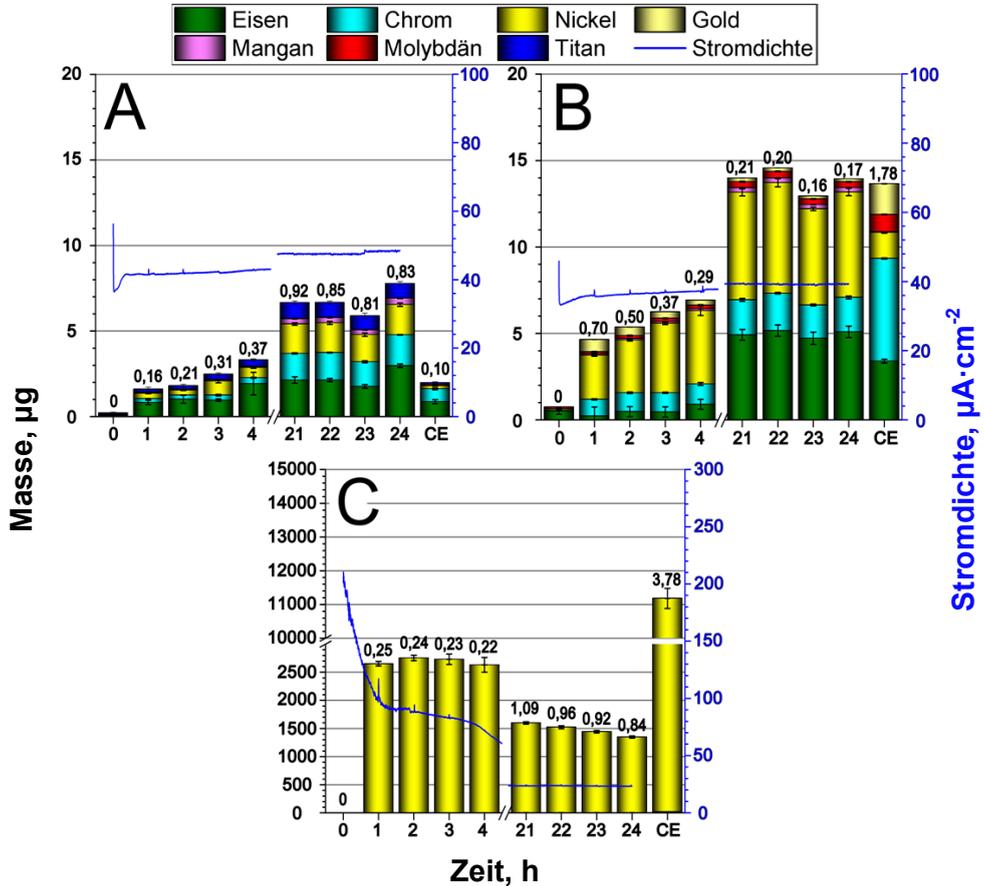


Abbildung 5.18: Dauerversuche verschiedener Beschichtungsmaterialien bei einem pH-Wert von 3,5 ($0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $2,0 \text{ V}$. Die linke Ordinate zeigt die im Elektrolyten ermittelte Metallmasse, welche aus dem Probenmaterial stammt. Die rechte Ordinate verweist auf den Stromdichte-Verlauf des Dauerversuchs hin. Die Teilabbildung C zeigt eine abweichende Skalierung. [A: 1.4404_TiN (PVD) B: 1.4404_Au (PVD) C: 1.4404_Au (konventionell galvanisch)].

Über eine EDX-Messung der Probe wurde der Sachverhalt insofern bestätigt, als dass auf den Steg- und Kanalfächen kein atomarer Stickstoff vergleichsweise zum Ausgangszustand ermittelt werden konnte. In der Abbildung 5.19 A und B sind die Punkte markiert an denen

die EDX-Messung durchgeführt wurde, wobei die Ergebnisse in Abbildung 5.20 dargestellt sind.

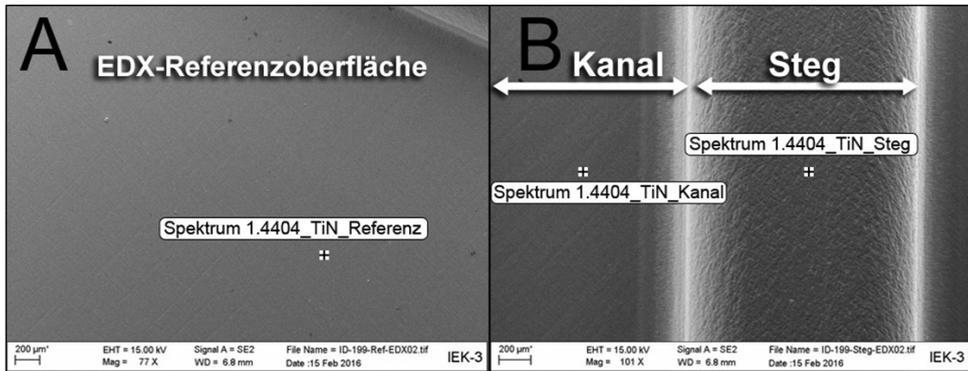


Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte aus 1.4404, der mit Titanitrid beschichtet wurde. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch.

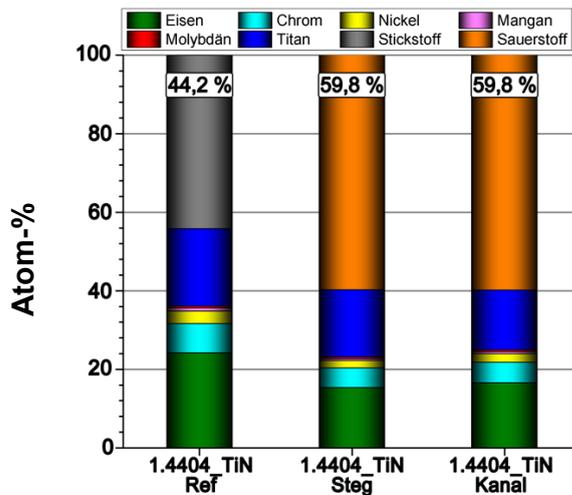


Abbildung 5.20: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche von 1.4404_Titanitrid vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder.

Der Vergleich der atomaren Zusammensetzung aus den EDX-Messungen zum Ausgangs- und Endzustand der Probe zeigt deutliche Veränderungen hinsichtlich der Zusammensetzung.

zung der Materialoberfläche. Im Ausgangszustand wurde neben den Elementen des Substratmaterials ein hoher Stickstoffanteil festgestellt, der etwa 44,2 % entspricht. Das Nichtvorhandensein von Sauerstoff deutet an diesem Messpunkt auf eine geschlossene Beschichtung hin. Nach der Versuchsdurchführung konnte sowohl im Steg-, als auch Kanalbereich eine nahezu identische atomare Zusammensetzung festgestellt werden, in der Stickstoff nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Anstelle des Stickstoffs wurde ein erhöhter Sauerstoffanteil von fast 60 % ermittelt. Die Beobachtung, dass bei der Nachhermessung nach wie vor Titan in nahezu gleichem atomaren Anteil auf der Oberfläche nachgewiesen wurde, legt nahe, dass Titandioxid anstelle anderer Metalloxide entstanden ist. Diese Beobachtung stimmt mit den Ausführungen von Heide et al. [121] überein, in denen berichtet wird, dass Titanitrid oberhalb eines Potentials von $1,2 V_{RHE}$ zu Titanoxid reagiert.

In der Abbildung 5.18 B und C sind die zeitlichen Verläufe der Massen-Emissionen von goldbeschichteten Edelstahlproben des Typs 1.4404 zu sehen. Die in beiden Diagrammen dargestellten Zahlenwerte beziehen sich auf die im zeitlichen Verlauf ermittelte Goldmasse. Die Goldbeschichtung der unter der Teilabbildung B untersuchten Probe wurde über das PVD-Verfahren appliziert. Demgegenüber steht die galvanisch abgeschiedene Goldbeschichtung, die der Probe aus der Teilabbildung C aufgetragen wurde. Die Metallmassen-Emission aus der Teilabbildung B zeigt, vergleichsweise zur Probe aus C, einen Verlauf mit deutlich geringerer Metallemission an. Die gesamte emittierte Masse nach 24 h entspricht $14 \mu\text{g}$. Mit dem Wert der CE verdoppelt sich die Emission auf $28 \mu\text{g}$. Ähnlich, wie bei der mit Titanitrid beschichteten Probe ist auch hier eine Entwicklung der Stromdichte zu sehen, dessen Trend sich nach oben bewegt. Der Anstieg ist in den ersten 10 h zu erkennen, wonach die Entwicklung konstant bei einer Stromdichte von etwa $40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ verläuft.

Dagegen zeigt die Probe mit der galvanisch abgeschiedenen Goldbeschichtung erhebliche Metallemissionen an, die beispielsweise etwa um den Faktor 500 (bei 1 h) höher liegen als bei der PVD Goldbeschichtung. In den ersten vier Versuchsstunden sind im Elektrolyten bereits Nickelmassen zwischen 2.600 und $2.700 \mu\text{g}$ festzustellen. Diese werden zwar im Laufe des Versuches von der CE aus der Lösung entfernt, tragen jedoch nach Aufbereitung der CE mit etwa $11.200 \mu\text{g}$ zu einer Gesamtmasse von $12.500 \mu\text{g}$ bei. Die Erklärung für die Beobachtung ergibt sich aus dem Beschichtungsprozess der Probe. Eine galvanisch abgeschiedene Goldbeschichtung kann nicht direkt auf Edelstahl aufgebracht werden, sondern benötigt eine Vermittlerschicht, die aus Nickel besteht. Zum einen verhindert diese Zwischenschicht eine Diffusion der Metalle des Grundmaterials in die Goldschicht und zum anderen wird die Härte der Goldschicht gesteigert [124]. Zudem konnte festgestellt werden, dass die Goldschicht nach Versuchsende delaminiert ist und sich mechanisch entfernen ließ. Hinsichtlich der bisherigen Ausführungen zur Beständigkeit von Nickel unter nachempfundene-

nen PEM-Elektrolyse Bedingungen wird erneut bestätigt, dass Nickel unbeständig ist und zu sehr hohen Massen-Emissionen neigt.

In der Abbildung 5.21 ist eine Zusammenfassung der Stromdichte-Verläufe aller untersuchten Materialien aus den Abbildungen 5.5 und 5.16 in voller Länge dargestellt. Die aufgeführten Zahlenwerte entsprechen der Stromdichterate, die über einen linearen Fit als Steigung ermittelt wurde. Dabei beginnt der Fit-Datenbereich mit Erreichen eines konstanten Stromdichte-Niveaus. Der Verlaufsabschnitt bis zur Einstellung eines konstanten Stromdichte-Verlaufs wird nach Caque et al. [71] als Wachstumsphase der Passivierungsschicht und als Anpassungsphase an die Versuchsbedingungen (Potential, Elektrolyt) beschrieben.

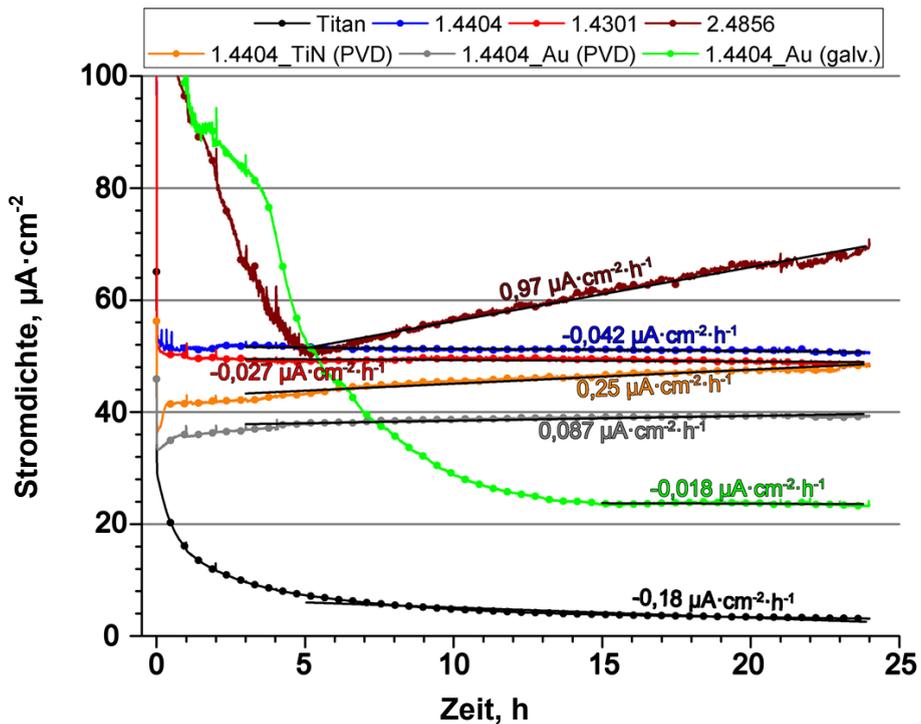


Abbildung 5.21: Darstellung der vollständigen Stromdichte-Verläufe aller untersuchten Probenmaterialien. Die Dauerversuche wurden in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (pH = 3,5) bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h durchgeführt. Zusätzlich sind die Stromdichterraten angegeben.

Hinsichtlich der Ausführungen aus Kapitel 2.2.1 korrelieren erhöhte Stromdichtewerte mit einer erhöhten Korrosion des Materials, sodass festzuhalten ist, dass die Korrosion umso geringer ist, je niedriger die Stromdichte verläuft. Dabei zeigt Titan unter den gemessenen Materialien den geringsten Stromdichte-Verlauf an, was zugleich mit einer niedrigen Eisen-

und Nickelmassen-Emission, siehe Abbildung 5.8 C, korreliert. Die gemessene Stromdichte kann im Fall von Titan einzig der Korrosionsreaktion zugeordnet werden, da Titan als Ventilmaterial im transpassiven Bereich keinen Sauerstoff auf der Oberfläche entwickelt. Bei der konventionell galvanischen Goldbeschichtung dehnt sich die Anpassungsphase bis etwa zur 15 h aus, bevor ein konstanter Stromdichte-Verlauf zu erkennen ist. Als Ursache wird der kontinuierliche Eintrag von Nickelionen aus der Nickel-Strike Schicht in den Elektrolyten betrachtet, der ein rasches Anpassen an die Elektrolytumgebung verhindert. Die relativ dicke Goldschicht (ca. 3 μm) verhindert den Kontakt des Elektrolyten zum Substratmaterial 1.4404 und führt vergleichsweise zu den weiteren untersuchten Materialien zu einem niedrigen Stromdichte-Verlauf. Die Goldbeschichtung, die mittels PVD-Verfahren aufgetragen wurde, zeigt ein abweichendes Verhalten zur galvanischen Goldbeschichtung, da sie mit einer erhöhten Stromdichte um etwa $15,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (bei 15 h) verläuft. Begründet wird diese Entwicklung mit der dünneren Goldschicht von etwa 20 nm, die um den Faktor 150 geringer ist als die galvanische Goldbeschichtung. Aufgrund der geringen Schichtdicke ist es wahrscheinlicher, dass Substratbereiche unvollständig beschichtet sind, wodurch kein ausreichender Schutz vor dem Elektrolytkontakt geboten wird, was sich durch einen erhöhten Stromdichte-Verlauf äußert. Allerdings liegt aufgrund der geringen Metallionen-Emission eine kurze Anpassungsphase vergleichsweise zur galvanischen Goldbeschichtung vor. Die Stromdichte des unbeschichteten Edelstahl 1.4404 verläuft bereits nach ca. 3,5 min bei etwa $51,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ konstant, siehe Abbildung 5.8. Vergleichsweise zu Titan als unbeschichtetes Bipolarplattenmaterial zeigt der Edelstahl mit $50,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (bei 24 h) eine um den Faktor 16 erhöhte Stromdichte, was ebenfalls mit einer erhöhten Metallionen-Emission korreliert, siehe dazu Abbildung 5.7 A und C.

Während der gesamten Versuchsdauer stellt sich im Fall der Nickelbasis-Legierung 2.4856 kein konstanter Stromdichtewert ein, was auf die erhöhte Metallionen-Emission zurückzuführen ist. Dementsprechend ist beim 2.4856 nach 24 h der höchste Stromdichte-Verlauf mit $69,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu erkennen und zeigt mit $14.847 \mu\text{g}$ die zugleich höchste emittierte Gesamtmetallmasse an, siehe Abbildung 5.8 D.

Hinsichtlich der Eingruppierung zum Korrosionsbestreben stellen Titan und die Nickelbasis-Legierung 2.4856 zwei entgegengesetzte Extreme dar. Anhand ihrer Stromdichte-Verläufe kann, im Hinblick auf ihre Metallionen-Emissionen, abgeleitet werden, dass im Falle von abnehmenden beziehungsweise konstant verlaufenden Stromdichten das Wachstum und die Stabilisierung von Passivierungsschichten gegeben ist. Demgegenüber verweist ein Anstieg der Stromdichte auf eine erhöhte Emission von Metallionen hin.

5.3 Kontaktwiderstandsmessungen

5.3.1 Leermessung und Formfaktor der Bipolarplatte

Zur Messung des Kontaktwiderstandes des verwendeten Bipolarplattendesigns sind Anpassungen an die Flowfield Struktur erforderlich. Aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 geht hervor, dass zur Ermittlung des Kontaktwiderstandes der Probe der Anteil des ohmschen System Widerstandes R_{Sys} , insbesondere der Eigenwiderstand des kontaktierenden Kohlenstofffließes, zu eliminieren ist. Die Ermittlung des Kontaktwiderstandes von Flowfield Proben gestaltet sich komplexer, da ihre elektrische Kontaktfläche aufgrund der Strukturverformung kleiner als ihre geometrische Fläche ist. Bezogen auf die Unterseite der Rundzellenbipolarplatte besteht ein Verhältnis von 2,28 zu $10,18 \text{ cm}^2$ zwischen der elektrischen und der geometrischen Fläche. Dies hat zur Folge, dass bei einer Leermessung mit Nutzung eines $10,18 \text{ cm}^2$ großen Kohlenstofffließes abweichende Widerstandswerte erhalten werden, wenn die tatsächliche elektrische Fläche um den Faktor 4,5 geringer ist. Die Vorgehensweise zur Ermittlung des Systemwiderstands bezogen auf die elektrischen Flächen der Bipolarplatte ist im Anhang unter 10.5.3 beschrieben.

Die Kontaktwiderstände zur Leermessung der Ober- und Unterseite der Rundzellenbipolarplatte sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Fehlerabweichung wurde mit 10 % abgeschätzt, da die Werte nicht mehrfach gemessen, sondern aus dem Diagramm extrapoliert wurden. Die geometrische Anpressfläche beträgt $3,34 \pm 0,12 \text{ cm}^2$. Die typische Flächenpressung, der im Kapitel 6 genutzten PEM-Elektrolysezellen, liegt im Bereich von etwa $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabelle 5.2: Kontaktwiderstände der Leermessung für die Ober- ($4,40 \text{ cm}^2$) und Unterseite ($2,28 \text{ cm}^2$) der Rundzellenbipolarplatte.

Flächenpressung [$\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Kontaktwiderstand _{Unterseite} [$\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$]	Kontaktwiderstand _{Oberseite} [$\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$]
150 ± 30	$2,82 \pm 0,28$	$4,08 \pm 0,41$
299 ± 32	$2,16 \pm 0,22$	$3,03 \pm 0,30$
449 ± 34	$1,72 \pm 0,17$	$2,44 \pm 0,24$
599 ± 37	$1,51 \pm 0,15$	$2,18 \pm 0,22$
749 ± 40	$1,39 \pm 0,14$	$2,04 \pm 0,20$
898 ± 44	$1,32 \pm 0,13$	$1,98 \pm 0,20$

Die ermittelten Kontaktwiderstände der Leermessung aus Tabelle 5.2 werden im weiteren Verlauf der Arbeit als Systemwiderstand betrachtet und von den gemessenen Proben entsprechend subtrahiert.

Zur Messung des Kontaktwiderstands der Bipolarplatte wird neben dem Widerstandswert ebenso die elektrische Bezugsfläche als Messgröße benötigt. Bei Messungen flacher Proben wird der Kontaktwiderstand einer Probenseite ermittelt, indem der Systemwiderstand vom Gesamtwiderstand subtrahiert und das Ergebnis durch zwei dividiert wird, da zwei gleich große Kontaktflächen (Ober- und Unterseite) vorliegen. Dieser Fall ist schematisch in Abbildung 5.22 A gezeigt. Dadurch kann beiden Probenseiten ein gleich großer Kontaktwiderstandswert zugeordnet werden. Seitenspezifische Änderungen des Kontaktwiderstandes werden dabei nicht berücksichtigt. Allerdings kann unter der Annahme, dass die passive Seite unverändert bleibt, eine gemessene Änderung des Kontaktwiderstandes im Vorher-/Nachher-Vergleich der aktiven Probenseite zugeordnet werden.

Dieses Konzept ist nur teilweise auf Proben mit Flowfield-Strukturen anwendbar, da beidseitig unterschiedliche Flächen vorhanden sind. Dargestellt ist dieser Fall in Abbildung 5.22 B. Aufgrund der unterschiedlichen Flächen kann der Kontaktwiderstand nicht als halber Wert betrachtet werden. Zudem besteht die eigentliche Aufgabe darin, die tatsächlich vorhandene elektrische Fläche zu ermitteln, da auf beiden Bipolarplattenseiten „elektrische Totflächen“ vorhanden sind, die am Betrag des Kontaktwiderstandes unbeteiligt sind. Diese „elektrischen Totflächen“ sind in Abbildung 5.22 C gezeigt und resultieren aus den für die Messung nicht zur Verfügung stehenden Kanalfächern.

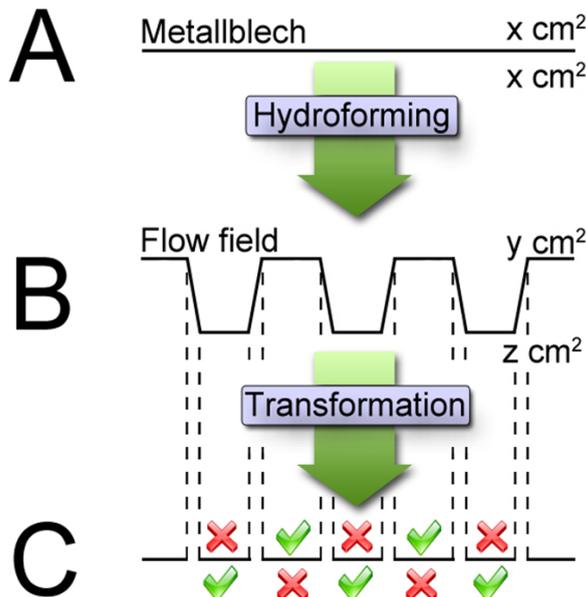


Abbildung 5.22: Konzeptentwicklung zur Ermittlung der tatsächlichen elektrischen Fläche.

Die schematische Darstellung unter Punkt C entspricht einer gedanklichen Transformation der einzelnen Stirnflächen zu einer Reihenanordnung. Die fehlenden Teilabschnitte entsprechen den Kanalfanken. Die mit dem „Häkchen“ und dem „X“ markierten Abschnitte zeigen, welche Bereiche in den Kontaktwiderstandswert einfließen. Folglich entspricht die gesuchte Gesamtfläche nicht der Summe aus beiden Teilflächen.

Durch die Annahme, dass die Summe der einzelnen Teilkontaktwiderstände den Gesamtkontaktwiderstand der Probe ergibt, kann die elektrische Gesamtkontaktfläche mithilfe der Gleichung 5.4 ermittelt werden.

$$R_G \cdot A_G = R_1 \cdot A_1 + R_2 \cdot A_2 \quad 5.4$$

R_G : Ohmscher Gesamtwiderstand, Ω

A_G : Elektrische Gesamtkontaktfläche, cm^2

$R_{1,2}$: Ohmscher Teilwiderstand (1: exponierte Seite, 2: Rückseite), Ω

$A_{1,2}$: Elektrische Teilkontaktfläche (1: exponierte Seite, 2: Rückseite), cm^2

Das Einsetzen der empirisch ermittelten Werte aus Tabelle 5.3 in die Gleichung führt zur elektrischen Gesamtfläche. Die Berechnung erfolgt in Gleichung 5.5 und ist exemplarisch für eine Flächenpressung von $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ angegeben.

Tabelle 5.3: Widerstandswerte aus der Teil- und Gesamtkontaktwiderstandsmessung.

Flächenpressung [$\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$R_{\text{Oberseite}}$ [$\text{m}\Omega$]	$R_{\text{Unterseite}}$ [$\text{m}\Omega$]	R_{Gesamt} [$\text{m}\Omega$]
150 ± 30	$11,68 \pm 0,64$	$7,32 \pm 0,77$	$19,34 \pm 1,17$
299 ± 32	$9,01 \pm 0,36$	$5,83 \pm 0,47$	$15,58 \pm 0,83$
449 ± 34	$7,27 \pm 0,12$	$4,39 \pm 0,29$	$12,59 \pm 0,35$
599 ± 37	$5,66 \pm 0,08$	$3,17 \pm 0,15$	$10,04 \pm 0,25$
749 ± 40	$4,19 \pm 0,03$	$2,57 \pm 0,12$	$8,38 \pm 0,06$
898 ± 44	$3,35 \pm 0,11$	$2,07 \pm 0,11$	$7,37 \pm 0,23$

$$A_G = \frac{R_1 \cdot A_1 + R_2 \cdot A_2}{R_G}$$

$$= \frac{11,68 \text{ m}\Omega \cdot 4,40 \text{ cm}^2 + 7,32 \text{ m}\Omega \cdot 2,28 \text{ cm}^2}{19,34 \text{ m}\Omega} = 3,52 \text{ cm}^2 \text{ bei } 150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$$

R_G : $19,34 \text{ m}\Omega$ (gemessener Widerstandswert bei $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$)

A_G : Elektrische Gesamtfläche (unbekannt), cm^2

$R_{1,2}$: **1:** $11,68 \text{ m}\Omega$ | **2:** $7,32 \text{ m}\Omega$ (gemessene Widerstandswerte bei $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$)

$A_{1,2}$: **1:** $4,40 \text{ cm}^2$ | **2:** $2,28 \text{ cm}^2$ (Teilflächen)

5.5

Bei einer Flächenpressung von $150 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ wurde eine elektrische Gesamtfläche von $3,52 \text{ cm}^2$ ermittelt. Mithilfe dieser Flächenangabe und den ermittelten Gesamtwiderstandswerten aus Tabelle 5.3 wurde der Gesamtkontaktwiderstand in Abhängigkeit der Flächenpressung berechnet und ist als schwarze Kurve in Abbildung 5.23 dargestellt.

In Abbildung 5.23 sind die Teil- sowie der Gesamtkontaktwiderstand der Messung vom Edelstahl 1.4404 zu sehen. Die orange und rote Kurve zeigen den Teilkontaktwiderstand der Ober- und Unterseite der Bipolarplatte. Beide Widerstandsverläufe wurden mit der einseitigen Kontaktwiderstandsmessung erfasst, die in Abbildung 3.10 dargestellt ist. Die schwarze Kurve entspricht der Gesamtmessung beider Bipolarplattenseiten und wurde mit der beidseitigen Kontaktwiderstandsmessung aus Abbildung 3.9 ermittelt. Die Bezugsfläche entspricht der Kontaktfläche von $3,52 \text{ cm}^2$.

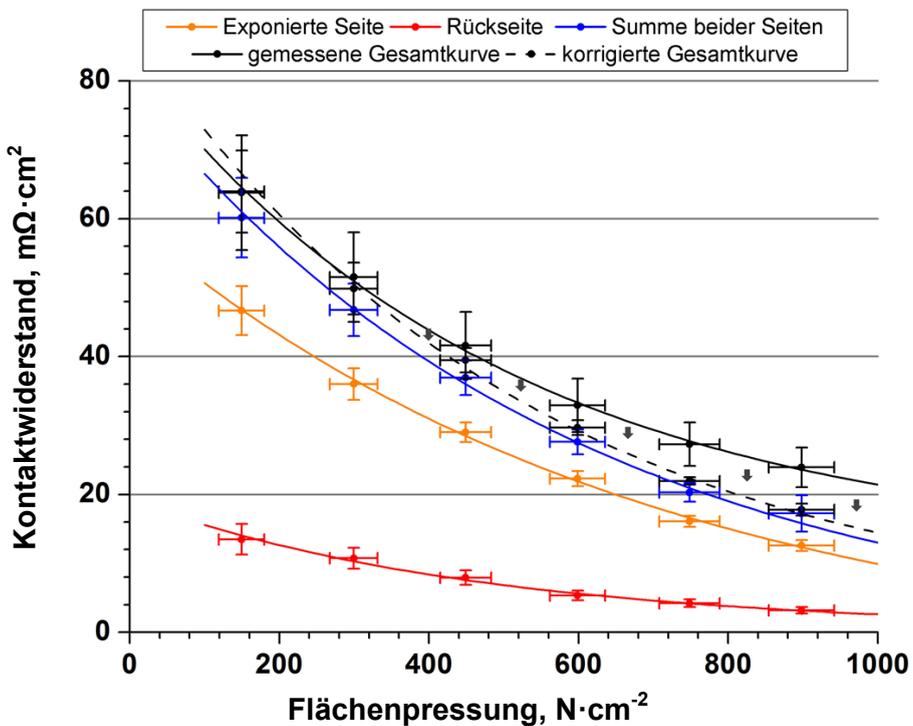


Abbildung 5.23: Einseitige und beidseitige Messung des Kontaktwiderstandes einer 1.4404 Rundzellenbipolarplatte im aktiven Zellbereich. Der rote und orange Verlauf sind das Ergebnis einseitiger Messungen. Die Addition beider Verläufe führt zur blauen Kurve. Die schwarzen Kurven stellen die gemessene beziehungsweise korrigierte Gesamtkurve dar, die beidseitig ermittelt wurden.

Die blaue Kurve stellt die Summenkurve aus den Teilkontaktwiderständen der beiden einseitigen Messungen dar. Im direkten Vergleich der gemessenen Gesamtkurve zur rechnerisch ermittelten Summenkurve wird deutlich, dass beide Kurven nicht deckungsgleich, jedoch innerhalb ihrer Fehlergrenzen zumindest im Bereich kleiner Flächenpressungen übereinstimmen. In dieser Hinsicht kann die Beziehung aus Gleichung 5.4 als zutreffend betrachtet werden, da die ermittelte elektrische Gesamtfläche in guter Näherung den Verlauf der Summenkurve widerspiegelt. Allerdings divergieren die Werte der Summen- und der gemessenen Gesamtkurve bei hohen Flächenpressungen, sodass dort keine Übereinstimmung im Fehlerbereich gegeben ist. Eine denkbare Erklärung für diesen Verlauf ist durch die elastische Verformung des Flowfields bei hohen Flächenpressungen begründet. Folglich ändert sich die elektrische Gesamtfläche, sodass die Kontaktwiderstandswerte im Bereich hoher Flächenpressung mit größeren Abweichungen behaftet sind. Dieser Sachverhalt kann rechnerisch durch die wiederholte Ermittlung der elektrischen Gesamtfläche nach Gleichung 5.5 mit den Widerstandswerten zu den übrigen Flächenpressungen aus Tabelle 5.3 erfolgen. Die Berechnung zeigt, dass mit steigender Flächenpressung die elektrische Gesamtfläche minimiert wird. Der Verlauf ist in Abbildung 5.24 gezeigt.

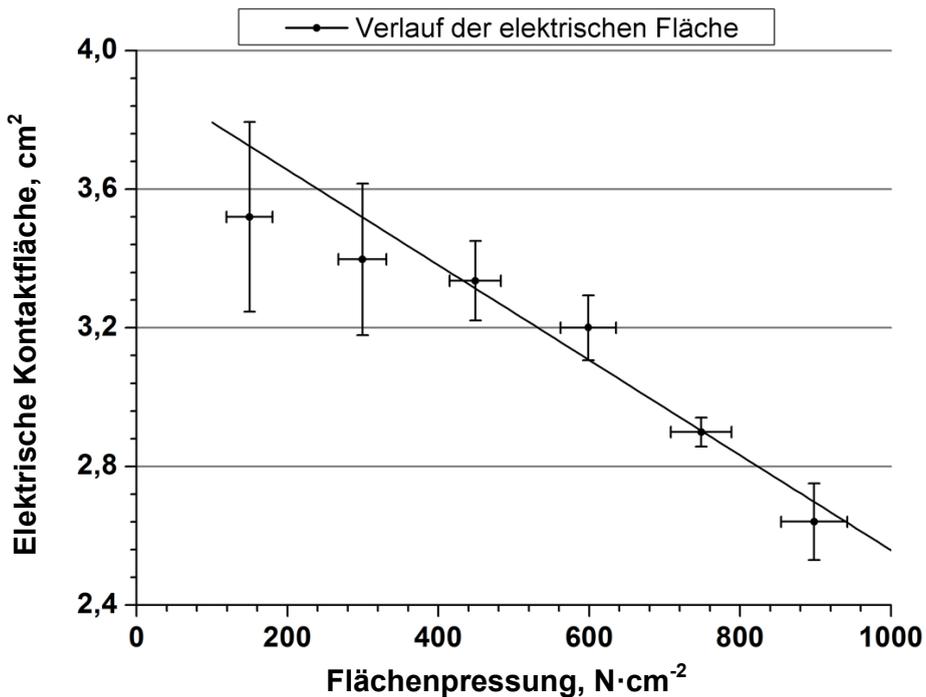


Abbildung 5.24: Rechnerisch ermittelte Änderung der elektrischen Kontaktfläche aus den erfassten Widerstandswerten bei zunehmender Flächenpressung.

Die Anpassung der gemessenen Gesamtkurve mit den minimierten elektrischen Gesamtflächen führt zu einer Annäherung an die blaue Summenkurve und ist durch die schwarze gestrichelte Kurve in Abbildung 5.23 dargestellt. Insbesondere im Bereich hoher Flächenpressung konvergiert die korrigierte Gesamtkurve mit der blauen Summenkurve.

Die erarbeiteten Erkenntnisse in diesem Abschnitt zeigen, dass die Kontaktwiderstände der Teilmessungen in Summe zum Gesamtkontaktwiderstand der Bipolarplatte führen. Die strukturelle Eigenheit der Bipolarplatte ist dabei zu berücksichtigen, um benötigte Größen, wie die elektrische Gesamtfläche ermitteln zu können. Dieser Zusammenhang ist hilfreich, um beispielsweise bekannte passive Teilkontaktwiderstände, die nicht an der Elektrolyse-Reaktion beteiligt sind, vom Gesamtkontaktwiderstand numerisch zu eliminieren. Dies ist insbesondere für die Proben aus den Untersuchungen zu Kapitel 6 erforderlich. Die Kontaktwiderstandsmessungen im weiteren Verlauf der Arbeit wurden unter Berücksichtigung der erhaltenen Erkenntnisse aufbereitet und diskutiert. Die ausführliche Vorgehensweise zur Aufbereitung der Messdaten ist im Anhang unter Kapitel 10.5.3 gegeben.

5.3.2 Kontaktwiderstände der Proben

Bei den nachfolgenden Messungen handelt es sich um einseitige Messungen der Probenmaterialien aus den Dauerversuchen aus Abschnitt 5.2. In Abbildung 5.25 sind die Kontaktwiderstände der Substratmaterialien 1.4404, 1.4301, Titan und 2.4856 zu variierenden Flächenpressungen im Vorher-/ Nachher-Vergleich gezeigt. Die dargestellten Kurven entsprechen den Kontaktwiderstandsentwicklungen vor (schwarz) und nach (rot) der Versuchsdurchführung. Die blauen Verläufe entsprechen der relativen Änderung zwischen der Vorher- und Nachermessung.

Im Ausgangszustand unterscheiden sich die Kontaktwiderstände der Edelstähle 1.4404 (A) und 1.4301 (B) kaum voneinander, da die Zusammensetzung ihrer Legierung ähnlich ist. Dabei besitzt Edelstahl eine elektrische Leitfähigkeit von $1,39 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ und liegt zwischen Titan und der Nickelbasis-Legierung 2.4856 die mit $1,81 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ und $7,75 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ angegeben sind [125]. Im Hinblick der Leitfähigkeitswerte wird jedoch deutlich, dass die Nickelbasis-Legierung 2.4856 im Ausgangszustand die geringsten Kontaktwiderstandswerte aufweist, obwohl sie eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit besitzt. Daraus folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit als intrinsische Größe keinen nennenswerten Einfluss auf den Kontaktwiderstand nimmt, sondern vielmehr durch die Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit bestimmt wird. Die Änderungskurven aus Teilabbildungen A und B zeigen im direkten Vergleich, dass der Edelstahl 1.4301 unter gleichen Versuchsbedingungen zu höheren Kontakt-

widerständen führt. Der Vergleich erfolgt bei einer Flächenpressung von $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ und zeigt, dass im Fall von 1.4301 der Kontaktwiderstand um etwa 614 % zunimmt, wohingegen der 1.4404 mit ca. 188 % ansteigt.

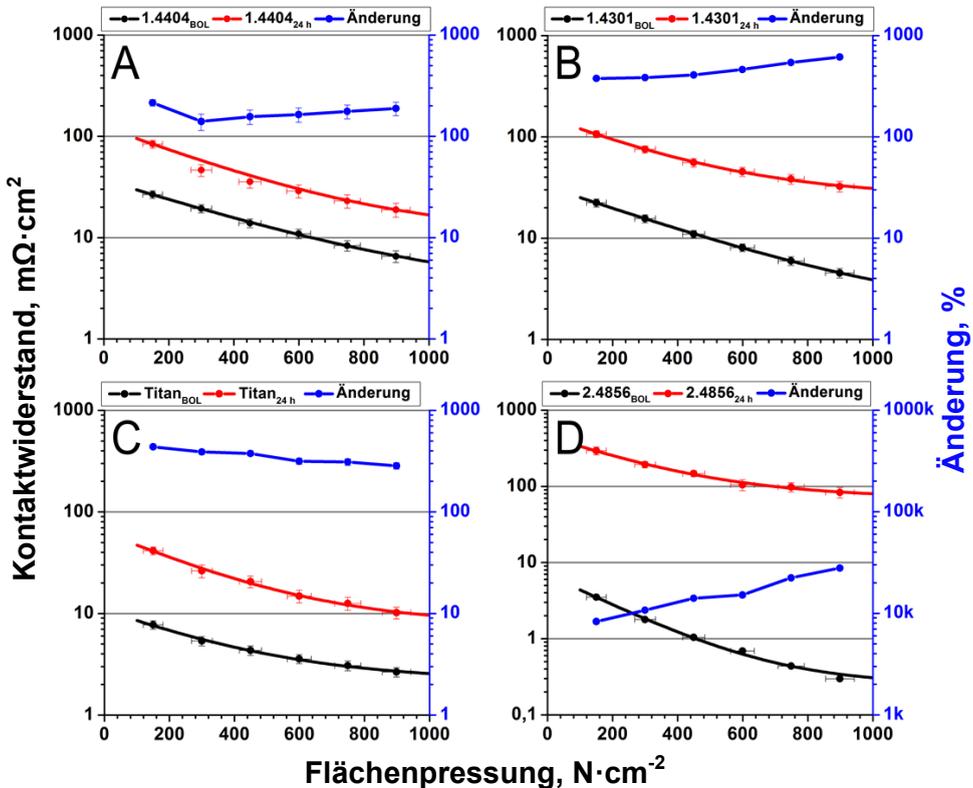


Abbildung 5.25: Dargestellt sind die Vorher- (schwarz) und Nachhermessung (rot) zum Kontaktwiderstand der in den Dauerversuchen untersuchten Bipolarplattenmaterialien. Die relative Änderung der Vorher-/ Nachhermessung ist auf der rechten Ordinate gegeben. Die Dauerversuche wurden in einer $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ($\text{pH} = 3,5$) bei 2 V_{RHE} und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h geführt. Die Teilabbildung D zeigt eine abweichende Skalierung. [A: 1.4404 B: 1.4301 C: Titan D: 2.4856].

Titan (C) zeigt als Standardmaterial nach der Versuchsdurchführung eine moderate Erhöhung des Kontaktwiderstandes um ca. 284 % bei $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Nickelbasis-Legierung 2.4856 (D) wurde bei der Messung im Ausgangszustand mit sehr geringen Kontaktwiderständen wahrgenommen. Aufgrund der flächendeckenden Oxidschicht, die mittels EDX nachgewiesen wurde, ist der Kontaktwiderstand enorm angestiegen. Dies wird vor allem durch die Änderung (rechte Ordinate) bewusst. Zwischen der prozentualen Änderung des

Kontaktwiderstandes und der Zunahme des atomaren Sauerstoffanteils auf der Oberfläche besteht insofern ein Zusammenhang, als dass die Reihenfolge der Kontaktwiderstände mit $1.4404 < \text{Titan} < 2.4856$ zunimmt und mit dem Anstieg des Sauerstoffgehalts in gleicher Reihenfolge $1.4404 (3\%) < \text{Titan} (42\%) < 2.4856 (60\%)$ übereinstimmt. Daraus wird deutlich, dass der Zuwachs der Passivierungsschicht mit dem Anstieg des Kontaktwiderstandes einhergeht. Die gold- und titannitrid-beschichtete Edelstahlprobe konnte nicht analog in die Darstellungen unter Abbildung 5.25 überführt werden. Die Begründung ist durch die sehr geringen Kontaktwiderständen beider Materialien gegeben, die nach Subtraktion des Systemwiderstands zu negativen Widerstandswerten führen, was physikalisch unmöglich ist. Jedoch konnte über eine Vorher-/ Nachhermessung die Änderung des Kontaktwiderstandes zwischen dem Ausgangs- und Endzustand der Probe ermittelt werden, deren Entwicklungen in die Abbildung 5.26 eingebracht werden konnten.

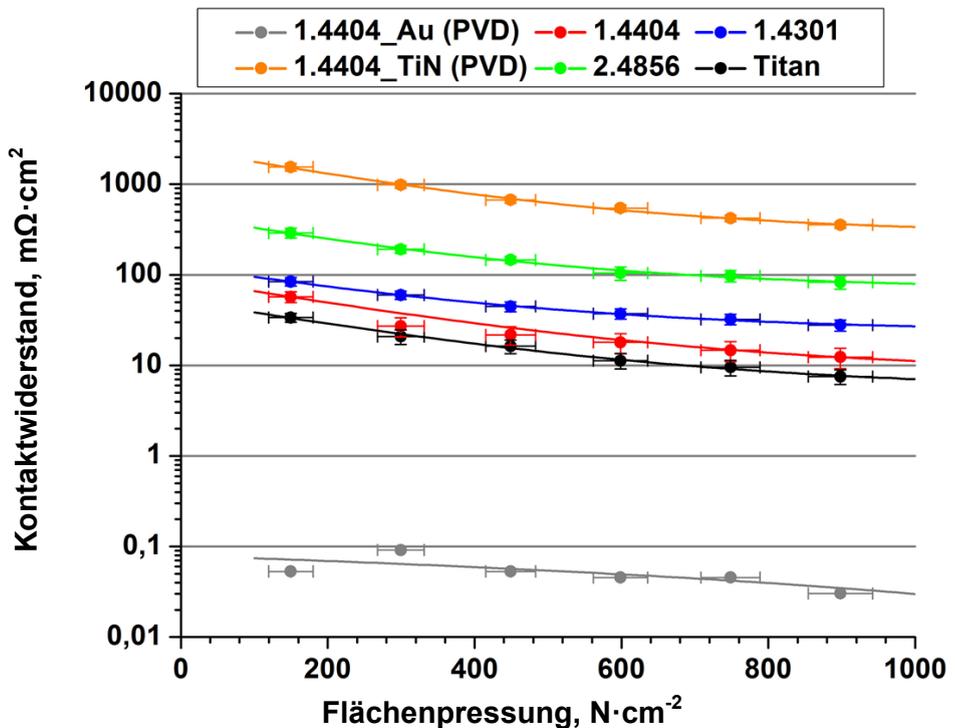


Abbildung 5.26: Zusammenfassung der Kontaktwiderstandsänderung verschiedener Materialien nach den 24-stündigen Dauerversuchen in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 -Lösung ($\text{pH} = 3,5$) bei $2 V_{\text{RHE}}$ und 50°C . Dargestellt ist die absolute Zunahme des Kontaktwiderstandes nach dem Dauerversuch.

In Abbildung 5.26 sind alle untersuchten Materialienproben als Differenzwerte zwischen der Kontaktwiderstandsmessung des Ausgangs- und Endzustand zu sehen. Die Einheit ist ebenfalls in $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ angegeben und entspricht der tatsächlichen Zunahme des Kontaktwiderstandes durch den Versuchsverlauf. Daraus ist ersichtlich, dass die mit Gold beschichtete Edelstahlprobe durch den Versuchsdurchführung nahezu unverändert geblieben ist und die niedrigste Entwicklung aufzeigt. Dagegen führte die Überführung von Titanitrid zu Titandioxid zu einer enormen Erhöhung des Kontaktwiderstandes. Die Kontaktwiderstandsänderungen der Edelstähle 1.4404 und 1.4301 liegen beide oberhalb des Titan-Verlaufs, wobei der 1.4404 innerhalb seiner Fehlergrenzen im Bereich hoher Flächenpressung Überschneidungspunkte mit den Werten von Titan besitzt.

5.4 Fazit: Ergebnis der Dauerversuche in der Korrosionszelle

Den Untersuchungen in diesem Kapitel ging die Fragestellung voraus, unter welchen Versuchsbedingungen, insbesondere bei welchem pH-Wert der Elektrolytlösung, die Dauerversuche durchzuführen sind, um eine realistische Degradation des Bipolarplattenmaterials abzubilden. Für die Elektrolytnachbildung wurde eine pH-Wert Messung unter realen Betriebsbedingungen durchgeführt. In dieser Versuchsreihe wurde auf der Anodenseite innerhalb von 50 h ein pH-Wert von 3,5 ermittelt, der für die anschließenden Materialuntersuchungen als Worst-Case Belastungswert verwendet wurde. Eine aus dem pH-Verlauf abgeleitete Protoneneintragsrate, weist für diese Zeitspanne auf eine kontinuierliche Protonenabgabe an das anodische Betriebswasser hin. Die Rate entspricht $0,088 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Die Untersuchungen der Dauerversuche haben ergeben, dass unter den nachempfundenen Betriebsbedingungen der PEM-Elektrolyse ($0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung $\triangleq \text{pH} = 3,5$), die Korrosionsentwicklung der untersuchten Materialien einerseits durch die Emission von Metallionen geprägt ist und andererseits das Wachstum von Passivierungsschichten auf der Metalloberfläche gesteigert wird. Letzteres bewirkt eine Verschlechterung der elektrischen Leiteigenschaften. Die ermittelten Ergebnisse aus den Dauerversuchen zu den untersuchten Materialien sind in der Abbildung 5.27 noch einmal anschaulich gegenübergestellt.

Über das Netzdiagramm sind die Parameter Metallemission, Kontaktwiderstandsänderung, Stromdichte, und Stromdichterate gegeneinander bewertet, wobei auf der y-Achse die beiden Hauptparameter vertreten sind. Für die Beurteilung gelten die Werte umso geeigneter, je näher sie sich zum Netzmittelpunkt bewegen, woraus folgt, dass kleine Rauten die besten Probenmaterialien kennzeichnen. Mithilfe des Diagramms wird noch einmal deutlich, dass der Edelstahl 1.4404 im Vergleich zu den untersuchten Materialien durch moderate Massen-

Emissionen mit $2,51 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ und niedrigen Kontaktwiderstandsänderungen mit $12,3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ als Bipolarplattenmaterial überzeugt. Ein besseres Ergebnis wird über eine zusätzliche Goldbeschichtung, die nickelfrei über das PVD-Verfahren aufgetragen wird, erreicht. Auf diese Weise wird die Massen-Emissionen auf $1,48 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ reduziert und die Kontaktwiderstandsänderung drastisch auf $0,03 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ gesenkt.

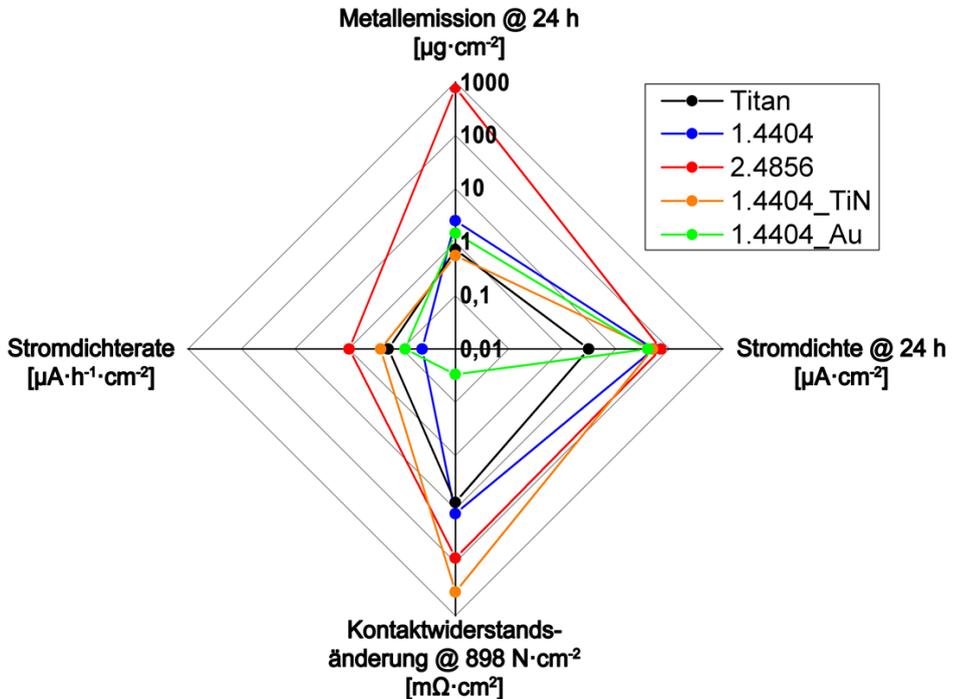


Abbildung 5.27: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Dauerversuchen der untersuchten Materialien anhand verschiedener Kriterien.

Die dargestellte Stromdichterate entspricht dem Betrag der aus Abbildung 5.21 ermittelten Steigungen, welche für den bevorzugten Fall einer geringen Korrosionsentwicklung gegen Null streben sollte. Es konnte hinreichend bewiesen werden, dass Werte oberhalb von null einen Metallionen-emittierenden und Werte unterhalb von null einen Passivierungsschicht-aufbauenden Effekt besitzen. Bei diesem dargestellten Parameter bewegt sich Titan im Mittelfeld mit $0,18 \mu\text{A}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, wohingegen der goldbeschichtete Edelstahl einen niedrigeren Wert mit $0,09 \mu\text{A}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufweist.

Die über das PVD-Verfahren aufgebrachte Titanitrid-Beschichtung ist unter den durchgeführten Versuchsbedingungen unbeständig, da sie auf der Oberfläche zu Titanoxid reagiert und somit die höchste Kontaktwiderstandsänderung mit $357,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ bewirkt. Die Nickel-

basis-Legierung 2.4856 hat sich unter den Versuchsbedingungen in allen vier Parametern drastisch verschlechtert, allen voran ist die enorme Massen-Emission von $786,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu nennen.

Die nachfolgenden Erkenntnisse wurden in diesem Kapitel ermittelt und können für die Langzeitversuche in realen PEM-Elektrolysezellen im Folgekapitel angewandt werden:

- Nickelhaltige Materialien, insbesondere die Nickelbasis-Legierung, führen aufgrund ihrer Unbeständigkeit zu erhöhten Emissionen von Nickel-Ionen. Folglich werden diese Materialien nicht für den Einsatz in der PEM-Elektrolyse empfohlen.
- Die Goldbeschichtung hat sich hinsichtlich einer reduzierten Massen-Emission des Substratmaterials 1.4404, vergleichsweise zur unbeschichteten Variante, bewährt. Zudem blieb unter den getesteten Bedingungen der Kontaktwiderstand praktisch unverändert, sodass es unter realen Betriebs-Bedingungen im Langzeitversuch zu erproben ist.

6 Degradation des Bipolarplattenmaterials im PEM-Elektrolysebetrieb

Auf Grundlage der Erkenntnisse aus den Dauerversuchen in der Korrosionszelle des vorherigen Kapitels wurden Einzelzellmessungen der PEM-Elektrolyse, insbesondere mit dem Edelstahl 1.4404 als bevorzugtes Bipolarplattenmaterial, durchgeführt. Die Versuche wurden als Langzeitversuche mit einer Laufzeit von 500 h ausgelegt, um das Korrosionsverhalten hinsichtlich der Metallionen-Emission und der Kontaktwiderstandsänderung der Bipolarplatte zu erfassen. In Abschnitt 6.1 wird die Extraktion und Erfassung der Metallionen im Wasserkreislauf des Elektrolyse-Systems sowie in angereicherter Form aus der MEA und dem IAM diskutiert. Im nachfolgenden Abschnitt 6.2 werden die Auswirkungen des Elektrolysebetriebs auf die Kontaktwiderstandsentwicklung besprochen. Der Stromverlauf der betrachteten Versuche sowie die Auswertung der Ui-Kurven erfolgen in Abschnitt 6.3. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse wird letztlich in Abschnitt 6.4 gegeben.

6.1 Metallionen-Emissionen im Elektrolyse-System

Die Erfassung der Metallionen-Emission des Bipolarplattenmaterials kann an vier Stellen innerhalb des Elektrolyse-Systems erfolgen, siehe Abbildung 6.1.

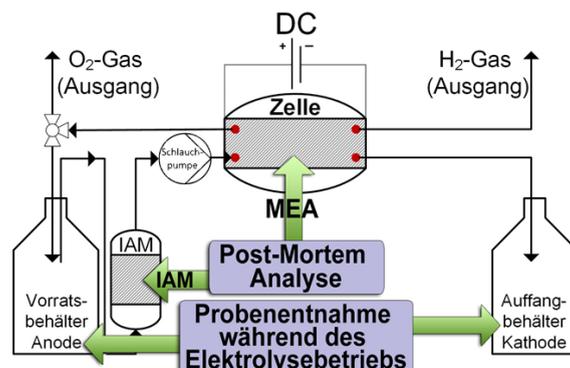


Abbildung 6.1: Mögliche Entnahmestellen zur Erfassung der Metallionenkonzentration im Elektrolyse-System. Die Analyse während des Elektrolysebetriebs erfolgt durch Probenentnahme aus dem anodischen Vorrats- und dem kathodischen Auffangbehälter. Die Extraktion des IAM und der MEA werden nach Versuchsende durchgeführt.

Für die Untersuchung wurden Wasserproben aus den Wasserbehältern der Anoden- und Kathodenseite während des Elektrolysebetriebs entnommen und analysiert. Nach Beendigung des Versuchs wurden die MEA und das IAM einer Extraktionsprozedur unterzogen, um die sorbierten Metallionen, die während des Versuches in den Ionensorbierern (IAM und MEA) aufgenommen wurden, in Lösung zu bringen. Die verwendete Extraktionsprozedur wurde am IEK-3 des Forschungszentrum Jülich ausgearbeitet [126]. Zu diesem Zweck wurden zu Beginn Membranstücke sowie das Ionenaustauschermaterial mit einer definierten Metallionenlösung „beladen“. Die Metallionen-Lösung enthielt die Elemente Eisen, Chrom und Nickel, die als typische Legierungsbestandteile im Edelstahlmaterial der Bipolarplatte enthalten sind. Eine Zusammenfassung zur Entwicklung der Extraktionsprozedur wird im Anhang unter 10.6.1 vorgestellt.

Das IAM wurde drei Extraktionsschritten unterzogen, wobei bereits 96 % des Chrom- und etwa 99 % des Eisen- und Nickelanteils nach dem ersten Extraktionsschritt (2 h) wieder gewonnen werden konnten. Im Fall der MEA wurden nach zwei Extraktionsschritten (16 h und 24 h) etwa 98 % Eisen, 95 % Chrom und 97 % Nickel (Fehleruntergrenze) der zuvor beladenen Metallmasse ermittelt. Mithilfe der Extraktionsprozedur wurden die sorbierten Metallionen aus der MEA und dem IAM nach Beendigung der Langzeitversuche extrahiert.

Aus Abbildung 6.2 ist jedoch ersichtlich, dass das Membranmaterial, die MEA und das IAM bereits vor der Versuchsdurchführung durch geringe Metallverunreinigungen belastet sind.

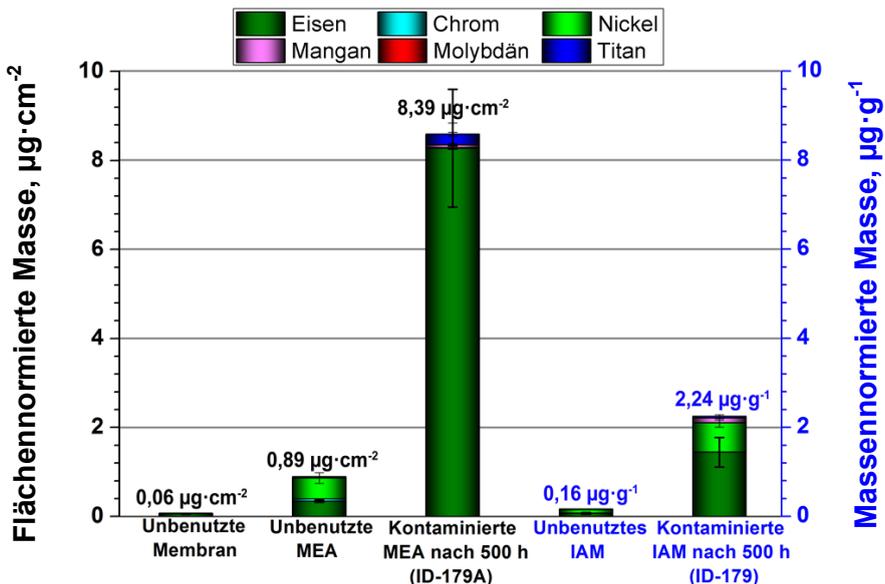


Abbildung 6.2: Metallverunreinigung von Membran, MEA und dem IAM im Ausgangszustand und nach Verwendung im Langzeittest von 500 h. Die Zahlenwerte entsprechen der extrahierten Gesamtmetallmasse.

Für den Vergleich wurden die extrahierten Metallmassen der Membran und MEA flächennormiert. Beim IAM erfolgte eine Normierung über die Masse des IAM. Dabei sind die Einheiten in $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ beziehungsweise $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dargestellt. Die flächennormierten Metallmassen aus der MEA-Extraktion sind der linken Ordinate zugeordnet während die massennormierten Metallmassen des IAM durch die rechte Ordinate repräsentiert werden. Die angegebenen Zahlenwerte oberhalb der Säulen entsprechen der aufgenommenen Gesamtmetallmasse. Die Werte in der Abbildung 6.2 verdeutlichen, dass das Membranmaterial als Hauptkomponente der MEA in unbenutzter Form nicht metallfrei, sondern geringe Verunreinigungen von etwa $0,06 \pm 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ enthält. Diese können auf den Einschluss von Metallpartikel während des Polymerisationsprozesses bei der Herstellung von Nafion eingeschleppt worden sein. Weiterhin wurden erhöhte Metallmassenwerte im aktiven Bereich der unbenutzten MEA festgestellt, die mit $0,89 \pm 0,14 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ anzugeben sind und hauptsächlich aus Eisen- und Nickelverunreinigungen bestehen. Die ermittelten Werte entstammen der Extraktion des aktiven MEA-Bereichs, der zuvor mithilfe einer Glasschere von der restlichen MEA entfernt und zur Extraktion mit halbkonzentrierter Salpetersäure-Lösung behandelt wurde. Der angegebene Gesamtmassenwert entspricht dem Mittelwert aus mehreren Extraktionsvorgängen unbenutzter MEAs und ist auf die Metallverunreinigung des Katalysatormaterials (Hispec 9100) zurückzuführen. Dieses enthält nach Angabe des Herstellers Spuren von Eisen- und Nickelverunreinigung [127]. In gleicher Weise wurde durch Extraktion mit 12 %iger Salpetersäure-Lösung im unbenutzten IAM eine Gesamtmetallverunreinigung von $0,16 \pm 0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ festgestellt. Die Gesamtmassenwerte der unbenutzten MEA und IAM werden im weiteren Verlauf des Kapitels als Ausgangswerte betrachtet und von der im Elektrolysebetrieb befindlichen MEA und IAM subtrahiert, sodass die Nettometallzunahme erfasst werden kann. Im mittleren Teil der Abbildung 6.2 ist die Nettometallmasse aus der Extraktion des aktiven Bereichs einer gelaufenen MEA nach 500 h im Elektrolysebetrieb dargestellt. In dieser Versuchsdurchführung wurde unbeschichteter Edelstahl 1.4404 als Bipolarplattenmaterial eingesetzt. Die MEA zeigt eine erhebliche Zunahme der normierten Gesamtmetallmasse von $8,39 \pm 1,95 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ an, die aus der Metallionen-Emission des Bipolarplattenmaterial stammt. Dabei wurde hauptsächlich Eisen mit einem Gehalt von $8,26 \pm 1,32 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ festgestellt.

In Abbildung 6.3 sind die Extraktionsergebnisse der aktiven MEA-Fläche aus verschiedenen Untersuchungen nach 500 h im Elektrolysebetrieb als Massenwert dargestellt. Bei den eingesetzten Bipolarplattenmaterialien der Versuche ID-184 und ID-185 handelt es sich um unbeschichtetes Titan und Edelstahl 1.4404. In den Versuchen ID-181 und ID-188 wurde dagegen mit Gold beschichteter 1.4404 eingesetzt und untersucht. Die Goldbeschichtung wurde nach einem neuartigen galvanischen Beschichtungsverfahren der Firma Umicore Galvanotechnik GmbH aus Schwäbisch Gmünd appliziert und ermöglichte den Verzicht der zu-

sätzlichen Nickel-Zwischenschicht, die bei Edelstählen gewöhnlich zur Verbesserung der Haftung benötigt wird. Das neuartige Beschichtungsverfahren ist vergleichsweise zur PVD-Applizierung wirtschaftlicher, da kostenintensive Prozessschritte, wie die Evakuierung der Beschichtungskammer wegfallen.

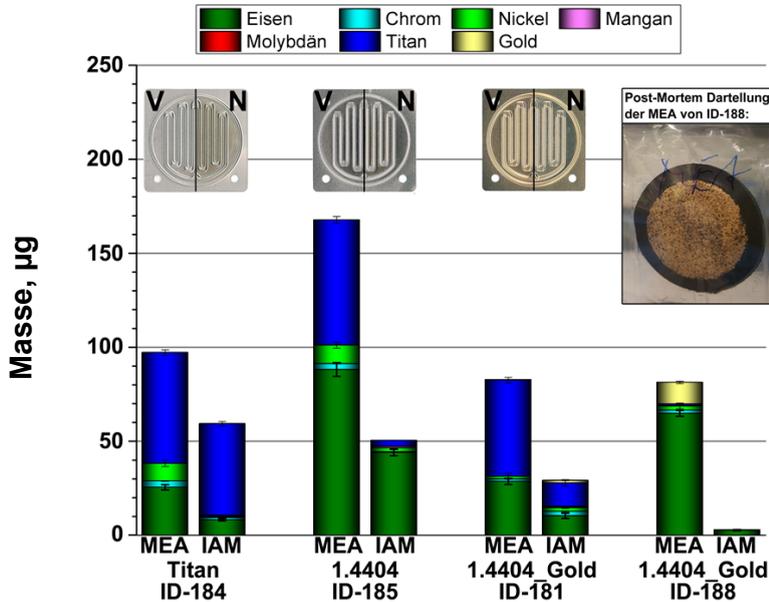


Abbildung 6.3: Extrahierte Nettometallmassen aus MEA und IAM von beschichteten und unbeschichteten Materialien nach 500 h im Elektrolysebetrieb bei einer konstanten Zellspannung von 2,0 V und 50 °C. Die Darstellung der Bipolarplatte zeigt den optischen Zustand im Vorher- (V)/ Nachhervergleich (N) an. Die dargestellte Titanmasse ist dem Stromkollektor zu zordnen (Erklärung siehe Text).

Aus den dargestellten Extraktionsergebnissen der Abbildung 6.3 ist zu erkennen, dass die aufgenommene Metallmasse in der MEA stets höher liegt, als im IAM. Dabei wird angenommen, dass bei der MEA die Metallionen-Sorption bevorzugt in der Membran stattfindet. Obwohl das IAM rechnerisch einen höheren Anteil möglicher Ionenaustauschplätze aufweist, zeigt das Extraktionsergebnis, dass die Sorption bevorzugt in der MEA beziehungsweise der Membran abläuft. Folglich zeigt die Membran eine höhere Metallionen-Affinität gegenüber den emittierten Metallionen der Bipolarplatte als das IAM.

Die Abschätzung der Ionenaustauschplätze erfolgt im Fall des IAM über die Totkapazität (H^+ -Form, in $eq \cdot L^{-1}$) und der Dichte des Lewatit TP 207. Die Totkapazität gibt die Anzahl der Aminodiessigsäuregruppen wieder, an denen ein Ionenaustausch stattfinden kann. Be-

zogen auf das Volumen des IAM wird die Anzahl in $\text{mol}\cdot\text{z}^{-1}$ (\triangleq eq) angegeben. Die in den Versuchen verwendete Lewatit-Masse von etwa 7,0 g entspricht einem Schüttvolumen von 5,9 mL. Unter der Vereinfachung, dass die gebundenen Metallionen 2-wertig sind, liegen $6,47\cdot 10^{-3}$ mol Aminoessigsäuregruppen (Ionenaustauschplätze) vor. Für eine Membranfläche von $12,57\text{ cm}^2$ (\varnothing 40 mm) ergibt sich mithilfe des Flächen- ($0,036\text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$) und Äquivalentgewichts ($1100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) für Nafion N117 ein Wert von etwa $4,11\cdot 10^{-4}$ mol Sulfonsäuregruppen (Ionenaustauschplätze). In Gleichung 6.1 sind beide Rechnungen zusammengestellt.

$$\text{IAM: } n_{\text{I}} = \frac{T_{\text{K}} \cdot V_{\text{IAM}}}{z} = 6,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol Aminoessigsäuregruppen}$$

$$\text{Membran: } n_{\text{I}} = \frac{A_{\text{F}} \cdot A_{\text{A}}}{\text{EQ}} = 4,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol Sulfonsäuregruppen}$$

6.1

- n_{I} : Anzahl Ionenaustauschplätze, mol
- T_{K} : Totalkapazität, $\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ (hier: $2,2\text{ eq}\cdot\text{L}^{-1}$ [96])
- V_{IAM} : Volumen des Ionenaustauschermaterials, L (hier: ca. $0,00588\text{ L}$)
- z : Anzahl der Ladung, dimensionslos (hier: 2 angenommen)
- A_{F} : Flächengewicht, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (hier: $0,036\text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ [128])
- A_{A} : Extrahierte aktive Zellfläche, cm^2 (hier: $12,57\text{ cm}^2$ [\varnothing = 40 mm])
- EQ: Äquivalentgewicht, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (hier: $1100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [129, S. 28])

An dieser Stelle bleibt jedoch ungeklärt, ob die bevorzugte Sorption innerhalb der MEA nicht durch die direkte Nähe zur Bipolarplatte begünstigt wird. Das vorhandene elektrische Spannungsfeld zwischen der Anoden- und Kathodenseite sowie der eintretende Waterdrag, stellen im Elektrolysebetrieb Faktoren dar, die den Transport der Metallionen in die MEA beeinflussen.

In Abbildung 6.4 ist hinsichtlich der Entwicklung der Metallionenkonzentration im anodischen und kathodischen Elektrodenraum die Nettozunahme der Metallmassen für die unbeschichteten Bipolarplatten aus dem Edelstahl 1.4404 bei 2,0 V im zeitlichen Verlauf von 500 h Betriebsstunden dargestellt. Die gemessenen Konzentrationsangaben aus der ICP-MS Messung wurden auf das zur Probenentnahme vorliegende Volumen bezogen und der Referenzwert (unbelastetes Reinstwasser) wurde subtrahiert. Die großen Fehlerbereiche resultieren aus der Transformation der erhaltenen Werte, die sich an der Nachweisgrenze befinden. Dabei wird die Nachweisgrenze in der Form „kleiner als ein Wert X ($< X\text{ }\mu\text{g/L}$)“ und ohne Fehlerwert ausgegeben. Dieser Wert entspricht dem äußersten Wert bis zu dem das Element gerade noch zuverlässig ermittelt werden konnte. Folglich ist diese Grenze mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, wobei der tatsächliche Wert mit größerer Wahrscheinlichkeit unterhalb dieses Grenzwertes zu finden ist. Um jedoch mit diesen Werten rechnen zu können, beispielsweise um die niedrigen Ausgangswerte der unbelasteten Wasserreferenz

subtrahieren zu können, wurden die erhaltenen Werte halbiert und mit einem gleichgroßen Fehler behaftet. Folglich wird der gesamte Wertebereich oberhalb von null bis zum Grenzwert in der Wertebetrachtung abgebildet. In direkter Konsequenz wachsen die Fehlerbereiche jedoch deutlich an.

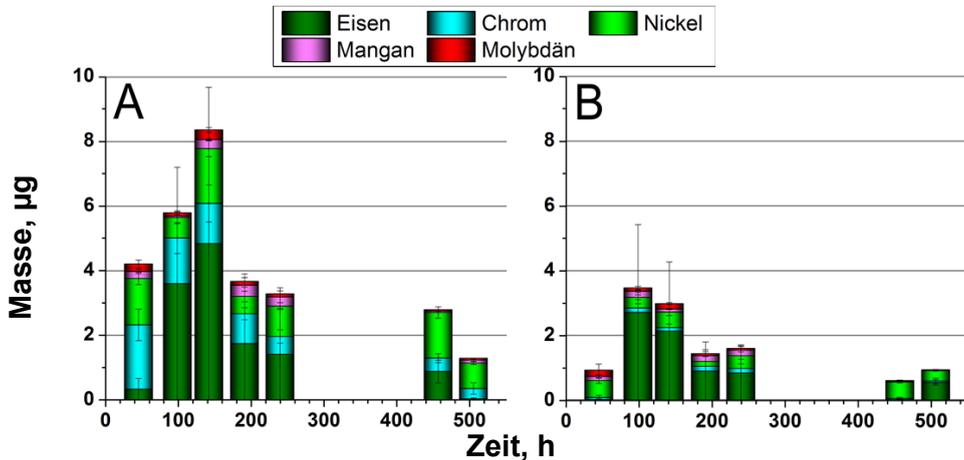


Abbildung 6.4: Zeitlicher Verlauf verschiedener Metallmassen im anodischen Vorratsbehälter (A) und dem kathodischen Auffangbehälter (B) des Versuchs ID-185 (Bipolarplatten aus Edelstahl 1.4404) bei 2,0V und 50°C über einen Versuchszeitraum von 500 h.

Die ermittelten Werte der Abbildung 6.4 sind als Momentaufnahme des im Wasserkreislauf vorliegenden Metallmassengehalts zu verstehen. Sie besitzen demnach einen deutlich niedrigeren Wert als die zum Versuchsende extrahierte Metallmasse aus MEA und IAM, welche sich in den Ionentauschern bis zum Ende angereichert haben, siehe dazu Abbildung 6.3. Der Vergleich beider Elektrodenseiten verdeutlicht, dass die Anodenseite stets einer höheren Metallbelastung ausgesetzt ist, als die Kathodenseite. Diese Entwicklung wird dem hohen anodischen Potential zugeschrieben, woraus erhöhte Metallionen-Emissionen resultieren. Zum Entnahmezeitpunkt von 99 und 142 h sind auf der Anodenseite die höchsten Metallmassen im gesamten zu betrachteten Zeitraum mit $5,8 \pm 4,4$ und $8,4 \pm 5,8$ µg festzustellen. Zeitgleich wurden ebenfalls auf der Kathodenseite die höchsten Metallmassen des gesamten zeitlichen Verlaufs ermittelt. Unter der Berücksichtigung, dass das auf der Kathodenseite vorhandene Wasser einzig dem Waterdrag Transportmechanismus von der Anodenseite zu zuschreiben ist, wird im Hinblick auf die zeitgleich erhöhten Metallmassen beider Elektrodenseiten die Annahme erhärtet, dass die Metallionen der Anodenseite mit dem transportierten Wasser durch die Membran migriert sind. Über die Sulfonsäuregruppen der Membran wird ein Teil der Metallionen absorbiert und der restliche Teil gelangt in den kathodischen

Wasserbehälter. Dabei ist die Metallionen-Migration als möglicher Transportmechanismus metallischer Kationen innerhalb der Membran bereits aus der Literatur bekannt [130]. Die selektive Metallionenaffinität der Membran hinsichtlich einiger Kationen folgt der Reihenfolge $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ [48] und macht deutlich, dass beispielsweise Eisen auf der Kathodenseite verhältnismäßig in niedrigeren Massenwerten vorzufinden ist, als es vergleichsweise für Nickel der Fall ist. Entsprechend wurden innerhalb der Membran mehr Eisen- als Nickel-Ionen auf ihrem Weg zur Kathodenseite absorbiert. Dieser Sachverhalt wird ebenfalls durch die experimentell ermittelten Werten aus [126] unterstützt, wobei gezeigt werden konnte, dass beim Beladungsversuch der Membran mit definierten Metallionen-Lösungen eine Aufnahme von Eisen und Chrom zu etwa 99 % sowie bei Nickel zu ca. 72 % erfolgte. Die deutlich erhöhte Absorption von Chrom-Ionen durch die Membran liefert eine Erklärung für den verminderten Chrommassengehalt im kathodischen Wasser. In dieser Hinsicht stimmt das Extraktionsergebnis von MEA und IAM damit überein, dass im IAM praktisch kein Chrom, aber dafür in der MEA mit einem Gehalt von etwa 3,1 μg festgestellt wurde, vergleiche dazu Abbildung 6.3.

In den weiteren dargestellten Versuchen der Abbildung 6.3 wurden nach der Extraktionsprozedur der Post-Mortem-Analyse ebenfalls erhöhte Eisen-, Chrom- und Nickelmassen in der MEA und im IAM festgestellt. Die Summierung des MEA- und IAM-Massenwertes aller drei Metalle führt im Fall der unbeschichteten Edelstahlprobe des Versuchs ID-185 zu einem Gesamtmassenanteil von $147,5 \pm 7,21 \mu\text{g}$ und stellt zugleich die höchste Metallemission der aufgeführten Bipolarplatten-Untersuchung dar. Vergleichsweise dazu wurde bei der mit Gold beschichteten Edelstahlprobe ein deutlich niedrigerer Gesamtwert von $46,1 \pm 5,21 \mu\text{g}$ festgestellt, der sogar die Metallemissionen des Standardmaterials Titan mit $48,13 \pm 3,76 \mu\text{g}$ unterschreitet. Dabei sind die emittierten Metallmasse des Titans auf eine Verunreinigung zurückzuführen, wie sie bereits für die Titanprobe aus Abbildung 5.7 C in Kapitel 5 festgestellt wurde.

Zusätzlich wurden in den Versuchen ID-181, ID-184 und ID-185 erhöhte Titanmassen in der MEA und dem IAM ermittelt, die in Summe mit ca. 63,5 μg , 107,6 μg und 69,5 μg anzugeben sind. Die Titanmassenwerte der Versuche ID-181 und ID-185 verweisen auf eine parallel ablaufende Degradation des Stromkollektors hin, die sich durch Emission von Titan-Ionen darstellt. Da im Edelstahlmaterial 1.4404 kein Titan nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 4.4), sind diese einzig dem Stromkollektor zuzuordnen. Bedingt durch den direkten Kontakt von Stromkollektor und MEA kann auf den ersten Blick angenommen werden, dass die hohen Titanmassenwerte als Folge anhaftender Titan-Mikropartikel auf der MEA-Oberfläche resultieren, die nach der Zelldemontage zurückbleiben und während der Extraktionsprozedur teilweise gelöst werden. Jedoch zeigen die ermittelten Titanwerte im IAM, dass ein Auflösen des Stromkollektors bereits während des Elektrolysebetriebs erfolgt ist. Das Auflösungsverhalten von Titan ist nicht unabwegig, da ebenfalls in der Korrosionszelle Emission

von Titan-Ionen aus dem Bulkmaterial unter Potentialeinfluss nachgewiesen werden konnten, siehe Abbildung 5.7 C. Demnach ist im Versuch ID-184 mit 107,6 µg der höchste Titanmassengehalt zu finden, da in dieser Untersuchung die Bipolarplatten als zusätzliche Titanquelle die Emission der Titan-Ionen verstärken.

Zur Verringerung des Kontaktwiderstandes wurden die Stromkollektoren aus dem Versuch ID-188 galvanisch vergoldet. Die galvanische Vergoldung des Titan Stromkollektors benötigte keine Nickel-Zwischenschicht und erfolgt nicht nur auf den Stirnflächen des Stromkollektors, sondern ebenfalls in der innen-liegenden Porenstruktur. Faktisch kann es überall dort zur Goldbeschichtung kommen, wo der Goldelektrolyt während des Galvanisierungsprozesses vorhanden ist. Durch die Goldbeschichtung des Stromkollektors wurde die Emission von Titan-Ionen nahezu gestoppt, da praktisch keine Titanmassen in der MEA und dem IAM nachgewiesen werden konnten. Jedoch wurde bei der MEA-Extraktion ein erhöhter Goldmassenanteil festgestellt, der nicht einzig dem Auflöseprozess durch den Elektrolysebetrieb zugeordnet werden kann. Diese Annahme folgt aus dem deutlich sichtbaren Goldrückstand auf der MEA-Oberfläche, der sich bei der Zelldemontage zeigte, siehe Post-Mortem Darstellung aus der Abbildung 6.3. Das Ablösen feinsten Goldpartikel während des Extraktionsprozesses der MEA (Rührfischbewegung auf der MEA-Oberfläche) kann zur Einschleppung und Anreicherung von Goldpartikeln in der Probenlösung geführt haben. In der anschließenden Elementanalyse mittels ICP-MS wird die Lösung samt der Goldpartikel in die Brennerdüse eingebracht, wo das Gold durch ionisiertes Argon ebenfalls ionisiert und detektiert werden konnte. Weiterhin ist in der Abbildung 6.3 oberhalb der Extraktionswerte der Zustand der anodischen Bipolarplattenoberflächen im Vorher- (**V**)/ Nachhervergleich (**N**) zu sehen. Dabei entspricht die kreisrunde Fläche innerhalb der Dichtungsnut dem exponierten Bereich. Bei Betrachtung der Titanprobe wird deutlich, dass die Oberfläche nach dem Langzeitversuch angelaufen ist, was als Indiz für das Wachstum von Oxidschichten betrachtet werden kann. Entsprechende Untersuchungen hinsichtlich der Entwicklung des Kontaktwiderstandes folgen im weiteren Verlauf des Abschnitts 6.2. Die Edelstahlprobe 1.4404 zeigt im direkten Vergleich beider Oberflächenzustände keine Veränderung. Lediglich durch das Extraktionsergebnis wird die Korrosionsentwicklung verdeutlicht. Aus der Gegenüberstellung der goldbeschichteten Edelstahlprobe ist zu erkennen, dass sich die Goldbeschichtung nach der Versuchsdurchführung teilweise gelöst hat, was an der leicht grauen Verfärbung im Steg- und Kanalbereich festgestellt werden kann. Diese Beobachtung konnte über Mikroskop- und REM-Aufnahmen bestätigt werden. Die Mikroskopaufnahme der Abbildung 6.5 A zeigt goldgefärbte „Inseln“ auf dem Edelstahlmaterial der Bipolarplatte, die auf ein inhomogenes Auflösen der Goldschicht hindeuten. In der REM-Aufnahme (B) wird dieser Zustand über den Materialkontrast des AsB-Detektors noch deutlicher hervorgehoben. Die verbliebenen Goldflächen sind aufgrund des höheren Atomgewichts heller dargestellt.

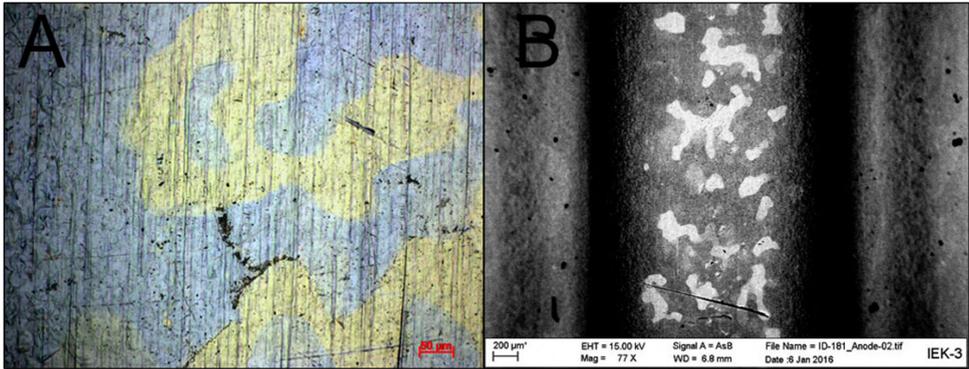


Abbildung 6.5: Darstellung zur aufgelösten Goldschicht auf dem Steg-Bereich von ID-181 **A:** Mikroskopaufnahme **B:** REM-Aufnahme (AsB-Detektor).

In Abbildung 6.6 sind weitere Extraktionsergebnisse der MEA und des IAM verschiedener Beschichtungsmaterialien der Bipolarplatte zu sehen. Dabei wurden die Beschichtungen Titanitrid (ID-186), Chromnitrid (ID-187) und eine konventionell galvanische Goldbeschichtung (ID-180) betrachtet.

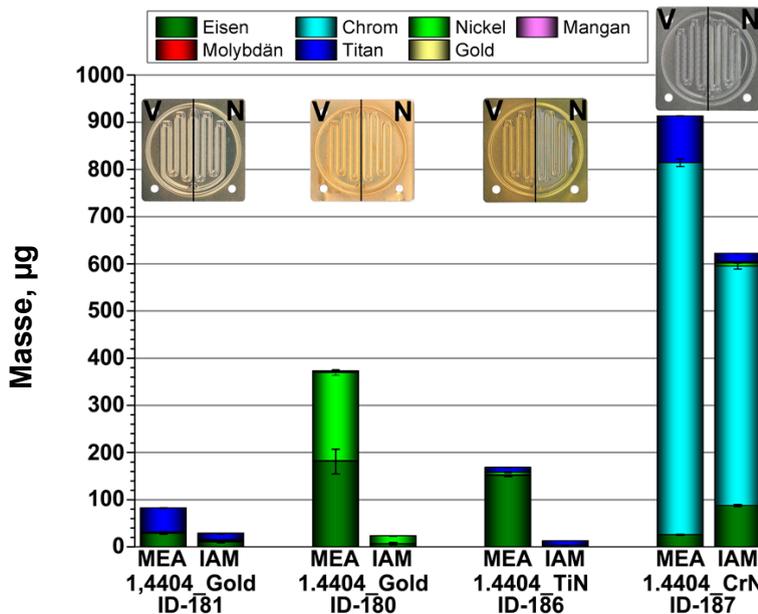


Abbildung 6.6: Extrahierte Nettometallmassen aus MEA und IAM von beschichteten Bipolarplatten nach 500 h im Elektrolysebetrieb bei einer konstanten Zellspannung von 2,0 V und 50 °C. Die Darstellung der Bipolarplatte zeigt den optischen Zustand im Vorher- (V) / Nachhervergleich (N) an.

Analog zu den Untersuchungen aus Abbildung 6.3 wurden die Versuche bei 2,0 V und 50°C in einer Betriebszeit von 500 h durchgeführt. Zum direkten Vergleich ist das Extraktionsergebnis der neuartigen galvanischen Goldbeschichtung (ID-181) ebenfalls beigefügt. Der Vergleich zur neuartigen galvanischen Goldbeschichtung verdeutlicht, dass alle beschichteten Bipolarplatten, insbesondere die Chromnitrid-Beschichtung, zu erhöhten Metallmassen in der MEA nach 500 h Elektrolysebetrieb führen. Im Fall der klassischen galvanischen Goldbeschichtung sind erhöhte Eisen- und vor allem Nickelmassenwerte in der MEA vorzufinden. Ein analoger Zusammenhang bezüglich der klassisch galvanischen Goldbeschichtung wurde bereits in der Untersuchung der Korrosionszelle festgestellt. Die emittierten Nickel-Ionen sind der Nickel-Zwischenschicht zu zuordnen. Trotz der erhöhten Metallmassen zeigt die Probenoberfläche im Vergleich zum Ausgangszustand keine optische Veränderung. Dagegen ist beim Vorher-/ Nachhervergleich der Titanitrid-Beschichtung festzustellen, dass die Beschichtung der anodischen Bipolarplatte im Elektrolysebetrieb von 500 h nicht beständig ist. Das Auflösen der Beschichtung auf dem Steg- und Kanalbereich führte zu einem erhöhten Eisenmassengehalt in der MEA.

Ebenfalls hat sich die Chromnitridschicht im aktiven Zellbereich nahezu vollständig aufgelöst, was aus dem Vorher-/ Nachhervergleich nicht eindeutig zu erkennen ist. Allerdings verweisen die hohen extrahierten Chrommassenwerte aus MEA und IAM auf die Unbeständigkeit der Chromnitridschicht unter den gegebenen Versuchsbedingungen hin. Bereits nach wenigen Tagen konnte aufgrund einer Grünfärbung eine hohe Chrom-Ionen-Konzentration im Betriebswasser beobachtet werden. Chrom(III)-Ionen bilden in Wasser Hexaaquachrom(III)komplex-Ionen aus, die violett gefärbt sind. Bei Anwesenheit geringer Chlorid- oder Sulfationen-Konzentrationen bilden sich unter Erwärmung Aquochloro- beziehungsweise Aquosulfatochromkomplexe aus, die hellgrün gefärbt sind [131, S. 792].

In Abbildung 6.7 ist eine Zusammenfassung der aus MEA und IAM extrahierten Gesamtmassen aller durchgeführten Versuche zu sehen. Dabei sind die untersuchten Materialien nach beschichteten und unbeschichteten Bipolarplatten sortiert. Folglich gilt, dass die Beschichtung umso geeigneter ist, je geringer der Metallaustrag aus dem Probenmaterial ist. Da die Langzeitversuche in einem geschlossenen Kreislauf durchgeführt wurden und keine Fremdionenquelle, mit Ausnahme des Stromkollektors, innerhalb des Systems befindlich ist, werden die aus MEA und IAM extrahierten Metallmassen additiv zusammengefasst und dem Bipolarplattenmaterial zugeordnet. Die ermittelten Titanmassenwerte der Versuche, in denen kein Titan im Bipolarplatten- oder Beschichtungsmaterial enthalten ist, wurden entfernt. Allerdings konnte der Titanmassenwert in der Untersuchung der Bipolarplatten aus Titan nicht reduziert werden, da in diesem Fall dem Stromkollektor kein eindeutiger Emissions-Wert zugeordnet werden kann. Folglich ist bei Titan mit 157,6 µg ein höherer Metallaustrag aus dem Bulkmaterial festzustellen als vergleichsweise beim Edelstahl 1.4404 mit 149,2 µg.

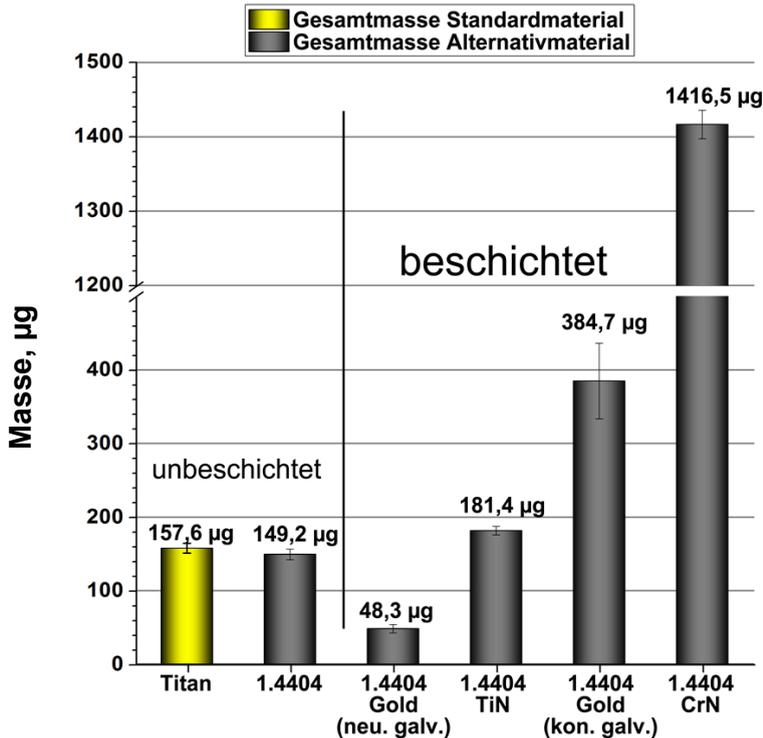


Abbildung 6.7: Gegenüberstellung der aus MEA und IAM extrahierten Gesamtmetallmasse zu den durchgeführten 500 h-Versuchen bei 2,0 V und 50 °C.

Die unterschiedlichen Beschichtungen zeigen untereinander ein sehr abweichendes Ergebnis hinsichtlich der Metallemission an. Die geringste Metallemission wurde bei der Untersuchung der neuartigen galvanischen Goldbeschichtung ermittelt, die mit 48,3 µg weniger als einem Drittel des unbeschichteten Edelstahl 1.4404 entspricht. Vergleichsweise dazu zeigt die konventionell galvanische Goldbeschichtung aufgrund der vorhandenen Nickel-Zwischenschicht mit 384,7 µg einen deutlich erhöhten Metallaustrag an. Die höchste Metallmassen-Emission wurde bei der Untersuchung der Chromnitrid-Beschichtung festgestellt, die mit 1416,5 µg zu nennen ist. Der Hauptanteil der in der MEA und dem IAM aufgenommenen Masse entspricht dem Chrom, das aus dem Beschichtungsmaterial stammt. Die hohe Chrom-Emission macht deutlich, dass die Chromnitrid-Beschichtung keinen ausreichenden Schutz für den Einsatz in der PEM-Elektrolyse bietet. Aus Abbildung 6.7 wird klar, dass die Metallionen-Emission des Edelstahl 1.4404 durch eine schützende Goldbeschichtung erheblich verringert.

In Abbildung 6.8 sind die zusammengefassten Metallmassenwerte der MEA und IAM Extraktion verschiedener Untersuchungen dargestellt. In den drei Versuchsdurchführungen wurde unbeschichteter Edelstahl 1.4404 als Bipolarplattenmaterial eingesetzt.

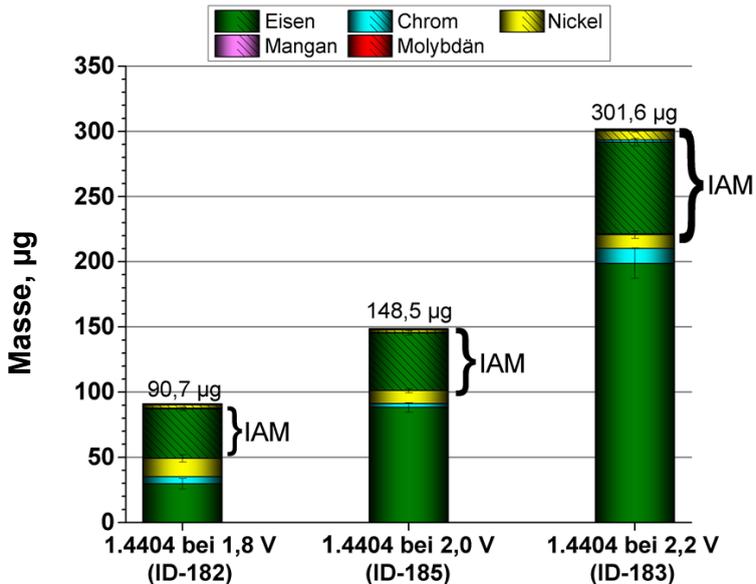


Abbildung 6.8: Extrahierte Nettometallmassen aus der aktiven MEA-Fläche und dem IAM nach 500 h Elektrolysebetrieb bei 50 °C und zu unterschiedlichen konstanten Zellspannungen (1,8 V, 2,0 V und 2,2 V). Untersucht wurden dabei Bipolarplatten des Edelstahl 1.4404.

Die Untersuchungen erfolgten zu verschiedenen Zellspannungen, die im Elektrolysebetrieb über 500 h bei 50 °C durchgeführt wurden. Die angegebenen Zahlenwerte entsprechen der Gesamtsumme der extrahierten Massen beider Ionensorbierern. Im Wesentlichen wurden die Metalle Eisen, Chrom und Nickel ermittelt. Die Gesamtmetallmassen können für die Zellspannungen von 1,8 V, 2,0 V und 2,2 V mit $90,72 \pm 8,93 \mu\text{g}$, $148,49 \pm 7,32 \mu\text{g}$ und $301,55 \pm 18,52 \mu\text{g}$ angegeben werden. Für die Massenwerte der MEA ergeben sich in gleicher Reihenfolge $48,75 \pm 7,29 \mu\text{g}$, $101,09 \pm 5,43 \mu\text{g}$ und $221,13 \pm 14,66 \mu\text{g}$. Der Verlauf der Abbildung verdeutlicht, dass mit wachsender Zellspannung der Metallgehalt in MEA und IAM zunimmt. Folglich emittieren die Bipolarplatten während des Elektrolysebetriebs mehr Metallionen bei erhöhter Zellspannung und verringern die Metallionen-Emission im Bereich niedriger Spannung. Im Hinblick des ermittelten Verlaufs bewirkt die Erhöhung der Zellspannung um 200 mV eine Verdopplung des Metallgehalts innerhalb der MEA.

Bei Betrachtung der Abbildung 6.9 ist festzustellen, dass die Emission der Metallionen nicht die einzige Degradationsform der Bipolarplatte darstellt. In den Teilabbildungen A und B sind Mikroskopaufnahmen zu den unterschiedlichen Oberflächenzuständen der Stegbereiche aus den Versuche ID-182 und ID-183 zu erkennen. Im Fall der niedrigen Zellspannung (bei 1,8 V) sind auf der Stegoberfläche nur vereinzelte Korrosionsspuren, siehe Vergrö-

ßerungsausschnitt (A), festzustellen. Anders verhält es sich mit der Edelstahlprobe, die bei der Zellspannung von 2,2 V betrieben wurde. Entlang der Stegflächen sind deutliche Korrosionsspuren zu sehen, die im Vergrößerungsausschnitt (B) aus einzelnen kleinen Korrosionsstellen (Körnern) bestehen und durch die Korngrenzen voneinander getrennt sind. Mikroskopisch betrachtet liegt eine geringe Varianz in jeder Kornzusammensetzung vor, sodass auch die Metalloxid-Zusammensetzung nicht homogen ist und folglich ein Muster entsteht, wie es in Abbildung 6.9 B zu sehen ist.

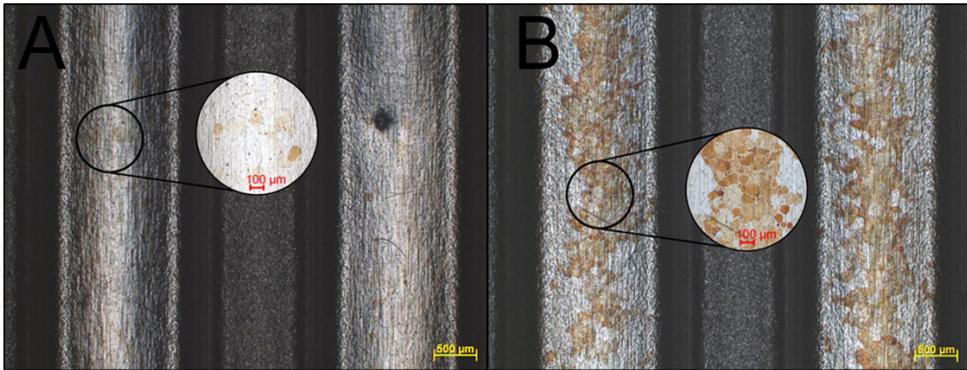


Abbildung 6.9: Mikroskopische Aufnahmen der Stegbereiche des 1.4404 nach 500 h Elektrolysebetrieb zu unterschiedlichen Zellspannungen bei 50 °C. In den Ausschnittsvergrößerungen sind detaillierte Aufnahmen zur Oberflächenbeschaffenheit der Stegbereiche verdeutlicht. **A:** ID-182 (1.4404 bei 1,8 V) **B:** ID-183 (1.4404 bei 2,2 V).

Zwischenfazit

Mithilfe der am IEK-3 entwickelten Extraktionsprozedur wurden die in der MEA und dem IAM absorbierten Metallionen extrahiert. Die Metallionen werden aufgrund des hohen anodischen Potentials aus dem Bipolarplattenmaterial gelöst und migrieren von der Anoden- zur Kathodenseite, wo sie teilweise in der Membran durch die Sulfonsäuregruppen absorbiert werden. Im Wesentlichen werden dabei die Metalle Eisen, Chrom und Nickel als Hauptbestandteile der Edelstahl-Legierung ermittelt. Die Intensität der Metallionen-Emission hängt dabei von der Zellspannung und der eingesetzten Materialkombination ab. Durch eine Erhöhung der Zellspannung um 200 mV erfolgt eine Verdopplung des in der MEA absorbierten Metallmassengehalts. Hinsichtlich einer geeigneten Beschichtung zeigt die neuartige Goldbeschichtung die geringste Metallionen-Emission. Die Extraktion der MEA und des IAM erbrachte in Summe einen Gesamtmassenanteil von 48,3 µg nach 500 h Elektrolysebetrieb bei 2,0 V. Ver-

gleichsweisse dazu zeigt die unbeschichtete Edelstahlprobe unter analogen Betriebsbedingungen einen Wert von 149,2 μg .

6.2 Kontaktwiderstandsberechnung

In Abbildung 6.10 A bis D ist der Vorher-/ Nachhervergleich verschiedener Bipolarplatten Kontaktwiderstände aus den 500-stündigen Langzeitversuchen zu sehen. In den Teilabbildungen stellt die schwarze Kurve den Ausgangszustand und die rote Kurve den Zustand nach 500 h dar. Die relative Änderung der Messungen ist auf der rechten Ordinate gegeben.

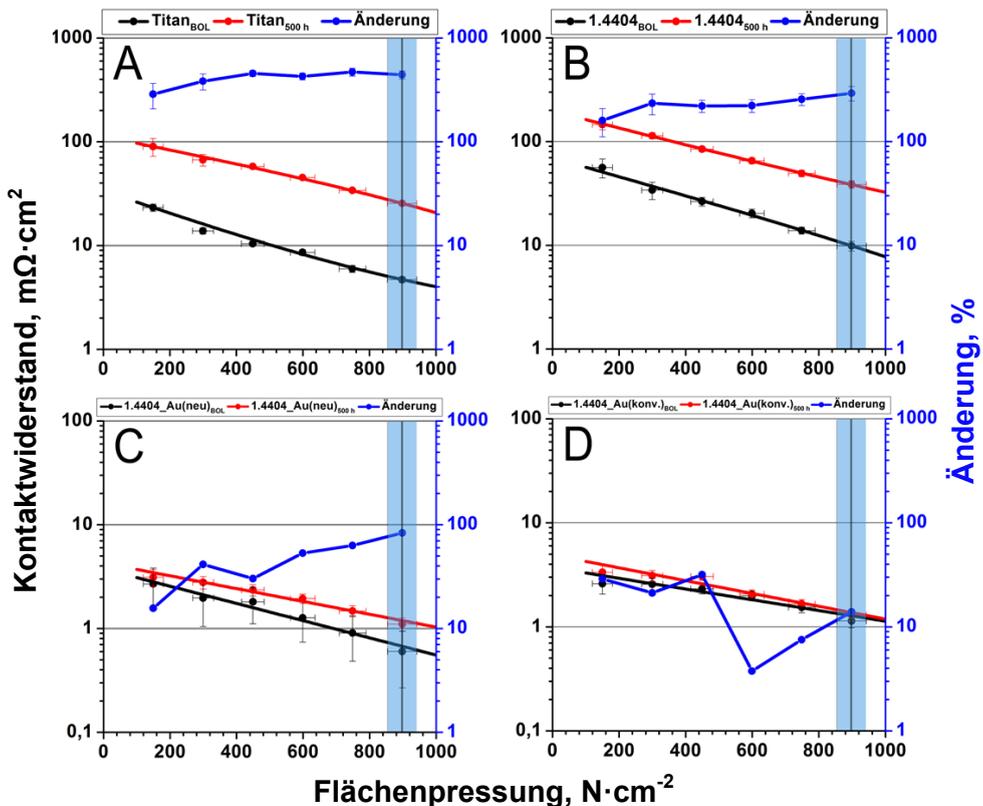


Abbildung 6.10: Dargestellt sind die Vorher- (schwarz) und Nachhermessung (rot) zum Kontaktwiderstand der anodischen Bipolarplatte nach 500 h Elektrolysebetrieb bei 2 V und 50°C. Die relative Änderung beider Messungen ist auf der rechten Ordinate gegeben. Die Teilabbildungen C und D zeigen eine abweichende Skalierung zu A und B. [A: Titan B: 1.4404 C: 1.4404_Gold (neuartig galvanisch) D: 1.4404_Gold (konv. galvanisch)].

Beide Kurven beziehen sich auf die linke Ordinate. Der blaue Verlauf zeigt die Änderung in % an und bezieht sich auf die rechte Ordinate. Die blaue Markierung innerhalb der Abbildungen entspricht dem Kontaktwiderstandswert bei einer Flächenpressung von etwa $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$, die beim Verpressen während der Zellmontage auf die Bipolarplatte wirkt. Folglich kann dieser Kontaktwiderstandswert dem vorherrschenden elektrischen Widerstandswert im Elektrolysebetrieb zugeordnet werden.

In der Teilabbildung A ist die Entwicklung des Kontaktwiderstandes von Titan gezeigt. Der Anstieg des Kontaktwiderstandswertes zu den unterschiedlichen Flächenpressungen ist zwischen 287 und 471 % anzugeben und zeigt vergleichsweise zu Edelstahl 1.4404 (B) mit einem Wertebereich zwischen 160 und 292 % eine deutlichere Degradation der Bipolarplattenoberfläche. Trotz der geringen Alterung der Edelstahloberfläche, wurde dort ein Zuwachs des Kontaktwiderstandes von $28,8 \pm 3,4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (bei $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$) festgestellt. Titan zeigt dagegen einen Wert von $20,8 \pm 2,4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (bei $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Die goldbeschichteten Edelstahl Bipolarplatten weisen, wie bereits aus Kapitel 5 bekannt, deutlich geringere Kontaktwiderstände vergleichsweise zur unbeschichteten Probenoberfläche auf (Skalierung minimiert um den Faktor 10). Nach dem Elektrolysebetrieb von 500 h sind zudem nur minimale bis keine Veränderung im Vorher-/ Nachhervergleich festzustellen. Bei einer Flächenpressung von $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ entspricht die Änderung der neuartigen Goldbeschichtung (C) $0,5 \pm 0,4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und die konventionelle Goldbeschichtung (D) nimmt einen Wert von $0,2 \pm 0,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ein. An dieser Stelle ist jedoch positiv zu vermerken, dass die neuartige Goldbeschichtung trotz deutlich geringerem Materialeinsatz (Schichtdicke $\sim 40 \text{ nm}$) eine analoge Oberflächendegradation vergleichsweise zur konventionell galvanisch beschichteten Probe ($\sim 3 \mu\text{m}$) aufweist. Dies zeigt, dass bereits geringe Goldschichtdicken zu einer erheblichen Senkung des Kontaktwiderstandes führen können. Darauf beruhend lässt sich der Materialeinsatz um 98,7 % reduzieren.

In der Abbildung 6.11 A bis D sind die Kontaktwiderstände der Stromkollektoren aus den jeweiligen Versuchsdurchführungen dargestellt. Die Zuordnung erfolgt analog zu den Bipolarplatten aus Abbildung 6.10. Aufgrund der größeren geometrischen Fläche des Stromkollektors ($10,18 \text{ cm}^2$), wirkt auf ihn während des Pressvorgangs der Zellmontage (3000 N) eine Flächenpressung von $295 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Folglich ist an der blauen Markierung der Kontaktwiderstand unter diesen Montagebedingungen zu entnehmen.

Allgemein ist festzuhalten, dass nach 500 h Elektrolysebetrieb der Kontaktwiderstand der Stromkollektoren um ein Vielfaches angestiegen ist. Bei der Materialpaarung Titan (Stromkollektor) und Edelstahl 1.4404 (Bipolarplatte) wurde ein Höchstwert von etwa $15,0 \pm 0,9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei $344 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht, siehe Teilabbildung B. Dieser Wert entspricht einer Kontaktwiderstandserhöhung um 400 %.

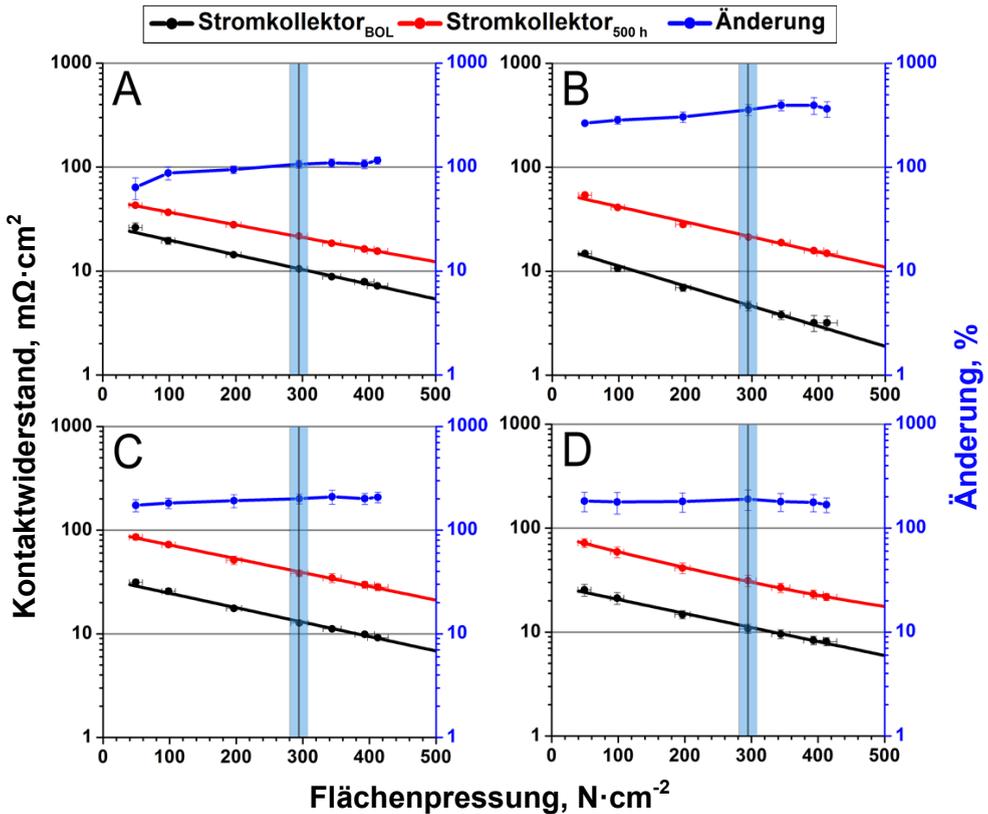


Abbildung 6.11: Dargestellt sind die Vorher- (schwarz) und Nachhermessung (rot) zum Kontaktwiderstand des anodischen Stromkollektors aus Titan nach 500 h Elektrolysebetrieb bei 2 V und 50°C. Die relative Änderung beider Messungen ist auf der rechten Ordinate gegeben. [Die Stromkollektoren gehören zu den Bipolarplatten: **A:** Titan **B:** 1.4404 **C:** 1.4404_Gold (neuartig galvanisch) **D:** 1.4404_Gold (konventionell galvanisch)].

Die unterschiedliche Intensität der Alterung des Stromkollektors ist als Folge der Ausbildung lokaler galvanischer Zellen zu vermuten, die durch Kontakt beider Materialien innerhalb des Wasserelektrolyten kurzgeschlossen werden, siehe dazu Kapitel 2.2.1. Die Korrosionsentwicklung wird dabei begünstigt, sofern hohe Potentialdifferenzen zwischen beiden Materialien bestehen. Diese Hypothese wird durch den ähnlichen Kontaktwiderstandsverlauf der Stromkollektoren aus den Teilabbildungen C und D hinreichend unterstützt. In beiden Versuchsdurchführungen wurden goldbeschichtete Bipolarplatten untersucht, wobei ebenso die Versuchsparameter konstant gewählt wurden. Folglich ist der Stromkollektor in beiden Fällen derselben korrosionsförderlichen Umgebung ausgesetzt und zeigt ein nahezu identisches Degradationsverhalten auf.

Durch die ex-situ Kontaktwiderstandsmessung konnte ermittelt werden, dass die Zunahme des Kontaktwiderstandes im zeitlichen Verlauf des Elektrolysebetriebs linear erfolgt. Dabei wurde als Probenmaterial der Edelstahl 1.4404 verwendet. Die Ergebnisse der Kontaktwiderstandsmessungen wurden zu verschiedenen Zeitpunkten des Elektrolysebetriebs erfasst und als Kurvenschar in Abbildung 6.12 dargestellt.

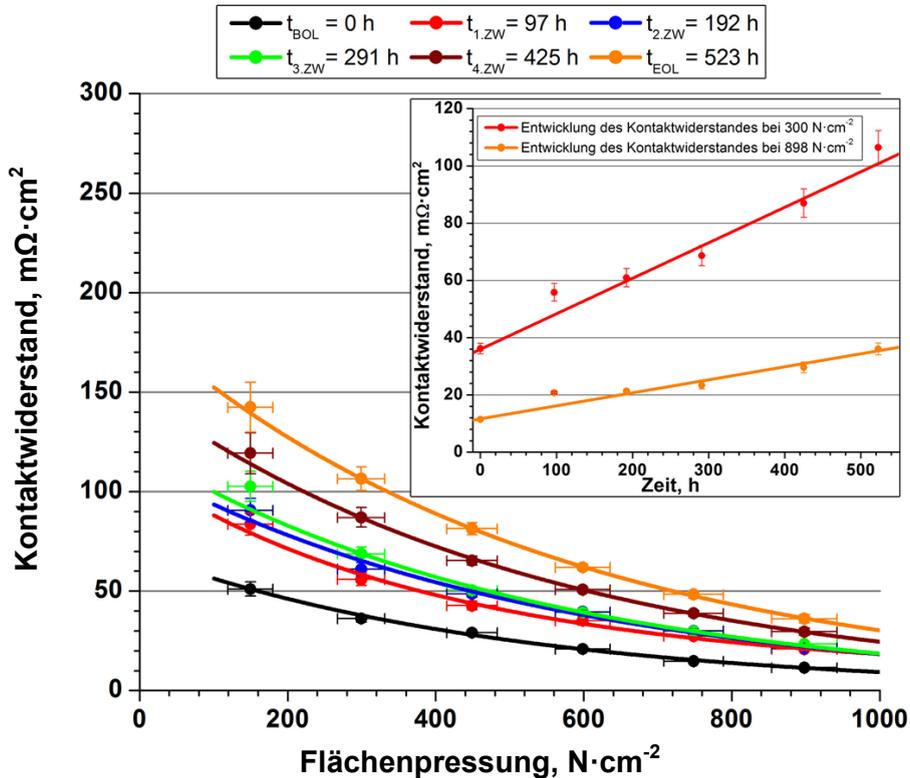


Abbildung 6.12: Kontaktwiderstandsmessungen der Bipolarplatte aus dem Edelstahl 1.4404 (ID-190) im zeitlichen Verlauf von 523 h. Im Ausschnitt sind die Darstellungen der Kontaktwiderstände zu den Flächenpressungen von 300 und $898 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ gegen die Versuchszeit aufgetragen.

Zur Messung wurde der Elektrolysebetrieb kurzzeitig gestoppt, die Zelle demontiert und der Kontaktwiderstand der Bipolarplatten erfasst. Nach der Reassemblierung wurde der Elektrolysebetrieb wieder aufgenommen. Aus der Auftragung des Kontaktwiderstandes gegen die Flächenpressung wird bereits deutlich, dass der voranschreitende Elektrolysebetrieb den Kontaktwiderstand als Folge anwachsender Oxidschichten kontinuierlich ansteigen lässt, was aus den stets höher liegenden Kurvenverläufen ersichtlich ist. Allerdings zeigt die zweite Messung nach 97 h (roter Verlauf) im Vergleich zu den weiteren Entwicklungen unregelmä-

ßig hohe Kontaktwiderstandswerte auf, die aus einer fehlerhaften Messreihe vermutet werden. Im Ausschnitt ist die Auftragung des Kontaktwiderstandes gegen die Zeit für die Flächenpressungen von 300 und 898 N·cm⁻² gezeigt. Innerhalb ihrer Fehlergrenzen zeigen beide Kontaktwiderstandsentwicklungen einen linearen Verlauf an. Zur Überprüfung der Ergebnis-Konformität wurde, neben dem bevorzugten Kontaktwiderstandsverlauf bei 898 N·cm⁻², ebenfalls die zeitliche Entwicklung bei 300 N·cm⁻² dargestellt. Bei beiden Flächenpressungen wurden die Werte der zweiten Messung als Ausreißer markiert und sind zudem nicht im linearen Fit berücksichtigt worden. Folglich ergibt sich für eine Flächenpressung von 898 N·cm⁻² ein stetiger Zuwachs des Kontaktwiderstandes von $0,045 \pm 0,003 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$.

In Abbildung 6.13 ist die Zunahme des elektrischen Widerstandes der einzelnen Versuche zu sehen. Die Widerstandswerte von Bipolarplatte und Stromkollektor wurden über die Division des Kontaktwiderstandes durch die elektrische Kontaktfläche erhalten, summiert und der jeweiligen Elektrodenseiten zugewiesen. Verwendet wurden im Fall der Bipolarplatten die Kontaktwiderstandswerte bei einer Flächenpressung von 898 N·cm⁻² und im Fall der Stromkollektoren von 295 N·cm⁻². Die unterschiedlichen Flächenpressungen liegen bei den Komponenten aufgrund der unterschiedlichen geometrischen Fläche innerhalb des Zellverbundes vor. Durch die Addition der einzelnen Widerstandswerte ist die Ermittlung des gesamten elektrisch ohmschen Widerstandes der metallischen Zellkomponenten möglich. Über die konstante Zellspannung von 2 V kann mithilfe des ermittelten Widerstandswertes die zeitliche Änderung des Zellstroms über den Versuchszeitraum bestimmt werden. Dieser verläuft nach der Darstellung aus Abbildung 6.12 linear.

Hinsichtlich der anwachsenden Kontaktwiderstände verdeutlicht die Gegenüberstellung, dass die Degradation von Bipolarplatte und Stromkollektor hauptsächlich auf der Anodenseite in Erscheinung tritt, was dem Einfluss des anodischen Potentials zugeschrieben wird. Dahingehend zeigen jedoch die Versuche, in denen der 1.4404 als Bipolarplattenmaterial untersucht wurde, dass trotz unterschiedlicher Zellspannungen nur minimale Abweichungen im Hinblick der elektrischen Widerstände bestehen. Diese Abweichungen stimmen jedoch innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein. Folglich führt die erhöhte Zellspannung nicht zwangsläufig zu hohen Kontaktwiderständen, obwohl der Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit aus den Mikroskopaufnahmen der Abbildung 6.9 ein anderes Ergebnis erwarten lässt.

Die Untersuchung der Bipolarplatte aus Titan zeigt dagegen, dass die Degradation hinsichtlich des Kontaktwiderstandes auf beiden Elektrodenseiten nahezu gleich verläuft und entspricht in Summe etwa $17,5 \pm 1,6 \text{ m}\Omega$. Diese Entwicklung kann durch die bevorzugte Bildung von Titandioxid, die über weite Potentialbereiche erfolgt, begründet werden, siehe dazu Abbildung 4.3 A. Dementsprechend ist das Wachstum der Oxidschicht auf der Kathodenseite

nicht unbegründet. Unter der Auswahl der untersuchten Bipolarplattenmaterialien zeigt die Untersuchung von Titan als Bipolarplattenmaterial den höchsten Zuwachs des Kontaktwiderstandes. Dagegen wird im Fall der goldbeschichteten Edelstahlproben der Hauptanteil des Widerstandes über die Alterung der Stromkollektoren beider Elektrodenseiten beigetragen.

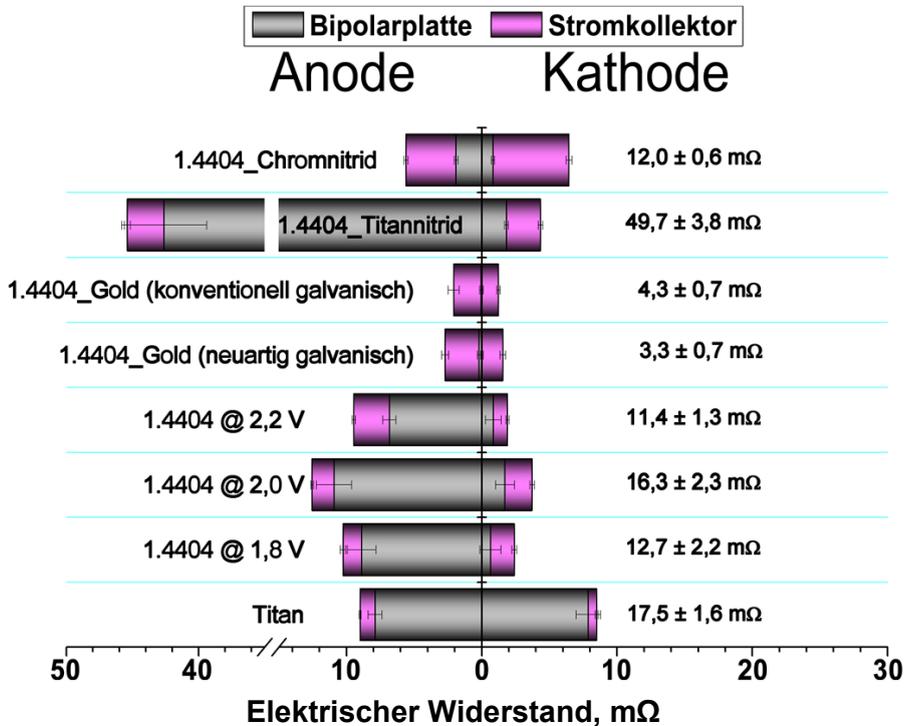


Abbildung 6.13: Darstellung der elektrodenseitigen elektrisch ohmschen Widerstandszunahme von Bipolarplatte und Stromkollektor nach 500 h Elektrolysebetrieb. Die Werte wurden durch Division des Kontaktwiderstandes durch die elektrische Fläche erhalten. Für die Bipolarplatten wurde der Kontaktwiderstand bei einer Flächenpressung von $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ und für den Stromkollektor bei $295 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ gewählt.

Die Zahlenwerte auf der rechten Seite repräsentieren den Gesamtwiderstandswert, der aus der Addition der Widerstandsanteile aller vier metallischer Körper (Bipolarplatte_{A,K} und Stromkollektor_{A,K}) resultiert. Der Gesamtwert ist dem elektrisch ohmschen Verlust innerhalb der Zelle zu zuordnen und führt gemäß des ohmschen Gesetzes bei konstanter Spannung zu einer Minimierung des Zellstroms. In Abbildung 6.14 ist eine vereinfachte Darstellung zum Schaubild aus Abbildung 2.10 dargestellt. Hierbei wird die Verringerung des Zellstroms schematisch durch die elektrisch ohmschen Widerstandsanteile veranschaulicht. Wie bereits

in Kapitel 2.3.1 beschrieben, stellt der Kontaktwiderstand den dominierenden Anteil des Gesamtwiderstandes der metallischen Komponenten dar, sodass der intrinsische Materialwiderstand vernachlässigt werden kann. In der schematischen Darstellung ist der protonisch ohmsche Anteil ausgeblendet, da in dieser ersten Betrachtung nur der elektrisch ohmsche Anteil berücksichtigt wurde.

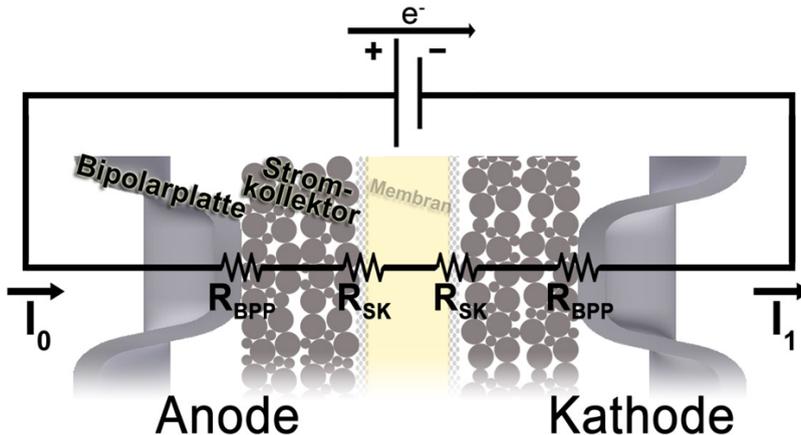


Abbildung 6.14: Änderung des Zellstroms von I_0 zu I_1 durch die elektrischen ohmschen Widerstandsanteile der metallischen Komponenten innerhalb der Zelle.

6.3 Entwicklung der Zellperformance

In der Abbildung 6.15 sind die Stromverläufe der zuvor beschriebenen Langzeitversuche über eine Betriebszeit von 500 h bei 50 °C zu sehen. Dargestellt sind die Versuchsdurchführungen zum unbeschichteten Edelstahl bei 1,8 und 2,0 V sowie den mit Gold beschichteten Edelstahl 1.4404. Ebenfalls ist der Stromverlauf von Titan gezeitigt.

Bei Betrachtung der Abbildung 6.15 fällt zuerst die unterschiedliche Positionierung der Zellströme zu den verschiedenen Zellversuchen auf. Dabei wurde eingangs erwartet, dass die goldbeschichtete Edelstahlprobe aufgrund des niedrigen Kontaktwiderstandes erhöhte Zellströme vergleichsweise zu den weiteren Zellen aufweist. Allerdings hängt die Zelleistung unter anderem von der Montageprozedur, insbesondere der Presskraft, dem Drehmoment der Zugankerschraubung und der einheitlichen Komponentendicke, ab. Da die Montagefaktoren bestmöglich konstant gehalten wurden, siehe Zellzusammenbau in Kapitel 10.4.6, ist davon auszugehen, dass die Abweichung der Zellströme neben weiteren Effekten auf die Dicken-Varianz der Stromkollektoren beruht, die mit einer maximalen Abweichung von 0,11 mm anzugeben ist, siehe dazu Tabelle 10.8 im Anhang. Durch die Abweichung in der

Materialstärke des Stromkollektors besteht bei gleichbleibenden Montageparametern die Gefahr, dass der Kontakt zwischen Stromkollektor und MEA nicht ausreichend hergestellt beziehungsweise nur geringfügig eingestellt ist.

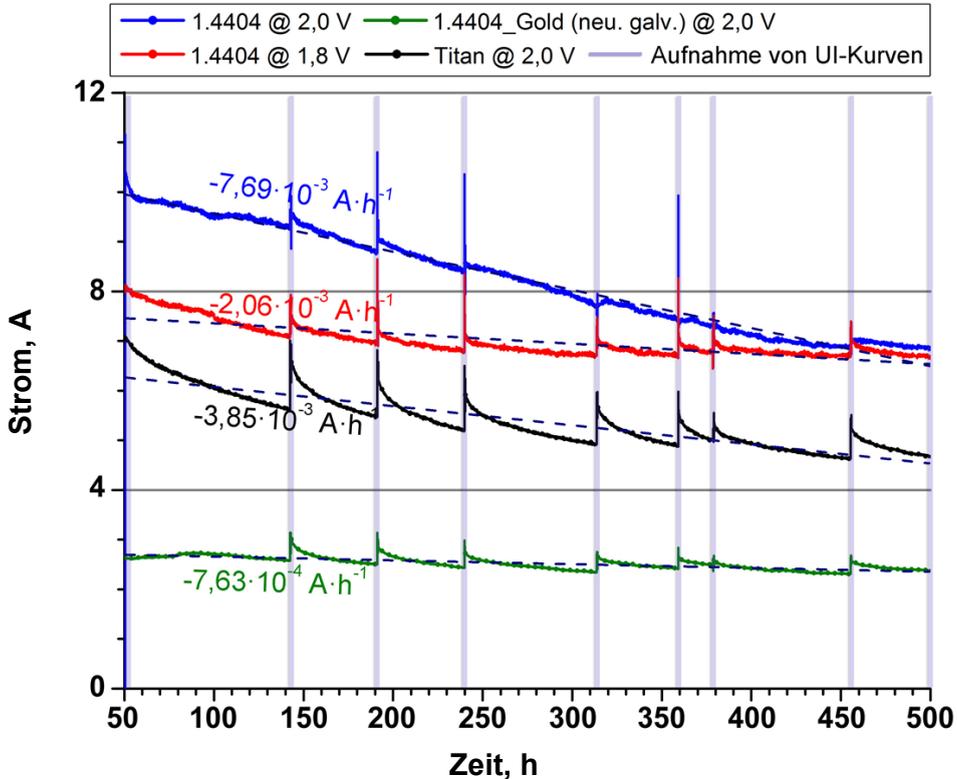


Abbildung 6.15: Verlauf des Zellstromes von Elektrolysezellen mit den unterschiedlichen Bipolarplattenmaterialien 1.4404, 14404_Gold (neuartig galvanisch) und Titan. Der Elektrolysebetrieb erfolgte bei 50 °C für über 500 h. Drei der vier Zellen (1.4404, 14404_Gold und Titan) wurden bei einer Zellspannung von 2 V betrieben. Die vierte Zelle (1.4404) wurde unter einer Zellspannung von 1,8 V geführt. In regelmäßigen Abständen wurden Polarisationskurven aufgenommen.

Eine weitere Fehlerquelle ist mit dem unkontrollierbaren Aufquellen der MEA innerhalb der Zelle bei Wasserkontakt gegeben, wobei durch das Aufquellen der MEA stets ein variabler Gegendruck aufgebaut wird, der ebenfalls die optimale Kontaktierung beeinflusst. Im Fall der Titan Bipolarplatte kommt zudem eine dickere Materialstärke (etwa 0,4 mm) als Einflussgröße noch hinzu. Während sich der Stegbereich der 0,1 mm dicken Edelstahl Bipolarplatten beim Pressvorgang von etwa 3000 N bereits elastisch verformen und sich dem Stromkollek-

tor anschließen, bleibt die Struktur der 0,4 mm dicken Titan Bipolarplatte unter der gleichen Kräfteinwirkung starr. Dementsprechend liegt im Fall des Edelstahls eine bessere Kontaktierung vor.

Für die Untersuchung zur Degradation der Bipolarplatten ist der Startwert des Zellstroms nicht so entscheidend wie sein Verlauf. Demnach ist aus Abbildung 6.15 ersichtlich, dass der Zellstrom in allen vier Versuchen innerhalb des 500-stündigen Elektrolysebetriebs kontinuierlich sinkt. Die entsprechende Einheit ist mit $A \cdot h^{-1}$ angegeben und weicht von der typischen Literaturangabe $V \cdot h^{-1}$ ab. Der Grund liegt in der potentiostatischen Betriebsführung, in der die Zellspannung als Einflussgröße zur Degradation untersucht wird. Sofern die Zellspannung konstant gehalten wird, sinkt mit fallendem Zellstrom die Wasserstoffproduktion. Folglich wird eine Alterungsrate bevorzugt, die konstant verläuft beziehungsweise nur geringfügig sinkt. Weiterhin fällt auf, dass nach jeder Polarisationskurven-Erfassung (blaue Markierung) der Stromverlauf kurzzeitig reversibel degradiert, das heißt zu höheren Strömen verläuft. Dieser Sprung erfolgt nur kurzfristig, wobei jedoch der Rückverlauf auf den ursprünglichen Wert vor der Aufnahme, insbesondere bei Titan, teilweise bis zu 50 h dauern kann. Dieser sprunghafte reversible Verlauf wird nach Badwal et al. [132] mit Lade- beziehungsweise Entladevorgängen auf der Elektrodenoberfläche erklärt. Weitere Erklärungsversuche hinsichtlich einer Sauerstoffanreicherung im Wasser, insbesondere der Adsorption dergleichen auf der reaktiven Oberfläche der Katalysatorschicht, scheinen aufgrund der kurzen Aufnahmezeit der Polarisationskurven von etwa 18 min eher unwahrscheinlich zu sein.

Um die Degradation über den gesamten Versuchszeitraum zu erfassen, wurde durch eine Geradenfittung die durchschnittliche Zelldegradation über den Zeitraum von 50 bis 500 h ermittelt. Dabei wurde als Startpunkt $t = 50$ h gewählt, da die Zeit bis 50 h als Einlaufphase betrachtet wurde. Dieser Abschnitt blieb in der Bestimmung der Alterungsrate unberücksichtigt. Aus der Gegenüberstellung wird deutlich, dass der unbeschichtete Edelstahl, der bei einer Zellspannung von 2,0 V untersucht wurde, die höchste Degradationsrate mit ca. $-7,7 \text{ mA} \cdot \text{h}^{-1}$ aufweist, wohingegen die goldbeschichtete Edelstahlprobe unter den gleichen Versuchsbedingungen die geringste Alterungsrate mit $-0,76 \text{ mA} \cdot \text{h}^{-1}$ zeigt. Daraus wird deutlich, dass durch die Goldbeschichtung der Bipolarplatte die Zelldegradation um den Faktor 10 reduziert werden kann. Die niedrige Zellspannung von 1,8 V führte in der weiteren Zelluntersuchung, welche ebenfalls Bipolarplatten aus Edelstahl enthielt, mit $-2,06 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{h}^{-1}$ zu einer um den Faktor 3,7 reduzierten Alterungsrate. Titan zeigt vergleichsweise zu den Alternativmaterialien eine moderate Alterungsrate von ca. $-3,85 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{h}^{-1}$.

In der Abbildung 6.16 A bis D sind die Polarisationskurven der durchgeführten Versuche dargestellt. Diese wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des gesamten Elektrolysebetriebs von 500 h aufgenommen. Sie wurden galvanostatisch zu konstanten Stromdich-

ten, siehe Tabelle 6.1, erfasst. Dazu wurden die entsprechenden Stromdichten für 60 s gehalten und die dazugehörigen Zellspannungen ermittelt.

Tabelle 6.1: Die Tabelle zeigt die Stromdichten, die aufsteigend während der Aufnahme der Polarisationskurven durch ein festgelegtes Skript angesteuert wurden.

Stromdichte [A·cm ⁻²]	Stromdichte [A·cm ⁻²]	Stromdichte [A·cm ⁻²]
0,020	0,196	0,884
0,049	0,246	1,002
0,069	0,295	1,179
0,098	0,393	1,375
0,118	0,491	1,572
0,147	0,688	1,965

Um die Bipolarplatten vor erhöhter Korrosion zu bewahren, wurde während der Aufnahme der Polarisationskurven der Wert 2 V als Spannungsobergrenze gesetzt, damit durch Auswahl der Stromdichten per Skript die 2 V-Grenze nicht überschritten wird. Allerdings ist bei der Betrachtung der Polarisationskurven zu erkennen, dass nicht alle aufgeführten Stromdichten der Tabelle 6.1 bei der Aufnahme erfasst wurden. Zu begründen ist dieses Verhalten damit, dass bereits bei geringen Stromdichten die Spannungsobergrenze von 2 V erreicht wurde. Stromdichten, die dennoch den Spannungswert von 2 V überschritten hätten, haben sich in der Datenerfassung bedingt durch die Spannungs-Begrenzung auf der 2 V-Achse weiter nach rechts bewegt, wodurch diese Werte aufgrund der falschen Wertzuordnung im Diagramm nicht aufgeführt sind. Die letzten „wahren“ Wertzuordnungen sind zumeist unterhalb der Stromdichte von 1 A·cm⁻² vorzufinden.

Mögliche Gründe der schlechten Zellperformance betreffen in erster Hinsicht die MEA, wobei verschiedene Ursachen möglich sind. Einerseits kann eine unzureichende Wassermenge innerhalb der Membran als Ursache herangezogen werden, da sie beim Montageprozess trocken verbaut wurde und möglicherweise während des Elektrolysebetriebs nicht ausreichend befeuchtet wurde. Andererseits kann die Ursache in einer fehlerhaften Fertigung der MEAs liegen, da alle aus der gleichen Charge (6 Stück pro Charge) stammen. Eine unzureichende Katalysatormassenbeladung ist als Grund auszuschließen, da die Katalysatorbeladung stets mit einer Überschussmasse auf der Anodenseite mit $2,2 \pm 0,15 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ IrO}_2$ und der Kathodenseite mit $0,8 \pm 0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ Pt}_{9100}$ eingesetzt wurden. Nach Angaben von Carmo et al. [12] werden bereits aussichtsreiche Polarisationskurven mit weniger als der halben Beladung erzielt. Weiterhin stellen Kontaktierungsprobleme des Stromkollektors, wie

sie bereits in diesem Kapitel beschrieben wurden, eine mögliche Ursache der schlechten Zellperformance dar.

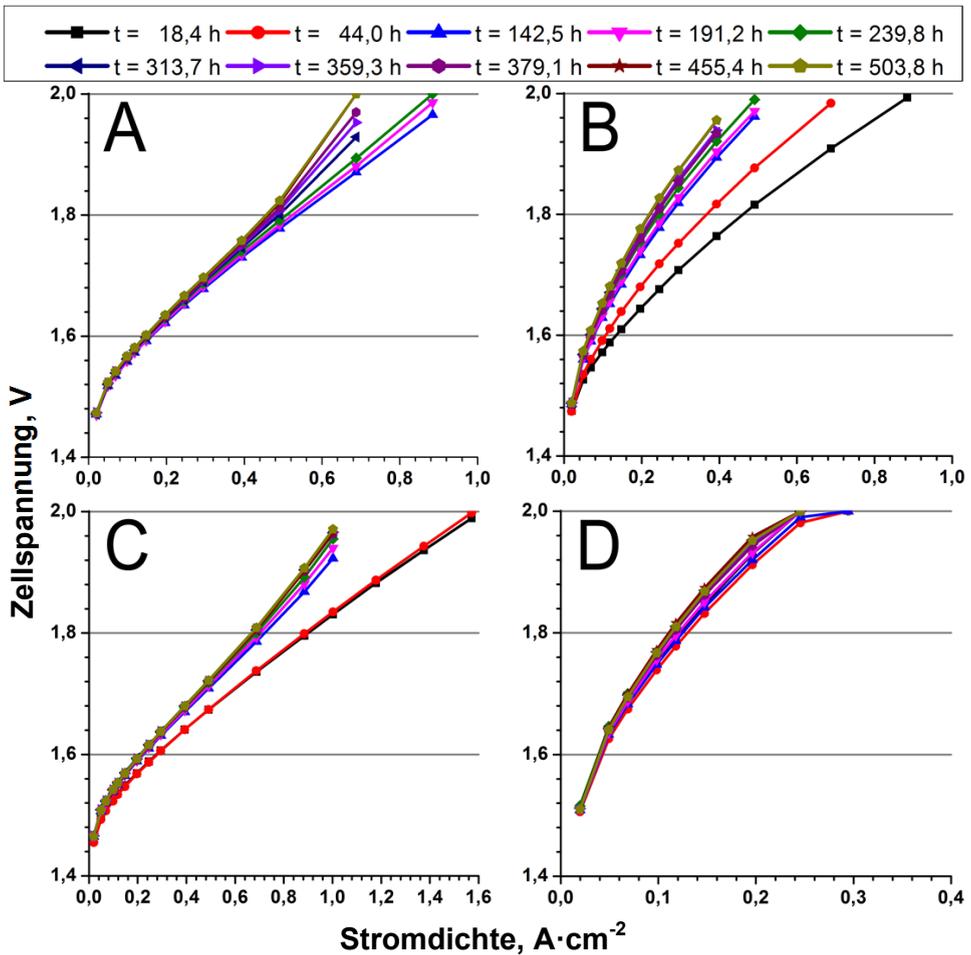


Abbildung 6.16: Polarisationen zu den Versuchen der Abbildung 6.15. In den Teilabbildungen C und D sind abweichende Skalierungen zu den Abbildungen A und B enthalten. [A: 1.4404 bei 2,0 V B: 1.4404_Gold bei 2,0 V C: 1.4404 bei 1,8 V D: Titan bei 2,0 V].

Wie bereits in Abbildung 2.2 dargestellt, ist die Polarisationen in verschiedene Dominanzbereiche aufzuteilen. Dabei kennzeichnet der erste Bereich den Aktivierungsbereich, indem der ohmsche Widerstand vergleichsweise zum Charge-Transfer Widerstand gering und vernachlässigbar ist. In diesem Bereich liegen kleine Ströme vor und er erstreckt sich bis zum Einsetzen des linearen Kurvenverlaufs. Die U_i -Beziehung wird dabei durch einen logarithmischen Verlauf dargestellt und korrespondiert mit der Katalysatoraktivität der Elektrode.

In der zweiten Region, dem ohmschen Bereich, dominiert hingegen der ohmsche Widerstand und der Verlauf erfolgt linear. Der ohmsche Bereich wird durch die elektrisch oder protonisch ohmschen Widerstandsanteile beeinflusst.

Während des Elektrolysebetriebs der durchgeführten Versuche wurden zehn U_i -Kurven aufgenommen, um im zeitlichen Verlauf die Degradation der Zelle zu erfassen. In allen vier Teilabbildungen der Abbildung 6.16 ist festzustellen, dass insbesondere im ohmschen Bereich eine „Auffächerung“ der U_i -Kurven stattgefunden hat. Dabei verlaufen die Kurven steiler, wobei für konstante Zellströme höhere Spannungen erforderlich sind. Ein solcher Anstieg resultiert aus dem Zuwachs der ohmschen Widerstandsteile (elektrisch und/ oder protonisch) während des Elektrolysebetriebs. Diese Entwicklung führt letztlich zu einer Verschlechterung der Zellperformance.

Aus den Teilabbildungen A, C und D ist zudem zu entnehmen, dass die Polarisationskurven im Bereich der kleinen Ströme (Aktivierungsbereich) einen nahezu unveränderten Kurvenverlauf aufzeigen. Darauf beruhend, ist die zeitlich verlaufende Verschlechterung der Zellperformance nicht auf eine Metallionenvergiftung innerhalb der Katalysatorschicht zurückzuführen, sondern die dargestellten U_i -Kurven der Teilabbildung D weisen eine bereits von Beginn an geringe Zellaktivität auf. Dies wird an den geringen Stromdichten von $0,246 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ im hohen Spannungsbereich von etwa 1,98 V deutlich, was schon in der ersten U_i -Kurve zum Zeitpunkt von $t = 44 \text{ h}$ zu erkennen ist. Üblicherweise sind bei Zellspannungen von 2 V bereits Stromdichten von $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ möglich [12].

Über das ohmsche Gesetz kann der Nettozuwachs des Gesamtzellwiderstandes im Vorher-/ Nachhervergleich ermittelt werden. Zur Berechnung von R_1 wurde der Stromwert zum Zeitpunkt $I_{t=50 \text{ h}}$ und für R_2 der Stromwert zum Zeitpunkt $I_{t=500 \text{ h}}$ verwendet. Für U wurde die Zellspannung 2 V beziehungsweise 1,8 V eingesetzt. Über die Differenz beider Zellwiderstände wird die Widerstandserhöhung während des Elektrolysebetriebes verdeutlicht. Dabei beinhaltet der erfasste Wert alle im System vorhandenen Widerstandsanteile, wie beispielsweise den der Stromleitung oder der Endplatten. Da der Versuchsaufbau während des Elektrolysebetriebs unverändert blieb, werden alle unveränderten Widerstände in der Differenzbetrachtung eliminiert, sodass letztlich nur der Widerstandszuwachs übrig bleibt. In der Tabelle 6.2 sind alle ermittelten Werte zusammengefasst.

Aus Tabelle 6.2 geht hervor, dass innerhalb des Elektrolysebetriebs von 450 h die Gesamtzellwiderstände der einzelnen Versuche in unterschiedlicher Intensität zugenommen haben. Unter den Zellversuchen, die bei einer Spannung von 2,0 V untersucht wurden, zeigt die goldbeschichtete Edelstahlprobe mit etwa $85 \text{ m}\Omega$ den geringsten Widerstandszuwachs. Darin enthalten ist mit $3,3 \text{ m}\Omega$ die Zunahme des elektrischen Widerstandes, der aus der Kontaktwiderstandsänderung, welche ex situ gemessen wurde, resultiert. Dagegen zeigt Titan mit ca. $146 \text{ m}\Omega$ den höchsten Widerstandszuwachs im Verlauf der Versuchszeit, wobei etwa

18 mΩ auf die Änderung des Kontaktwiderstandes der Bipolarplatten und Stromkollektoren abfallen. Im Fall der unbeschichteten Bipolarplatten aus Edelstahl, die bei 2,0 V untersucht wurden, ist ein Zuwachs des Zellwiderstandes von etwa 101 mΩ festzustellen. Die entsprechende Zunahme des elektrischen Widerstandes, der aus der Kontaktwiderstandsänderung erfolgt, ist mit ca. 16 mΩ anzugeben und entspricht etwa 16 % der gesamten Widerstandszunahme.

Tabelle 6.2: Darstellung der Gesamtzellwiderstände aus den Langzeitversuchen zum Zeitpunkt von t = 50 h und 500 h sowie die daraus resultierende Zunahme. Die elektrisch ohmschen Widerstände entstammen den Ermittlungen der Abbildung 6.13, wobei deren Anteil am Gesamtzellwiderstand in der letzten Spalte dargestellt ist.

Probe	Gesamtzellwiderstand R_1 zu I (t=50 h) [mΩ]	Gesamtzellwiderstand R_2 zu I (t=500 h) [mΩ]	Zunahme Δ [mΩ]	Elektrisch ohmscher Widerstand [mΩ]	Anteil am Gesamt-widerstand [%]
1.4404_Gold	758,2	843,5	85,3	3,3 ± 0,7	3,9 ± 0,8
1.4404 bei 1,8 V	223,5	270,1	46,6	12,7 ± 2,2	27,3 ± 4,7
Titan	282,9	428,9	146,0	17,5 ± 1,6	12,0 ± 1,1
1.4404 bei 2,0 V	191,8	293,2	101,4	16,3 ± 2,3	16,1 ± 2,3

Aufgrund der geringen Zellspannung von 1,8 V zeigt dieser Zellversuch lediglich eine Gesamtwiderstandserhöhung von 46 mΩ. Dabei fällt die Zunahme des elektrischen Widerstandes in Höhe von ca. 13 mΩ auf die Änderung des Kontaktwiderstandes ab. Dies entspricht einer Gesamtwiderstandsänderung von ca. 27 %. Aus dieser Darstellung wird deutlich, dass die Zunahme des Zellwiderstands über die gesamte Versuchszeit nur zum geringen Anteil durch Anstieg des Kontaktwiderstandes erfolgt.

Hinsichtlich weiterer Ursachen, ist der Metallioneneintrag in die Membran/ MEA zu betrachten, wobei jedoch der protonisch ohmsche Widerstandsanteil ansteigen kann. Über die aufgenommene Metallmasse der MEA, siehe Abbildung 6.3 und Abbildung 6.8, kann die äquivalente molare Masse der Metalle berechnet werden, wobei der aus dem Stromkollektor stammende Titanmassengehalt mitberücksichtigt wird. Die äquivalente molare Masse gibt unter Berücksichtigung der Wertigkeit an, wie viele protonierte Sulfonsäuregruppen theoretisch über eine Substitution von Metallionen besetzt werden können. Eine vollständig protonierte und metallfreie Membran des Typs Nafion N117 bietet für eine Fläche von 12,57 cm² (Ø = 40 mm) eine mögliche Anzahl besetzbarer Protonenplätze von etwa 411 μmol an. Die

Berechnung erfolgte bereits zu Beginn dieses Kapitels. Über die berechnete äquivalente molare Gesamtmetallmasse der einzelnen Versuche können unterschiedliche prozentuale Substitutionswerte für den aktiven Membranbereich angegeben werden. Die Werte der einzelnen Versuche sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

Tabelle 6.3: Prozentuale Belegung der Sulfonsäuregruppen innerhalb der aktiven Zellfläche.

Probe	äquivalente molare Gesamtmassen [μmol]	Substitution durch Metallionen [%]
1.4404_Gold	$4,86 \pm 0,24$	$1,18 \pm 0,06$
1.4404 bei 1,8 V	$7,04 \pm 0,30$	$1,71 \pm 0,07$
Titan	$5,58 \pm 0,23$	$1,36 \pm 0,06$
1.4404 bei 2,0 V	$9,43 \pm 0,37$	$2,29 \pm 0,09$

Aus den Angaben geht hervor, dass selbst im Fall von 1.4404 (bei 2,0 V), wo die höchste äquivalente molare Gesamtmasse ermittelt werden konnte, lediglich ein geringer prozentualer Substitutionswert von etwa 2,3 % besteht. Die Ausführungen zu den verschiedenen Anteilen der Polarisationskurve aus Abbildung 2.2 haben jedoch darauf hingewiesen, dass eine Beeinträchtigung im Bereich des protonisch ohmschen Widerstandes, beispielsweise durch eine Metallionen-Aufnahme innerhalb der Membran, eine sichtbare Verringerung der Zelleistung mit sich führt. Folglich kann eine alleinige Zunahme durch den elektrisch ohmschen Widerstandsanteil nicht als Erklärung zur Entwicklung der Zellströme herangezogen werden.

Entsprechend kann an dieser Stelle nicht hinreichend abgeschätzt werden, welche Gewichtung die entsprechende prozentuale Substitution im Hinblick auf die Zelleistung ausübt. Da aber der Großteil der Sulfonsäuregruppen rechnerisch mit etwa 97,7 % noch protoniert ist, kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass bereits weitere Alterungsmechanismen der MEA während des Elektrolysebetriebs aktiv waren. Durch die ermittelten U_i -Kurven, siehe Abbildung 6.16, wird verdeutlicht, dass die Performance der MEA zu frühen Zeitpunkten bereits durch geringe Leistungsdaten gekennzeichnet war. Dies wird durch die hohen Zellspannungen im Bereich kleiner Stromdichten deutlich und ist insbesondere für den Fall des Titans erkennbar. Im Hinblick auf die Bipolarplatte ist dennoch an dieser Stelle anzumerken, dass die goldbeschichtete Edelstahl Probe die niedrigste Alterungsrate unter den betrachteten Materialien aufzeigt. Dies folgt einerseits aus dem geringen Anstieg des elektrischen Widerstandes um $3,9 \pm 0,8 \text{ m}\Omega$ und andererseits aus der geringen emittierten Gesamtmetallmasse von $48,3 \mu\text{g}$.

6.4 Fazit: Evaluation verschiedener Bipolarplattenmaterialien im Langzeitversuch

In diesem Kapitel wurden Langzeitversuche mit 500 h Laufzeit durchgeführt, um die Stabilität der aus Kapitel 5 evaluierten Bipolarplattenmaterialien beziehungsweise Beschichtungen im realen PEM-Elektrolysebetrieb zu untersuchen. Das Ziel bestand darin, die Materialien hinsichtlich ihrer Kontaktwiderstandsänderung und ihrer Tendenz zur Metallionen-Emission gegenüber zu stellen und zu bewerten. Die Erfassung der Metallionen erfolgte durch die Analyse des Betriebswassers sowie durch Extraktion der Membran-Elektroden-Einheit und eines im anodischen Wasserkreislauf integrierten Ionenaustauschers. Die Auswertung der MEA- und IAM-Extraktion haben ergeben, dass der Edelstahl 1.4404, geschützt durch eine Goldbeschichtung nach einem Elektrolysebetrieb von 500 h bei 2 V die geringste Gesamtmassen-Emission mit $48,3 \mu\text{g}$ aufweist. In Abschnitt 6.1 wurde weiterhin ermittelt, dass sich die Goldbeschichtung nach 500 h stellenweise aufgelöst hat. Um den Schutz des Substratmaterials durch eine deckende Goldschicht über einen längeren Zeitraum zu erhalten, ist es angebracht, die Schichtdicke von derzeit 40 nm um ein Vielfaches zu erweitern.

Vergleichsweise dazu zeigt der unbeschichtete Edelstahl unter gleichen Betriebsbedingungen eine um den Faktor 3 erhöhte Gesamtmassen-Emission von $149,2 \mu\text{g}$. Dagegen ist die keramische Chromnitrid-Beschichtung aufgrund deutlich erhöhter Gesamtmassen-Emissionen von etwa $1417 \mu\text{g}$ für den Elektrolysebetrieb ungeeignet. Die Konzentrationsanalyse des anodischen und kathodischen Betriebswassers hat verdeutlicht, dass die auf der Kathodenseite ermittelten Metallionen von der Anodenseite stammen und durch die MEA über den Waterdrag-Transportmechanismus migrieren. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der Metallmassengehalt in der MEA in Abhängigkeit der Zellspannung ansteigt. Durch eine Erhöhung der Zellspannung um 200 mV, verdoppelt sich der in der MEA absorbierte Metallmassenanteil.

Die Ermittlung der Kontaktwiderstandsänderung erfolgte für die Bipolarplatten und Stromkollektoren beider Elektrodenseiten. Die daraus ermittelten elektrischen Widerstände repräsentieren einen Zuwachs des elektrisch ohmschen Widerstandsanteils innerhalb der Zelle. Zudem wurde über die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass die Degradation hauptsächlich auf der Anodenseite stattfindet und im zeitlichen Verlauf linear ansteigt. Im Fall des mit Gold beschichteten Edelstahls ist eine Zunahme des Kontaktwiderstandes von $0,5 \pm 0,4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (bei $898 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$) festzustellen, wobei vergleichsweise dazu die unbeschichtete Edelstahlprobe einen Anstieg um $28,8 \pm 3,4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (bei $898 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$) zeigt. Trotz des partiellen Goldverlustes auf der Bipolarplattenoberfläche zeigt die goldbeschichtete Bipolarplatte aus Edelstahl nur minimale Änderungen im Kontaktwiderstand auf.

Die Stromverläufe der Langzeitversuche zeigen, dass im zeitlichen Verlauf von 500 h eine sichtbare Degradation der Zelleistung in Form eines fallenden Zellstroms erfolgt. Dabei zeigt die mit Gold beschichtete Edelstahlprobe die geringste Alterungsrate mit $-0,76 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$. Unter gleichen Bedingungen zeigen dagegen der unbeschichtete Edelstahl einen Wert von $-7,7 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$ und Titan einen Wert von $-3,9 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$. Der Zellafterung wird in erster Linie der Anstieg des elektrischen Widerstandes aus den einzelnen Versuchen zugeordnet und entspricht prozentual für den 1.4404_Gold $3,9 \pm 0,8 \%$, für den unbeschichteten 1.4404 $16,1 \pm 2,3 \%$ und für Titan $12,0 \pm 1,1 \%$. Über eine Berechnung der theoretisch besetzten Sulfonsäuregruppen innerhalb der aktiven Membranfläche wurde der Versuch unternommen, die durch den Metallioneneintrag substituierten Sulfonsäuregruppen abzuschätzen. Dabei wurde für den Edelstahl 1.4404 bei 2,0 V die höchste äquivalente molare Gesamtmasse festgestellt, die ca. $9,4 \mu\text{mol}$ entspricht. Dies führt zu einer Substitution von etwa 2,3 % der protonierten Sulfonsäuregruppen. Daraus wird deutlich, dass jedoch etwa 97,7 % der protonierten Sulfonsäuregruppen davon unbetroffen sind und für den Protonentransport innerhalb der Membran zur Verfügung stehen. Hinsichtlich der voranschreitenden Alterung der Zellperformance, sind weitere Degradationsmechanismen innerhalb der Zelle, wie beispielsweise die mechanische und/ oder chemische Degradation der Membran, zu Grunde zu legen.

7 Diskussion der Ergebnisse

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung alternativer Materialien, die sich für eine Substitution des in der PEM-Elektrolyse verwendeten Bipolarplattenmaterials Titan eignen. Dabei wurden die Materialien anhand ihrer Alterungserscheinungen bewertet, die unter PEM-Elektrolysebedingungen in Form von Metallionen-Emissionen und dem Anstieg von Kontaktwiderständen in Erscheinung treten.

Zu den Schwerpunkten dieser Arbeit gehören die Materialauswahl, die Untersuchung in Dauerversuchen unter nachempfundenen Elektrolysebedingungen sowie den Langzeit-Untersuchung im PEM-Elektrolysebetrieb.

- Hinsichtlich der Materialauswahl werden kommerziell erhältliche und korrosionsbeständige Edelmehle beziehungsweise Nickelbasis-Legierungen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten betrachtet. In gleicher Weise werden zudem verschiedene Beschichtungsmaterialien für den Einsatz in der PEM-Elektrolyse diskutiert. Im Wesentlichen erfolgt die Bewertung anhand der Materialpreise und den zu erwartenden Korrosionsströmen.
- Für die Korrosionsermittlung ist die Kenntnis wichtiger Elektrolytparameter, wie dem pH-Wert, entscheidend. Unter Durchführung von Dauerversuchen wird der pH-Wert unter realen PEM-Elektrolyse Versuchsbedingungen innerhalb des Elektrolyse-Systems ermittelt. Basierend auf diese Erkenntnisse werden die geeignetsten Materialien der Vorauswahl hinsichtlich der nachempfundenen PEM-Elektrolyse Bedingungen in 24-stündigen Dauerversuchen untersucht.
- Die aussichtsreichsten Materialien werden im weiteren Verlauf in Langzeitversuchen unter realen PEM-Elektrolysebedingungen über mehrere hundert Stunden erprobt und anhand ihrer Metallionen-Emission und Kontaktwiderstandsänderung bewertet.

Die Ermittlung eines zu Titan alternativen Bipolarplattenmaterials ist mit der Identifizierung von goldbeschichtetem Edelmehle 1.4404 hinreichend gelungen. In den 500-stündigen Langzeituntersuchungen, die bei 50°C und einer Zellspannung von 2,0 V durchgeführt wurden, konnte eine Alterungsrate von $-0,075 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ festgestellt werden, die vergleichsweise zu Titan mit $-0,383 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ um den Faktor 5,1 geringer ist.

Nachfolgend werden verschiedene Aspekte der Materialkombinationen aus Edelstahl 1.4404 und Goldbeschichtung zusammenhängend diskutiert:

Substitution durch geringe Materialkosten

Für eine wirtschaftliche Substitution von Titan kamen bei der ersten Materialauswahl nur Metalle infrage, die kostengünstiger als Titan sind. Dazu wurden die Metallrohstoffpreise als Bewertungsgrundlage genutzt, wobei die Metalle Eisen, Chrom und Nickel als typische Legierungsbestandteile in Standard-Edelstählen ermittelt wurden. Aus den Angaben ihrer Zusammensetzung und den jeweiligen Rohstoffpreisen konnten für die Edelstähle 1.4301 und 1.4404 theoretische Kilopreise von 2,31 und 2,47 € ermittelt werden. Mit $10,9 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ liegt Titan, bezogen auf den Edelstahlpreis, um den Faktor 4,4 bis 4,7 höher. Vergleichsweise dazu liegt der Kilopreis für Gold bei etwa 34.907 € und ist somit deutlich kostenintensiver als der durchschnittliche Edelstahl-Kilopreis. Allerdings zeigt Gold bereits bei dünnen Schichten von 40 nm eine schützende Wirkung gegenüber Korrosionserscheinungen innerhalb der PEM-Elektrolysezelle und ist somit gut als Beschichtungsmaterial geeignet. Für eine Schichtdicke von 40 nm bezogen auf eine Fläche von 1 cm^2 ergeben sich Materialkosten von 0,0072 €.

Korrosionsströme und Einfluss der Elektrolytparameter

Über die Linear-Sweep-Voltammetrie mit anschließender Darstellung über den Tafel-Plot konnte in einer verschärften Elektrolytlösung von 0,5 molarer Schwefelsäure für den Edelstahl 1.4404 eine Korrosionsstromdichte von ca. $31 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ beim OCV und $251 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 1,0 V ermittelt werden. Aus diesen Werten ergeben sich Korrosionsraten von 1,4 beziehungsweise $21 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$, die zu einem hohen Materialabtrag führen. Die unter realen Elektrolysebedingungen durchgeführte Überprüfung des pH-Wertes im anodischen Betriebswasser deutete auf einen pH-Wert von 3,5 hin, was einer Schwefelsäure-Konzentration von $0,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ entspricht und etwa um den Faktor 3.000 geringer als die Ausgangs-Lösung ist. In dieser Elektrolytlösung wurde für den 1.4404 bei $1 V_{\text{RHE}}$ eine Korrosionsstromdichte von $23 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ermittelt, wodurch die Korrosion um den Faktor 11 verringert wird. Aus den weiteren Ausführungen in Abschnitt 4.3.2 wird deutlich, dass neben dem pH-Wert auch die Temperatur und das Potential Faktoren darstellen, welche die Korrosionsrate beeinflussen. Dabei steigt die Intensität der Korrosionsentwicklung mit der Reihenfolge Potential > Temperatur > pH-Wert an.

Metallionen-Emission in den Dauer- und Langzeitversuchen

Mithilfe der ermittelten Schwefelsäure-Konzentration von $0,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ wurden die Materialkombinationen 1.4404 und 1.4404_Gold in 24-stündigen Dauerversuchen untersucht. Nach der Versuchszeit wurden in den Elektrolytlösungen für den unbeschichteten Edelstahl eine

Metallmasse von 47 μg und für 1.4404_Gold von 28 μg ermittelt. Aufgrund der Beschichtung konnte der Metallioneintrag des Edelstahlsubstrates um den Faktor 1,7 reduziert werden. Vergleichsweise dazu liegt die Metallmassen-Emission von Titan bei 13,8 μg , wobei der Hauptteil aus Eisen- und Nickelverunreinigungen des Materials stammt. Hinsichtlich der Langzeituntersuchungen konnte bei beiden Materialkombinationen im Fall des unbeschichteten 1.4404 nach 500 h im Elektrolysebetrieb eine Gesamtmetallmasse von 149,2 μg festgestellt werden. Durch die Goldbeschichtung wurde die emittierte Gesamtmetallmasse um den Faktor 3,1 auf 48,3 μg reduziert. Zum Vergleich zeigt Titan mit einer emittierten Metallmasse von 157,6 μg einen höheren Wert, als der unbeschichtete Edelstahl. Jedoch ist, wie bereits in Abschnitt 6.1 erläutert, noch der Anteil der Titanmassen-Emission des Stromkollektors in diesem Wert enthalten, der nicht aufgelöst werden kann. Durch den Vergleich der emittierten Massenwerte beider Untersuchungsmethoden wird deutlich, dass aufgrund der Worst-Case Elektrolytlösung in der Korrosionszelle eine beschleunigte Alterung vorliegt. Allerdings wird dabei auch deutlich, dass das Edelstahlsubstrat unter den beschleunigten Alterungsbedingungen der Korrosionszelle durch die Goldbeschichtung geschützt wird.

Kontaktwiderstandsentwicklung in den Dauer- und Langzeitversuchen

Für die goldbeschichtete Edelstahlprobe ist die Kontaktwiderstandsänderung nach dem 24-stündigen Dauerversuch bei einer Flächenpressung von $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ praktisch 0, wohingegen der unbeschichtete Edelstahl mit $12,3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und Titan mit $7,5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ auffallen. Der Vergleich beider Kontaktwiderstände verdeutlicht die herausragende Eigenschaft von Gold geringe Kontaktwiderstände zu erzielen. Im Hinblick auf die Langzeitversuche ist ein ähnliches Ergebnis festzustellen. Nach 500 h im Elektrolysebetrieb bei 2 V zeigt die goldbeschichtete Edelstahlprobe einen Anstieg des Kontaktwiderstands von lediglich $0,5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei $898 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ an. Dagegen sind bei der unbeschichteten Edelstahl- und Titanprobe Kontaktwiderstände von 28,8 beziehungsweise $20,8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ festzustellen.

Der Vergleich beider Methoden zeigt, dass der unbeschichtete Edelstahl stets einen höheren Kontaktwiderstand als Titan aufweist. Jedoch kann der Kontaktwiderstand der Edelstahloberfläche durch eine Goldbeschichtung drastisch gesenkt werden. Weiterhin konnte in Abschnitt 6.2 gezeigt werden, dass bereits geringe Goldschichtdicken von 40 nm für dieses Vorhaben ausreichend sind.

Auswirkung auf die Zelleistung

In den 24-stündigen Dauerversuchen bei einem konstanten Potential von 2,0 V in $0,015 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure-Lösung wurde die Degradation des Bipolarplattenmaterials unter beschleunigten Bedingungen untersucht. Im Fall der goldbeschichteten Edelstahlprobe konnte gezeigt werden, dass ein nach wenigen Stunden erreichtes Stromdichte-Niveau von

etwa $38 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ über den Versuchszeitraum nahezu konstant verlief. Die ermittelte minimale Steigungsrates von $0,087 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ deutet dabei auf eine geringe Erhöhung der Metallionen-Emission unter dem Polarisations Einfluss hin. Der unbeschichtete Edelstahl 1.4404 erreicht mit etwa $52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ einen nahezu stabilen Verlauf, der verglichen mit der goldbeschichteten Probe ein höheres Stromdichte-Niveau einnimmt und dadurch eine verstärkte Metallionen-Emission verursacht. Der Verlauf sinkt mit $-0,042 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ nur minimal, was mit einem Anwachsen der Oxidschicht verbunden ist. Die Goldbeschichtung der untersuchten Probe wurde mit dem PVD-Verfahren appliziert und unterscheidet sich von der neuartigen galvanischen Goldbeschichtung aus den Langzeitversuchen nur durch eine halb so dicke Goldschicht, die mit 20 nm angegeben ist.

Im realen Langzeitversuch der PEM-Elektrolyse führt die goldbeschichtete Edelstahlprobe mit $-0,075 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ zur geringsten Zellaalterung. Vergleichsweise dazu erzielte der unbeschichtete Edelstahl eine um den Faktor 10 höhere Alterung, die mit $-0,756 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ zu nennen ist. Auch der Vergleich zur Alterung des Titanmaterials, die mit $-0,383 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ angegeben ist, weist auf eine um den Faktor 5,1 geringere Degradation hin. Die sinkenden Zellstromraten der untersuchten Materialien verdeutlichen hierbei den kontinuierlich voranschreitenden Performance-Verlust der Zellen, der letztlich mit einer geringeren Wasserstoffproduktion einhergeht. Dementsprechend werden der Zelldegradation verschiedene Ursachen zugeschrieben. Einerseits konnte gezeigt werden, dass der elektrische ohmsche Verlustanteil im Verlauf von 500 Betriebsstunden bei einer konstanten Zellspannung von 2,0 V mit 3,9 % (1.4404_Gold), 16,1 % (1.4404) und 12 % (Titan) ansteigt. Andererseits konnte über den Metallioneneintrag in die Membran die theoretisch substituierbaren Protonenplätze der Sulfonsäuregruppen ermittelt werden. Die höchste Substitution der Protonenplätze erfolgte dabei mit 2,3 % für den Fall der unbeschichteten Edelstahlprobe, wobei selbst dieser vergleichsweise hohe Wert lediglich zu einer geringen Anzahl besetzter Sulfonsäuregruppen im aktiven Membranbereich führte. Die beschriebenen hohen Zellaalterungen lassen sich nicht einzig auf den Anstieg der ohmschen Verlustanteile (elektrisch und protonisch) zurückführen, sondern es ist davon auszugehen, dass neben den untersuchten Alterungsformen, wie dem Anstieg des Kontaktwiderstandes und der Absorption von Metallionen, weitere Alterungsmechanismen während des Elektrolysebetriebs in der Zelle aktiv sind.

8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit beinhaltet eine Untersuchung metallischer Materialien zur Substitution des in der PEM-Elektrolyse verwendeten Bipolarplattenmaterials Titan. Dabei wurden kommerziell erhältliche Materialien und Beschichtungen betrachtet, die als geeignete Substitutionsmaterialien geringe Alterungsraten aufweisen. Typische Alterungserscheinungen zeigen sich in Form von Metallionen-Emissionen und dem Anstieg von Kontaktwiderstandswerten. Es wurden die folgenden wesentlichen Erkenntnisse erarbeitet:

- Zur Einschätzung der Korrosion metallischer Alternativmaterialien bedarf es der Kenntnis notwendiger Umgebungsparameter, wie dem im PEM-Elektrolysebetrieb vorliegenden pH-Wert des Betriebswassers. Dieser wurde durch geeignete Versuche ermittelt und ist mit einem Wert von 3,5 für die Anodenseite anzugeben. Die Korrosion des Bipolarplattenmaterials in einer PEM-Elektrolyse hängt, neben dem pH-Wert des Betriebswassers, wesentlich von der Temperatur und dem Potential ab. Es wurde gezeigt, dass eine Verringerung des pH-Wertes um etwa 3, zu einer Steigung um den Faktor 10 der Korrosion des Bipolarplattenmaterials führt. Die Intensität der Korrosion steigt mit der Reihenfolge Potential > Temperatur > pH-Wert.
- Mithilfe der evaluierten Parameter konnten geeignete Korrosionsversuche durchgeführt werden, in denen anhand geringer Korrosionsraten eine Auswahl verschiedene Edelstähle, wie beispielsweise dem Edelstahl 1.4404, als Alternativmaterialien zu Titan für die PEM-Elektrolyse ermittelt wurden. In dieser Betrachtung wurden ebenfalls wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt, wobei der 1.4404 gegenüber Titan eine Kostenersparnis um den Faktor 4,4 aufzeigt.
- Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde gezeigt, dass die Materialkombination, Bipolarplatte aus Edelstahl 1.4404 und Beschichtung aus Gold, Verbesserungen hinsichtlich geringer Metallemissionen und niedrigen Kontaktwiderständen aufwies. Dabei konnte der goldbeschichtete Edelstahl 1.4404 vergleichsweise zum Titan eine Reduktion der Metallionen-Emission um ca. 69% aufzeigen. Der Vergleich der Kontaktwiderstandsänderung beider Materialien-Konzepte führte beim goldbeschichteten Edelstahl 1.4404 unter gleichen Versuchsbedingungen zu einer Verringerung um etwa 98 %.
- Weiterhin konnte gezeigt werden, dass in der Industrie als korrosionsbeständig geltende Materialien, wie beispielsweise die Nickelbasis-Legierung 2.4856, für die Verwendung als Bipolarplattenmaterial in der Anwendung der PEM-Elektrolyse ungeeignet sind. Die Un-

beständigkeit drückt sich dabei insbesondere durch eine erhöhte Emission von Nickel-Ionen aus, die während des Elektrolysebetriebs über die Membran-Elektroden-Einheit aufgenommen werden. Zusätzlich sind auf der Oberfläche deutliche Oxidschichten festzustellen, die den Kontaktwiderstand um das 10.000-fache ansteigen lassen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Deutsche Bundesregierung, Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, https://www.bundesregierung.de/ContentArchiv/DE/Archiv17/Anlagen/2012/02/energiekonzept-final.pdf?__blob=publicationFile&v=5
Abrufdatum: 01.12.2015.
- [2] W.-P. Schill, Systemintegration erneuerbarer Energien: die Rolle von Speichern für die Energiewende, Vierteljahrshefte zur Wirtschaftsforschung, 82 (2013) 61-88.
- [3] H.-P. Beck, A. Becker, Eignung von Speichertechnologien zum Erhalt der Systemsicherheit, Energie-Forschungszentrum Niedersachsen: Goslar, 2013, p. 294.
- [4] IEK-3 Report 2013: Institut für Energie- und Klimaforschung - Elektrochemische Verfahrenstechnik, Forschungszentrum Jülich GmbH: Jülich, 2013, p. 181.
- [5] H.-M. Henning, A. Palzer, 100 % Erneuerbare Energie für Strom und Wärme in Deutschland, Fraunhofer ISE: Freiburg, 2012, p. 37.
- [6] T. Klaus, Energie Ziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen, Umweltbundesamt: Dessau-Roßlau, 2010, p. 196.
- [7] S. Trasatti, Water electrolysis: who first?, Journal of Electroanalytical Chemistry, 476 (1999) 90-91.
- [8] T. Smolinka, Water Electrolysis, in: J. Garche (Eds.), Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier: Amsterdam, 2009, p. 394 - 413.
- [9] T. Smolinka, M. Günther, J. Garche, NOW-Studie: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien, Fraunhofer ISE, FCBAT: Freiburg, 2010, p. 1 - 47.
- [10] Siemens, SILYZER 200 - High-pressure efficiency in the megawatt range, <http://www.industry.siemens.com/topics/global/en/pem-electrolyzer/silyzer/Documents/broucher-silyzer-en.pdf>, Abrufdatum: 13.04.2016.
- [11] Proton OnSite, Technical Specifications - Hogen(R) G Series, http://protononsite.com/resources/technical%20brochures/hydrogen_g_series.pdf,
Abrufdatum: 02.03.2016.
- [12] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 4901-4934.
- [13] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 4. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2005, p. 662.
- [14] V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik : Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, Wiley-VCH: Weinheim, 2003, p. 660.
- [15] P.W. Atkins, J. de Paula, Physikalische Chemie, 4. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2006, p. 1188.
- [16] D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, PEM electrolysis simulation and validation, ECS Transactions, 58 (2014) 1-9.

- [17] F. Marangio, M. Santarelli, M. Cali, Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1143-1158.
- [18] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) 1556-1564.
- [19] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, et al., Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3904-3951.
- [20] P. Millet, Degradation Processes and Failure Mechanisms in PEM Water Electrolyzers, in: D. Bessarabov, et al. (Eds.), *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*, CRC Press - Taylor & Francis Group: New York, 2016, p. 23.
- [21] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 29-39.
- [22] E. Brightman, J. Dodwell, N. van Dijk, G. Hinds, In situ characterisation of PEM water electrolyzers using a novel reference electrode, *Electrochemistry Communications*, 52 (2015) 1-4.
- [23] Gaskatel GmbH, Referenzelektroden, <http://www.reference-electrode.de/potentiale-messen>, Abrufdatum: 05.04.2014.
- [24] M. Langemann, D.L. Fritz, M. Müller, D. Stolten, Validation and characterization of suitable materials for bipolar plates in PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 11385-11391.
- [25] M. Kumagai, S.-T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, H. Yashiro, Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4205-4212.
- [26] E.T. Ojong, T. Smolinka, N. Guillet, E. Mayousse, A new highly efficient PEM electrolysis stack without flow channels, operating at high pressure, in *World Hydrogen Energy Conference 2012*, 2012, June 3rd - 7th, Toronto (Canada): International Association for Hydrogen Energy.
- [27] E.T. Ojong, E. Mayousse, T. Smolinka, N. Guillet, Hydrogen Session - Bipolar plates for PEM fuel cells and electrolyzers, in *Technoport RERC*, 2012, April 16th - 18th, Trondheim (Norway): European University Association.
- [28] A.S. Gago, A.S. Ansar, P. Gazdzicki, N. Wagner, J. Arnold, et al., Low Cost Bipolar Plates for Large Scale PEM Electrolyzers, *ECS Transactions*, 64 (2014) 1039-1048.
- [29] MatWeb, Material Property Data of Titanium, <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=66a15d609a3f4c829cb6ad08f0dafc01&ckck=1>, Abrufdatum: 08.04.2014.
- [30] R.A. Antunes, M.C.L. Oliveira, G. Ett, V. Ett, Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3632-3647.

- [31] K.E. Ayers, E.B. Anderson, C.B. Capuano, B.D. Carter, L.T. Dalton, et al., Research Advances Towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis, ECS Transactions, 33 (2010) 3-15.
- [32] Gräbener Maschinentechnik GmbH & Co. KG, Hydroforming, <http://www.graebener-maschinentechnik.de/Hydroforming.gmt-hydroforming.0.html>, Abrufdatum: 17.04.16.
- [33] C. Kost, Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien, Fraunhofer ISE: Freiburg, 2013, p. 48.
- [34] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer: New York, 2010, p. 575.
- [35] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Korrosionsschadenkunde, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2012, p. 602.
- [36] CRC Press, CRC handbook of chemistry and physics: Electrochemical Series, <http://www.hbcnetbase.com>, Abrufdatum: 09.11.2015.
- [37] R. Benedix, Bauchemie - Einführung in die Chemie für Bauingenieure, 3. Aufl., Teubner Verlag: Wiesbaden, 2006, p. 512.
- [38] H.P. Leckie, H.H. Uhlig, Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18–8 Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 113 (1966) 1262-1267.
- [39] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers: Houston, Texas, 1974, p. 644.
- [40] T.J. O'Keefe, Pourbaix Diagrams, in: K.H. Veysière (Eds.), Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier: Oxford, 2001, p. 7774-7781.
- [41] K.H. Tostman, Korrosion: Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH: Weinheim, 2000, p. 347.
- [42] J. Richards, C. Cremers, P. Fischer, K. Schmidt, Corrosion Studies on Electro Polished Stainless Steels for the Use as Metallic Bipolar Plates in PEMFC Applications, Energy Procedia, 20 (2012) 324-333.
- [43] Y.I. Bil'chugov, N.L. Makarova, A.A. Nazarov, On Limit of Molybdenum Content of Pitting-Corrosion-Resistant Austenitic Steels, Protection of Metals, 37 (2001) 597-601.
- [44] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Wiley-VCH: Berlin, 2001, p. 3964.
- [45] Chemical Abstracts Service (CAS): SciFinder - Suchanfrage zu 1.4301, 1.4404, 1.4462, NAS74, NAS254N, 2.4856. <https://scifinder.cas.org>, Zugriff: 20.01.2016
- [46] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J.J. Zhang, et al., A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, Journal of Power Sources, 165 (2007) 739-756.
- [47] M.J. Kelly, B. Egger, G. Faflek, J.O. Besenhard, H. Kronberger, et al., Conductivity of polymer electrolyte membranes by impedance spectroscopy with microelectrodes, Solid State Ionics, 176 (2005) 2111-2114.

- [48] T. Okada, Y. Ayato, M. Yuasa, I. Sekine, The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 3315-3322.
- [49] S. Sun, Z. Shao, H. Yu, G. Li, B. Yi, Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack, *Journal of Power Sources*, 267 (2014) 515-520.
- [50] S. Stucki, G.G. Scherer, S. Schlagowski, E. Fischer, PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 1041-1049.
- [51] H.-Y. Jung, S.-Y. Huang, P. Ganesan, B.N. Popov, Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 972-975.
- [52] M. Vezvaie, J.J. Noël, Z. Tun, D.W. Shoesmith, Hydrogen Absorption into Titanium under Cathodic Polarization: An In-Situ Neutron Reflectometry and EIS Study, *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (2013) 414-422.
- [53] C.F. Clarke, D. Hardie, B.M. Ikeda, Hydrogen-induced cracking of commercial purity titanium, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1545-1559.
- [54] D.W. Shoesmith, J.J. Noel, D. Hardie, B.M. Ikeda, Hydrogen Absorption and the Lifetime Performance of Titanium Nuclear Waste Containers, *Atomic Energy of Canada Limited: Ontario*, 2000, p. 34.
- [55] A.F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., DeGruyter: Berlin, New York, 2007, p. 2149.
- [56] P. Millet, Degradation Processes and Failure Mechanisms in PEM Water Electrolyzers, in: D.G. Bessarabov, et al. (Eds.), *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*, CRC Press - Taylor & Francis Group: New York, 2016, p. 389.
- [57] D.J. Schumeth, T. Demers, Hydrogen Embrittlement in Titanium and Superferritic Stainless Steel Steam Surface Condenser Tubing, *NACE: Houston*, 2013, p. 11.
- [58] M. Hamdan, PEM Electrolyzer Incorporating an Advanced Low Cost Membrane in Annual Merit Review and Peer Evaluation, 2013, 13.-17.05., Arlington (Virginia): U.S. Department of Energy.
- [59] P.W.T. Lu, S. Srinivasan, Advances in water electrolysis technology with emphasis on use of the solid polymer electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry*, 9 (1979) 269-283.
- [60] B. Han, S.M. Steen Iii, J. Mo, F.-Y. Zhang, Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 7006-7016.
- [61] T. Hazem, Y. Hung, D. Mahajan, Bipolar Plate Durability and Challenges, in: M.M. Mench (Eds.), *Polymer electrolyte fuel cell degradation*, Academic: London, 2011, p. 249-291.

- [62] B. Avasarala, P. Haldar, Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 9024-9034.
- [63] MatWeb, Material Property Data of Titanium Nitride (TiN) Coating, <http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=66a15d609a3f4c829cb6ad08f0dafc01&ckck=1>, Abrufdatum: 08.04.2014.
- [64] X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 359-371.
- [65] X. Yan, M. Hou, H. Zhang, F. Jing, P. Ming, et al., Performance of PEMFC stack using expanded graphite bipolar plates, *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 252-257.
- [66] H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, J.F. Elter, PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 1306-1312.
- [67] J. Kim, J. Lee, Y. Tak, Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation, *Journal of Power Sources*, 192 (2009) 674-678.
- [68] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 28-34.
- [69] H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, Metal bipolar plates for PEM fuel cell - A review, *Journal of Power Sources*, 163 (2007) 755-767.
- [70] C. Trappmann, Metallische Bipolarplatten für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, Dissertation, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, (2010) p. 200.
- [71] N. Caque, M. Paris, M. Chatenet, E. Rossinot, R. Bousquet, et al., Characterization of Uncoated Stainless Steel as Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plates Material, *Fuel Cells*, 12 (2012) 248-255.
- [72] J. Wind, R. Späh, W. Kaiser, G. Böhm, Metallic bipolar plates for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 256-260.
- [73] D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen, Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 237-242.
- [74] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1297-1302.
- [75] E.A. Cho, U.S. Jeon, H.Y. Ha, S.A. Hong, I.H. Oh, Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 125 (2004) 178-182.
- [76] T.M. Besmann, J.W. Klett, J.J. Henry, E. Lara-Curzio, Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 4083-4086.
- [77] E. Planes, L. Flandin, N. Alberola, Polymer composites bipolar plates for PEMFCs, *Energy Procedia*, 20 (2012) 311-323.

- [78] H. Wang, M.P. Brady, G. Teeter, J.A. Turner, Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates: Part 1: Model Ni–50Cr and austenitic 349™ alloys, *Journal of Power Sources*, 138 (2004) 86-93.
- [79] B. Yang, M.P. Brady, H. Wang, J.A. Turner, K.L. More, et al., Protective nitride formation on stainless steel alloys for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 228-236.
- [80] Europäische Kommission - Energy Research Knowledge Centre, Next-Generation PEM Electrolyser for Sustainable Hydrogen Production, <https://setis.ec.europa.eu/energy-research/sites/default/files/static-projects/files/NEXPEL%20final%20publishable%20summary%20report.pdf>, Abrufdatum: 03.01.2016.
- [81] N. Guillet, NEXPEL - Next generation PEM electrolyzer for sustainable hydrogen production, CEA Liten: Grenoble, 2012, p. 41.
- [82] U.S. Department of Energy, Technical Plan - Fuel Cells, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf, Abrufdatum: 03.01.2016.
- [83] T.J. Toops, M.P. Brady, F.-Y. Zhang, H.M. Meyer lii, K. Ayers, et al., Evaluation of nitrided titanium separator plates for proton exchange membrane electrolyzer cells, *Journal of Power Sources*, 272 (2014) 954-960.
- [84] H. Wang, M.A. Sweikart, J.A. Turner, Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 115 (2003) 243-251.
- [85] H. Wang, J.A. Turner, Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 128 (2004) 193-200.
- [86] J. Jayaraj, Y.C. Kim, K.B. Kim, H.K. Seok, E. Fleury, Corrosion studies on Fe-based amorphous alloys in simulated PEM fuel cell environment, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 282-289.
- [87] J.A. Turner, H.Wang, M.P. Brady, Corrosion Protection of Metallic Bipolar Plates for Fuel Cells, in DOE Hydrogen Program Review, 2005, May 22th - 26th, National Renewable Energy Laboratory.
- [88] D. Britz, iR elimination in electrochemical cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 88 (1978) 309-352.
- [89] Gaskatel GmbH, Wasserstoff-Referenz-Elektrode (HydroFlex®), http://www.gaskatel.de/de/produkte/hydroflex/hydroflex_index.html, Abrufdatum: 05.04.2014.
- [90] A. Hickling, Studies in electrode polarisation. Part IV -The automatic control of the potential of a working electrode, *Transactions of the Faraday Society*, 38 (1942) 27-33.
- [91] V. Weissbecker, U. Reimer, K. Wippermann, W. Lehnert, A Comprehensive Corrosion Study on Metallic Materials for HT-PEFC Application, *ECS Transactions*, 58 (2013) 693-704.
- [92] D.D. Macdonald, Passivity - the key to our metals-based civilization, *Pure and Applied Chemistry*, 71 (1999) 951-978.

- [93] V.V. Andreeva, Behavior and Nature of Thin Oxide Films on Some Metals in Gaseous Media and in Electrolyte Solutions, Corrosion, 20 (1964) 35-46.
- [94] Johnson Matthey Gruppe, Alfa Aesar <https://www.alfa.com/de/>, Abrufdatum: 09.11.2015.
- [95] Mettler-Toledo GmbH, H. Geiss, Persönliche Mitteilung vom 29.01.2014.
- [96] LANXESS Deutschland GmbH, Datenblatt zu Lewatit TP 207, <http://lpt.lanxess.de/de/lewatit/lewatit-product-details/lewatit-tp-207/>, Abrufdatum: 08.11.2015.
- [97] Heraeus, Quarzglas - Chemische Reinheit, http://www.heraeus-quarzglas.de/de/quarzglas/chemicalpurity/Chemical_purity.aspx, Abrufdatum: 20.04.2016.
- [98] A. Keil, K.H. Schröder, J. Weiser, W.A. Merl, E. Vinaricky, Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen: Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2002, p. 671.
- [99] R. Holm, E. Holm, Electric contacts: Theory and application, Springer: Berlin, 1967, p. 482.
- [100] DERA Deutsche Rohstoffagentur - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Rohstoffpreismonitor, <http://www.deutsche-rohstoffagentur.de>, Abrufdatum: 23.11.2015.
- [101] U.S. Geological Survey, Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>, Abrufdatum: 06.10.2015.
- [102] Frankfurter Allgemeine Zeitung GmbH, Währungen - Devisenmarkt-Monitor, <http://www.faz.net/aktuell/finanzen/boersen-maerkte/waehrungen/>, Abrufdatum: 24.11.2015.
- [103] Signer Titanium AG, Titangewinnung und Herstellung, http://www.signer-titanium.com/de/titan/t_4.asp, Abrufdatum: 24.11.2015.
- [104] A.L. Mular, D.N. Halbe, D.J. Barratt, Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control Proceedings, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME): Colorado, 2002, p. 2500.
- [105] Deutsche Edelstahlwerke - Schmolz +Bickenbach Group, Werkstoffdatenblatt zu 1.4301, http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301_de.pdf, Abrufdatum: 09.10.2015.
- [106] Deutsche Edelstahlwerke - Schmolz +Bickenbach Group, Werkstoffdatenblatt zu 1.4404, http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4401_de.pdf, Abrufdatum: 09.10.2015.
- [107] Deutsche Edelstahlwerke - Schmolz +Bickenbach Group, Werkstoffdatenblatt zu 1.4462, http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4462_de.pdf, Abrufdatum: 09.10.2015.
- [108] Nippon Yakin Kogyo Co., LTD., Datenblatt zu NAS 74N (S32750), http://www.nyk.co.jp/en/pdf/products/alloys/NAS_74N_E.pdf, Abrufdatum: 09.10.2015.
- [109] Nippon Yakin Kogyo Co., LTD., Werkstoffdatenblatt zu NAS 254N (S32053), http://www.nyk.co.jp/en/pdf/products/alloys/NAS_254N_E.pdf, Abrufdatum: 09.10.2015.

- [110] G. Orozco, F. Correa, G. Arredondo, Stainless Steel Bipolar Plates for PEM Fuel Cell, ECS Transactions, 26 (2010) 207-214.
- [111] S.-J. Lee, C.-H. Huang, Y.-P. Chen, Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell, Journal of Materials Processing Technology, 140 (2003) 688-693.
- [112] E. Brauer, E. Nann, Das elektrochemische Verhalten von Titan, Materials and Corrosion, 20 (1969) 676-683.
- [113] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials, ACS Catalysis, 2 (2012) 1765-1772.
- [114] P. Keller, Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zur anodischen Deckschichtbildung auf Zinn und Kupfer/Zinn-Legierungen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Physikalische Chemie und Elektrochemie, (2006) p. 132.
- [115] R.B. Wehrspohn, H.S. Kitzerow, Poren mit Potenzial - Geordnete poröse Nanostrukturen und ihre Anwendungen, Physik Journal, 4 (2005) 35-40.
- [116] INCO, The Corrosion Resistance of Nickel-Containing Alloys in Sulphuric Acid and Related Compounds, The international Nickel Company, Inc.: Suffern, New York, 1983, p. 88.
- [117] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 229 (1987) 395-406.
- [118] T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 508 (2001) 41-47.
- [119] H.C.K. Schwabe, Über die Passivität der Metalle, Angewandte Chemie, 78 (1966) 253-266.
- [120] R. Hornung, G. Kappelt, Bipolar plate materials development using Fe-based alloys for solid polymer fuel cells, Journal of Power Sources, 72 (1998) 20-21.
- [121] N. Heide, J.W. Schultze, Corrosion stability of TiN prepared by ion implantation and PVD, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 80–81, Part 1 (1993) 467-471.
- [122] N. Mamaca, E. Mayousse, S. Arrii-Clacens, T.W. Napporn, K. Servat, et al., Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction, Applied Catalysis B: Environmental, 111–112 (2012) 376-380.
- [123] H. Wang, G. Teeter, J. Turner, Investigation of a Duplex Stainless Steel as Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Bipolar Plate Material, Journal of the Electrochemical Society, 152 (2005) B99-B104.
- [124] Metoba - Metalloberflächenbearbeitung GmbH, Vergolden, <http://www.metoba.de/wp-content/uploads/2015/10/Vergolden.pdf>, Abrufdatum: 28.02.2016.

- [125] MatWeb, Material Property Data - Suchanfrage zu Stainless Steel, Titan, Inconel 625, <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=66a15d609a3f4c829cb6ad08f0dafc01>, Abrufdatum: 08.04.2014.
- [126] M. Schmidt, Metallionenaffinität von Polymerelektrolytmembranen unter variierenden Betriebsbedingungen, Diplomarbeit, IEK-3 - Forschungszentrum Jülich, (2015) p. 72.
- [127] Alfa Aesar, Product Specification - Platin Hispec 9100, <https://www.alfa.com/de/prodspec/044728>, Abrufdatum: 17.03.2016.
- [128] Chemours, DuPont Fuel Cells - Properties of Nafion PFSA Membrane, https://www.chemours.com/Nafion/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf, Abrufdatum: 20.03.2016.
- [129] Johnson Matthey Technology Centre, High temperature membranes for solid polymer fuel cells, <http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20090609003228/http://www.berr.gov.uk/files/file15282.pdf>, Abrufdatum: 20.03.2016.
- [130] S.A. Grigoriev, K.A. Dzhus, D.G. Bessarabov, P. Millet, Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 20440-20446.
- [131] E. Riedel, Anorganische Chemie, 6. Auflage, de Gruyter: Berlin, 2004, p. 935.
- [132] S.P.S. Badwal, S. Giddey, F.T. Ciacchi, Hydrogen and oxygen generation with polymer electrolyte membrane (PEM)-based electrolytic technology, Ionics, 12 (2006) 7-14.
- [133] Tektronix GmbH, Model 2701 Ethernet-Based DMM/Data Acquisition System User's Manual <https://www.keithley.de/support/data?asset=10470>, Abrufdatum: 08.12.2015.
- [134] L. Papula, Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler, 9. Aufl., Vieweg: Wiesbaden, 2006, p. 526.
- [135] Gräbener Maschinentechnik GmbH & Co. KG, H. Edelmann, Persönliche Mitteilung vom 27.05.2012.
- [136] CRC Press, CRC handbook of chemistry and physics : Solubility of Selected Gases in Water, <http://www.hbcpnetbase.com/>, Abrufdatum: 09.11.2015.
- [137] A. Loebe, J. Vrenegor, R. Fleige, V. Sturm, R. Noll, Laser-induced ablation of a steel sample in different ambient gases by use of collinear multiple laser pulses, Anal. Bioanal. Chem., 385 (2006) 326-332.
- [138] S. Li, B. Huang, D. Li, Y. Li, S. Liang, et al., Influences of sintering atmospheres on densification process of injection moulded gas atomised 316L stainless steel, Powder Metall., 46 (2003) 241-245.
- [139] J.L. Johnson, L.K. Tan, P. Suri, R.M. German, Mechanical properties and corrosion resistance of MIM Ni-based superalloys, Adv. Powder Metall. Part. Mater., (2004) 4/89-4/101.
- [140] K.-L. Huang, T.M. Holsen, J.R. Selman, Impurity partitioning in Nafion and ceramic separators used for purification of spent chromium plating solutions, Journal of Membrane Science, 210 (2002) 137-145.

10 Anhang

10.1 Allgemeine Informationen

10.1.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die massenspektrometrische Untersuchung mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (ICP-MS) erfolgt an einem Quadrupol-ICP-MS Agilent 7500ce mit Oktapolstoßzelle. Dazu werden 4 mL des verdünnten Probenvolumen mittels SpeedVac eingedampft und in 4 mL Reinstwasser aufgenommen. Anschließend erfolgt die Konzentrationsbestimmung über das Massenspektrometer Agilent 7500ce. Das Ergebnis der Multielementbestimmung wird tabellarisch ausgegeben, wobei die Massenkonzentration in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ angegeben wird. Die relative Standardabweichung (RSD) der Analyseergebnisse beträgt je nach Anteil des jeweiligen Elements zwischen 3 % und 10 %. Für die meisten Elemente liegen die instrumentellen Nachweisgrenzen zwischen $0,001 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0,1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die flüssige Probe wird über einen Zerstäuber in das induktiv erzeugte Argonplasma eingeführt und dabei angeregt. Das emittierte Spektrum wird in das Spektrometer Thermo Scientific iCAP6500 mit Echelle-Optik übertragen und dort in die einzelnen Wellenlängen zerlegt und ausgewertet. Die Intensitäten der Spektrallinien werden mit CID-Halbleiterdetektoren gemessen. Geeicht wird mit aus Standardlösungen gemischten Multielementlösungen. Die relative Standardabweichung (RSD) der Analyseergebnisse beträgt je nach Anteil des jeweiligen Elements zwischen 1 % und 3 %.

Keithley-Gerät

Zum Aufzeichnen von Daten wurde ein Ethernet Multimeter (Typ: 2701) mit 40-Kanal-Kassette (Typ: 7708) der Firma Keithley verwendet. Mithilfe einer auf LabVIEW-Basis programmierten Aufzeichnungssoftware konnte der zeitliche Verlauf der Zellspannungskomponenten erfasst werden. Es können Spannungen bis $0,1 \mu\text{V}$ gemessen werden [133, S. 3-2].

10.1.2 Fehlerrechnung

Mittelwert und Standardabweichung des Mittelwertes [134]

Keine Ermittlung von Messwerten ist fehlerfrei. Dabei unterliegen die Messwerte und Messunsicherheiten in der Regel der Gaußschen Normalverteilung, einer normierten Verteilungsdichtefunktion.

Der Mittelwert \bar{x} kann mit der Gleichung 10.1 ermittelt werden. Die dazugehörige Standardabweichung $s_{\bar{x}}$ wird mit dem in Gleichung 10.2 dargestellten Zusammenhang berechnet.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad 10.1$$

\bar{x} : Mittelwert
n: n-te Einzelmessung
i: i-te Einzelmessung

$$s_{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad 10.2$$

$s_{\bar{x}}$: Standardabweichung des Mittelwertes

Fehlerfortpflanzung nach Gauß [134]

Das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz eignet sich für Funktionen mit voneinander unabhängigen Variablen. Unter der Gleichung 10.3 sind die Messergebnisse zu den Variablen x und y gezeigt.

$$x = \bar{x} \pm \Delta x \text{ und } y = \bar{y} \pm \Delta y \quad 10.3$$

Δx : Messunsicherheit zu x ($\Delta x = s_{\bar{x}}$)
 Δy : Messunsicherheit zu y ($\Delta y = s_{\bar{y}}$)

Dabei sind \bar{x} und \bar{y} die zugrunde liegenden Größen der Messgröße $\bar{z} = f(\bar{x}; \bar{y})$. Die Gleichung zur Berechnung der Standardabweichung des Mittelwertes ist unter Gleichung 10.4 gezeigt.

$$\Delta z = \sqrt{(f_x(\bar{x}; \bar{y})\Delta x)^2 + (f_y(\bar{x}; \bar{y})\Delta y)^2} \quad 10.4$$

$f_x(\bar{x}; \bar{y})$: Partielle Ableitungen von $z = f(x; y)$

$f_y(\bar{x}; \bar{y})$: Partielle Ableitungen von $z = f(x; y)$

Für die jeweiligen Rechenregeln der abhängigen Messgrößen sind zudem die Standardabweichung angegeben. Diese sind unter der Gleichung 10.5 zu finden.

Funktion	Standardabweichung des Mittelwertes	10.5
$z = x + y$	$\Delta z = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$	
$z = x - y$		
$z = Cxy$	$\left \frac{\Delta z}{\bar{z}} \right = \sqrt{\left \frac{\Delta x}{\bar{x}} \right ^2 + \left \frac{\Delta y}{\bar{y}} \right ^2}$	
$z = C\frac{x}{y}$		

10.2 Anhang zu Kapitel 2

10.2.1 Fertigungsverfahren der MEA und der Bipolarplatte

Herstellung der MEA

Die Herstellung der MEA beinhaltet drei wesentliche Schritte. Im ersten Schritt werden die entsprechenden Elektroden vorbereitet. Dazu werden jeweils das Katalysatormaterial (Anode: IrO_2 und Kathode: Pt_{9100}) mit Wasser und einer Nafionlösung zu einer Dispersion verarbeitet. Weiterhin wird ein organischer Verdicker eingesetzt, um eine Paste zu erhalten. Im zweiten Schritt werden die Pasten über das Rakelverfahren auf eine selbstklebende Folie aufgetragen. Nach der Rakel-Prozedur werden die Elektroden anfangs an der Luft und letztlich für 3 h im Trockenschrank bei 60 °C aufbewahrt. Im letzten Schritt wird eine konditionierte Nafion N117 zur die Herstellung der MEA verwendet. Dazu werden die drei Komponenten in ein Presswerkzeug eingelegt und bei 130 °C in einer hydraulischen Presse für 3-5 min bei etwa 1 kN·cm⁻² verpresst.

Strömungsstruktur auf der Bipolarplatte

Für die Herstellung der Strömungsstruktur auf der Bipolarplatte wird das Hydroforming-Verfahren genutzt. Das dabei angewandte Unterverfahren ist das hydraulische Tiefziehen.

Die Vorteile dieses Verfahrens ergeben sich durch die Realisierung komplexer Bauteilgeometrien mit hoher Genauigkeit, sowie die Darstellung höherer Umformgrade. Um Nachteile wie beispielsweise einer hohen Kontaminierung des Edelstahlbleches durch Fremdstoffe, bedingt durch die Werkzeugreibung, zu vermeiden [135], wird zu diesem Zweck beim Umformungsprozess kein Werkzeugstempel, sondern ein flüssiges Wirkmedium aus einer Wasser-Öl-Emulsion verwendet [70]. Das Metallblech wird in einem Formwerkzeug zwischen einem Ober- und Unterwerkzeug eingebracht. Das Oberwerkzeug enthält das Tiefenprofil an dem sich das Metallblech durch den Umformungsprozess anschmiegt. Beide Werkzeuteile werden geschlossen und über eine Zuleitung am Unterwerkzeug wird das Wirkmedium mit einem Druck bis zu 3500 bar eingeführt.

10.3 Anhang zu Kapitel 3

10.3.1 Sauerstofflöslichkeit in vollentsalztem Wasser

Gleichung 10.6 beschreibt die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser [136].

$$\ln(X_i) = A + B/T^* + C \ln T^* \quad 10.6$$

X_i : Löslichkeit, dimensionslos

T^* : $T/100$, K

A: Empirische Konstante, Wert: -66,7354, dimensionslos

B: Empirische Konstante, Wert: 87,4755, dimensionslos

C: Empirische Konstante, Wert: 24,4526, dimensionslos

Die angegebenen Konstanten wurden aus [136] entnommen. Über die Gleichung 10.6 konnte die Löslichkeit von Sauerstoff (Partialdruck in der Luft) berechnet werden. Mithilfe des Molenbruchs war die Masse des gelösten Sauerstoffs in Abhängigkeit der Temperatur zugänglich. Die Werte sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

Tabelle 10.1: Gelöste Masse an Sauerstoff in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur [K]	Löslichkeit (X_i) [$\cdot 10^{-5}$]	Molenbruch n_i [mmol]	Gelöste Masse O_2 [mg/L]
273,15	3,95	2,19	14,04
283,15	3,07	1,71	10,92
293,15	2,50	1,39	8,89
298,15	2,29	1,27	8,15

Tabelle 10.1: Fortsetzung.

303,15	2,12	1,18	7,55
313,15	1,87	1,04	6,64
323,15	1,70	0,94	6,03

10.4 Anhang zu Kapitel 4

10.4.1 Materialzusammensetzung mittels ICP-OES

In Tabelle 10.2 sind Angaben zur Zusammensetzung verschiedener Materialien zu sehen, die mittels ICP-OES erfasst wurden. Eine grafische Darstellung ist in der Abbildung 4.4 gegeben.

Tabelle 10.2: Prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Materialien die mit ICP-OES ermittelt wurden.

Element	1.4301	1.4404	2.4856	DS 1.4462	NAS74N	NAS254N	Ti
	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]	[wt-%]
Fe	69,50	66,80	4,76	67,10	63,30	45,50	0,03
Cr	18,10	16,90	20,90	22,53	25,90	23,40	0,00
Ni	8,47	10,00	61,60	5,27	6,35	24,30	0,01
Mn	1,17	1,75	0,08	0,09	0,07	0,02	0,00
Mo	0,25	1,99	8,57	3,16	3,41	5,31	0,00
Nb	0,00	0,00	3,19	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	99,96
Rest	2,51	2,56	0,64	1,85	0,97	1,47	0,00

10.4.2 Rechnung der Korrosionsraten

Durch die Zusammenfassung der Gleichungen 2.14 und 2.15 kann der Schichtdickenabtrag bestimmt werden, was über die Gleichung 10.7 erfolgt. Zusätzlich ist eine Beispielrechnung einer Einzelmessung der KR von 1.4404 zu 1,0 V_{RHE} gezeigt.

Die äquivalente molare Massen (M/z) wurde über die molare Masse der einzelnen Elemente, ihrer Elektronenzahl (s. Tabelle 10.3) und der prozentualen Massenanteil der Legierung (s. Tabelle 10.2) mithilfe der Gleichung 10.8 berechnet.

$$d = \frac{M}{z} \cdot \frac{I \cdot t}{F \cdot \rho \cdot A}$$

10.7

$$d = 19,58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{0,00063684 \text{ A} \cdot 31.536.000 \text{ s}}{96.485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 7,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 2,54 \text{ cm}^2} = 0,2 \text{ mm}$$

Falls keine Angaben zu den Dichten der Materialien aus der Literatur gefunden werden konnten, sind die mittleren Dichten der Materialien mithilfe der Gleichung 10.9 berechnet worden. Die Darstellung der Dichten und der errechneten äquivalenten molaren Massen sind in Tabelle 10.4 zusammengefasst.

$$\sum \frac{M_i}{z_i} x_i$$

10.8

$$\sum \rho_i x_i$$

10.9

M_i : Molare Masse von Element i , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

z_i : Anzahl der Elektronen von Element i , dimensionslos

x_i : Prozentuale Zusammensetzung des Elements i in der Legierung, dimensionslos

ρ_i : Dichte des Elements i , $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tabelle 10.3: Molare Masse und z -Werte, die sich aus den bevorzugten Oxidationsstufen der Elemente und Verbindungen ergeben. Sie sind u.a. dem Pourbaix-Diagramm der einzelnen Elemente entnommen.

Element	Molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	z bei OCV	z bei $0,5 V_{\text{RHE}}$	z bei $1,0 V_{\text{RHE}}$
Titan	47,87	3	4	4
Eisen	55,85	2	2	3
Chrom	60,00	3	3	3
Nickel	58,69	2	2	2
Mangan	54,94	2	2	2
Molybdän	95,95	3	3	6
Niob	92,91	5	5	5
Tantal	47,87	5	5	5
Gold	196,97			
Titannitrid	61,91	3	3	3

Tabelle 10.4: Dichte und äquivalente molare Massen der einzelnen Materialien.

Material	Äquivalentgewicht [M/z]				
	Mittlere Dichte [errechnet]	Dichteangabe aus der Literatur	bei OCV	bei 0,5 V _{RHE}	bei 1,0 V _{RHE}
	[g·cm ⁻³]	[g·cm ⁻³]	[g·mol ⁻¹]	[g·mol ⁻¹]	[g·mol ⁻¹]
Titan	4,50	4,50 [55]	15,96	11,97	11,97
DS 1.4462	7,69	-	25,83	25,83	19,07
NAS 74N	7,75	-	25,83	25,83	19,39
NAS 254N	7,96	-	26,22	26,22	21,14
1.4301	7,63	7,9 [137]	25,91	25,91	19,41
1.4404	7,68	7,84 [138]	26,07	26,07	19,58
2.4856	8,53	8,40 [139]	26,98	26,98	25,16

Die Darstellung der Korrosionsraten erfolgt in Tabelle 10.5. Der Fehlerbereich wurde mithilfe der Fehlerfortpflanzung ermittelt und ist der Tabelle 10.5. hinzugefügt. Für die Abweichung der exponierten Probenfläche wurde der Wert $\pm 0,03 \text{ cm}^2$ eingesetzt, was einer Abweichung von einem Millimeter im Radius entspricht. Die Abweichung der Stromdichte erfolgte aus der Standardabweichung aus fünf Messungen. Für die Dichte wurde ein Wert von $\pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen, was einer maximalen Abweichung zwischen Literatur und berechnetem Wert entspricht.

Tabelle 10.5: Darstellung der Korrosionsraten verschiedener Materialien zu den Potentialen OCV, 0,5 V_{RHE} und 1,0 V_{RHE}.

Material	Korrosionsraten		
	bei OCV	bei 0,5 V _{RHE}	bei 1,0 V _{RHE}
	[$\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$]	[$\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$]	[$\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$]
Titan	0,30 ± 0,04	1,94 ± 0,02	5,33 ± 0,002
DS 1.4462	8,60 ± 0,32	46,62 ± 0,05	43,47 ± 0,37
NAS 74N	7,49 ± 0,34	31,31 ± 0,05	31,54 ± 0,06
NAS 254N	8,44 ± 0,31	29,59 ± 0,05	27,68 ± 0,15
1.4301	1,55 ± 0,05	15,09 ± 0,07	16,14 ± 0,04
1.4404	1,37 ± 0,07	15,90 ± 0,01	20,89 ± 0,13
2.4856	15,77 ± 0,68	72,77 ± 0,17	42,63 ± 0,04

Tabelle 10.6: Darstellung der Korrosionsraten zu variierenden Temperaturen und pH-Werten von Edelstahl 1.4404 am OCV und bei 1,0 V_{RHE}.

Temperatur [°C]	pH (gemessen)	Konzentration		Korrosionsraten	
		c(H ₂ SO ₄) [mol·L ⁻¹]	bei OCV [μm·a ⁻¹]	bei 1,0 V _{RHE} [μm·a ⁻¹]	
40,4 ± 0,2	0,61 ± 0,02	0,5	1,02 ± 0,02	17,48 ± 0,09	
51,9 ± 0,2	0,61 ± 0,02	0,5	1,37 ± 0,07	20,95 ± 0,08	
60,8 ± 0,2	0,61 ± 0,02	0,5	2,11 ± 0,04	24,83 ± 0,11	
70,4 ± 0,2	0,61 ± 0,02	0,5	3,12 ± 0,06	29,06 ± 0,09	
80,1 ± 0,2	0,61 ± 0,02	0,5	4,81 ± 0,16	34,56 ± 0,15	
50,2 ± 0,2	5,76 ± 0,02	nur VE-H ₂ O	0,06	0,13	
50,5 ± 0,2	2,75 ± 0,02	0,001	0,26 ± 0,02	6,31 ± 0,01	
50,7 ± 0,2	1,86 ± 0,02	0,01	0,85 ± 0,03	12,67 ± 0,04	
50,4 ± 0,2	1,34 ± 0,02	0,05	0,99 ± 0,02	16,46 ± 0,03	
50,9 ± 0,2	1,13 ± 0,02	0,1	1,18 ± 0,04	17,88 ± 0,06	
51,9 ± 0,2	0,61 ± 0,02	0,5	1,37 ± 0,07	20,95 ± 0,08	

10.4.3 Rechnung zu λ

Mithilfe des Faraday'schen Gesetzes lässt sich die notwendige Wassermasse berechnen, die zum angegebenen Strom in einer Minute für die Elektrolyse-reaktion benötigt wird. Als Quotient zum eingespeisten Wasser ist die Verbrauchszahl λ zugänglich. Mithilfe der Gleichung 10.10 wird die Verbrauchszahl berechnet.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{zF} = \frac{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 8,82 \text{ A} \cdot 60 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 0,0494 \text{ g} \triangleq 0,0494 \text{ mL}$$

10.10

$$\lambda = \frac{15 \text{ mL/min}}{0,05 \text{ mL/min}}$$

- m: Masse, g
- M: Molare Masse, g·mol⁻¹
- I: Strom, A
- t: Zeit, s
- z: Anzahl der Elektronen, dimensionslos
- F: Faraday-Konstante, 96485,34 C·mol⁻¹
- λ: Verbrauchszahl, dimensionslos

Tabelle 10.7: Darstellung verschiedener Verbrauchszahlen λ zum Einzelzellbetrieb bei variierenden Stromdichten.

Strom [A]	Stromdichte [A·cm ⁻²]	Verbrauch [mL·min ⁻¹]	Volumenstrom [mL·min ⁻¹]	Verbrauchszahl [λ]
5	0,491	0,028	5	178,68
6	0,589	0,034	5	148,90
7	0,688	0,039	5	127,63
8	0,786	0,045	5	111,67
9	0,884	0,050	5	99,26
10	0,982	0,056	5	89,34
12	1,179	0,067	5	74,45
14	1,375	0,078	5	63,81
16	1,572	0,090	5	55,84
18	1,768	0,101	5	49,63
20	1,965	0,112	5	44,67

10.4.4 Dickenmessung aller Zellkomponenten

Mithilfe einer Schieblehre sind alle Komponenten der entsprechenden Zellen vermessen worden. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 10.8 dargestellt.

Tabelle 10.8: Ermittelte Dickenmaße der eingesetzten Zellkomponenten.

	Zelle 1		Zelle 2		Zelle 3	
	[mm]	± [mm]	[mm]	± [mm]	[mm]	± [mm]
Aussenrahmen_A	5,01	0,01	5,00	0,01	5,01	0,01
Endplatte_A	12,06	0,01	12,04	0,01	12,05	0,01
Rahmen_A	1,58	0,01	1,57	0,01	1,59	0,01
Stromkollektor_A	1,53	0,01	1,58	0,01	1,64	0,01
Stromkollektor_K	1,62	0,01	1,61	0,01	1,62	0,01
Rahmen_K	1,58	0,01	1,57	0,01	1,58	0,01
Endplatte_K	12,05	0,01	12,05	0,01	12,04	0,01
Aussenrahmen_K	5,00	0,01	5,01	0,01	4,97	0,01

Tabelle 10.8: Fortsetzung.

	Zelle 4		Zelle 5		Mittelwert	
	[mm]	± [mm]	[mm]	± [mm]	[mm]	± [mm]
Aussenrahmen_A	4,95	0,01	5,01	0,01	5,00	0,03
Endplatte_A	12,06	0,01	12,06	0,01	12,05	0,01
Rahmen_A	1,57	0,01	1,57	0,01	1,57	0,01
Stromkollektor_A	1,66	0,01	1,63	0,01	1,61	0,05
Stromkollektor_K	1,60	0,01	1,58	0,01	1,60	0,02
Rahmen_K	1,57	0,01	1,57	0,01	1,57	0,00
Endplatte_K	12,05	0,01	12,06	0,01	12,05	0,00
Aussenrahmen_K	5,00	0,01	4,94	0,01	4,98	0,03

10.4.5 Kontaktwiderstandsminimierung durch die Beizreinigung

In der Abbildung 10.1 ist die Reduzierung des Kontaktwiderstandes durch das Beizen ersichtlich. Die schwarze Kurve stellt den Ausgangszustand des anodischen Titan Stromkollektors vor dem Beizen dar (nach dem Versuch ID-182 bei einer Laufzeit von 500 h).

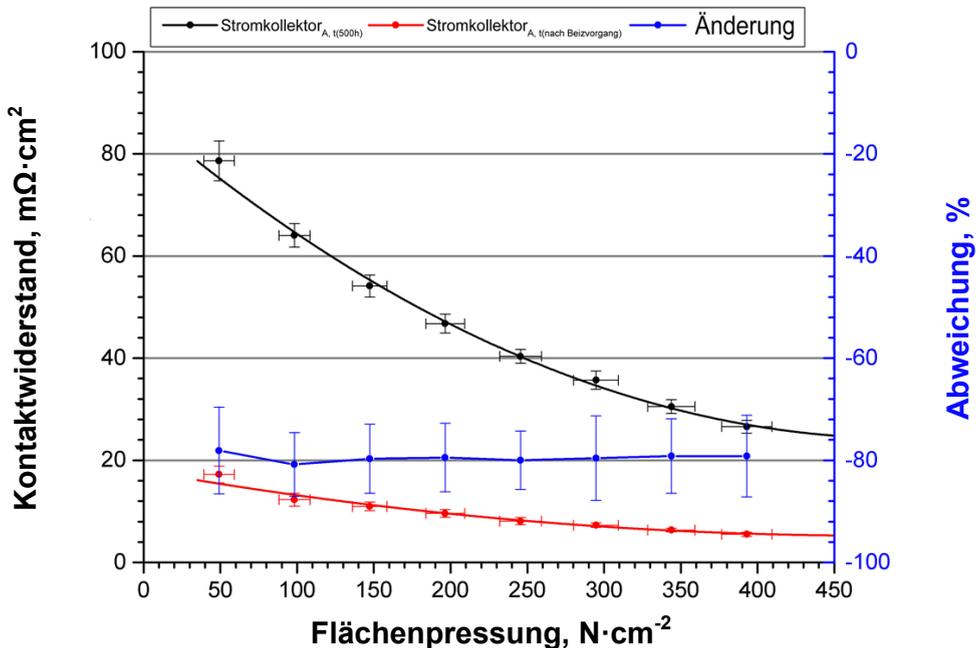


Abbildung 10.1: Kontaktwiderstandsreduzierung durch den Beizvorgang (Stromkollektor_A nach Versuch ID-182).

Die rote Kurve veranschaulicht die Kontaktwiderstandsentwicklung in Abhängigkeit der Flächenpressung nach dem Beizvorgang. Die deutlich tiefer liegenden Werte zeigen eine Reduzierung des Kontaktwiderstandes vergleichsweise zum Ausgangswert. Zusätzlich wird über die rechte Achse die Reduktion in % angegeben. Beispielsweise ist bei einer Flächenpressung von $150 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ eine Reduzierung des Kontaktwiderstandes um 80 % festzustellen.

10.4.6 Verschraubungsprozedur der Zelle unter der Presse

Zur Montage der Zelle wurden alle benötigten Zellkomponenten übereinander gelegt und mithilfe von kurzen PTFE-Rohrstücken in den Verschraubungsaussparungen fixiert. Dadurch konnte ein Verrutschen vermieden werden. Anschließend wurden die Schrauben handfest über Kreuz angezogen. Da an den Pressflächen der Endplatten die Wasseranschlüsse beidseitig rausragten, wurden Pressstempel zur Kontaktierung der Endplatten eingesetzt. Über die Pressstempel wurde die Kraft auf die Zelle übertragen. Die Zelle wurde innerhalb der Presse mittig platziert. Anschließend wurde durch den Handregler der Presse eine Kraft von 3,0 kN eingestellt. Unter der geschlossenen Presse wurden die Schrauben mithilfe eines Drehmomentschlüssels über Kreuz mit 1 Nm angezogen. Das Anziehen der Schrauben wurde erneut über Kreuz invers durchgeführt. Anschließend wurde die Presse geöffnet und die Zelle konnte entnommen werden.

10.5 Anhang zu Kapitel 5

10.5.1 Betriebsverhalten der pH-Elektroden

In Abbildung 10.2 sind die zeitlichen pH-Verläufe zweier pH-Elektroden desselben Typs dargestellt, die im gleichen Elektrolyten positioniert sind. Wie zu erkennen ist, sind die Verläufe beider pH-Verläufe nicht deckungsgleich, sondern divergieren um einen pH-Wert von etwa 0,1. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass innerhalb von 10 h das pH-Signal stabil bleibt.

Die Abbildung 10.3 zeigt die Darstellung zweier pH-Verläufe an unterschiedlichen Positionen, die durch den gleichen Elektrolyten verbunden sind. Eine pH-Elektrode ist im Vorrats-tank, die andere im Glasröhrchen innerhalb des Wasserkreislaufes positioniert. Zu den Zeitpunkten 35, 70 und 180 min wurde der Rührvorgang im Tank mit einer Rührgeschwindigkeit von 600 min^{-1} gestartet. Dabei fällt der pH-Wert schlagartig ($\Delta\text{pH} < 0,6$) und benötigt zwischen 15 und 30 min, um wieder auf den Ausgangswert zurückzukehren. Dieses Verhalten

weicht von der Elektrode im Röhrchen, die sich stabil verhält, deutlich ab. Eine Begründung findet sich in der dünnen Glasmembran, die den diffusen Protonenaustausch ermöglicht.

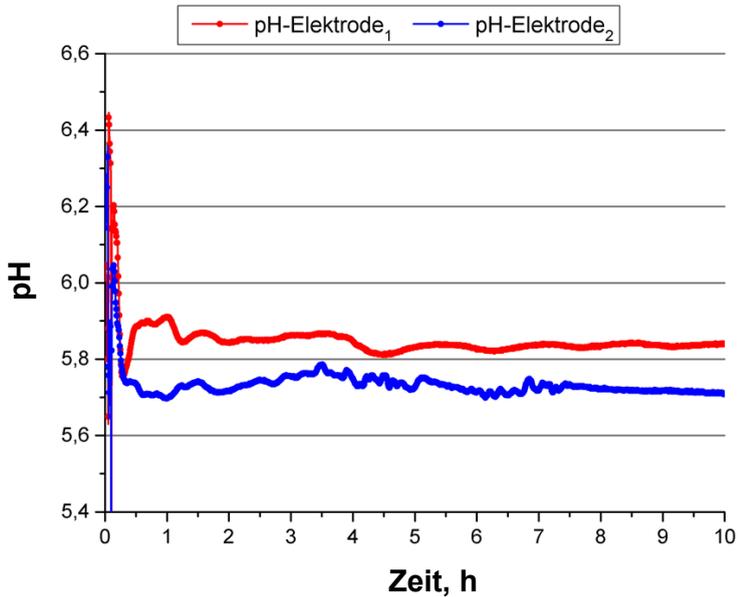


Abbildung 10.2: Stabiles pH-Signal nach 10 h Betriebszeit trotz Messung in Reinstwasser.

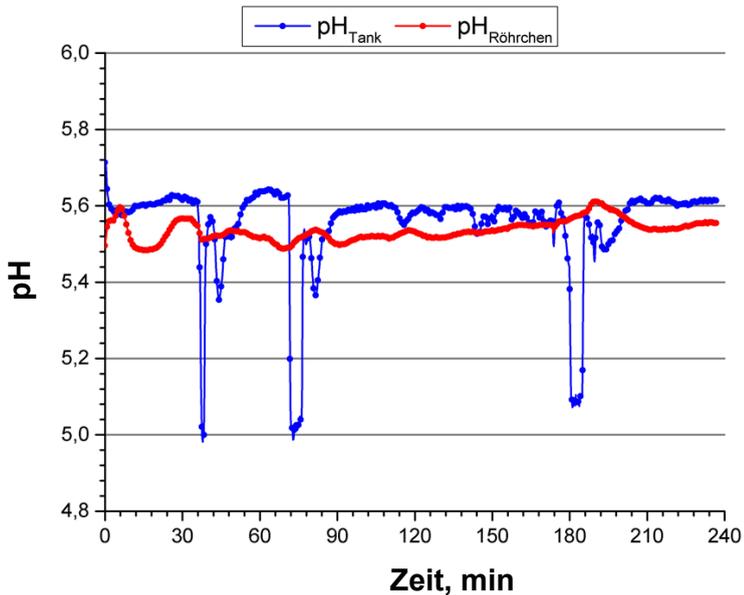


Abbildung 10.3: pH-Signal unter Einfluss des Rührens im Tank und im Glasröhrchen.

Durch den konvektiven Strom, verursacht durch das Rühren, wird der Protonenaustausch gestört und führt zu Abweichungen in der pH-Messung. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde der pH-Wert in der Versuchsreihe unter Kapitel 5.1 im Glasröhrchen innerhalb des Wasserkreislaufs gemessen.

In Abbildung 10.4 sind die Spektralanalysen zur EDX-Messungen von 1.4404 gezeigt. Dargestellt sind nur die Referenz- und der Stegbereich.

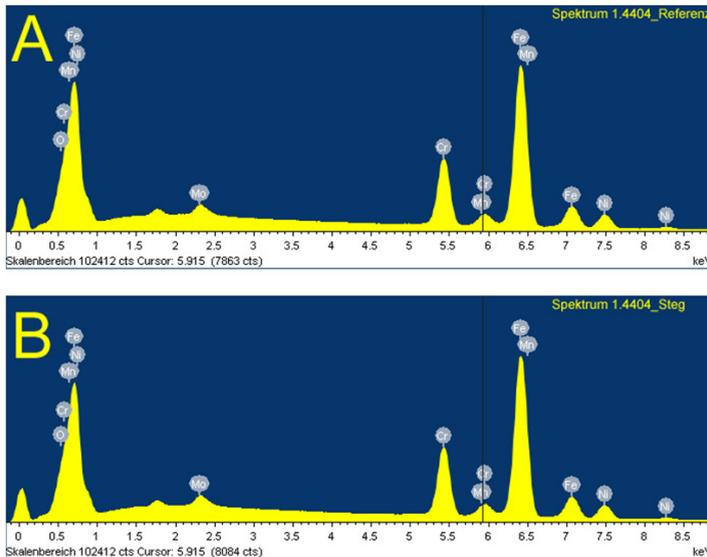


Abbildung 10.4: Spektralanalyse der EDX-Messung von 1.4404. [A: Referenz, B: Steg]

In Tabelle 10.9 ist die atomare Zusammensetzung aus der EDX-Messung von 1.4404 zu sehen.

Tabelle 10.9: Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich des Edelstahl 1.4404.

Element	1.4404_REF	1.4404_Steg	1.4404_Kanal
	Atom-%		
Eisen	63,84	61,71	61,73
Chrom	16,8	16,35	16,6
Nickel	8,88	8,68	8,61
Mangan	0,91	0,83	0,95
Molybdän	1,22	1,16	1,17
Sauerstoff	8,35	11,28	10,95

In Abbildung 10.5 sind die Spektralanalysen zur EDX-Messungen von Titan gezeigt. Dargestellt sind nur die Referenz- und der Stegbereich.

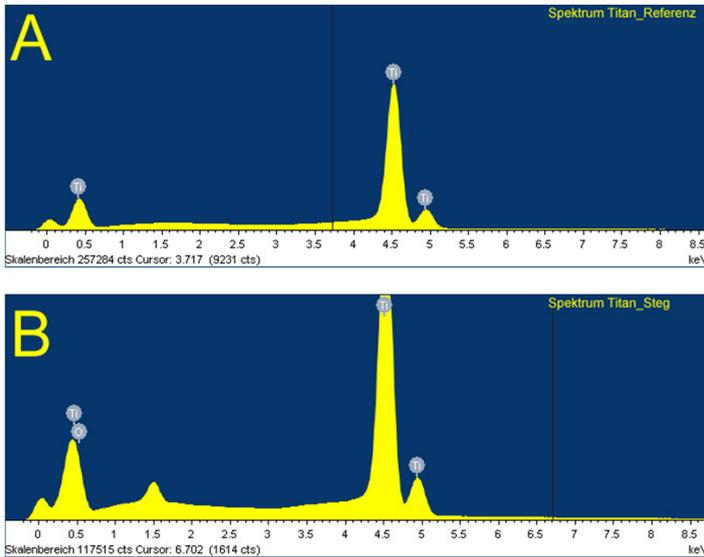


Abbildung 10.5: Spektralanalyse der EDX-Messung von Titan. [A: Referenz, B: Steg]

In Tabelle 10.10 ist die atomare Zusammensetzung aus der EDX-Messung von Titan zu sehen.

Tabelle 10.10: Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich von Titan.

Element	Titan_REF	Titan_Steg	Titan_Kanal
	Atom-%		
Titan	100	57,88	62,23
Sauerstoff		42,12	37,77

In Abbildung 10.6 sind die Spektralanalysen zur EDX-Messungen von 2.4856 gezeigt. Dargestellt sind nur die Referenz- und der Kanalbereich.

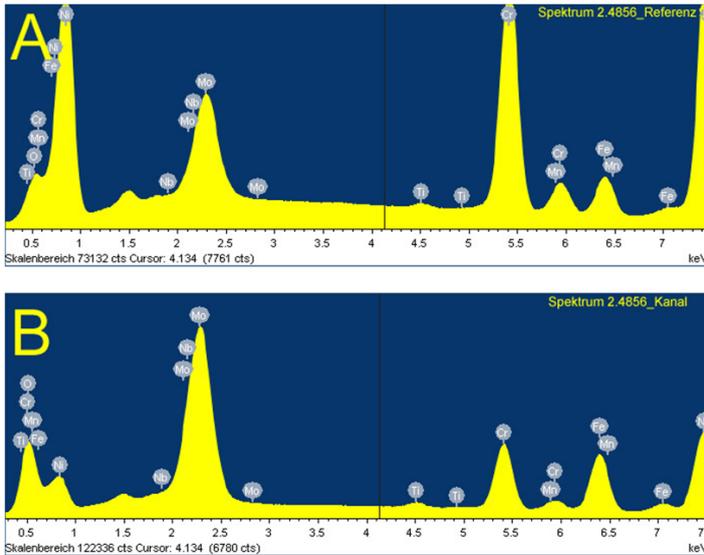


Abbildung 10.6: Spektralanalyse der EDX-Messung von 2.4856. [A: Referenz, B: Kanal]

In Tabelle 10.11 ist die atomare Zusammensetzung aus der EDX-Messung von 2.4856 zu sehen.

Tabelle 10.11: Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich der Nickelbasis-Legierung 2.4856.

Element	2.4856_REF	2.4856_Steg	2.4856_Kanal
	Atom-%		
Eisen	4,85	4,77	7,62
Chrom	23,19	22,54	6,63
Nickel	56,71	55,69	13,82
Mangan	0,21	0,16	0,08
Molybdän	5,27	5,34	7,44
Niob	2,55	2,36	4,3
Titan	0,37	0,24	0,45
Sauerstoff	6,86	8,89	59,66

In Abbildung 10.7 sind die Spektralanalysen zur EDX-Messungen von mit Titanitrid beschichtetem 1.4404 gezeigt. Dargestellt sind nur die Referenz- und der Stegbereich.

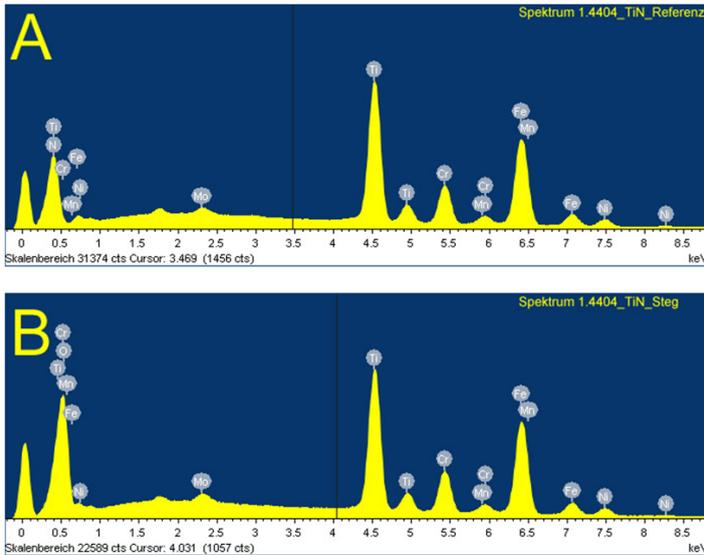


Abbildung 10.7: Spektralanalyse der EDX-Messung von 1.4404_TiN. [A: Referenz, B: Steg]

In Tabelle 10.12 ist die atomare Zusammensetzung aus der EDX-Messung von 1.4404_TiN zu sehen.

Tabelle 10.12: Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich von 1.4404_TiN.

Element	1.4404_TiN_REF	1.4404_TiN_Steg	1.4404_TiN_Kanal
	Atom-%		
Eisen	24,19	15,33	16,54
Chrom	7,44	4,97	5,25
Nickel	3,2	1,92	2,14
Mangan	0,82	0,46	0,59
Molybdän	0,46	0,44	0,44
Titan	19,68	17,12	15,23
Stickstoff	44,2		
Sauerstoff		59,76	59,81

10.5.2 Bipolarplattenfläche

Mithilfe des Konstruktionsprogramms Inventor der Firma Autodesk ist die Ermittlung verschiedener Flächenbereiche der Rundzellenbipolarplatte möglich. Dazu wurde in erster Linie die Fläche der Oberseite innerhalb der Dichtungsnut betrachtet, die innerhalb der PEM-Elektrolyse Zelle mit weiteren Zellkomponenten in Kontakt steht. Dabei entspricht die aktive Zellfläche $10,18 \text{ cm}^2$. Die ermittelten Flächenangaben der Steg- und Kanalbereiche sind für die Auswertungen in Kapitel 6 erforderlich.

Innerhalb der Dichtungsnut ($\varnothing 42,2 \text{ mm}$) besitzt die Bipolarplatte im Rundzellendesign eine Gesamtfläche von $16,22 \text{ cm}^2$, die innerhalb der Zelle mit Wasser in Kontakt steht und exponiert wird. Dabei wird der aktive Bipolarplattenbereich durch die geometrische Fläche des Stromkollektors limitiert und entspricht $12,08 \pm 0,32 \text{ cm}^2$ (Steg- und Kanalfäche), wobei $4,40 \pm 0,18 \text{ cm}^2$ allein auf die Fläche des Stegbereichs abfallen. Die Werte sind in Tabelle 10.13 enthalten. Dabei beschreibt die Oberseite jene Seite, die dem Stromkollektor zugewandt ist. Die Unterseite ist in der Vertiefung der Endplatte eingepasst. Beide Seiten sind in Abbildung 10.8 gezeigt, wobei die blau markierten Flächen der jeweilig vermessenen Kontaktfläche entspricht.

Tabelle 10.13: Zusammenstellung der verschiedenen Flächen der Rundzellenbipolarplatte.

Mittels Inventor vermessen	Durchmesser	Fläche	Anmerkung
	[mm]	[cm ²]	
obere/ untere Gesamtfläche	42,2	16,22/ 16,22	Steg- und Kanalfäche
obere/ untere gesamte Stegfläche	42,2	7,00/ 2,79	Gesamt exponierte Stegfläche (Oberseite)
obere Gesamtfläche	36	$12,08 \pm 0,32$	Aktive exponierte Gesamtfläche
obere Stegfläche	36	$4,40 \pm 0,18$	Aktive exponierte Stegfläche
untere Stegfläche	36	$2,28 \pm 0,06$	---
Rückseitige Fläche inkl. Dichtungsnut	45,3	$18,88 \pm 0,50$	Flächenbezug zu den 24Dauerversuchen

Für die Untersuchungen im Kapitel 5 ist die Fläche der Bipolarplattenunterseite wesentlich und wurde ebenfalls mit dem Konstruktionsprogramm ermittelt. Für die durchgeführten Dauerversuche wurde die Unterseite der Probe genutzt, da die hervorstehende Dichtungsnut der

Bipolarplatte (siehe Abbildung 3.3 links) mit der O-Ring Dichtung der Korrosionszelle abdichtete. Die exponierte Gesamtfläche der Bipolarplattenunterseite entspricht $18,88 \pm 0,50 \text{ cm}^2$.

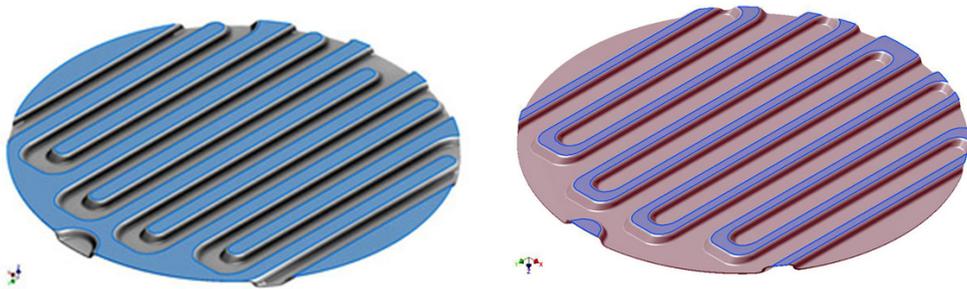


Abbildung 10.8: Stegflächenbestimmung der Bipolarplatte mittels Inventor. Links sind die Bipolarplatten-Oberseite und rechts die Bipolarplatten-Unterseite des aktiven Bereiches zu sehen.

Die Fehlerbereiche wurden unter der Annahme entwickelt, dass die aktive geometrische Fläche eine Abweichung von $\pm 0,5 \text{ mm}$ im Durchmesser besitzt. Folglich ergeben sich Abweichungen in der Gesamt- beziehungsweise der Stegfläche von Ober- und Unterseite. Eine ausführliche Darstellung zu der Fehlerbetrachtung wird nachfolgend in Tabelle 10.14 gegeben.

Tabelle 10.14: Fehlerbetrachtung zu den ermittelten Flächen der Rundzellenbipolarplatte.

nach Inventor®	Durchmesser [mm]	Resultierende Fläche [cm ²]	Anmerkung
Fehler Untergrenze	35,5	11,76	Aktive exponierte Gesamtfläche
obere Gesamtfläche	36	12,08	
Fehler Obergrenze	36,5	12,38	
Fehler Untergrenze	35,5	4,22/ 2,23	Aktive exponierte Stegfläche
obere/ untere Stegfläche	36	4,40/ 2,28	
Fehler Obergrenze	36,5	4,52/ 2,34	

Die angegebenen Durchmesser der exponierten Steg- beziehungsweise Gesamtfläche entsprechen einer Abweichung der geometrischen Fläche um $\pm 0,5$ mm im Durchmesser. Diese stellen die Ober- beziehungsweise Untergrenze des gewählten Fehlerbereichs dar. Im Falle der aktiven exponierten Gesamtfläche ergibt sich für die Obergrenze eine Flächenabweichung von $0,32 \text{ cm}^2$ und für die Untergrenze eine Abweichung von $0,30 \text{ cm}^2$. Zur Vereinfachung wird für beide Grenzen der höhere Flächenfehler ($0,32 \text{ cm}^2$) gesetzt. Analog wurde bei der exponierten Stegfläche vorgegangen. Für den Fehler der Obergrenze der Bipolarplatten-Oberseite ist $\pm 0,18 \text{ cm}^2$ anzugeben. Für die Unterseite der Bipolarplatte ergibt sich ein Wert von $\pm 0,06 \text{ cm}^2$.

10.5.3 Rechnung zum Kontaktwiderstand

In Abbildung 10.9 ist der typische Verlauf des Kontaktwiderstandes mit zunehmender Kontaktkraft zu sehen, die dem Zusammenhang aus Gleichung 3.1 entspricht.

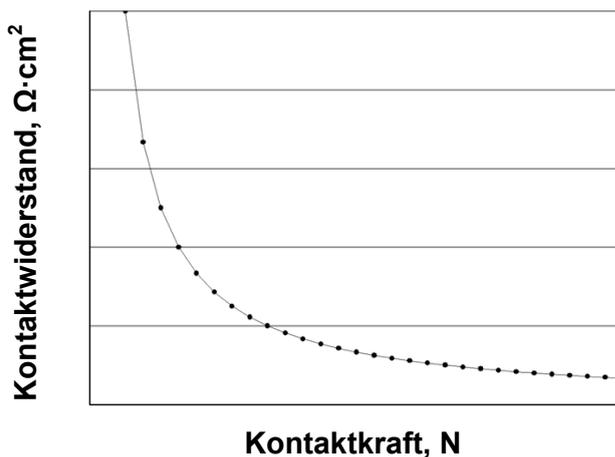


Abbildung 10.9: Typische Entwicklung des Kontaktwiderstandes mit ansteigender Kontaktkraft.

Dabei wird deutlich, dass selbst bei hohen Kontaktkräften stets ein Widerstand vorhanden ist. Bei abnehmender Kontaktkraft steigt der Kontaktwiderstand exponentiell an, wobei der Wert gegen unendlich strebt.

Ermittlung des Systemwiderstands über die angepasste Leermessung

Zur Ermittlung des Systemwiderstandes der Leermessung wurden die Kontaktwiderstände verschieden großer Kohlenstofffließe mit Durchmessern von 16, 18, 22 und 36 mm ermittelt. Die entsprechenden Flächen sind 2,01, 2,54, 3,80 und 10,18 cm².

Aus der Abbildung 10.10 geht hervor, dass sich der Kontaktwiderstand mit größerer Bezugsfläche erhöht, obwohl der elektrische Widerstand bei einer Vergrößerung der Probenfläche sinkt, siehe Abbildung 10.10 (Ausschnitt).

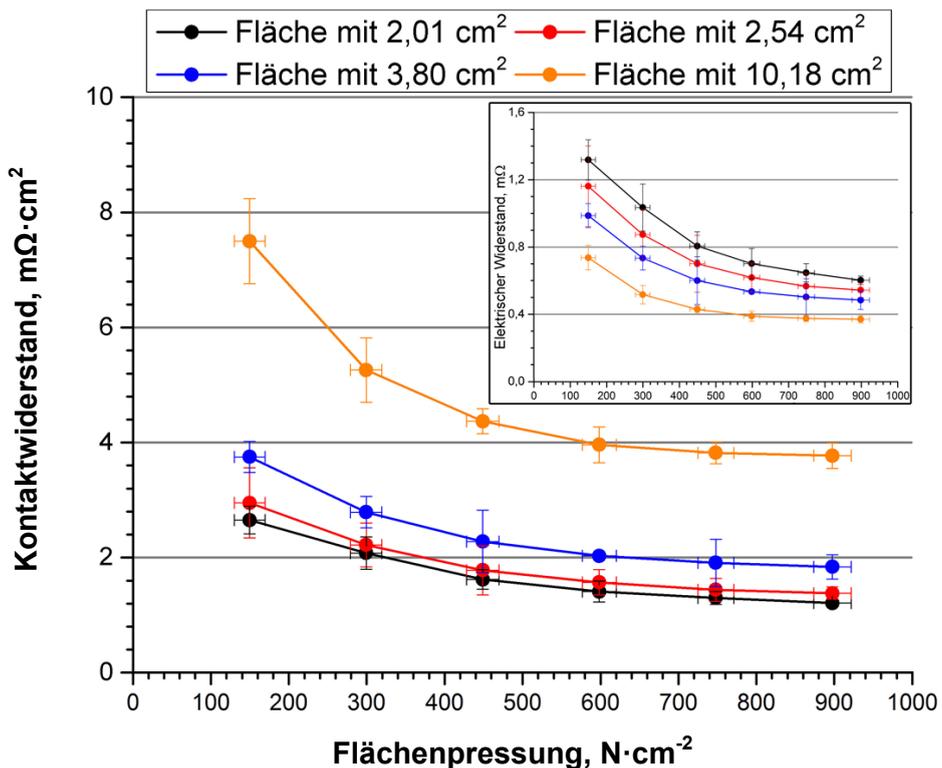


Abbildung 10.10: Kontaktwiderstandsmessung unterschiedlicher Flächen des Kohlenstofffließes bei ansteigender Flächenpressung. Im Ausschnitt ist der elektrische Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks gezeigt.

Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf den Anstieg des Engwiderstands durch Reduzierung der Fließfläche. Folglich wird der Kontaktwiderstand, insbesondere durch den Flächenwert beeinflusst und verdeutlicht erneut, wie wichtig die Kenntnis der Fläche beziehungsweise der korrespondierenden Kontaktwiderstände der Leermessung ist.

Um eine gegenseitige Kontaktierung der verschiedenen polarisierten Goldplatten während des Messvorgangs zu vermeiden, wurde eine 50 μm dicke PTFE Folie mit der entsprechenden Flächenaussparung für das Fließmaterial in der Messanordnung integriert. Die Dicke des Fließmaterials entspricht dabei ca. 200 μm , sodass die Kompression des Fließmaterials durch das PTFE-Material während der Messung nicht beeinträchtigt wird.

Die Auftragung der Kontaktwiderstandswerte aus Abbildung 10.10 gegen die Fläche des Fließmaterials zeigt eine lineare Abhängigkeit beider Größen. Diese Auftragung gestattet die Extrapolation der Kontaktwiderstände für die elektrischen Flächen von 2,28 und 4,40 cm^2 , welche der unteren und oberen Stegfläche entsprechen. Die Auftragung ist in Abbildung 10.11 gezeigt, wobei im vergrößerten Ausschnitt die Kontaktwiderstandswerte für die Fläche von 2,28 cm^2 exemplarisch markiert wurden.

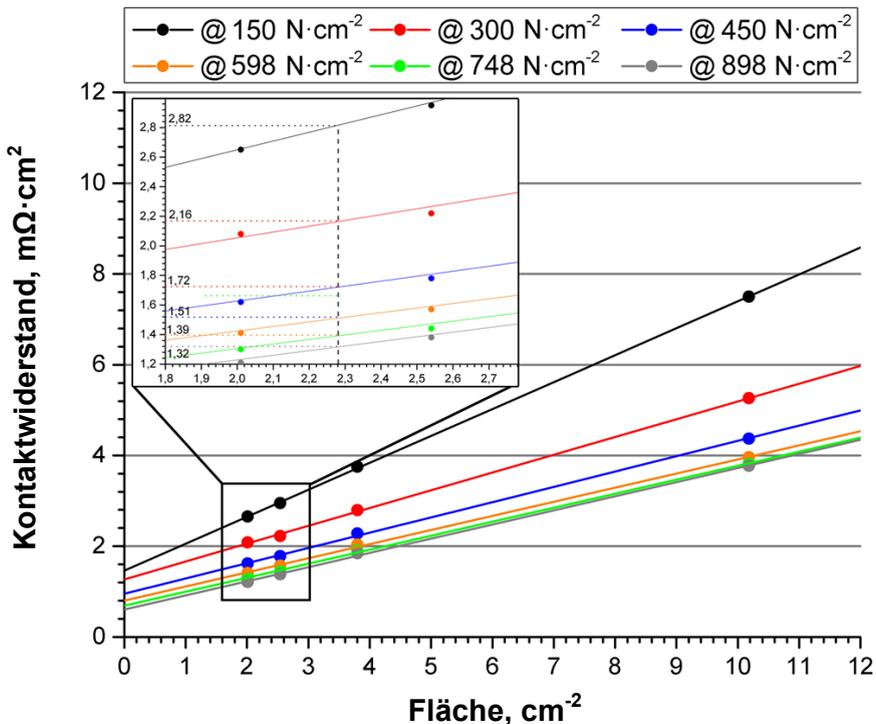


Abbildung 10.11: Einseitige und beidseitige Messung des Widerstandes einer 1.4404 Rundzellenbipolarplatte bei unterschiedlichen Fließflächen.

Für die Kontaktwiderstandsmessung der Bipolarplatten wurde ein Kraftbereich von 500 bis 3000 N in Schritten von 500 N mithilfe der Presse realisiert. Die wirksame geometrische Fläche, auf die sich die Kraft bezieht, ist die Summe beider Kontaktflächen der Bipolarplatte

dividiert durch 2 und beträgt $3,34 \pm 0,14 \text{ cm}^2$. Die sich daraus ergebende Flächenpressung ist in Tabelle 10.15 enthalten. In Tabelle 10.15 und Tabelle 10.16 sind die Vorher-/Nachher-Werte der Kontaktwiderstandsmessung vom Edelstahl 1.4404 aus der Versuchsdurchführung der Abbildung 5.25 A aufgeführt. Dabei handelt es sich um die elektrischen Widerstandswerte, die noch mit der Fläche $2,28 \text{ cm}^2$ multipliziert werden müssen. Anschließend wird die Leermessung von den Werten subtrahiert. Dazu wurden die Daten der Leermessung für $2,28 \text{ cm}^2$ aus Tabelle 5.2 verwendet, die zuvor noch halbiert werden müssen, da es sich um eine einseitige Kontaktwiderstandserfassung der Probe handelt. Die aufbereiteten Vorher-/Nachher-Werte sind mitsamt ihren Änderungen in Tabelle 10.17 eingetragen.

Tabelle 10.15: Gemessene Widerstandswerte vor der Versuchsdurchführung vom Edelstahl 1.4404 aus Abbildung 5.25 A.

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	R _{Probe} , mΩ					R _{Leer} , mΩ·cm ²	
	3-malig gemessen			Mittelwert	± σ	Extrapoliert	± σ
149,7 ± 31,8	12,51	12,00	12,44	12,32	0,28	1,41	0,14
299,4 ± 36,9	9,13	8,56	9,19	8,96	0,35	1,08	0,11
449,1 ± 44,0	6,78	6,13	6,55	6,49	0,33	0,86	0,09
598,8 ± 52,4	5,39	4,79	5,22	5,13	0,31	0,76	0,08
748,5 ± 61,6	4,24	3,64	4,01	3,96	0,30	0,70	0,07
898,2 ± 71,2	3,44	2,86	3,17	3,16	0,29	0,66	0,07

Tabelle 10.16: Gemessene Widerstandswerte nach der Versuchsdurchführung vom Edelstahl 1.4404 aus Abbildung 5.25 A.

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	R _{Probe} , mΩ					R _{Leer} , mΩ·cm ²	
	3-malig gemessen			Mittelwert	± σ	Extrapoliert	± σ
149,7 ± 31,8	38,94	36,23	37,05	37,41	1,39	1,41	0,14
299,4 ± 36,9	23,34	19,12	20,11	20,86	2,21	1,08	0,11
449,1 ± 44,0	17,63	14,22	16,23	16,03	1,71	0,86	0,09
598,8 ± 52,4	14,11	11,25	13,67	13,01	1,54	0,76	0,08
748,5 ± 61,6	11,68	9,08	10,45	10,40	1,30	0,70	0,07
898,2 ± 71,2	9,78	7,53	8,37	8,56	1,14	0,66	0,07

Tabelle 10.17: Darstellung der berechneten Kontaktwiderständen zum Vorher-/ Nachher-Vergleich der Edelstahlprobe 1.4404 aus Abbildung 5.25 A.

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	Vorher		Nachher		Änderung		Änderung	
	[mΩ·cm ²]	± σ	[mΩ·cm ²]	± σ	[mΩ·cm ²]	± σ	[%]	
149,7 ± 31,8	26,67	2,31	83,88	7,44	57,21	7,79	214	16,14
299,4 ± 36,9	19,35	1,80	46,47	6,28	27,12	6,53	140	25,82
449,1 ± 44,0	13,93	1,39	35,68	4,86	21,75	5,05	156	25,29
598,8 ± 52,4	10,95	1,16	28,91	4,22	17,96	4,38	164	26,60
748,5 ± 61,6	8,34	1,00	23,02	3,51	14,68	3,65	176	27,55
898,2 ± 71,2	6,54	0,87	18,86	3,02	12,32	3,14	188	28,79

In den nachfolgenden Tabellen werden fortan nur die Rohdaten zu den gemessenen Widerstandswerten der jeweils drei Vorher-/ Nachhermessungen der einzelnen Proben dargestellt.

Tabelle 10.18: Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 1.4301.

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	R _{Vorher} , mΩ			R _{Nachher} , mΩ		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
149,7 ± 31,8	9,99	10,64	10,60	47,27	46,87	48,01
299,4 ± 36,9	7,06	7,48	7,41	33,78	33,14	33,89
449,1 ± 44,0	5,12	5,27	5,18	25,55	23,18	25,78
598,8 ± 52,4	3,88	3,89	3,84	20,83	18,75	21,11
748,5 ± 61,6	3,02	2,81	2,93	17,66	15,66	17,97
898,2 ± 71,2	2,40	2,20	2,24	15,15	13,04	15,34

Tabelle 10.19: Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe Titan.

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	R _{Vorher} , mΩ			R _{Nachher} , mΩ		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
149,7 ± 31,8	3,97	4,02	4,05	19,46	18,15	18,88
299,4 ± 36,9	2,72	2,87	2,89	12,98	10,44	12,56
449,1 ± 44,0	2,16	2,33	2,34	10,13	8,35	9,78
598,8 ± 52,4	1,86	1,88	1,95	7,46	6,00	7,05
748,5 ± 61,6	1,66	1,58	1,71	6,35	5,09	6,02
898,2 ± 71,2	1,48	1,42	1,46	5,14	4,25	4,89

Tabelle 10.20: Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 2.4856.

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	R _{Vorher} , mΩ			R _{Nachher} , mΩ		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
149,7 ± 31,8	1,94	2,33	2,20	142,75	120,54	125,77
299,4 ± 36,9	1,16	1,42	1,19	90,14	81,40	84,12
449,1 ± 44,0	0,78	0,88	0,84	67,24	62,22	65,49
598,8 ± 52,4	0,64	0,60	0,66	54,09	41,67	43,51
748,5 ± 61,6	0,48	0,50	0,51	48,74	39,01	42,17
898,2 ± 71,2	0,42	0,41	0,43	42,34	32,80	35,27

Tabelle 10.21: Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 1.4404_TiN (PVD).

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	R _{Vorher} , mΩ			R _{Nachher} , mΩ		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
149,7 ± 31,8	0,66	0,69	0,67	641,60	708,00	689,50
299,4 ± 36,9	0,46	0,48	0,48	442,40	424,40	433,60
449,1 ± 44,0	0,33	0,34	0,33	299,30	292,80	295,70
598,8 ± 52,4	0,27	0,27	0,28	232,90	241,32	244,67
748,5 ± 61,6	0,23	0,23	0,24	187,15	182,71	186,53
898,2 ± 71,2	0,20	0,20	0,21	159,81	154,20	156,54

Tabelle 10.22: Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 1.4404_Au (PVD).

Flächenpressung [N·cm ⁻²]	R _{Vorher} , mΩ			R _{Nachher} , mΩ		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
149,7 ± 31,8	0,51	0,52	0,53	0,55	0,53	0,55
299,4 ± 36,9	0,34	0,34	0,33	0,36	0,39	0,38
449,1 ± 44,0	0,27	0,27	0,26	0,27	0,30	0,30
598,8 ± 52,4	0,22	0,23	0,22	0,23	0,25	0,25
748,5 ± 61,6	0,19	0,18	0,18	0,20	0,20	0,21
898,2 ± 71,2	0,17	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18

10.6 Anhang zu Kapitel 6

10.6.1 Entwicklung der Extraktionsprozedur

Zur Beladung des IAMs wurde eine Metallkonzentrationen von 1 mg·L⁻¹ der Elemente Eisen, Chrom und Nickel eingesetzt. Für die Membran wurde die Konzentration dagegen auf

50 mg·L⁻¹ erhöht, um das Aufnahmeverhalten unter extrem hohen Metallionen-Emissionen zu simulieren. Um sicher zu stellen, dass hohe Metallkonzentrationen in den Ionenabsorbierern aufgenommen werden, wurden erhöhte Beladungszeiten von 16 h (IAM) und 24 h (Membran) gewählt. Für die Membran wurde die Beladungszeiten der Literatur entnommen [140]. Der Beladungsvorgang der Membran erfolgte bei 50°C und wurde hinsichtlich der Temperatur den typischen Betriebsbedingungen der PEM-Elektrolyse nachempfunden. Die Metallionenlösung wurde bei der Beladung des IAM im Kreislauf (Gegenstrom) mit einem Volumenstrom von 20 mL·min⁻¹ geführt. Über die Auswertung der Vorher-/ Nachhermessung der Metallionen-Lösungen mittels ICP-MS konnte die aufgenommene Metallkonzentration in beiden Ionentauschern (nachfolgend für Membran und IAM zusammengefasster Begriff) erfasst werden. Der Beladungsvorgang führte beim IAM zu einer prozentualen Eisen-, Chrom- und Nickelaufnahme von etwa 96 %. Im Fall der Membran wurden eine Eisen- und Chromaufnahme von 99 % sowie eine Nickelaufnahme von 72 % festgestellt. Die anschließende Extraktionsprozedur wurde anhand verschiedener Parameter evaluiert, die beispielsweise die Temperatur, Anzahl der Extraktionen, Extraktionsdauer und das Extraktionsmittel betreffen. Dabei wurden unterschiedliche Lösungswege einer geeigneten Extraktionsprozedur ermittelt. Hinsichtlich der Temperatur können die Extraktionsvorgänge bereits bei RT durchgeführt werden. Als Extraktionsmittel wurde bei beiden Ionentauschern die Salpetersäure als geeignetes Extraktionsmittel genutzt. Für den IAM wurde eine 12 wt-% Salpetersäure-Lösung verwendet und bei der Membran konnte die Konzentration der Salpetersäure zwischen 1 mol und ihrer konzentrierten Variante (~65 wt-%) gewählt werden. In dieser Hinsicht wurde für die weiteren MEA-Extraktionen in diesem Kapitel eine halbkonzentrierte (~32,5 wt-%) Salpetersäure-Lösung als Extraktionsmittel eingesetzt.

11 Verzeichnisse

11.1 Abkürzungsverzeichnis

BOL	Ausgangszustand (<i>engl. beginn of life</i>)
CCM	katalysator-beschichtete Membran (<i>engl. catalyst coated membrane</i>)
CE	Gegenelektrode (<i>engl. counter electrode</i>)
ECSA	elektrochemisch active Oberfläche (<i>engl. electrochemical active surface area</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl. energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EOL	Endzustand (<i>engl. end of life</i>)
F	Faraday-Konstante
Gl.	Gleichung
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
i_a	anodische Stromdichte
i_k	kathodische Stromdichte
i_{korr}	Korrosionsstrom
IAM	Ionenaustauschermaterial
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle
ICP-OES	Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma
KR	Korrosionsrate
LSV	Lineare Voltammetrie (<i>engl. linear sweep voltammetry</i>)
MEA	Membrane Electrode Assembly
mpy	Milli-Zoll pro Jahr (<i>engl. milli-inch per year</i>)
OCV	Ruhepotential (<i>engl. open circuit voltage</i>)
OER	Sauerstoffentstehungsreaktion (<i>engl. oxygen evolution reaction</i>)
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran (<i>engl. polymer electrolyte membran</i>)
PSE	Periodensystem der Elemente
PVD	Phys. Gasphasenabscheidung (PVD, <i>engl. physical vapour deposition</i>)
PREN	Wirksumme (<i>engl. Pitting Resistance Equivalent Number</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon®)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RE	Referenzelektrode (<i>engl. reference electrode</i>)
RH	Relative Luftfeuchtigkeit (<i>engl. relative humidity</i>)
RHE	Reversible Wasserstoff Elektrode (<i>engl. reversible hydrogen electrode</i>)
RT	Raumtemperatur (25 °C)

SCE	Kalomel-Elektrode (<i>engl. saturated calomel electrode</i>)
SHE	Normal-Wasserstoffelektrode (<i>engl. standard hydrogen electrode</i>)
T	Temperatur
URFC	Reversible Brennstoffzelle (<i>engl. unitized regenerative fuel cell</i>)
VE-H ₂ O	Vollentsalztes Wasser
WE	Arbeitselektrode (<i>engl. working electrode</i>)
z	Ionenwertigkeit
α	Ladungsdurchtrittsfaktor
ΔG	Änderung der freien Enthalpie
η	Überspannung

11.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der PEM-Elektrolysezelle (adaptiert nach [12]).....	6
Abbildung 2.2: Aufschlüsselung der einzelnen Verlust- beziehungsweise Überspannungsanteile. Die schwarze Linie entspricht der Gesamtzellspannung und ist eine Summendarstellung aus den einzelnen Anteilen (siehe Legende).....	8
Abbildung 2.3: Links: Die Strukturformel einer Nafion-Membran (adaptiert von [19, S. 3919]). Rechts: Schematische Darstellung einer Mikrostruktur des Nafion-Netzwerks (adaptiert von [20, S. 233]).....	10
Abbildung 2.4: Zusammenstellung der Investitionskosten für Stack- und Systemkomponenten (adaptiert nach [31]). Nahezu die Hälfte der Stackkosten fallen auf die Bipolarplatte und den Stromkollektor ab.....	12
Abbildung 2.5: Links: Energiegewinn bei einer spontan ablaufenden Reaktion [34, S. 61]. Rechts: Darstellung eines Korrosionssystems (adaptiert nach [35, S. 10]). Durch den Elektronenstrom im Bulkmaterial und den Ionenstrom im Elektrolyten liegt ein geschlossener Stromkreislauf vor, welcher als Voraussetzung für die elektrochemische Korrosion gilt.....	14
Abbildung 2.6: Überlagerung von Strom-Spannungskurven beider Teilreaktionen an einer homogenen Mischelektrode (adaptiert nach [35, S. 29]).....	17
Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf einer Strom-Spannungskurve passivierbarer Materialien in anodische Polarisationsrichtung (adaptiert nach [35, S. 42]).....	18
Abbildung 2.8: Darstellung des Pourbaix-Diagramms für das Titan-Wasser-System bei 25 °C (adaptiert von [39, S. 76 ff.].....	19
Abbildung 2.9: Darstellung bekannter Degradationsformen einzelner Zellkomponenten der PEM-Elektrolyse. Wesentlich wird die Kontaktwiderstandserhöhung von Bipolarplatte und Stromkollektors betrachtet. Zudem sind die Auswirkungen einer Metallionen-Kontamination auf die MEA dargestellt.....	26
Abbildung 2.10: Überarbeitetes Widerstandsmodell einer PEM-Elektrolyse Zelle (adaptiert und erweitert von [60]).....	28

Abbildung 2.11: Überblick über die gebräuchlichsten Korrosionsschutzmethoden metallischer Materialien (Auszug adaptiert aus [44, S. 15]).....	30
Abbildung 2.12: Zusammenfassung verschiedener Bipolarplatten- und Beschichtungskonzepte aus der PEM-Brennstoffzellen und -Elektrolyse Literatur.....	31
Abbildung 3.1: Links: Korrosionszelle zur elektrochemischen Materialcharakterisierung mit Detailansicht der Probenhalterung aus PTFE. Die Öffnung in der Probenhalterung entspricht einer Fläche von 2,54 cm ² . Rechts: Schematischer Aufbau der Dreielektrodenmessung (adaptiert aus [13, S. 159]).....	37
Abbildung 3.2: Dreielektrodenaufbau innerhalb der Korrosionszelle mit dazugehörigen Peripheriegeräten nach Weissbecker et al. [91].....	38
Abbildung 3.3: Links: Auswahl an verschiedenen Proben im Rundzellenbipolarplatten-Design. Rechts: Darstellung der Flächenbemaßungen	39
Abbildung 3.4: Links: Darstellung der verwendeten Zelle für den pH-Versuch. Rechts ist die goldbeschichtete Bipolarplatte der Kathodenseite gezeigt.....	42
Abbildung 3.5: Darstellung des Langzeitteststandes mit autonomer Wasser- und Spannungsversorgung zur simultanen Messungen mehrerer Zellen. Unten rechts ist ein mit Lewatit® TP 207 befülltes Quarzglasröhrchen zu sehen.....	44
Abbildung 3.6: Links: Verwendete Zelle für die Langzeitmessungen. Rechts: Darstellung der Zellkomponenten.....	46
Abbildung 3.7: Links: Schematische Darstellung der scheinbaren, tragenden und wirksamen Kontaktflächen. Rechts: Darstellung von stromdurchflossenen Körpern mit und ohne Verengung (adaptiert nach [98, S. 2 ff.]). Mit scheinbarer (A_S), mechanisch tragender (A_T) und wirksame (A_W) Kontaktfläche.....	48
Abbildung 3.8: Links: Kontaktierungsplatten aus vergoldetem Kupfer mit einer mittigen Fläche-Erhebung von 10,18 cm ² . Rechts: Kontaktwiderstandsmessung unter einer digitalgesteuerten Presse.....	50

Abbildung 3.9: Grundlegendes Messprinzip zur Ermittlung des Kontaktwiderstandes (adaptiert nach [84]). Zur beidseitigen Kontaktwiderstandsmessung fließt der Strom über beide Kontaktierungsplatten. Dabei werden zwei Gasdiffusionsschichten benötigt.....	51
Abbildung 3.10: Messaufbau zur einseitigen Kontaktwiderstandsmessung. Der Strom fließt über die Bipolarplatte, wobei sie einseitig durch eine PTFE-Folie elektrisch isoliert wird. Dabei wird der Anteil der isolierten Kontaktfläche nicht berücksichtigt.....	51
Abbildung 3.11: Fließschema des Elektrolyse-Systems zur geschlossenen Betriebsweise für die Ermittlung der Bipolarplattenkorrosion..	53
Abbildung 4.1: Vorgehensweise zur Identifizierung geeigneter Bipolarplattenmaterialien.....	57
Abbildung 4.2: Übersicht infrage kommender Elemente aus dem Periodensystem der Elemente.....	58
Abbildung 4.3: Vereinfachte Pourbaix-Diagramme zu verschiedenen Element-Wasser-Systemen bei 25 °C. [A = Titan, B = Eisen, C = Chrom, D = Nickel, E = Niob/ Tantal, F = Gold] (adaptiert aus [39, S. 76 ff.])	61
Abbildung 4.4: Zusammensetzung der untersuchten Materialproben, die mittels ICP-OES ermittelt wurden. Aufgeführt sind Titan, die Nickelbasis-Legierung 2.4856 und auf Eisen basierende Edelmetalle.....	63
Abbildung 4.5: Polarisationskurven von verschiedenen Bipolarplattenmaterialien in 0,5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (O ₂ -begast) bei 50 °C. Die Polarisation erfolgte zwischen -0,3 bis 2,0 V _{RHE} mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 Vs ⁻¹	65
Abbildung 4.6: Exemplarische Korrosionsstromermittlung im OCV von Tantal über die Tafel-Methode. Die Messung erfolgt in 0,5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ -Lösung (O ₂ -begast) bei 50 °C	67
Abbildung 4.7: Berechnete Korrosionsraten verschiedener Substratmaterialien in 0,5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (O ₂ -begast) und bei 50 °C. Die Berechnung erfolgte für das OCV, 0,5 V _{RHE} und 1,0 V _{RHE}	69
Abbildung 4.8: Einfluss der Passivierungsschicht auf den Verlauf der Stromdichte von U _i -Kurven. Die Untersuchung wurde am Edelstahl 1.4301 in 0,5 molarer Schwefelsäure-Lösung bei 50 °C durchgeführt.....	70

Abbildung 4.9: Korrelation zwischen dem Materialpreis und der Korrosionsrate beim OCV und bei $1 V_{RHE}$ in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Korrosionsrate ist in $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ angegeben.....	71
Abbildung 4.10: Polarisationskurvenschar von Edelstahl 1.4404 zu variierenden Temperaturen (A) und pH-Werten des Elektrolyten (B). Der Temperatureinfluss wurde in $0,5$ molarer Schwefelsäure-Lösung ($\text{pH} = 0,61$) untersucht. Der Einfluss des pH-Wertes wurde bei etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Weitere Angaben sind in den Tabelle 4.4 und 4.5 enthalten. Die grüne Kurve aus B zeigt den Stromdichte-Verlauf in VE-Wasser an.....	73
Abbildung 4.11: Entwicklung der Korrosionsrate in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Wertes. Die schwarzen Kurven stellen die Temperatur- und die blauen die pH-Abhängigkeit dar. Die Korrosionsrate ist in $\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ angegeben.....	75
Abbildung 4.12: Polarisationskurven möglicher Beschichtungsmaterialien, die in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (O_2 -begast) und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurden. Die Polarisation erfolgte zwischen $-0,5$ beziehungsweise $-0,3$ bis $2,0 V_{RHE}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	77
Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau zur pH-Wert Messung.....	82
Abbildung 5.2: Anpassungsphase der pH-Elektroden an die wässrige Umgebung vor dem Zellversuch.....	83
Abbildung 5.3: pH-Entwicklung im PEM-Elektrolyse Betrieb bei $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h . Im Ausschnitt ist die Entwicklung der Anfangsphase zu sehen.....	84
Abbildung 5.4: Verlauf der Protoneneintragsrate bei einem PEM-Elektrolyse Betrieb von $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 50 h . Die gezeigten Verläufe entstammen dem ersten und zweiten Durchgang bei Verwendung der gleichen MEA. Im zweiten Durchgang wurde frisches Wasser zugeführt.....	87
Abbildung 5.5: Anstieg der umgerechneten Chlorid-Masse im Betriebswassers des anodischen Behälters während des Elektrolysebetriebs bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Chlorid-Konzentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) im Betriebswasser wurde mithilfe der Ionenchromatographie im ZEA-3 ermittelt und auf das vorhandene Wasservolumen bezogen.....	88

- Abbildung 5.6: Polarisationskurven der Materialien 1.4404, 1.4301, 2.4856 und Titan. Die Untersuchung wurde in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3,5$) bei 50°C durchgeführt. Die Polarisation erfolgte zwischen $-0,3$ bis $2,0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ 89
- Abbildung 5.7: Dauerversuche verschiedener Bipolarplattenmaterialien bei einem pH-Wert von 3,5 ($0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) bei 50°C und $2,0 \text{ V}$. Die linke Ordinate zeigt die im Elektrolyten ermittelte Metallmasse, welche aus dem Probenmaterial stammt. Die rechte Ordinate verweist auf den Stromdichte-Verlauf des Dauerversuchs hin. Die Werte in der Teilabbildung C entsprechen den emittierten Titanmassen. In D liegt eine abweichende Skalierung vor. [A: 1.4404 B: 1.4301 C: Titan D: 2.4856]. Beschreibung siehe Text 91
- Abbildung 5.8: Dauerversuch von 1.4404 in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 50°C und $2,0 \text{ V}$ im zeitlichen Verlauf der ersten Stunde..... 92
- Abbildung 5.9: Vergleich der Polarisationskurven vom Edelstahl 1.4404 vor und nach dem 24-stündigen Dauerversuch in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 50°C und $2,0 \text{ V}$. Die Polarisation erfolgte zwischen $-0,3$ bis $2,0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 94
- Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte des Edelstahls 1.4404. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch..... 95
- Abbildung 5.11: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche aus dem Edelstahl 1.4404 vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der geschliffene Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder..... 96
- Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte aus Titan. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch..... 97

- Abbildung 5.13: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche aus Titan vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der geschliffene Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder..... 97
- Abbildung 5.14: Normierte Emissionsmassen von Edelstahl 1.4404 aus dem Dauerversuch der Abbildung 5.7 A. Die Normierung erfolgte über die Materialzusammensetzung der Abbildung 4.4 98
- Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen von 2.4856 nach der Versuchsdurchführung. In der Ausschnittsvergrößerung ist der Flankenbereich zwischen Kanal- und Steg dargestellt. Auf der Oberfläche sind schuppenartige Feststoffablagerungen zu erkennen..... 99
- Abbildung 5.16: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte aus 2.4856. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch..... 100
- Abbildung 5.17: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche aus 2.4856 vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der geschliffene Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder..... 101
- Abbildung 5.18: Dauerversuche verschiedener Beschichtungsmaterialien bei einem pH-Wert von 3,5 ($0,15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und 2,0 V. Die linke Ordinate zeigt die im Elektrolyten ermittelte Metallmasse, welche aus dem Probenmaterial stammt. Die rechte Ordinate verweist auf den Stromdichte-Verlauf des Dauerversuchs hin. Die Teilabbildung C zeigt eine abweichende Skalierung. [**A**: 1.4404_TiN (PVD) **B**: 1.4404_Au (PVD) **C**: 1.4404_Au (konv. galvanisch)]..... 102
- Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen der anodischen Bipolarplatte aus 1.4404, der mit Titanitrid beschichtet wurde. In **A** ist der oberflächenbehandelte Randbereich der Bipolarplatte vor der Versuchsdurchführung zu sehen. Die Abbildung **B** zeigt den Kanal- und Stegbereich der Bipolarplatte nach dem Dauerversuch..... 103

- Abbildung 5.20: Die mittels EDX ermittelte atomare Zusammensetzung der Bipolarplattenoberfläche von 1.4404_Titannitrid vor und nach dem Dauerversuch. Für die Ermittlung des Referenzwertes wurde der Randbereich gewählt. Die Zahlenwerte geben den atomaren Anteil des Sauerstoffs wieder..... 103
- Abbildung 5.21: Darstellung der vollständigen Stromdichte-Verläufe aller untersuchten Probenmaterialien. Die Dauerversuche wurden in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3,5$) bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h durchgeführt. Zusätzlich sind die Stromdichterraten angegeben..... 105
- Abbildung 5.22: Konzeptentwicklung zur Ermittlung der tatsächlichen elektrischen Fläche..... 108
- Abbildung 5.23: Einseitige und beidseitige Messung des Kontaktwiderstandes einer 1.4404 Rundzellenbipolarplatte im aktiven Zellbereich. Der rote und orange Verlauf sind das Ergebnis einseitiger Messungen. Die Addition beider Verläufe führt zur blauen Kurve. Die schwarzen Kurven stellen die gemessene beziehungsweise korrigierte Gesamtkurve dar, die beidseitig ermittelt wurden..... 110
- Abbildung 5.24: Rechnerisch ermittelte Änderung der elektrischen Kontaktfläche aus den erfassten Widerstandswerten mit zunehmender Flächenpressung..... 111
- Abbildung 5.25: Dargestellt sind die Vorher- (schwarz) und Nachhermessung (rot) zum Kontaktwiderstand der in den Dauerversuchen untersuchten Bipolarplattenmaterialien. Die relative Änderung der Vorher-/ Nachhermessung ist auf der rechten Ordinate gegeben. Die Dauerversuche wurden in einer $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ($\text{pH} = 3,5$) bei $2 V_{\text{RHE}}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h geführt. Die Teilabbildung D zeigt eine abweichende Skalierung. [A: 1.4404 B: 1.4301 C: Titan D: 2.4856]..... 113
- Abbildung 5.26: Zusammenfassung der Kontaktwiderstandänderung verschiedener Materialien nach der 24-stündigen Dauerversuchen in $0,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -Lösung ($\text{pH} = 3,5$) bei $2 V_{\text{RHE}}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Dargestellt ist die absolute Zunahme des Kontaktwiderstandes nach dem Dauerversuch..... 114
- Abbildung 5.27: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Dauerversuchen der untersuchten Materialien anhand verschiedener Kriterien..... 116

Abbildung 6.1: Mögliche Entnahmestellen zur Erfassung der Metallionen- konzentration im Elektrolyse-System. Die Analyse während des Elektrolysebetriebs erfolgt durch Probenentnahme aus dem anodischen Vorrats- und dem kathodischen Auffangbe- hälter. Die Extraktion des IAM und der MEA werden nach Versuchsende durchgeführt.....	119
Abbildung 6.2: Metallverunreinigung von Membran, MEA und dem IAM im Ausgangszustand und nach Verwendung im Langzeittest von 500 h. Die Zahlenwerte entsprechen der extrahierten Gesamtmetallmasse.....	120
Abbildung 6.3: Extrahierte Nettometallmassen aus MEA und IAM von be- schichteten und unbeschichteten Materialien nach 500 h im Elektrolysebetrieb bei einer konstanten Zellspannung von 2,0 V und 50 °C. Die Darstellung der Bipolarplatte zeigt den optischen Zustand im Vorher- (V)/ Nachhervergleich (N) an. Die dargestellte Titanmasse ist dem Stromkollektor zu zu- ordnen (Erklärung siehe Text)	122
Abbildung 6.4: Zeitlicher Verlauf verschiedener Metallmassen im anodi- schen Vorratsbehälter (A) und dem kathodischen Auffang- behälter (B) des Versuchs ID-185 (Bipolarplatten aus Edel- stahl 1.4404) bei 2,0V und 50°C über einen Versuchszeit- raum von 500 h.....	124
Abbildung 6.5: Darstellung zur aufgelösten Goldschicht auf dem Steg- Bereich von ID-181 A : Mikroskopaufnahme B : REM- Aufnahme (AsB-Detektor).....	127
Abbildung 6.6: Extrahierte Nettometallmassen aus MEA und IAM von be- schichteten Bipolarplatten nach 500 h im Elektrolysebetrieb bei einer konstanten Zellspannung von 2,0 V und 50 °C. Die Darstellung der Bipolarplatte zeigt den optischen Zustand im Vorher- (V)/ Nachhervergleich (N) an.....	127
Abbildung 6.7: Gegenüberstellung der aus MEA und IAM extrahierten Ge- samtmetallmasse zu den durchgeführten 500 h-Versuchen bei 2,0 V und 50 °C.....	129

- Abbildung 6.8: Extrahierte Nettometallmassen aus der aktiven MEA-Fläche und dem IAM nach 500 h Elektrolysebetrieb bei 50 °C und zu unterschiedlichen konstanten Zellspannungen (1,8 V, 2,0 V und 2,2 V). Untersucht wurden dabei Bipolarplatten des Edelstahls 1.4404..... 130
- Abbildung 6.9: Mikroskopaufnahmen der Stegbereiche des 1.4404 nach 500 h Elektrolysebetrieb zu unterschiedlichen Zellspannungen bei 50 °C. In den Ausschnittsvergrößerungen sind detaillierte Aufnahmen zur Oberflächenbeschaffenheit der Stegbereiche verdeutlicht. **A:** ID-182 (1.4404 bei 1,8 V) **B:** ID-183 (1.4404 bei 2,2 V)..... 131
- Abbildung 6.10: Dargestellt sind die Vorher- (schwarz) und Nachhermessung (rot) zum Kontaktwiderstand der anodischen Bipolarplatte nach 500 h Elektrolysebetrieb bei 2 V und 50°C. Die relative Änderung beider Messungen ist auf der rechten Ordinate gegeben. Die Teilabbildungen C und D zeigen eine abweichende Skalierung zu A und B. [**A:** Titan **B:** 1.4404 **C:** 1.4404_Gold (neuartig galvanisch) **D:** 1.4404_Gold (konv. galvanisch)]..... 132
- Abbildung 6.11: Dargestellt sind die Vorher- (schwarz) und Nachhermessung (rot) zum Kontaktwiderstand des anodischen Stromkollektors aus Titan nach 500 h Elektrolysebetrieb bei 2 V und 50°C. Die relative Änderung beider Messungen ist auf der rechten Ordinate gegeben. [Die Stromkollektoren gehören zu den Bipolarplatten: **A:** Titan **B:** 1.4404 **C:** 1.4404_Gold (neuartig galvanisch) **D:** 1.4404_Gold (konv. galvanisch)]..... 134
- Abbildung 6.12: Kontaktwiderstandsmessungen der Bipolarplatte aus dem Edelstahl 1.4404 (ID-190) im zeitlichen Verlauf von 523 h. Im Ausschnitt sind die Darstellungen der Kontaktwiderstände zu den Flächenpressungen von 300 und 898 N·cm⁻² gegen die Versuchszeit aufgetragen..... 135
- Abbildung 6.13: Darstellung der elektrodenseitigen elektrisch ohmschen Widerstandsanteile von Bipolarplatte und Stromkollektor. Die Werte wurden durch Division des Kontaktwiderstandes durch die elektrische Fläche erhalten. Für die Bipolarplatten wurde der Kontaktwiderstand bei einer Flächenpressung von 898 N·cm⁻² und für den Stromkollektor bei 295 N·cm⁻² 137

Abbildung 6.14: Änderung des Zellstroms von I_0 zu I_1 durch die elektrischen ohmschen Widerstandsanteile der metallischen Komponenten innerhalb der Zelle.....	138
Abbildung 6.15: Verlauf des Zellstromes von Elektrolysezellen mit den unterschiedlichen Bipolarplattenmaterialien 1.4404, 14404_Gold (neuartig galvanisch) und Titan. Der Elektrolysebetrieb erfolgte bei 50 °C für über 500 h. Drei der vier Zellen (1.4404, 14404_Gold und Titan) wurden bei einer Zellspannung von 2 V betrieben. Die vierte Zelle (1.4404) wurde unter einer Zellspannung von 1,8 V geführt. In regelmäßigen Abständen wurden Polarisationskurven aufgenommen.....	139
Abbildung 6.16: Polarisationskurven zu den Versuchen der Abbildung 6.15. In den Teilabbildungen C und D sind abweichende Skalierungen zu den Abbildungen A und B enthalten. [A: 1.4404 bei 2,0 V B: 1.4404_Gold bei 2,0 V C: 1.4404 bei 1,8 V D: Titan bei 2,0 V].....	142
Abbildung 10.1: Kontaktwiderstandsreduzierung durch den Beizvorgang (Stromkollektor _A nach Versuch ID-182).....	174
Abbildung 10.2: Stabiles pH-Signal nach 10 h Betriebszeit trotz Messung in Reinstwasser.....	176
Abbildung 10.3: pH-Signal unter Einfluss des Rührens im Tank und im Glasröhrchen.....	176
Abbildung 10.4: Spektralanalyse der EDX-Messung von 1.4404. [A: Referenz, B: Steg].....	177
Abbildung 10.5: Spektralanalyse der EDX-Messung von Titan. [A: Referenz, B: Steg].....	178
Abbildung 10.6: Spektralanalyse der EDX-Messung von 2.4856. [A: Referenz, B: Kanal].....	179
Abbildung 10.7: Spektralanalyse der EDX-Messung von 1.4404_TiN. [A: Referenz, B: Steg].....	180
Abbildung 10.8: Stegflächenbestimmung der Bipolarplatte mittels Inventor. Links sind die Bipolarplatten-Oberseite und rechts die Bipolarplatten-Unterseite des aktiven Bereiches zu sehen.....	182
Abbildung 10.9: Typische Entwicklung des Kontaktwiderstandes mit ansteigender Kontaktkraft.....	183

Abbildung 10.10: Kontaktwiderstandsmessung unterschiedlicher Flächen des Kohlenstofffließes bei ansteigender Flächenpressung. Im Auschnitt ist der elektrische Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks gezeigt.....	184
Abbildung 10.11: Einseitige und beidseitige Messung des Widerstandes einer 1.4404 Rundzellenbipolarplatte bei unterschiedlichen Fließflächen.....	185

11.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Betriebsparameter der PEM-Elektrolyse und weitere Anforderungen an das Bipolarplattenmaterial [9, S. 31].....	12
Tabelle 2.2: Darstellung der typischen Zusammensetzung verschiedener Werkstoffe und Werkstoffbezeichnungen nach nationaler und internationaler Nomenklatur [45].....	22
Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Elektrolyt-Temperatur der untersuchten Materialien der LSV-Messungen. Die Legierungen und Reinmetalle wurden mittels ICP-OES ermittelt und sind in Gewichts-% dargestellt. Die Beschichtungen TiN und TiCN wurden theoretisch ermittelt. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Messungen aus den Abbildung 4.5 und 4.12	41
Tabelle 4.1: Preisangaben pro Kilogramm der ausgewählten Elemente.....	59
Tabelle 4.2: Für die Untersuchung bestehende Auswahl an korrosionsbeständigen und industrieerwerblichen Edelstählen.....	60
Tabelle 4.3: Korrosionsströme verschiedener Materialien in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 (O_2 -begast) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ am OCV, bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ und bei $1,0 V_{\text{RHE}}$. Die Werte entstammen den Polarisationskurven aus Abbildung 4.5.....	68
Tabelle 4.4: Korrosionsstromdichten von Edelstahl 1.4404 zu unterschiedlichen Temperaturen am OCV und bei $1 V_{\text{RHE}}$ in $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäurelösung.....	74
Tabelle 4.5: Korrosionsströme von Edelstahl 1.4404 mit variierenden pH-Werten am OCV und bei $1 V_{\text{RHE}}$ bei etwa 50°C	75

Tabelle 4.6:	Korrosionsströme verschiedener Beschichtungsmaterialien in 0,5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (O ₂ -begast) bei 50 °C am OCV und bei 1,0 V _{RHE}	77
Tabelle 5.1:	Korrosionsströme der Materialien 1.4404, 1.4301, 2.4856 und Titan in 0,15 mmol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (pH = 3,5) bei 50 °C am OCV, bei 0,5 V _{RHE} und bei 1,0 V _{RHE} . Die Werte sind den Polarisationskurven der Abbildung 5.6 zu zuordnen	90
Tabelle 5.2:	Kontaktwiderstände der Leermessung für die Ober- (4,40 cm ²) und Unterseite (2,28 cm ²) der Rundzellenbipolarplatte	107
Tabelle 5.3:	Widerstandswerte aus der Teil- und Gesamtkontaktwiderstandsmessung	109
Tabelle 6.1:	Die Tabelle zeigt die Stromdichten, die aufsteigend während der Aufnahme der Polarisationskurven durch ein festgelegtes Skript angesteuert wurden.....	141
Tabelle 6.2:	Darstellung der Gesamtzellwiderstände aus den Langzeitversuchen zum Zeitpunkt von t = 50 h und 500 h sowie die daraus resultierende Zunahme. Die elektrisch ohmschen Widerstände entstammen den Ermittlungen der Abbildung 6.13, wobei deren Anteil am Gesamtzellwiderstand in der letzten Spalte dargestellt ist	144
Tabelle 6.3:	Prozentuale Belegung der Sulfonsäuregruppen innerhalb der aktiven Zellfläche.....	145
Tabelle 10.1:	Gelöste Masse an Sauerstoff in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur.....	168
Tabelle 10.2:	Prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Materialien die mit ICP-OES ermittelt wurden.....	169
Tabelle 10.3:	Molare Masse und z-Werte, die sich aus den bevorzugten Oxidationsstufen der Elemente und Verbindungen ergeben. Sie sind u.a. dem Pourbaix-Diagramm der einzelnen Elemente entnommen.....	170
Tabelle 10.4:	Dichte und äquivalente molare Massen der einzelnen Materialien	171
Tabelle 10.5:	Darstellung der Korrosionsraten verschiedener Materialien zu den Potentialen OCV, 0,5 V _{RHE} und 1,0 V _{RHE}	171
Tabelle 10.6:	Darstellung der Korrosionsraten zu variierenden Temperaturen und pH-Werten von Edelstahl 1.4404 am OCV und bei 1,0 V _{RHE}	172

Tabelle 10.7:	Darstellung verschiedener Verbrauchszahlen λ zum Einzelzellbetrieb bei variierenden Stromdichten.....	173
Tabelle 10.8:	Ermittelte Dickenmaße der eingesetzten Zellkomponenten.....	173
Tabelle 10.9:	Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich des Edelstahls 1.4404.....	177
Tabelle 10.10:	Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich von Titan.....	178
Tabelle 10.11:	Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich der Nickelbasis-Legierung 2.4856.....	179
Tabelle 10.12:	Darstellung der mittels EDX ermittelten Elemente von Referenz-, Steg- und Kanalbereich von 1.4404_TiN.....	180
Tabelle 10.13:	Zusammenstellung der verschiedenen Flächen der Rundzellenbipolarplatte	181
Tabelle 10.14:	Fehlerbetrachtung zu den ermittelten Flächen der Rundzellenbipolarplatte	182
Tabelle 10.15:	Gemessene Widerstandswerte vor der Versuchsdurchführung vom Edelstahl 1.4404 aus Abbildung 5.25 A.....	186
Tabelle 10.16:	Gemessene Widerstandswerte nach der Versuchsdurchführung vom Edelstahl 1.4404 aus Abbildung 5.25 A.....	186
Tabelle 10.17:	Darstellung der berechneten Kontaktwiderständen zum Vorher-/ Nachher-Vergleich der Edelstahlprobe 1.4404 aus Abbildung 5.25 A.....	187
Tabelle 10.18:	Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 1.4301.....	187
Tabelle 10.19:	Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe Titan.....	187
Tabelle 10.20:	Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 2.4856.....	188
Tabelle 10.21:	Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 1.4404_TiN (PVD).....	188
Tabelle 10.22:	Daten zur Kontaktwiderstandsmessung der Probe 1.4404_Au (PVD).....	188

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung vieler Leute nicht zustande gekommen. Allen beteiligten möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Ein besonderer Dank gilt dabei meinem Doktorvater Herrn Professor Lehnert für die Betreuung meiner Arbeit, seinem fachkundigen Rat und die stets offene Tür mit ihm zu diskutieren.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Professor Singheiser für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Herrn Professor Lauster, der so nett war den Prüfungsvorsitz zu übernehmen. Ebenfalls möchte ich mich bei meinem Institutsleiter Herrn Professor Stolten bedanken, der mir die Möglichkeit gab, an seinem Institut zu promovieren.

Ein besonderer Dank geht an meinem Abteilungsleiter und Betreuer, Dr.-Ing. Martin Müller, der mich durch seine inspirierenden Ideen auf Kurs gehalten hat. Auch möchte ich mich bei Dr. Marcelo do Carmo, Dr. Wiebke Lüke und Dipl.-Ing. Jürgen Mergel für den fachlichen Rat und die schöne Zeit bedanken. Weiterhin möchte ich meinen Kollegen aus den Abteilungen EEL und VEL, insbesondere Richard Wegner, Thomas Pütz und Daniel Holtz für ihr Fertigungsgeschick diverser von mir benötigter Dinge danken. Ein herzlicher Dank geht dabei an dich, lieber „Onkel“ Norbert, und zwar dafür, dass Du, trotz der nahezu täglichen Belagerung durch meine Fragen, mir heute immer noch freundlich gesonnen bist ☺. Ebenfalls gilt ein besonderer Dank an meine Doktorandenkollegen Max Schalenbach, Paul Paciok, Christoph Rakousky, Tobias Höfner, Michael Höh und Geert Tjarks. Euch allen danke ich vor allem für das familiäre Arbeitsklima, das uns zwischen der Arbeit schöne und amüsante Momente bescherte.

Ein großes Dankeschön geht weiter an meine Familie und Freunde, die trotz der wenigen Zeit, insbesondere am Ende der Arbeit, immer noch da sind und mich mit einem gelegentlichen Feierabend-Bierchen auf andere Gedanken gebracht haben. Dafür Dank an Matthias, Daniel, John und Marc. Lieber Alex, ich danke Dir für die gemeinsame Zeit hier am Institut und die Fahrgemeinschaft, die uns in den anstrengenden Phasen durchatmen ließ.

Die tiefste Dankbarkeit ist allerdings an meine Frau Yvonne gerichtet, die den größten Anteil an der Fertigstellung meiner Arbeit eingenommen hat. Danke, dass Du dich um ALLES zu Hause gekümmert und unsere Kinder getröstet hast, wenn der Papa mal wieder keine Zeit hatte. Du bist das Öl in unserem Familien-Getriebe, das uns alle am Laufen hielt. Kuss, ILD.

Band / Volume 336

Production and Characterization of Monodisperse Uranium Particles for Nuclear Safeguards Applications

A. Knott (2016), A-H, 123, xxviii, xiii pp

ISBN: 978-3-95806-172-9

Band / Volume 337

3D hydrological simulation of a forested headwater catchment: Spatio-temporal validation and scale dependent parameterization

Z. Fang (2016), XVII, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-174-3

Band / Volume 338

Influence of Thermomechanical Treatment on High Temperature Properties of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels

M. Talík (2016), xxiii, 130 pp

ISBN: 978-3-95806-175-0

Band / Volume 339

**Groundwater recharge in Slovenia
Results of a bilateral German-Slovenian Research project**

Mišo Andjelov, Zlatko Mikulič, Björn Tetzlaff, Jože Uhan & Frank Wendland (2016)

ISBN: 978-3-95806-177-4

Band / Volume 340

**Atomic oxygen derived from SCIAMACHY O(¹S)
and OH airglow measurements in the Mesopause region**

Y. Zhu (2016), 206 pp

ISBN: 978-3-95806-178-1

Band / Volume 341

**Diagnostic Mirror Concept Development for Use
in the Complex Environment of a Fusion Reactor**

A. Krimmer (2016), x, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-180-4

Band / Volume 342

**Long-Term Measurements of the Radiation Exposure of the Inhabitants
of Radioactively Contaminated Regions of Belarus –
The Korma Report II (1998 – 2015)**

P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2016), ca 105 pp

ISBN: 978-3-95806-181-1

Band / Volume 343

Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle

V. Rojek-Wöckner (2016), XVI, 136 pp

ISBN: 978-3-95806-182-8

Band / Volume 344

Reaction-diffusion modelling of hydrogen retention and release mechanisms in beryllium

M. Wensing (2016), 100 pp

ISBN: 978-3-95806-184-2

Band / Volume 345

Light Management by Intermediate Reflectors in Silicon-based Tandem Solar Cells

A. Hoffmann (2016), 199 pp

ISBN: 978-3-95806-186-6

Band / Volume 346

Design of a Highly Efficient Solid Oxide Fuel Cell System with Integrated Safety Gas Generation

M. Engelbracht (2016), 190 pp

ISBN: 978-3-95806-189-7

Band / Volume 347

On model and measurement uncertainty in predicting land surface carbon fluxes

H. Post (2016), xviii, 135 pp

ISBN: 978-3-95806-190-3

Band / Volume 348

Bipolarplattenmaterialien für Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse

M. Langemann (2016), I-III, 189, IV-XVIII pp

ISBN: 978-3-95806-192-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 348
ISBN 978-3-95806-192-7**

